

UNESP Governo do Estado de São Paulo Universidade Estadual Paulista

FACULDADE DE ENGENHARIA DO CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

Determinação da Entropia de Mistura Amônia e Água para Aplicações em Processos de Refrigeração por Absorção

DIOVANA APARECIDA DOS SANTOS NAPOLEÃO

GUARATINGUETÁ – SP

BRASIL

DIOVANA APARECIDA DOS SANTOS NAPOLEÃO

DETERMINAÇÃO DA ENTROPIA DE MISTURA AMÔNIA E ÁGUA PARA APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE REFRIGERAÇÃO

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Transmissão e Conversão de Energia.

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

Guaratinguetá 2003

DADOS CURRICULARES

DIOVANA APARECIDA DOS SANTOS NAPOLEÃO

Formação

• Engenheira Industrial Química pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena, FAENQUIL, Lorena, 1996.

 Mestre em Biotecnologia Industrial na área de Microbiologia Aplicada e Genética de Microrganismos, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, FAENQUIL, Departamento de Biotecnologia, Lorena, 1999.

• Licenciatura Plena em Química (Programa de Formação Pedagógica de Professores), Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo, 2001.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

NAPOLEÃO, D. A. S.; SILVEIRA, J. L. . Confección de diagramas termodinámicos asociados a la mixture amoníaco-agua en la fase líquido-vapor. In: II CONFERENCIA INTERNACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA, 2002, Santa Clara. II Conferencia Internacional de Ingeniería Mecánica. Santa Clara, 2002.

NAPOLEÃO, D. A. S.; SILVEIRA, J. L. Análise energética e exergética de um ciclo de refrigeração por absorção água e amônia. In: CIAR 2001 VI CONGRESSOIBERO

AMERICANO DE AIRE ACONDICIONADO Y REFRIGERACION, 2001, Buenos Aires, 2001.

NAPOLEÃO, D. A. S.; SILVEIRA, J. L.. Cálculo das propriedades termodinâmicas de excesso relacionadas a energia livre de Gibbs, entalpia e entropia associadas a um ciclo de refrigeração por absorção amônia/água. In: CONBRAVA - VII CONGRESSO BRASILEIRO DE REFRIGERAÇÃO, VENTILAÇÃO E CONDICIONAMENTO DE AR, 2001, São Paulo, 2001.

NAPOLEÃO, D. A. S.; VILELA, I. A. C.; SILVEIRA, J. L. Produção de água gelada complementar para um laticínio: O uso do biogás produzido na estação de tratamentos de efluentes. In: ENCIT 2000 - VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS TÉRMICAS E DE MERCOFRIO - 2000 - FEIRA E CONGRESSO DE AR CONDICIONADO, REFRIGERAÇÃO, AQUECIMENTO E VENTILAÇÃO DO MERCOSUL 2000, PORTO ALEGRE, 2000.

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

NAPOLEÃO, D. A. S., SILVEIRA, J. L. Performing entropy diagrams versus concentration of ammonia in the liquid-vapor phase associated to ammonia-water absorption refrigeration system (artigo enviado para submissão dia 31/01/2003), **International Journal of Refrigeration**.

VILLELA, I. A. C., NAPOLEÃO, D. A. S., SILVEIRA, J. L. A utilização do biogás produzido na estação de tratamento de efluentes de um laticínio: análise energética de sistema de refrigeração por absorção associado. **Revista Iberoamericana de Ingeníeria Mecánica**, v. 6, n. 1, p. 51-61, 2002.

DEDICATÓRIA

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus infinitamente bom, que o teu nome seja abençoado pelos benefícios que me concedestes. Eu seria indigna de vossa bondade, se os atribuísse ao acaso ou aos meus próprios méritos.

Ao Prof. Dr. José Luz Silveira pela sua orientação durante estes anos, incentivando meu aperfeiçoamento profissional.

Ao Prof. Dr. Maurício Guimarães pelo auxílio e solicitude para a realização de parte deste trabalho.

Ao Eng. Msc Paulo Eduardo Migôto de Gouvêa pela nossa convivência e também pelas nossas discussões imprescendíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu inesquecível amigo Eng. Msc. Paulo Afonso Pinto de Oliveira (*in memoriam*), pela alegria de viver em todos os momentos e por seus ensinamentos sempre presentes em minha vida.

Aos amigos da Pós-Graduação do Departamento de Energia, sou grata pelos momentos alegres que passamos juntos ao longo desta trajetória.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro que possibilitou a execução deste trabalho.

A todos aqueles que de alguma maneira me deram uma palavra de incentivo em todos os momentos para a realização deste trabalho.

APOIO FINANCEIRO

Este trabalho contou com apoio da **FAPESP** – FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DOS ESTADO DE SÃO PAULO, através do processo nº 99/02724-7.

NAPOLEÃO, D. A. S. Determinação da Entropia de Mistura Amônia e Água para Aplicações em Processos de Refrigeração por Absorção. Guaratinguetá, 2003. 138f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista

RESUMO

Os sistemas de refrigeração por absorção da mistura amônia-água têm sido amplamente utilizados e referenciados na literatura. Normalmente, os modelos encontrados para análises são baseados considerando-se, dados de tabelas e diagramas para a entalpia em função da concentração. Para a análise de tabelas e diagramas de entropia em função da concentração de amônia na mistura, não se detém a mesma atenção, existindo ausência de dados disponíveis na literatura para esta propriedade termodinâmica. Estes sistemas apresentam-se complexos quanto aos parâmetros físicoquímicos, tornando-se necessário um estudo mais aprofundado e detalhado da termodinâmica associada, corroborando para a determinação da inter-relação da entropia com outras propriedades associadas a refrigeração.

Neste trabalho são formulados modelos de cálculos para o levantamento da entropia em função da temperatura, pressão e concentração de misturas amônia-água S = S (T, P, x). A confecção dos diagramas de entropia na fase líquido-vapor foram determinados visando auxiliar projetos industriais através de análises energéticas e exergéticas, simulação e otimização de processos relacionados ao sistema de refrigeração por absorção.

PALAVRAS-CHAVE: Mistura amônia-água; Sistema de refrigeração por absorção (SRA); Propriedades termodinâmicas; Diagramas de entropia

NAPOLEÃO D. A. S. Entropy Determination of Ammonia and Water Mixture for Application in Processes of cooling by absorption. Guaratinguetá, 2003. 138f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia – Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

ABSTRACT

Refrigeration systems of the ammonia-water mixtures by absorption have been widely used and referred in the literature. Usually the models found for analyses are based taking in to account data of tables and diagrams for the enthalpy as a function of the concentration. For the analysis of tables and entropy diagrams in function of the concentration of ammonia in the mixture, it has not been taken the same attention, existing lack of available data in the literature for that thermodynamic property. These systems seem to be complex as for the physiochemical parameters, becoming necessary a deeper and detailed study on the associated thermodynamics, corroborating to determine the interrelation of the entropy with other associated refrigeration properties.

In this work, calculation models to improve the entropy are formulated in function of temperature, pressure and concentration of the ammonia-water mixtures S = S (T, P, x). The performance of the entropy diagrams in the liquid-vapor phase was surely aiming to aid industrial projects through energy analyses and exergetic simulation and optimization of processes related to the system of cooling by absorption.

KEYWORDS: Mixtures ammonia-water; Absorption refrigeration system (ARS); Thermodynamic properties; Entropy diagrams

SUMÁRIO

DADOS CURRICULARES	i
DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
APOIO FINANCEIRO	V
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	viii
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE SÍMBOLOS	xvii
ABREVIAÇÕES	XX

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais	1
1.2 Objetivo do trabalho	4
1.3 Sinopse do trabalho	4

CAPÍTULO 2 HISTÓRICO E CONSIDERAÇÕES SOBRE O SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO AMÔNIA-ÁGUA

2.1 Histórico do sistema de refrigeração por absorção	6
2.2 Fundamentos da refrigeração por absorção	12
2.3 A amônia como refrigerante	16

2.3.1 Situação atual dos refrigerantes	16
2.3.2 Riscos do uso da amônia	17

CAPÍTULO 3 ESTUDO DE EQUAÇÕES DE ESTADO

3.1 Introdução	20
3.2 Equações de estado de dois parâmetros	21
3.3 Equações de estado cúbicas de três parâmetros	26
3.4 Outras equações de estado	29
3.4.1 Equação de Redlich-Kwong	29
3.4.2 Equação de Benedict-Webb-Rubin	30
3.4.3 Equação de Peng-Robinson	32
3.4.4 Equação de Wilson	34
3.5 Equações de estado e de propriedades termodinâmicas	35
3.6 Equações de estado para misturas	37

CAPÍTULO 4 EQUAÇÕES DE ESTADO E DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MISTURAS

4.1 Introdução	42
4.2 Propriedades termodinâmicas da mistura na fase líquida	43
4.3 Propriedades termodinâmicas em excesso	46
4.4 Comportamento das propriedades termodinâmicas em excesso de misturas	
líquidas	47
4.5 Equilíbrio líquido-vapor (ELV): Comportamento qualitativo	51
4.6 Estudo do comportamento de misturas em base molecular	59

CAPÍTULO 5 MODELOS MATEMÁTICOS PARA OS CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS NA FASE LÍQUIDA E VAPOR

5.1 Fase líquida	63
5.1.1 Método de cálculo da entalpia de excesso	63
5.1.2 Método de cálculo da entropia de excesso	64
5.1.3 Método de cálculo da entropia real	65
5.1.4 Programas computacionais de cálculo	66
5.1.4.1 Programa de regressão linear (REGRE)	66
5.1.4.2 Programa CHEMCADIII	68
5.1.5 Resultados obtidos para a fase líquida	69
5.2 Fase vapor	73
5.2.1 Equação de estado para o componente puro	73
5.2.2 Equação da entropia de mistura na fase vapor	76
5.2.3 Resultados obtidos para a fase vapor	79
CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
ANEXO A	104
ANEXO B	116

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Número de patentes emitidas por ano em sistemas de absorção por resfriamento e bombas de calor	2
FIGURA 2 – Sistemas de absorção fabricado por Pontifex e Wood em 1883.	_
Citado por Stephan (1983)	7
FIGURA 3 – Esquema básico de um sistema de refrigeração por absorção	13
FIGURA 4 – Isotermas fornecidas por uma equação de estado cúbica	31
FIGURA 5 – Propriedades em excesso a 50°C para seis sistemas líquidos	
binários: (a) clorofórmio(1)/n-heptano(2); (b) acetona(1)/metanol(2);	
(c) acetona(1)/clorofórmio(2); (d) etanol(1)/n-heptano(2);	
(e) etanol(1)/clorofórmio(2); (f) etanol(1)/água(2)	49
FIGURA 6 - Forma esquemática do diagrama G ^E /RT vs. H ^E /RT	51
FIGURA 7 – Diagrama PTxy para o equilíbrio líquido-vapor	53
FIGURA 8 – Diagrama Pxy para três temperaturas	55
FIGURA 9 – Diagrama Txy para três pressões	56
FIGURA 10 – Diagrama P vs. T para várias composições	58
FIGURA 11 – Parte do diagrama P vs. T na região crítica	59

FIGURA 12 – Diagrama de Entropia vs. Concentração de Amônia (fase líquida da mistura)	71
FIGURA 13 – Propriedades termodinâmicas em excesso a 50°C para o sistema amônia-água na fase líquida	72
FIGURA 14 – Diagramas de Entropia <i>vs</i> . Concentração de Amônia para faixas de pressões entre 0,2 e 0,4 MPa	81
FIGURA 15 - Diagramas de Entropia <i>vs</i> . Concentração de Amônia para faixas de pressões entre 0,6 e 0,8 MPa	82
FIGURA 16 - Diagramas de Entropia <i>vs</i> . Concentração de Amônia para faixas de pressões entre 1,0 e 1,2 MPa	83
FIGURA 17 - Diagramas de Entropia <i>vs</i> . Concentração de Amônia para faixas de pressões entre 1,4 e 1,6 MPa	84
FIGURA 18 - Diagramas de Entropia <i>vs</i> . Concentração de Amônia para faixas de pressões entre 1,8 e 2,0 Mpa	85
FIGURA 19 – Diagrama de fases para o ponto crítico da amônia correspondente a temperatura de 306,5 K. Comparação com os dados de Rizvi <i>et al.</i> (1987)	86
FIGURA 20 - Diagrama de fases para o ponto crítico da amônia correspondente a temperatura de 341,8 K. Comparação com os dados de Rizvi <i>et al.</i> (1987)	87
FIGURA 21 - Diagrama de fases para o ponto crítico da amônia correspondente a temperatura de 355,7 K. Comparação com os dados de Rizvi	88

et al.(1987)

FIGURA 22 – Configuração do sistema de refrigeração por absorção	127
FIGURA 23 – Máquina de refrigeração por absorção	128

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Pares mais conhecidos utilizados em sistemas de refrigeração por absorção	9
TABELA 2 – Potencial de aplicação da refrigeração por absorção por setores da economia	12
TABELA 3 – Efeitos físicos causados pela amônia em seres humanos	19
TABELA 4 – Relações das equações cúbicas do tipo Van der Waals	24
TABELA 5 – Valores dos parâmetros "a", "b", "d" e "k" correspondentes a equação generalizada	25
TABELA 6 – Relações das equações de estado cúbicas de três parâmetros	28
TABELA 7 – Coeficientes da equação de Benedict-Webb-Rubin	33
TABELA 8 – Regra de mistura para algumas equações de estado	41
TABELA 9 – Definição das regiões do diagrama G^E/RT vs. H^E/RT	50
TABELA 10 – Menu principal do programa	67
TABELA 11 – Coeficientes dos componentes puros da mistura (amônia- água). Apresentados por Ziegler e Trepp(1984)	78

TABELA 12 – Dados termodinâmicos do sistema de refrigeração por absorção	129
TABELA 13 – Dados gerais do sistema	131
TABELA 14 – Vazões de amônia e gás (GLP) na máquina de absorção	132
TABELA 15 – Estado de referência dos pontos do sistema	136
TABELA 16 – Dados exergéticos para o sistema de refrigeração por absorção	137
TABELA 17 – Valores do balanço exergético do sistema de refrigeração por absorção	138

LISTA DE SÍMBOLOS

EDE	-	Equação de Estado
VDW	-	Equação de Van der Waals
RK	-	Equação de Redlich e Kwong
SRK	-	Equação de Soave
PR	-	Equação de Peng e Robinson
PT	-	Equação de Patel e Teja
UM	-	Equação de Usdin e McAuliffe
TV	-	Equação de Toghiani e Viswanath
HE	-	Equação de Heyen
HI	-	Equação de Himpan
FU	-	Equação de Fuller
SW	-	Equação de Schmidt e Wenzel
EOS	-	Equação Ordinária de Estado
BWR	-	Equação de Benedict-Webb-Rubin
A, B	-	Constantes dos componentes da mistura
EVL	-	Equação Líquido-Vapor
Р	-	Pressão [MPa]
Т	-	Temperatura [K]
V^{E}	-	Volume de excesso $[m^3 / kmol]$
H^{E}	-	Entalpia de excesso $[kJ/kg]$
H _{MIST.REAL}	-	Entalpia de mistura real $[kJ / kg]$
H _{MIST.IDEAL}	-	Entalpia de mistura ideal $[kJ / kg]$
X_i	-	Concentração da amônia na fase líquida [kgdeamônia / kgdemistura]

X_{j}	-	Concentração da amônia na fase vapor [kgdeamônia/kgdemistura]
h _i	-	Entalpia na fase líquida $[kJ / kg]$
h_{j}	-	Entalpia na fase vapor $[kJ/kg]$
S^{E}	-	Entropia de excesso $[kJ / kgK]$
S _{MIST.REAL}	-	Entropia de mistura real $[kJ / kgK]$
S _{MIST.IDEAL}	-	Entropia de mistura ideal $[kJ / kgK]$
$G^{\scriptscriptstyle E}$	-	Energia livre de Gibbs em excesso $[kJ/kg]$
S _i	-	Entropia referente à amônia $[kJ / kgK]$
S _j	-	Entropia referente à água $[kJ / kgK]$
R	-	Constante universal de gás ideal [kJ / kmolk]
V_i	-	Volume referente à amônia $[m^3]$
T_{c}	-	Temperatura crítica [K]
G_r	-	Energia livre de Gibbs reduzida $[kJ / kg]$
G_r^{g}	-	Energia livre de Gibbs reduzida no estado vapor $[kJ/kg]$
h_r	-	Entalpia reduzida $[kJ/kg]$
S _r	-	Entropia reduzida $[kJ / kgK]$
T_B	-	Temperatura de referência a ser considerada no estado vapor $[K]$
P_{B}	-	Pressão de referência a ser considarada no estado vapor [MPa]
S _{MIST} .	-	Entropia de mistura $[kJ / kgK]$
S ^g _{MIST.}	-	Entropia de mistura na fase vapor $[kJ / kgK]$
x _g	-	Concentração da amônia na fase vapor
S_a^{g}	-	Entropia da amônia na fase vapor $[kJ / kgK]$
$S_w^{\ g}$	-	Entropia da água na fase vapor $[kJ / kgK]$
$A_{12} \ {\rm e} \ A_{21}$	-	Fatores do programa ChemCAD III
T_r	-	Temperatura reduzida

P_r	- Pressão reduzida
COP	- Coeficiente de performance para produção
Cp _{gás}	- Calor específico para o gás
<i>т</i> _{NH3}	- Vazão mássica da amônia [kg/s]
M _{gás}	- Vazão mássica do gás [kg/s]
<i>m</i> _{ag}	 Vazão mássica da água [kg/s]
Q	- Taxa de calor [kW]
PCI _{GLP}	- Poder calorífico inferior do GLP [kJ/kg]
\dot{Q}_a	- Fluxo de calor do absorvedor $[kW]$
$\dot{\mathcal{Q}}_{c}$	- Fluxo de calor do condensador $[kW]$
\dot{Q}_{e}	- Fluxo de calor do evaporador $[kW]$
$\dot{\mathcal{Q}}_{g}$	- Fluxo de calor no gerador $[kW]$
W_b	- Potência no bomba [kW]
E _{COMB}	- Potência consumida [kW]
<i>ex</i> _i	- Exergia de cada ponto do sistema $[kJ/kg]$
h_0	- Entalpia do estado de referência $[kJ/kg]$
h_{i}	- Entalpia de cada ponto do sistema $[kJ/kg]$
<i>s</i> ₀	- Entropia do estado de referência $[kJ/kgK]$
s _i	- Entropia de cada ponto do sistema $[kJ/kgK]$
T_{g}	- Temperatura de entrada dos gases de exaustão [K]
C_p	- Capacidade calorífica molar $[kJ/kgK]$
T_0	- Temperatura de referência – ambiente [K]
Ex	- Exergia $[kJ / kg]$

- Irreversibilidade
- ψ Eficiência exergética

ABREVIAÇÕES

- ASHRAE American Society Heating, Refrigeration and Engineers
- SRA Sistema de Refrigeração por Absorção
- MADEF Máquina de Frio
- NH₄OH Hidróxido de amônia
- CFC Cloro Flúor Carbonetos
- HCFC Hidro Cloro Flúor Carbonetos
- TR Tonelada de refrigeração

SOBRESCRITO

- L Fase líquida
- $G-Fase \ vapor$
- E Excesso

SUBSCRITO

- G-Gerador
- A-Absorved or

MIST. - Mistura

- MIST. IDEAL Mistura ideal
- MIST. REAL Mistura real
- i Referente à amônia
- j Referente à água
- o Estado de gás ideal
- $r-Propriedades \ termodin \hat{a}micas \ reduzidas$
- B Valores de referências

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os avanços da tecnologia de absorção enfatizam o desenvolvimento deste trabalho neste campo de atuação, que apresenta-se bastante promissor. Um aspecto frustrante neste objetivo é a ausência de uma análise sistemática e detalhada sobre os fundamentos da tecnologia, omissos na literatura científica. Recentemente, foi publicado o livro intitulado como "Heat Conversion Systems" (Alefeld e Radermacher, 1994) que abordou os aspectos positivos relacionados a esta matéria, aduzindo sua natureza interdisciplinar, demonstrada na necessidade do trabalho em conjunto de diferentes áreas científicas, tais como: física, engenharia química e engenharia mecânica.

Para um entendimento mais amplo da tecnologia de absorção, deve-se incluir, a contribuição da física, que compreende um ramo mais amplo; a engenharia química que inclue a corrosão química e a físico-química; e a engenharia mecânica que abrange a transferência de massa e calor, fluido dinâmica, ciência dos materiais e termodinâmica aplicada.

No entanto, o desenvolvimento da tecnologia de absorção apresentou-se flutuante durante os últimos anos, em particular, a indústria expandiu suas atividades com produtos manufaturados, aprimorando-se através de pesquisas e desenvolvimentos neste setor, tornando-se claro o interesse por este assunto, que pode ser confirmado pelo monitoramento das publicações nesta área. Uma avaliação do número de patentes emitidas é apresentada na Figura 1.



Figura 1- Número de patentes emitidas por ano em sistemas de absorção por resfriamento e bombas de calor (HEROLD *et al.*, 1996)

Desta maneira, torna-se interessante notificar o número de patentes instaladas que permaneceram relativamente constantes na década de 80 e, posteriormente, em 1989 acompanhou-se um declínio dramático destas patentes. O ressurgimento do assunto na indústria nos anos recentes, foi refletido claramente nas patentes emitidas em 1991, juntamente com o aparecimento da tecnologia de absorção que particularmente correspondeu a um período de grande motivação, com a implantação de novos desenvolvimentos, novas engenharias e companhias relacionadas com este setor, sobretudo pelo acentuado crescimento do uso, quando aplicados a sistemas de cogeração, através do aproveitamento de calor residual de turbinas a gás, motores de combustão interna, células de combustível, entre outros. A tecnologia de absorção, sobretudo nas instalações de ar condicionado, é adotada com utilização preferencial de uma solução binária constituída de água e brometo de lítio (solução importada); no entanto, o sistema de refrigeração mais comum é aquele que usa amônia como fluido frigorígeno e água como absorvente, solução esta fabricada e utilizada no Brasil. As máquinas de absorção têm a vantagem de utilizar energia térmica em lugar de energia elétrica, que apresenta-se mais cara na atualidade, sobretudo na conjuntura da falta de investimentos para a oferta de eletricidade. As instalações de absorção, como já mencionadas, permitem também a recuperação do calor perdido no caso de turbinas, e outros tipos de instalações que operam sobre o ponto de vista da cogeração. Além das vantagens citadas, as máquinas de absorção se caracterizam, pela sua simplicidade, por não apresentarem partes internas móveis (as bombas são colocadas a parte) o que lhe garante um funcionamento silencioso e sem vibração.

O sistema de absorção empregando água e amônia é um dos mais referenciados na literatura, considerando-se os dados de tabelas e diagramas para entalpia em função da concentração; no entanto para a entropia não se detém a mesma atenção, visto a inexistência de dados correspondentes a esta propriedade termodinâmica, até então disponíveis na literatura científica, tornando-se necessário um estudo mais amplo e detalhado sobre a termodinâmica deste sistema, para se determinar a forma exata da interrelação da entropia com as outras propriedades correlacionadas.

Assim, o objetivo deste trabalho, consiste num levantamento de todos os aspectos desta complexa propriedade termodinâmica (a entropia) associada ao processo de absorção, visto que além da entropia puramente termodinâmica, há de se considerar a parcela de entropia de mistura associada com as reações oriundas entre o sistema amônia e água.

1.2- OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho é a determinação da entropia de mistura amônia-água, em função da temperatura, pressão, concentração e de outras propriedades termodinâmicas associadas ao processo de absorção, visando subsidiar análises energéticas e exergéticas de sistemas de refrigeração por absorção. Permitindo desta forma a simulação e a otimização de sistemas de refrigeração por absorção, dando importante relevância na determinação de valores de propriedades termodinâmicas de misturas amônia-água, tais como, entalpia e entropia.

1.3- SINOPSE DO TRABALHO

No capítulo 1 apresentam-se as generalidades do sistema de refrigeração e os objetivos do presente trabalho.

No capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica do sistema de refrigeração por absorção amônia-água, suas vantagens e desvantagens quanto a aplicabilidade deste sistema. Apresenta-se também uma abordagem da utilização da amônia como refrigerante, os efeitos causados pela amônia em seres humanos e possíveis aplicações deste refrigerante.

No capítulo 3, procura-se enfatizar as várias equações de estado existentes na literatura, utilizadas para os cálculos das propriedades termodinâmicas associadas a um sistema de refrigeração por absorção.

No capítulo 4, apresenta-se um enfoque das propriedades termodinâmicas, como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs em excesso, ideal e real, pertencentes a mistura na fase líquido-vapor. Uma abordagem do equilíbrio líquido-vapor também é apresentada no desenvolvimento do referido capítulo.

No capítulo 5, apresentam-se os modelos matemáticos utilizados para o desenvolvimento dos cálculos na fase líquida e vapor da mistura amônia-água, como

também os resultados da confecção dos diagrama termodinâmicos na fase líquida e vapor. Algumas comparações com dados da literatura científica também são elucidados no trabalho.

No capítulo 6, são apresentadas as conclusões e recomendações do respectivo trabalho.

CAPÍTULO 2- HISTÓRICO E CONSIDERAÇÕES SOBRE O SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO AMÔNIA-ÁGUA

2.1- HISTÓRICO DO SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO

Os primeiros estudos teóricos em refrigeração por absorção foram realizados por Nairne em 1777. O invertor da máquina de absorção, Ferdinand E. Carré, de Paris, construiu e patenteou, em 1823, a primeira máquina capaz de trabalhar com corpos líquidos e sólidos por absorção (Stephan, 1983). Uma famosa aplicação de Carré foi a produção de gelo no Sul dos EUA durante a Guerra Civil americana, visto que o suprimento deste havia sido interrompido pelo Norte. As máquinas desenvolvidas por Carré e seus irmãos foram fabricadas em grande número na França, Inglaterra e Alemanha.

A tecnologia da refrigeração por absorção teve seu desenvolvimento a partir dos trabalhos de Ferdinand E. Carré. De 1859 até 1862, 14 patentes de sistemas de absorção trabalhando com par refrigerante amônia-água foram registradas. Diversos sistemas foram construídos a partir de então, como mostra a Figura 2, utilizados para a produção de gelo e nas aplicações industriais em processos contínuos (Stephan, 1983). Naquela época, Ferdinand E. Carré descrevia as futuras aplicações desta tecnologia, tais como condicionamento de ar, controle de processos de fermentação e concentração, dentre outras.



Figura 2- Sistema de absorção fabricado por Pontifex e Wood em 1883. Citado por Stephan (1983)

Até o final do século XIX o mundo vivia a realidade das máquinas a vapor, dos sistemas de geração de potência mecânica, nas quais a queima em caldeiras era isolada e separada da geração de potência (a base do ciclo Rankine). Em 1880, nos EUA, Carl V. Linde começou a substituir as máquinas de absorção por sistemas de refrigeração à compressão mecânica e, no final do século, aquelas perderam sua importância. Quando as cervejarias, que estavam entre os mais importantes usuários de refrigeração, conseguiram diminuir o consumo de vapor no processo, reduzindo a produção de frio, as máquinas de absorção desapareceram quase que totalmente naquela época.

De acordo com Stephan (1983) de 1920 a 1940, estudos pioneiros da tecnologia de absorção permitiram a evolução de sistemas. Com um excelente conhecimento em termodinâmica de misturas e tendo realizado estudos em Segunda Lei, ele analisou cuidadosamente o processo e estabeleceu as linhas básicas para a minimização das perdas

exergéticas a fim de tornar o processo o mais próximo possível do reversível. Foi proposto o refluxo de solução no gerador e no absorvedor com o uso do calor de retificação, sistemas de múltiplos estágios, o uso de um gás inerte, além de demonstrar a alta eficiência dos ciclos de ressorção (nos ciclos de ressorção as temperaturas de evaporação e condensação são variáveis a fim de se obter uma diferença constante de temperatura no evaporador entre o meio a ser resfriado e o fluido refrigerante) e no condensador (entre o refrigerante e o meio), minimizando desta forma as irreversibilidades devido à transferência de calor.

Na literatura científica vários fluidos de trabalho para sistemas de absorção são apresentados, dentre os quais, podemos citar Macriss *et al.* (1964) que descreve cerca de 40 compostos refrigerantes e 200 absorventes disponíveis. A Tabela 1 apresenta alguns dos pares mais conhecidos, entretanto os mais difundidos são os pares de amônia-água e brometo de lítio-água segundo Silveira (1994), Cortez e Larson (1997).

As aplicações destes fluidos são bem distintas. O sistema amônia-água tem como refrigerante a amônia e consequentemente a água como fluido absorvedor. Esta configuração permite alcançar temperaturas de evaporação mais baixas, como relatado por Mühle (1985). Apesar do uso da amônia como refrigerante já ser instituído em sistemas de refrigeração, menos de 2% da amônia produzida comercialmente no mundo é usada para estes sistemas (ASHRAE, 1997).

Tabela 1- Pares mais conhecidos utilizados em sistemas de refrigeração por absorção. Citado por Cortez e Mühle (1994)

Fluido Absorvente	Fluido Refrigerante
Água	Amônia (NH ₃), Metil amina (CH ₃ NH ₂) e
	outras Aminas alifáticas
Solução de brometo de lítio em água	Água
Solução de cloreto de lítio em metanol	Metanol (CH ₃ OH)
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Água
Hidróxido de potássio (KOH) ou de sódio	Água
(NaOH) ou misturas	
Sulfocianeto de amônia (NH ₄ CNS)	Amônia (NH ₃)
Tetracloroetano (C ₂ H ₂ Cl ₄)	Cloreto de etila (C ₂ H ₅ Cl)
Óleo de parafina	Tolueno (C_7H_8), pentano (C_5H_{12})
Glicol etílico (C ₂ H ₄ (OH) ₂)	Metil amina (CH ₃ NH ₂)
Éter dimetílico de glicol tetraetílico	Monoflúor-dicloro-metano (CHFCl ₂),
$(CH_3(OCH_2CH_2)_4OCH_3)$	diclorometano (CH ₂ Cl ₂)

Os princípios teóricos dos ciclos de refrigeração foram estabelecidos a partir dos trabalhos desenvolvidos por Merkel e Bosnjakovic em 1929, com a introdução do diagrama de entalpia *vs.* concentração. Na Suécia foi desenvolvido, por volta de 1930, o refrigerador ELECTROLUX de uso doméstico baseado nas patentes de Platen e Munters. Estes refrigeradores foram comercializados em muitos países até os anos 50 (século XX), quando foram colocados de lado visto o avanço tecnológico dos refrigeradores por compressão mecânica. Nos EUA destacaram-se o desenvolvimento dos sistemas de ar condicionado por absorção. Os sistemas utilizavam, a princípio, o par cloreto de lítio-água e mais tarde brometo de lítio-água. Empresas como a CARRIER e a SERVEL fabricaram durante os anos 40, sistemas com esta tecnologia (Bjurströn e Raldow, 1981).

Recentemente, um novo interesse nesta tecnologia pode ser atribuído ao fato dos sistemas de absorção utilizarem uma fonte de energia térmica de baixa temperatura, tornando-se economicamente atrativos em projetos de cogeração e recuperação de calor rejeitado. Atualmente, empresas como TRANE, CARRIER e YORK nos EUA, associadas a grandes empresas japonesas, detém uma alta tecnologia neste setor (Cortez e Larson, 1997). No Japão, em 1984, foram vendidos equipamentos de absorção (brometo de lítio-água) equivalente a 260.000 TR, de tamanhos de 40 a 400 TR (Perez-Blanco e Radermacher, 1986). Por exemplo na Europa, atualmente existe no mercado um sistema modular de ar condicionado por absorção com o par amônia-água, fabricado pela ROBUR e com vários equipamentos já instalados. Cada módulo tem capacidade de 17,4 kW. A capacidade instalada de refrigeração com estes módulos perfazem um total de mais de 6000 kW (SERVEL, 1998).

Diversas simulações e modelagens teóricos para projeto e cálculo de sistemas de absorção são encontrados na bibliografia, entre as quais pode-se citar, Figueiredo (1980) no projeto e modelagem de um sistema de refrigeração por absorção amônia-água movido a energia solar. Villela *et al.* (2000) e Villela *et al.* (2002) estudaram a possibilidade de aproveitamento da queima direta do biogás gerado no reator de uma Estação de Tratamento de Efluentes para acionar um sistema de refrigeração por absorção, utilizando como fluido de trabalho a amônia.

Vários autores desenvolveram métodos para determinação das propriedades termodinâmicas da solução amônia-água, requisito fundamental para avaliar o desempenho destes sistemas. Dentre eles, encontram-se: Vianna (1974) apresentou uma simulação digital para um sistema de refrigeração por absorção amônia-água. Kaushick e Bhardwaj (1982) propuseram uma análise teórica para sistemas de refrigeração amônia-água, utilizando energia solar. Renon *et al.* (1986) apresentaram um modelo matemático para a determinação das propriedades de mistura amônia-água utilizando uma equação de estado cúbica. Perez-Blanco e Radermacher (1986) descreveram a importância da tecnologia de absorção para o setor de refrigeração frente aos avanços tecnológicos, principalmente, em trocadores de calor e pares refrigerantes. Le Goff *et al.* (1990)

estudaram a viabilidade do uso da absorção para a recuperação de calores residuais nos processos industriais. Harvey (1990) fez uma revisão da aplicação dos sistemas de absorção nos países em desenvolvimento. Izquierdo (1992) descreveu o uso de um sistema de absorção para condicionamento de ar em veículos automotores (ônibus urbanos), utilizando-se calor dos gases de escape e de água de arrefecimento do motor. Ibrahim e Kein (1993) que utilizaram a equação da energia de Gibbs em excesso proposta por Redlich e Kistes, relacionando-a com as correlações empíricas de Ziegler e Trepp (1984) que apresentam uma modelagem empírica para calcular tais propriedades. Zuritz e Perez-Blanco (1993), apresentaram um modelo para uma mistura de fluido de sistema de absorção operando com energia solar, que foi utilizado no armazenamento de produtos agrícolas perecíveis. Cortez e Mühle (1994) apresentaram um estudo do potencial de aplicação da refrigeração por absorção no Brasil, demonstrando que ainda é pouco utilizada se comparada com o uso da tecnologia de compressão. Jordam (1997) baseado nestes e em outros trabalhos, apresentou correlações para o cálculo das propriedades da mistura e da amônia pura.

No Brasil, a fabricação de equipamentos de absorção é relativamente pequena; a empresa CÔNSUL, fabrica sistemas de porte doméstico (conhecidos como modelos ELECTROLUX) e a empresa MADEF constroí e/ou fabrica algumas instalações de maior porte, principalmente para frigoríficos (Mühle, 1985). A Tabela 2 apresenta uma abordagem do potencial de aplicação desta tecnologia no mercado brasileiro, Cortez e Mühle (1994).

Na medida em que o mundo avança para o reconhecimento da tecnologia de refrigeração por absorção, não se pode desperdiçar recursos energéticos, todas as regiões devem ser incorporadas ao processo produtivo, abrindo-se caminho para a geração descentralizada de potência e de frio.

Tabela	2- Potencial	de	aplicação	da	refrigeração	por	absorção	por	setores	da	economi	a
(Cortez	z e Mühle, 19	94)										

Setor da economia	Atividade	Processo	Fontes de calor			
			disponíveis			
Primário	Hortifrutigranjeiros	Resfriamento de produtos Estocagem frigorífica	Lenha, resíduos agrícolas e biogás			
Secundário	Usinas de açúcar e álcool; Indústrias de papel e celulose; Indústria têxtil, química e petroquímica Indústria de alimentos: Laticínios, abatedouros, indústrias de bebidas e pescado	Resfriamento de dornas de fermentação Resfriamento, congelamento e estocagem de produtos Resfriamento de fluxos Condicionamento de ar e câmaras frigoríficas	Aproveitamento das fontes usuais de energia via cogeração Gás natural, resíduos agroindustriais (bagaço, palha de cana, etc.), calor do processo			
Terciário	Restaurantes, padarias, hotéis, hospitais, shopping centers, centros comerciais, transporte rodoviário, ferroviário ou marítimo	Câmaras frigoríficas Ar condicionado Produção de gelo Água fria	Lenha Gás natural Gases de exaustão de motores, caldeiras, aquecedores ou fornos			

2.2- FUNDAMENTOS DA REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO

O princípio básico do ciclo de refrigeração é o de transferir calor de um reservatório de baixa temperatura para um reservatório de alta temperatura que pode ser o próprio meio ambiente (Silva, 1994).

O esquema de absorção mostrado na Figura 3 baseia-se no fato de que os vapores de alguns refrigerantes podem ser absorvidos em grandes quantidades por determinados líquidos ou soluções salinas. O refrigerante pode ser separado da solução resultante da absorção, por aquecimento. Assim, o ciclo de absorção substitui o compressor pelo conjunto gerador-absorvedor e bomba, enquanto que o evaporador, condensador e a válvula de expansão funcionam da mesma forma como no ciclo de compressão.



Figura 3- Esquema básico de um sistema de refrigeração por absorção (Zukowski Jr., 1999)

Num sistema de funcionamento contínuo, Figura 3, o vapor de amônia (2) se separa da solução amônia-água (1) mediante aquecimento da solução no gerador; o vapor de amônia é condensado em um condensador, e a amônia líquida (4) é expandida numa válvula de expansão. Entretanto no evaporador (5) a amônia evapora-se trocando calor necessário à sua evaporação e realizando o "efeito frigorígeno". A amônia, no estado vapor (6), é absorvida pela solução pobre em amônia (10). A reação de absorção é exotérmica e ocorre em um recipiente conhecido como absorvedor, produzindo uma solução rica em amônia (amônia-água, NH₄OH). A solução rica (7) é então bombeada pela bomba (8), passando por um trocador de calor e entrando no gerador (1), finalizando o ciclo. A solução pobre que sai do gerador (3), passa por um trocador de calor, pré-aquecendo a solução rica, passando por uma válvula de expansão (entrada no ponto 9)

para igualar a pressão com o vapor de amônia que vem do evaporador (6) e entra no absorvedor (10).

Os ciclos de absorção apresentam diversas modificações em relação ao esquema básico demonstrado, com o objetivo de aumentar a eficiência do ciclo. Uma descrição completa dos ciclos de absorção e os cálculos térmicos envolvidos são apresentados por diversos autores. ASHRAE (1997) apresenta o cálculo de uma instalação por absorção para dois pares refrigerantes (amônia-água e brometo de lítio-água). Martins (1991) descreve detalhadamente os processos reais do ciclo de absorção e apresenta os sistemas de refrigeração por absorção utilizando gás inerte. Threlkeld (1970) faz uma descrição detalhada de algumas propriedades das misturas binárias, apresentando os balanços de massa e energia de cada equipamento deste tipo de sistema e, a título de exercício, apresenta os cálculos de uma instalação de um sistema de refrigeração por absorção com o par amônia-água e outro com o par brometo de lítio-água.

As instalações por absorção apresentam a grande vantagem de utilizar uma fonte térmica de baixo potencial como fonte principal de energia. Esses sistemas são justificáveis só quando se dispõe de fontes de energia térmica de baixo custo. Esse tipo de instalação se distingue das instalações por compressão pela ausência de compressores, o que representa uma grande vantagem. Os sistemas de refrigeração por absorção amôniaágua apresentam algumas vantagens e desvantagens, como as especificadas a seguir.

As vantagens da instalação por absorção são:

- Consome de 5 a 10% de energia elétrica de uma instalação por compressão de igual capacidade frigorífica (Madef, 1980); (Silveira, 1994) e (Cortez e Larson, 1997);

- Flexibilidade energética, o qual é o ponto mais favorável, devido a sua capacidade de se adaptar as diferentes fontes de energia;
- Rendimento quase constante a baixas temperaturas;

 Manutenção reduzida. Devido ao fato dos sistemas por absorção serem máquinas térmicas, e a maioria de seus componentes serem trocadores de calor, a manutenção é mínima quando comparados com sistemas à compressão;

- Os trocadores de calor não têm sua capacidade de troca afetada pela presença de óleo nas tubulações, como ocorre nos sistemas de compressão a vapor;

- Investimento geralmente da mesma ordem que as instalações à compressão, sem levar em conta as necessidades de subestação elétrica para os compressores. Isso varia muito de aplicação para aplicação, necessitando, portanto, de uma análise especial para um julgamento definitivo;

- Baixo nível de ruído.

As desvantagens das instalações de absorção são:

- Não há tradição de uso desta tecnologia no Brasil;

- Os equipamentos tendem a ser mais pesados e a ocupar maiores espaços;

- A tecnologia torna-se viável (competitiva em relação aos sistemas de compressão) somente quando há disponibilidade de fontes térmicas de baixo custo;

- Calor adicional. O rejeito térmico é maior que nos sistemas à compressão devido à presença do absorvedor e retificador, o que implica uma necessidade de água de arrefecimento de 2 a 3 vezes maior.

As características de operação dos sistemas por absorção apresentadas são descritas por vários autores, entre os quais podemos citar, Koskhin (1956), Figueiredo (1980), Silva (1994) e Silveira (1994).

2.3- A AMÔNIA COMO REFRIGERANTE

2.3.1- SITUAÇÃO ATUAL DOS REFRIGERANTES

R-717, NH₃, ou amônia. Os diferentes nomes já fazem parte no vocabulário da refrigeração há mais de um século. Elemento natural, presente abundantemente na natureza, a amônia volta a receber atenção especial quando se discutem alternativas para substituição dos gases refrigerantes CFCs e HCFCs (halogenados), que estão sendo banidos por contribuirem na destruição da camada de ozônio. Além de se apresentar como alternativa imediata nos casos de refrigeração industrial (onde sempre foi muito utilizada), a amônia também aparece como opção em sistemas utilizados em supermercados, câmaras de frutas e até sistemas de ar condicionado central. A amônia pode ser considerada um refrigerante ecológico, pois não causa nenhum dano à camada de ozônio e nem contribui para agravar o efeito estufa (Amônia, 1996).

A amônia foi um dos primeiros frigorígenos a ser utilizado em sistemas de refrigeração. As primeiras grandes instalações, como em fábricas de cerveja, há mais de 120 anos, utilizaram amônia. Segundo alguns pesquisadores, outros elementos, como o CO₂ ou SO₂, não tiveram tanto desenvolvimento nesta área. Nos anos 30 quando houve o aparecimento dos CFCs, a amônia era o frigorígeno por excelência, mesmo em pequenas instalações; depois deste período a amônia ficou com seu uso restrito às instalações industriais, tendo que dividir espaço com o R-22 (HCFC) e o R-502 (CFC), entre outros.

2.3.2- RISCOS DO USO DA AMÔNIA

Com as leis e regulamentações existentes internacionalmente, que cuidam do meio ambiente, a amônia com seu odor e sua imagem pública desfavorável é sempre a primeira na lista das substâncias reguladas. Com o conhecimento atual sobre suas propriedades, esses "tabus" devem mudar. O homem produz, cerca de 120 milhões de toneladas de amônia por ano, sendo 98% a 99% destas na forma de fertilizantes e como produto para a indústria química, e a parte restante (1-2%) é utilizada para a refrigeração (Lindborg, 1996). Essa pequena porcentagem foi em sua maior proporção, utilizada nas grandes fábricas. A maioria das referências negativas sobre a amônia, relacionadas com acidentes, não são provenientes de sistemas de refrigeração, mas aparentemente, por serem esses os mais conhecidos, ficam atribuídos a eles a preocupação da população.

Um dos problemas mais freqüentes com a amônia são os vazamentos, em grande quantidade, do produto. Nesse sentido, foram feitos estudos abrangentes sobre as conseqüências das emissões de recipientes sob pressão de ruptura e especialmente de recipientes operando sob alta pressão. As leis, normas e códigos asseguram que esses recipientes raramente falham quando tais códigos são respeitados. Pelas estatísticas existentes, os acidentes ocorridos em sistema de refrigeração por amônia, aconteceram na parte de baixa pressão do sistema (aparentemente por se prestar maior atenção à parte de alta pressão).

Pelos estudos realizados determinaram-se que os vazamentos são causados geralmente por:

- Falha operacional;

- Vedações instaladas incorretamente ou utilização de materiais de vedações inadequados;

- Soldas de má qualidade;

- Dano da corrente por corrosão;

- Falha interna no processo;

- Dano físico exterior.

Um recipiente que apresenta vazamento de vapores de amônia só dispersa de 10– 15% de seu conteúdo (Lindborg, 1996). A amônia liberada é dispersada rapidamente no ar e conduzida para as camadas mais altas. A 100–200 m do lugar de um vazamento grande, da ordem de 2–4 kg/s, poderá ser percebido seu odor pungente característico, o que poderá causar ansiedade, mas é totalmente inofensivo.

Em sistemas de refrigeração a maior parte dos vazamentos ocorrem em zonas ventiladas ou ao ar livre, significando que as áreas vizinhas estarão em contato com o vazamento através da dispersão dos vapores. Nas imediações a situação poderia ficar perigosa, mas qualquer problema pode ser resolvido com água, devido à grande afinidade que esses compostos tem entre si.

A Tabela 3 refere-se a pessoas totalmente desprotegidas. Para uma faixa de concentração entre 5 a 300 ppm a amônia apresenta-se inofensiva para a vida humana; isso possibilita tomar medidas necessárias para evitar a ocorrência de um acidente.

Concentração de	Efeitos sobre os seres	Tempo de exposição
amônia no ar (ppm)	humanos desprotegidos	permitido sem dano
5	Em baixas temperaturas abaixo de 0°C, pessoas sensíveis poderiam sentir	Ilimitado
20	O cheiro é percebido pela maioria das pessoas	Ilimitado
50	O cheiro é característico e as pessoas não habituadas reagem	O permitido por norma na maioria dos países são 8 horas por dia
100	Não causa efeitos perigosos em pessoas saudáveis, mas pode causar ansiedade em pessoas inexperientes	Não permanecer mais que o necessário
300	Pessoas habituadas não suportam e pessoas não habituadas podem entrar em pânico	Não permanecer
400 - 700	Irritação imediata nos olhos, nariz e órgãos respiratórios, pessoas acostumadas não podem permanecer	Em circunstâncias normais de saúde não causa sérios problemas no período de uma hora
1700	Tosse, cãibras e sérias irritações no nariz, olhos e órgãos respiratórios	Exposição de 30 minutos poderá causar lesões sérias
2000 - 5000	Tosse, cãibras e sérias irritações no nariz, olhos e órgãos respiratórios	Pode provocar a morte em 30 minutos ou menos
7000	Paralisia e asfixia	Letal em poucos minutos

Tabela 3- Efeitos físicos causados pela amônia em seres humanos (Lindborg, 1996)

A amônia por seu cheiro, começa a ser perceptível pelo homem a partir dos 20–50 ppm (dependendo do estado de saúde do indivíduo). Isso representa uma grande vantagem já que essa pequena e perceptível concentração possibilita o alerta de perigo em tempo hábil, permitindo a saída das pessoas da área afetada. A presença da amônia também pode ser detectada pela aparição de uma nuvem branca em espaços confinados.

CAPÍTULO 3- ESTUDO DE EQUAÇÕES DE ESTADO

3.1- INTRODUÇÃO

As equações de estado (EDE) são relações matemáticas entre as variáveis de pressão, temperatura e volume, e concentração no caso de misturas, tendo uma ampla utilização no cálculo de propriedades volumétricas e termodinâmicas associadas a simulação e análises de processos. Esta ampla utilização das equações de estado se baseiam, principalmente, nas propriedades de interesse dos cálculos de processos (como por exemplo, entalpia, entropia, densidade, etc...), podendo ser obtidas mediante relações termodinâmicas e matemáticas, a partir de uma equação de estado. A relação mais simples entre as variáveis pressão, temperatura e volume resulta na aplicação da lei de Boyle e Charles, originando a equação de gás ideal, relacionada com a seguinte expressão matemática:

$$Pv = nRT \tag{3.1}$$

sendo P a pressão, v o volume molar, T a temperatura absoluta e R a constante universal de gás ideal (R=0,082 atm L/ mol K).

Através de vários anos foram propostas numerosas equações de estado para representar o comportamento de líquidos e gases abrangendo uma ampla faixa de pressão e temperatura. Uma das contribuições mais notáveis a respeito do tema "Equações de Estado" constitui a equação proposta por Van der Waals em 1873, sendo a primeira equação aplicada na fase líquido-vapor, simultaneamente. Do ponto de vista prático, as equações de estado devem ser capazes de predizer com certa exatidão diferentes propriedades, tais como calor específico, fugacidade, pressão de vapor, entalpia, entropia, volume, entre outras. Todavia, é desejável que a faixa de aplicabilidade da EDE seja ampla, isto é, deve ser abrangente a todas as condições operacionais de pressão, temperatura e volume para todos os tipos de substâncias na indústria de processos.

3.2- EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS DE DOIS PARÂMETROS

A primeira equação cúbica de estado foi proposta por J. D. Van der Waals em 1873, tornando-se muito utilizada nas indústrias de processos. Esta equação de estado (EDE) se agrega nas chamadas "equações cúbicas", devido a sua expressão polinomial corresponder a uma equação algébrica cúbica em volume e com parâmetros que dependem da temperatura, pressão e também das propriedades físicas dos fluidos (Wark Jr., 1985).

A maioria das equações cúbicas, hoje disponíveis na literatura originaram-se da equação de Van der Waals (1873). Van der Waals demonstrou que era possível interpretar o comportamento da pressão, volume e temperatura (P-v-T) dos fluidos, efetuando correções na equação de gás ideal. Alterando-se em primeiro lugar, o volume ocupado pelas moléculas do gás, não considerando modelo de gás ideal, introduzindo um parâmetro denominado volume excluído ou co-volume, "b". Em segundo lugar, Van der Waals considerou um termo relacionado às forças atrativas entre as moléculas. Para Van der Waals, um gás estará não somente comprimido pela pressão externa, mas também, pela força da atração intermolecular existente entre as moléculas, o que originará uma pressão proporcional a $1/v^2$ (volume molar). O fator de proporcionalidade foi representado pela letra "a". A equação proposta por Van der Waals está relacionada com a seguinte expressão:

$$\left[P + \frac{a}{v^2}\right](v-b) = R(1+\alpha T)$$
(3.2)

onde P é a pressão externa, v o volume molar, R constante de gás ideal, b o múltiplo do volume molar e α é uma constante relacionada com a energia cinética das moléculas.

Esta equação foi modificada, posteriormente, transformando-se em uma equação efetivamente conhecida e denominada Equação de Van der Waals (VDW):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$
(3.3)

sendo a e b constantes para cada substância que se calcula, usando a propriedade isotérmica no ponto crítico. Neste ponto existe uma inflexão na curva isotérmica, que matematicamente corresponde a:

$$\left[\frac{\partial P}{\partial v}\right]_{T=T_c} = 0 \quad e \quad \left[\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right]_{T=T_c} = 0 \tag{3.4}$$

Resolvendo as equações (3.4) e a EDE (3.3) se obtém:

$$a = \frac{27}{64} \frac{RT_c^2}{P_c}; \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}; \quad z_c = 0,375$$
(3.5)

Como se observa na equação (3.3), a pressão pode ser representada como a soma dos termos da pressão de repulsão P_R e a pressão de atração P_A , isto é:

$$P = P_R + P_A \tag{3.6}$$

A maioria das equações cúbicas do tipo VDW usadas atualmente, excluem o termo de repulsão proposto por Van der Waals,

$$P_R = \frac{RT}{v-b} \tag{3.7}$$

todavia, a pressão de atração foi modificada e pode ser expressa usualmente como:

$$P_A = \frac{\mathbf{a}(T)}{g(v)} \tag{3.8}$$

onde g(v) é uma função do volume molar e a(T) é uma função da temperatura. Assim, $g(v)=v^2$ e a(T)=a=cte para a equação de Van der Waals. As equações do tipo VDW disponíveis na literatura propõem diversas expressões para a(T) e para g(T), associando diversos aspectos relacionados a determinação das propriedades.

A Tabela 4 apresenta algumas importantes relações de equações cúbicas do tipo VDW, sendo observado que o termo repulsivo em todas as equações apresentase similar ao usado por Van der Waals. Existem algumas propostas para modificá-lo, considerando alguns aspectos teóricos e práticos no comportamento dos fluidos (Lorents, 1985, Van der Waals, 1948, Carnahan, 1972 e Starling, 1972), entre outros. O fator correspondente a força de atração intermolecular foi amplamente estudado e diferenciado em diversas formas, sendo que uma das modificações mais importantes foram realizadas por Redlich e Kwong (1949), que associaram uma funcionalidade a temperatura correspondente ao termo da força de atração intermolecular, modificando também sua funcionalidade com o volume, Tabela 5.

Equação	Expressão	Referências
VDW	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$	Van der Waals (1891)
RK	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)}$	Redlich e Kwong (1949)
SRK	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$	Soave (1979)
PR	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$	Peng e Robinson (1976)
PT	$P = \frac{R\overline{T}}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + c(v-b)}$	Patel e Teja (1982)

Tabela 4- Relações das equações cúbicas do tipo Van der Waals

EDE	a(T)	b	d	k	Refêrencias
SRK	a(T)	b	b	0	Soave (1972)
PR	a(T)	b	b	b	Peng e Robinson (1976)
РТ	a(T)	b	b	с	Patel e Teja (1982)
VDW	a(T)	b	0	0	Van der Waals (1873)
RK	a/T ^{0.5}	b	b	0	Redlich e Kwong
					(1949)
UM	$a_c \alpha(T)$	b	b	0	Usdin e McAuliffe
					(1976)
TV	a(T)	b	cd	cb	Toghiani e Viswanath
					(1986)
HE	a(T)	b	b	0	Heyen (1983)
HI	a(T)	b	cb	0	Himpan (1951)
FU	a(T)	b(T)	b(T)	0	Fuller (1976)

Tabela 5- Valores dos parâmetros "a", "b", "d" e "k" correspondentes a equação generalizada (3.9) (Redlich e Kwong, 1949)

A maioria das equações cúbicas do tipo Van der Waals (VDW) podem ser descritas na seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+d) + k(v-d)}$$
(3.9)

Assim, por exemplo, a equação original de Van der Waals pode ser obtida com

a(T)=a(T), b=b e d=K=0, a de Redlich e Kwong com $a(T)=a/T^{0.5}$, b=b, d=b e k=0 e de forma similar de outras equações de estado (EDE).

Um erro atribuído usualmente às equações cúbicas do tipo VDW, a fim de se justificar os valores diferentes encontrados na determinação das propriedades, se relaciona com a inexatidão dos parâmetros a e b. Estes dois parâmetros não são capazes de absorverem os erros associados a suposição de que a pressão poderá apresentar os seus termos correspondentes de maneira separada ($P_R e P_A$). No entanto, nas equações de estado do tipo VDW de dois parâmetros (tais como, PR, SRK, RK e VDW) da Tabela 4, o fator de compressibilidade crítico ($z_c=P_cV_c/RT_c$) apresentará valores fixos, sem considerar a substância, isto se deve a condição matemática de inflexão da isotérmica no ponto crítico (equação 3.4), aparecendo uma restrição adicional, $z_c=$ constante. Assim, para a equação de VDW, $z_c=0,375$; RK e SRK, $z_c=0,333$ e para PR, $z_c=0,307$ (Adachi e Sugie, 1988).

Para superar esta limitação, sugere-se recomeçar com um valor fixo de z_c por um parâmetro crítico de ajuste, dependendo da substância (Abbot, 1973). Este método foi aplicado principalmente mediante a associação de um terceiro parâmetro na equação de estado, obtendo-se um amplo desenvolvimento nos anos 80, com as chamadas "equações de estado de três parâmetros", correspondentes a equação de Patel e Teja (1982), que é um exemplo deste tipo de equações.

3.3- EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS DE TRÊS PARÂMETROS

Muitas equações de três parâmetros foram desenvolvidas durante os últimos 20 anos. Himpan (1951), Himpan (1951a), Himpan (1952) apresentaram uma interessante contribuição nesse sentido, mas tal idéia não se concretizou devido ao surgimento de outras equações mais simples (principalmente as modificações da equação de Redlich e Kwong -RK). Fuller (1976), Usdin e Mcauliffe (1976), apresentaram interesse por este método e vários outros estudos foram propostos neste seguimento. Entre os estudos propostos, podem ser destacados os de Heyen (1983), Schmidt e Wenzel (1980), Patel e Teja (1982), Toghiani e Viswanath (1986), Tang (1987) e Valderrama (1990).

A Tabela 6 apresenta um resumo das equações de estado cúbicas de três parâmetros. Estas equações foram propostas por Patel e Teja (1982), que as reformularam segundo o modelamento proposto por Heyen (1983). A equação pode ser apresentada pela seguinte expressão:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_{c}\alpha(T_{r})}{v(v+b) + c(v-b)}$$
(3.10)

com:

$$\alpha(T_r) = \left[1 + F\left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right]^2$$

$$a_c = \Omega_a \left(R^2 T^2 / P_c\right)$$

$$b = \Omega_b \left(RT / P_c\right)$$

$$c = \Omega_c \left(RT / P_c\right)$$
(3.11)

onde T_r , T_c e P_c são temperatura reduzida, temperatura crítica e pressão crítica respectivamente, e as funções Ω'_s se calculam como:

$$\Omega_c = 1 - 3\tau_c \tag{3.12}$$

$$\Omega_a = 3\tau_c^2 - 3(1 - 2\tau_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + (1 - 3\tau_c)$$
(3.13)

e Ω_b é a raiz positiva da equação.

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\tau_c)\Omega_b^2 + 3\tau_c\Omega_b - \tau_c^3 = 0$$
(3.14)

Tabela 6- Relações das equações de estado cúbicas de três parâmetros

Equação	Expressão	Referências	
HI	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\mathbf{a}(T)}{v(v+cb)}$	Himpan (1951).	
UM	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_C \alpha(T)}{v(v+d)}$	Usdin e McAuliffe (1976)	
FU	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\mathbf{a}(T)}{v(v+cb(T))}$	Fuller (1976).	
SW	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v^2 + pbv + qb^2)}$	Schmidt e Wenzel (1980)	
РТ	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\mathbf{a}(T)}{v(v+b) + c(v-b)}$	Patel e Teja (1982)	

Nas equações 3.12, 3.13 e 3.14, τ_c e F são parâmetros dependentes da substância de interesse e podem ser calculados através da condição de equilíbrio para os fluidos puros ao longo da curva de saturação. Atualmente se dispõem de valores de τ_c e F para 63 substâncias, aproximadamente. As correlações propostas

originaram a equação de estado PTV descrita posteriormente. Através de correlações generalizadas para os parâmetros da equação PT, que possibilitaram transformá-la em uma EDE generalizada, eliminando a necessidade de resolver equações adicionais. Portanto, a EDE genérica proposta, recupera a forma das equações cúbicas de dois parâmetros com a vantagem de um parâmetro adicional, predizendo valores diferentes do fator de compressibilidade crítico para diferentes substâncias e permitindo melhores predições para outras propriedades volumétricas e termodinâmicas. As vantagens e desvantagens de usar z_c como um parâmetro generalizado tem sido discutido na literatura (Valderrama *et al.*, 1987 e Leet *et al.*, 1986). As correlações propostas são:

$$\Omega_{a} = 0.66121 - 0.76105 z_{c}$$

$$\Omega_{b} = 0.02207 - 0.20868 z_{c}$$

$$\Omega_{c} = 0.57765 - 1.870805 z_{c}$$
(3.15)

3.4- OUTRAS EQUAÇÕES DE ESTADO

3.4.1- EQUAÇÃO DE REDLICH-KWONG

O desenvolvimento moderno das equações de estado cúbicas teve início em 1949, com a publicação da equação de Redlich-Kwong (Redlich *et al.*, 1949),

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)}$$
(3.16)

Esta equação como outras equações de estado cúbicas, possui três raízes para o volume (v), das quais duas podem ser complexas. Os valores de v com significado físico são sempre reais, positivos e maiores do que os da constante b. Com referência a Figura 4, tem-se que quando $T>T_c$, a solução para v a qualquer valor positivo de P (pressão), fornece somente uma raiz real positiva.

Quando $T=T_c$, isto também é verdadeiro, exceto na posição crítica, que existem três raízes, todas iguais ao v_c. Para $T<T_c$, há somente uma raiz real positiva a altas pressões, porém, para um intervalo de pressões menores existem três raízes positivas. Os volumes do líquido saturado e do vapor saturado são fornecidos pela maior raiz e pela menor raiz, quando P é a pressão de saturação ou de vapor.

Embora se possa obter explicitamente as raízes de uma equação de estado cúbica, na prática procedimentos iterativos são freqüentemente empregados. Estes procedimentos são práticos somente quando convergem para a raiz desejada, dependendo do método aplicado para a resolução da equação de estado.

3.4.2- EQUAÇÃO DE BENEDICT-WEBB-RUBIN

Esta equação foi apresentada em 1940, desenvolvida para representar propriedades de hidrocarbonetos e outras substâncias de interesse para a indústria do petróleo. Tal equação foi utilizada na indústria por muitos anos e apresentou alta precisão de cálculos requeridos nos projetos. As constantes desta equação empírica podem ser apresentadas através da seguinte forma (Wark Jr., 1985):

$$P = \frac{RT}{\sigma} + \frac{B_0 RT - A_0 - C_0 / T^2}{\sigma^2} + \frac{bRT - a}{\sigma^3} + \frac{a\alpha}{\sigma^6} + \frac{c}{\sigma^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\sigma^2}\right) \exp\left(\frac{-\gamma}{\sigma^2}\right)$$
(3.17)

Onde A₀, B₀, C₀, a, b, c, α e γ são constantes para um dado gás. Estas constantes são derivadas de dados experimentais de PvT disponíveis para um certo número de hidrocarbonetos e alguns gases (Cooper e Goldfrank, 1967, Perry *et al.*, 1984).



Figura 4– Isotermas fornecidas por uma equação de estado cúbica (Wark Jr., 1985)

A equação de BWR foi modificada e adaptada para o cálculo de propriedades termodinâmicas de muitos fluidos. Esta equação foi utilizada com sucesso para predizer propriedades termodinâmicas (H *vs.* T, T *vs.* S, Cp *vs.* T) de muitas substâncias, incluindo moléculas polares como a água, amônia, metanol e etanol. A equação de BWR modificada contém 15 parâmetros em termos de T_c , V_c e 5

parâmetros polares, sendo que todos esses parâmetros foram obtidos a partir da pressão de vapor. Para hidrocarbonetos e outros fluidos não-polares, a equação de BWR determina a fase líquido-vapor com faixa de valores aceitáveis. A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros BWR para um determinado número de substâncias.

3.4.3- EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON

A equação de Peng-Robinson (1976) ocasionou modificações na equação de Soave-Redlich-Kwong, sendo proposta através da seguinte expressão:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$
(3.18)

Esta equação pode ser escrita em termos do fator de compressibilidade Z = Pv/RT como:

$$Z^{3} - (1 - B)Z^{2} + (A - 3B^{2} - 2B)Z - (AB - B^{2} - B^{3}) = 0$$
(3.19)

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \tag{3.20}$$

$$B = \frac{bP}{RT} \tag{3.21}$$

Os autores usaram a equação para determinar o volume de saturação da fase líquido-vapor, pressão de vapor, fator de compressibilidade da mistura, entalpia e o equilíbrio da fase líquido-vapor.

3.4.4- EQUAÇÃO DE WILSON

A equação de Wilson foi derivada da equação de Flory-Huggins (Prausnitz, 1986) para qual o sistema de interação entre as moléculas se apresentava diferente. No sistema binário, a probabilidade da molécula do componente 2 se encontrar com a molécula do componente 1 pode ser expressa em termos das frações molares globais e de dois fatores de Boltzmann:

$$\frac{x_{12}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp[-\lambda_{12} / RT]}{x_1 \exp[-\lambda_{11} / RT]}$$
(3.22)

A equação 3.22 apresenta a taxa do número de moléculas do tipo 2 e o número de moléculas do tipo 1 sobre a molécula central sendo igual a taxa da fração molar global de 1 e 2 medida pelos fatores de Boltzmann $\exp(-\lambda_{21}/RT)$ e $\exp(-\lambda_{11}/RT)$. Os parâmetros λ_{12} e λ_{11} são, respectivamente, os valores proporcionais a energia de interação entre as moléculas 1-2 e entre as moléculas 1-1. A probabilidade das moléculas 1-1 se encontrarem com as moléculas 2-2, pode ser expressa através da seguinte relação:

$$\frac{x_{21}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp[-\lambda_{21} / RT]}{x_2 \exp[-\lambda_{22} / RT]}$$
(3.23)

Através da equação (3.22) e (3.23), e da correlação entre $\lambda_{12} = \lambda_{21}$, a equação de Wilson, efetiva para o cálculo das relações de equilíbrio na fase líquido-vapor, está relacionada com a seguinte expressão:

$$\frac{\Delta G^{E}}{RT} = -x_{i} \ln \left(x_{i} + \Lambda_{ij} x_{j}\right) - x_{j} \ln \left(\Lambda_{ji} x_{i} + x_{j}\right)$$
(3.24)

Onde

 $\Lambda_{ii} = ((v_i / v_i) * \exp[(\lambda_{iii} - \lambda_{ii}) / RT]$

 $x_i =$ fração molar do componente i na fase líquida

T = Temperatura em Kelvin

R = constante universal de gás ideal

A equação de Wilson é adequada para correlacionar dados experimentais para uma variedade de sistema binários, sendo também aplicada para sistemas de multicomponentes para predizer dados de equilíbrio líquido-vapor. Os parâmetros λ_{12} , λ_{11} e λ_{22} não apresentam uma precisão significativa, embora sejam determinados pelas forças intermoleculares existentes na solução.

3.5- EQUAÇÕES DE ESTADO E DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

As expressões usadas para a energia interna (U), entalpia (H), entropia (S) e a fugacidade (f), se obtém através de relações termodinâmicas conhecidas (Reid *et al.*,

1977):

$$\Delta U^* = U^* - U = \int_{V}^{\infty} \left\{ P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v,n_t} \right\} dv$$
(3.25)

$$\Delta H^* = H^* - H = \int_V^\infty \left\{ P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v,n_t} \right\} dV + \left(PV - RT \right)$$
(3.26)

$$\Delta \mathbf{S}^* = \mathbf{S}^* - \mathbf{S} = \int_{\mathbf{V}}^{\infty} \left\{ \mathbf{R} / \mathbf{V} - \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{T}} \right)_{\mathbf{v}, \mathbf{n}_t} \right\} d\mathbf{V} + \mathbf{R} \ln(\mathbf{P})$$
(3.27)

$$RT \ln (f/x_i P) = \int_0^P \{ (\partial v / \partial n_i)_{T,P} - (RT/P) \} dP$$
(3.28)

onde o símbolo * em U, H e S, representa a condição de gás ideal.

Introduzindo uma equação de estado nas integrais de 3.25 a 3.28 e resolvendoas, resultam em uma expressão de maior ou menor complexidade e que depende da EDE, como apresentada pela equação (3.10).

Os cálculos de U, H e S "reais" são obtidos através das expressões $(U - U^*)$, (H - H *) e (S - S *) das equações de 3.25 a 3.28, a situação real de pressão, temperatura e de referência. As expressões para U, H e S são:

$$U = U_{ref} + (U - U^*) - (U_{ref} - U^*_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T} (C^*_{P} - R) dT$$
(3.29)

$$H = H_{ref} + (H - H^*) - (H_{ref} - H_{ref}^*) + \int_{T_{ref}}^{T} C_P^* dT$$
(3.30)

$$S = S_{ref} + (S - S^*) - (S_{ref} - S_{ref}^*) + \int_{T_{ref}}^{T} (C_P^* / T) dT$$
(3.31)

As condições de referência são arbitrárias, mas convenientemente selecionadas para permitirem a comparação dos resultados com valores descritos na literatura.

3.6- EQUAÇÕES DE ESTADO PARA MISTURAS

As aplicações de equações de estado para o cálculo de propriedades de misturas e equilíbrio entre fases, consideram o uso de regras de mistura clássicas de Van der Waals:

$$a = \sum \sum x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} e \ b = \sum x_i b_i$$
(3.32)

Para a obtenção de resultados de predições com maiores exatidões nas propriedades de equilíbrio em misturas simples, introduz-se um "parâmetro de interação" k_{ij} (usualmente dependente da temperatura), na constante de força "a" em equações de estado (Zudkevitch *et al.*, 1970):

$$a = \sum \sum x_i x_j \left(a_i a_j \right)^{1/2} \left(1 - k_{ij} \right)$$
(3.33)

Nesta equação, k_{ij} é um parâmetro de interação binária determinado mediante regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. A idéia básica da análise de regressão é aplicar EDE ao cálculo de determinada propriedade e reduzir desta forma o parâmetro de interação binário, o qual é determinado pela regressão de análises de dados do ELV. Esta análise de regressão consiste, em particular, aplicar a EOS para cálculo de propriedade em particular, reduzindo as diferenças entre valores estimados e experimentais. O valor de k_{ij} reduz as diferenças do k_{ij} ótimo. A diferença entre os valores calculados e os experimentais são expressos através da função objetiva.

Valores da interação do parâmetro kij para muitas misturas industrialmente importantes têm sido apresentados na literatura. Diversas correlações empíricas estão disponíveis para algumas misturas usando as equações de SKR e PR. O uso de um parâmetro de interação kij das regras clássicas de Van der Waals não apresentam bons resultados para os sistemas complexos. Por outro lado, a altas pressões os efeitos da regra de mistura para "b" adquirem alguma importância. Outros enfoques atuais para as regras de mistura estão apresentados na literatura e incluem o uso de múltiplos parâmetros da interação. A introdução do conceito de composição local, a correlação entre modelos para a energia livre de Gibbs, equações de estado e o uso de regras de mistura não quadráticas, entre outros. Valderrama et al. (2000) indicaram em seu trabalho a utilização da equação PTV e analisaram o efeito de um parâmetro de interação β_{ij} na constante "b" da equação de estado para várias misturas binárias assimétricas em condições super-críticas contendo dióxido de carbono e um fluido polar. Neste estudo se manteve o uso de um parâmetro de interação kij na regra de mistura para "a" na equação de estado. Para uma mistura binária tem-se:

$$a = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} (1 - k_{ij}) + x_2^2 a_2$$
(3.34)

$$b = x_1 b_1 (1 - \beta_{12}) + x_2 b_2 (1 - \beta_{21})$$
(3.35)

$$c = x_1 c_1 + x_2 c_2 \tag{3.36}$$

Desta forma podem-se obter, como casos particulares, as seguintes situações:

- 1) $\beta_{12} = 0 e \beta_{21} = 0$, a regra de mistura original de Van der Waals: $b = x_1b_1+x_2b_2$;
- β₁₂=0 e β₂₁ ≠ 0, β₂₁ multiplicará o fator que incluir o composto com maior peso molecular, o soluto: b= x₁b₁ + x₂b₂(1-β₂₁);
- β₁₂ ≠ 0 e β₂₁=0, β₁₂ multiplicará o fator que incluir o composto com menor peso molecular, o solvente: b=x₁b₁(1-β₁₂)+x₂b₂;
- 4) $\beta_{12} \neq 0$; $\beta_{21} \neq 0$ e $\beta_{12} = \beta_{21}$ o fator β_{ij} multiplicará ambos termos: $b = (x_1b_1 + x_2b_2)(1 \beta_{12});$
- 5) $\beta_{12} \neq \beta_{21} \neq 0$ e $\beta_{12} \neq \beta_{21}$: $b=x_1b_1(1-\beta_{12})+x_2b_2(1-\beta_{21})$.

Outros estudos indicaram que o caso 4, Valderrama *et al.* (2000) não se apresenta adequado para sistemas altamente assimétricos (misturas em que os componentes são de distintos tamanhos). Alguns autores obtiveram parâmetros de

interações binárias a partir dos dados da propriedade do componente. Chueh *et al.* (1967) relacionaram parâmetros de interações binárias na equação RK para os volumes críticos. Graboski *et al.* (1979) correlacionaram o parâmetro de interação binária na equação SRK em termos de parâmetro de solubilidade diferenciando entre componentes pertencentes e não pertencentes aos hidrocarbonetos. Arai *et al.* (1987) e Nishiumi *et al.* (1980) desenvolveram uma correlação semi-empírica para o parâmetro de interação da equação PR em termos de volumes críticos dos componentes puros. A correlação é a seguinte:

$$1 - k_{ij} = c_1 + c_2^{\ 3} w_i - w_j^{\ 3} + \left(d_1 + d_2^{\ 3} w_i - w_j^{\ 3}\right) \left(\frac{V_{ci}}{V_{cj}}\right)$$
(3.37)

Os valores dos parâmetros c_i e c_j foram obtidos a partir de dados do ELV do sistema binário.

Mansoori (1986), Kwak *et al.* (1986), Benmekki *et al.* (1986) e Benmekki *et al.* (1987) associaram uma teoria ao desenvolvimento das regras de misturas sem considerar a forma algébrica das equações EOS de forma cúbica. Logo após, aplicaram uma solução de conformidade com a teoria e propuseram uma nova regra de mistura correta para as equações de van der Waals, Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Wilson e Lee-Erbar-Edmister. Estas equações estão sumarizadas na Tabela 8.

Equações	Regras de Misturas
Van der Waals	$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$
	$b = \sum \sum x_i y_i b_{ij}$
Redlich-Kwong	$a = \frac{\left[\sum \sum x_i x_j a_{ij}^{2/3} b_{ij}^{1/3}\right]^{3/2}}{\left(\sum \sum x_i x_j b_{ij}\right)^{1/2}}$
	$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij}$
	$a = \sum \sum x_i x_j \left[a_{ii} a_{jj} \right]^{1/2}$
	$b = \sum \sum x_i x_j \left[b_{ij}^{1/3} \right]^3$
Peng-Robinson	$d = \sum \sum x_i x_j \left[d_{ij}^{1/3} \right]^3$
	$d = a_c k^2 / RT_c$
	$a = a_c \left(1 + k^2 \right)$
	$a = 4,934 RTb \sum_{i=1}^{N} x_i g_i$
Wilson	$b = \frac{(2^{1/3} - 1)RT_c}{3P_c} = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$
	$a = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} x_{i} x_{j} (a_{i} a_{j})^{0.5} (1 - k_{ij})$
Soave	$b = \frac{(2^{1/3} - 1)RT_c}{3P_c} = 0,08664\frac{RT_c}{P_c}$
	$a = \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{N} x_{i} x_{j} (a_{i} a_{j})^{0.5} \alpha_{ij}$
Lee-Erbar & Edmister	$c = \sum \sum x_i x_j (c_i c_j)^{0.5} \beta_{ij}$
	$\beta_{ij} = \left[\frac{2(T_{ci}T_{cj})^{0.5}}{T_{ci} + T_{cj}}\right]^{m1}$
	$lpha_{ij}=eta_{ij}^{m^2}$

Tabela 8- Regra de mistura para algumas equações de estado, Mansoori (1986)

CAPÍTULO 4- EQUAÇÕES DE ESTADO E DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MISTURAS

4.1- INTRODUÇÃO

Estudos relacionados a equações de estado associadas ao equilíbrio líquido-vapor e as propriedades termodinâmicas da mistura amônia-água são citados na literatura. A mistura amônia-água tem sido por muitos anos de grande importância nas máquinas de refrigeração por absorção. Também, tem havido interesse nas misturas amônia-água para ciclos de potência avançados (Kalina, 1983).

A referência mais importante sobre as propriedades termodinâmicas de mistura amônia-água está descrita no "Research Bulletin Number 34", "Physical and Thermodynamics Properties of Ammonia-Water Mixtures", publicado pelo Institute of Gas Technology (IGT) (Macriss *et al.*, 1964). Schulz (1972) desenvolveu um modelo matemático com equações de estado para ser aplicado a uma faixa de pressão entre 0,01 e 25 bar e uma temperatura correspondente de 200 a 450 K. Em seguida, Ziegler e Trepp (1984) apresentaram novas correlações das propriedades de equilíbrio da mistura amônia-água, utilizando equações de estado baseadas naquelas desenvolvidas por Schulz, com uma ampla faixa de aplicabilidade dos dados de pressão e temperatura.

Stecco *et al.* (1989) apresentaram um trabalho sobre as correlações envolvidas no estudo do equilíbrio líquido-vapor, referindo-se às propriedades termodinâmicas da mistura amônia-água. Estas correlações foram baseadas nos trabalhos apresentados por Ziegler *et al.* (1984) e El-Sayed *et al.* (1985) considerando como função fundamental a energia livre de Gibbs, para a qual pressão, temperatura e fração molar de amônia são variáveis independentes. Diferentes equações de estado foram utilizadas para o cálculo das propriedades termodinâmicas nas fases de líquido e vapor, admitindo-se a fase vapor

como sendo uma mistura ideal, e a fase líquida correlacionada com propriedades termodinâmicas obtidas a partir da equação da energia livre de Gibbs. Diversos modelos de equações de estado associadas ao equilíbrio líquido-vapor estão disponíveis na literatura científica, dentre as quais podem ser destacadas as de Rizvi *et al.* (1987), Herold *et al.* (1996) e Roth-Tillner *et al.* (1998), porém, somente algumas são aplicáveis a uma faixa de valores restritos, ou ainda, permitem calcular um limitado número de propriedades termodinâmicas associadas a um sistema de refrigeração.

4.2- PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA MISTURA NA FASE LÍQUIDA

As equações a seguir são expressões para as propriedades de soluções ideais, cada uma pode ser combinada com a equação de definição para uma propriedade em excesso fornecendo, (Smith *et al.*, 1996):

$$G^{E} = G - \sum_{i} x_{i}G_{i} - RT\sum_{i} x_{i}\ln x_{i}$$

$$(4.1)$$

$$S^{E} = S - \sum x_{i}S_{i} + R \sum_{i} x_{i} \ln x_{i}$$
(4.2)

$$v^E = v - \sum_i x_i v_i \tag{4.3}$$

$$H^{E} = H - \sum_{i} x_{i} H_{i} \tag{4.4}$$

Em cada uma dessas equações aparece à direita do sinal de igualdade, uma diferença que, de forma geral, é representada por $M - \sum_{i} x_i M_i$. Chama-se M de uma propriedade de mistura (variação da propriedade no processo de mistura) e utiliza-se o símbolo ΔM para representar suas variáveis. Assim, por definição tem-se:

$$\Delta M = M - \sum_{i} x_i M_i \tag{4.5}$$

onde M é uma propriedade em base molar (ou por unidade de massa) de uma solução e M_i são propriedades molares (ou por unidade de massa) das espécies puras, todas nas mesmas condições de T (temperatura) e P (pressão). As equações são reescritas tomando as seguintes formas:

$$G^{E} = \Delta G - RT \sum_{i} x_{i} \ln x_{i}$$
(4.6)

$$S^{E} = \Delta S + R \sum_{i} x_{i} \ln x_{i}$$
(4.7)

$$v^E = \Delta v \tag{4.8}$$

$$H^{E} = \Delta H \tag{4.9}$$

onde ΔG , ΔS , ΔH e Δv são variações da energia de Gibbs de mistura, entropia de mistura, entalpia de mistura e do volume de mistura, respectivamente. Para uma solução ideal, representada por *id*, as propriedades em excesso são nulas, e neste caso particular, as equações 4.6 a 4.9 se transformam em:

$$\Delta G^{id} = RT \sum_{i} x_i \ln x_i \tag{4.10}$$

$$\Delta S^{id} = -R \sum_{i} x_i \ln x_i \tag{4.11}$$

$$\Delta V^{id} = 0 \tag{4.12}$$

$$\Delta H^{id} = 0 \tag{4.13}$$

4.3- PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS EM EXCESSO

Freqüentemente as soluções líquidas são tratadas através de propriedades que medem seu afastamento, não do comportamento de gás ideal, mas sim do comportamento de solução ideal, freqüentemente aproximado por soluções constituídas de moléculas não muito diferentes em tamanho e de mesma natureza química. Para uma solução ideal, assume-se um modelo constituído de moléculas imaginárias que não interagem entre si e que apresentam volume igual a zero. Cada espécie química constituinte da solução ideal possui suas próprias propriedades, não sofrendo a influência da presença de outras espécies. Assim, uma mistura de isômeros, como orto, meta e para-xilenos, apresenta um comportamento muito próximo ao de uma solução ideal. Dessa maneira, o formalismo matemático das propriedades em excesso é análogo ao das propriedades residuais.

Se M representa um valor molar (ou por unidade de massa) de qualquer propriedade termodinâmica extensiva (por exemplo, V, U, H, S, G etc.), então uma propriedade em excesso M^E é definida como sendo a diferença entre o valor real da propriedade de uma solução e o valor que ela teria em uma solução ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Assim,

$$M^{E} = M - M^{id} \tag{4.14}$$

Contudo, as propriedades em excesso não têm significado para espécies puras, enquanto propriedades residuais existem para espécies puras bem como para misturas. Além disso, tem-se a representação da equação 4.14 em termos de propriedades parciais.

4.4- COMPORTAMENTO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS EM Excesso De Misturas Líquidas

O comportamento das misturas líquidas são mais enfaticamente revelados nas propriedades em excesso. A de principal interesse é a G^E em relação à temperatura. A energia de Gibbs em excesso (G^E) é obtida a partir de experimentos, através do tratamento de dados de equilíbrio líquido/vapor, e a H^E é determinada por experimentos de mistura. A entropia de excesso não é medida diretamente, mas é encontrada através da equação geral, que se origina da definição da energia livre de Gibbs (G).

$$G^E = H^E - TS^E \tag{4.15}$$

A Figura 5 ilustra a dependência da G^E , H^E e TS^E em função da composição para seis misturas líquidas binárias a 50°C e aproximadamente a pressão atmosférica. Embora os sistemas exibam comportamentos diversificados, chama-se a atenção para as seguintes características comuns:

- 1- Todas as propriedades em excesso se tornam nulas quando qualquer espécie tende a ficar pura, (x→0 ou x→1).
- 2- Embora G^E *vs*. x possua forma aproximadamente parabólica, H^E e TS^E exibem dependências com a composição sem um comportamento típico.
- 3- Quando uma propriedade em excesso (M^E) possui um único sinal (como G^E nos seis casos apresentados), o valor extremo de M^E (máximo ou mínimo) freqüentemente

ocorre próximo à composição equimolar (composição que apresenta o mesmo número de mols) (Smith *et al.*, 1996).

As principais propriedades de excesso (G^E , H^E e S^E) podem exibir uma variedade de combinações de sinais. Os sinais e magnitudes relativas destas grandezas são úteis qualitativamente em aplicações da engenharia e na elucidação de fenômenos moleculares que são a base do comportamento observado de soluções. Abbot *et al.* (1994) organizaram dados de $G^E/H^E/S^E$ para aproximadamente 400 misturas líquidas binárias em um esquema visual que permite a identificação de padrões, tendências e normas de acompanhamento em relação ao tipo de mistura.

As propriedades em excesso de misturas líquidas dependem principalmente da temperatura e da composição e, consequentemente, a comparação de dados de diferentes misturas é mais bem efetuada em valores de T (temperatura) e x (composição) fixos. Como muitos dados de M^E estão disponíveis em temperaturas próximas à temperatura ambiente, T é escolhida igual a 298,15 K (25°C). Como observado na figura 4.1, os dados de M^E freqüentemente ocorrem próximos da composição equimolar, conseqüentemente, fixou-se que $x_1 = x_2 = 0,5$ (Smith *et al.*, 1996).



Figura 5- Propriedades em excesso a 50°C para seis sistemas líquidos binários: (a) clorofórmio(1)/n-heptano(2); (b) acetona(1)/metanol(2); (c) acetona(1)/clorofórmio (2); (d) etanol(1)/n-heptano(2); (e) etanol(1)/clorofórmio(2); (f) etanol(1)/água(2) (Smith *et al.*, 1996)

A divisão da equação 4.15 por RT a coloca na forma adimensional:

$$\frac{G^{E}}{RT} = \frac{H^{E}}{RT} - \frac{S^{E}}{R}$$
(4.16)

As seis combinações de sinais possíveis para as três propriedades em excesso estão enumeradas na Tabela 9. Cada combinação define uma região no diagrama $\frac{G^E}{RT}vs.\frac{H^E}{RT}$, mostrado de forma esquemática na figura 4.2.

Região	Sinal De G ^E	Sinal De H ^E	Sinal De S ^E
Ι	+	+	+
II	+	+	-
III	+	-	-
IV	-	-	-
V	-	-	+
VI	-	+	+

Tabela 9- Definição das regiões do diagrama G^E/RT vs. H^E/RT

Ao longo da diagonal da Figura 6, $S^E = 0$, em regiões à direita da diagonal (V, VI e I), S^E é positiva; nas regiões à esquerda (II, III e IV), S^E é negativa. Linhas de S^E constantes e não-nulos são paralelas à diagonal. Na modelagem e racionalização do comportamento de G^E , é conveniente concentrar-se nas contribuições entálpicas (energéticas) e entrópicas, uma separação sugerida pelas equações 4.16 e 4.17. De acordo com estas equações, G^E pode ser positiva ou negativa se H^E e S^E possuirem o mesmo sinal. Se H^E e S^E forem positivos e G^E for também positiva, então $H^E > TS^E$ e a entalpia domina. Se H^E e S^E forem positivas e G^E for negativa, então $TS^E > H^E$ e a entropia domina. Considerações similares se aplicam quando H^E e S^E são negativas levando à identificação das Regiões I e IV no diagrama G^E/RT *vs.* H^E/RT como regiões de entalpia dominante e das Regiões III e VI como regiões de entropia dominate. As noções de dominação das
propriedades de entalpia e entropia podem ser úteis na explanação das origens moleculares do comportamento observado das propriedades de mistura.



Figura 6- Forma esquemática do diagrama G^E/RT vs. H^E/RT, Smith et al. (1996)

4.5- EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV): COMPORTAMENTO QUALITATIVO

O equilíbrio líquido/vapor (ELV) está relacionado a sistemas em que a fase líquida está em equilíbrio com o seu vapor. Um diagrama tridimensional esquemático ilustra as superfícies para o ELV, a partir da Figura 7, representando-as por pressão (P),

temperatura (T) e composição (y₁) que constituem os estados de equilíbrio do vapor saturado e do líquido saturado em sistemas binários. A superfície inferior representa os estados de vapor saturado; ela é a superfície P – T – y₁. Estas superfícies se interceptam ao longo das linhas UBHC₁ e KAC₂, que representam as curvas pressão de vapor (P) *vs*. temperatura (T) para as espécies 1 e 2 puras; os pontos críticos das várias misturas das duas espécies estão ao longo de uma linha na extremidade curva da superfície entre C₁ e C₂. Este lugar geométrico crítico é definido pelos pontos nos quais as fases líquidas e vapor em equilíbrio se tornam idênticas.

A região posicionada acima da superfície superior é a região do líquido subresfriado, a região abaixo da superfície inferior é a região do vapor superaquecido. O espaço interior entre as duas superfícies é a região onde coexistem as fases líquidas e vapor. Se no início tem-se um líquido em F e a pressão é reduzida a temperatura e composição constantes, ao longo da linha vertical FG, a primeira bolha de vapor aparece no ponto L, que está sobre a superfície superior. Assim, L é o ponto de bolha e a superfície superior é a superfície dos pontos de bolhas. O estado da bolha de vapor em equilíbrio com o líquido em L deve ser representado por um ponto sobre a superfície inferior na pressão e na temperatura do ponto L. Este ponto é indicado pela letra V. A linha VL é um exemplo de uma linha de amarração, que une pontos representando fases em equilíbrio.



Figura 7- Diagrama PTxy para o equilíbrio líquido-vapor (Smith et al., 1996)

À medida que a pressão continua sendo reduzida ao longo da linha FG, mais e mais líquido vaporiza até que o processo se complete em W. Assim W encontra-se sobre a superfície inferior e representa um estado de vapor saturado com a composição da mistura. Como W é o ponto no qual as últimas gotas do líquido (orvalho) desaparecem, ele é um ponto de orvalho, e a superfície inferior é a superfície dos pontos de orvalho. A

continuação da redução da pressão conduz simplesmente para o interior da região de vapor superaquecido.

Em função da complexidade da Figura 7, os detalhes das características do ELV binário são normalmente representados por gráficos bidimensionais que mostram o que é visto em vários planos que cortam o diagrama tridimensional. Os três planos principais, cada um perpendicular a um dos eixos coordenados, estão ilustrados na Figura 7. Assim um plano vertical perpendicular ao eixo das temperaturas é identificado por ALBDEA, as linhas neste plano representam um diagrama de fases $P-x_1-y_1$ a T constante. Se as linhas de vários destes planos forem projetadas em um único plano paralelo, um diagrama parecido com a Figura 8 é obtido. Este diagrama mostra relações de $P - x_1 - y_1$ para três temperaturas diferentes. A curva para T_a representa a seção da Figura 7 indicada por ALBDEA. As linhas horizontais são linhas de amarração unindo as composições das fases em equilíbrio. A temperatura T_b está entre as duas temperaturas críticas de duas espécies puras identificadas por C_1 e C_2 na Figura 7, e a temperatura T_d é superior a estas duas temperaturas críticas. Consequentemente, as curvas para estas duas temperaturas não se estendem para as extremidades do diagrama.

Entretanto, a primeira passa através de um ponto crítico da mistura, e a segunda, através de dois destes pontos. Esses três pontos críticos estão identificados pela letra C. Cada um é um ponto de tangência no qual uma linha horizontal toca a curva. Isto acontece porque todas as linhas de amarração unindo fases em equilíbrio são horizontais, e a linha de amarração unindo fases idênticas, deve, consequentemente, ser a última destas linhas a cortar o diagrama.



Figura 8- Diagrama Pxy para três temperaturas (Smith et al., 1996)

Um plano horizontal atravessando a Figura 7 perpendicularmente ao eixo P está identificado por HIJKLH. Vistas de cima, as linhas sobre este plano representam um diagrama T – $x_1 - y_1$. Quando linhas de várias pressões são projetadas sobre um plano paralelo, o diagrama resultante parece como mostrado na Figura 9. Esta figura é análoga à Figura 7, exceto pelo fato de que são representados valores para três pressões constantes P_a , P_b e P_d .



Figura 9- Diagrama Txy para três pressões (Smith et al., 1996)

Também é possível representar a fração molar na fase vapor (y_1) *vs.* a fração molar na fase líquida (x_1) para cada uma das condições de temperatura constante da Figura 8 ou para cada uma das condições de pressão constante na Figura 9.

O terceiro plano identificado na Figura 7 é o plano perpendicular ao eixo da composição, sendo identificado por MNQRSLM. Quando projetadas sobre um plano paralelo, as linhas a partir de vários destes planos formam um diagrama como apresentado na Figura 10 (diagrama PT para várias composições). Ele é um diagrama P-T; as linhas UC₁ e KC₂ são curvas das pressões de vapor das espécies puras, identificadas pelas mesmas letras na Figura 7. Cada ciclo interior representa o comportamento P-T do líquido

saturado e do vapor saturado de uma mistura com composição fixa; os diferentes ciclos estão relacionados a composições distintas. Claramente, a relação P-T para o líquido saturado é diferente daquela para o vapor saturado com as mesmas composições. Isto é diferente do que ocorre no comportamento de uma espécie pura, para o qual os pontos de bolha e de orvalho são coincidentes. Nos pontos A e B da Figura 10 há a interseção das linhas de líquido saturado e de vapor saturado. Nestes pontos, um líquido saturado com uma composição e um vapor saturado com outra composição possuem as mesmas T e P, e coincidentes em A e B são perpendiculares ao plano P-T, como ilustra a linha de amarração VL na Figura 7.

O ponto crítico de uma mistura binária ocorre quando a extremidade de um ciclo da Figura 10 é tangente à curva envelope. Colocando-se de uma outra forma, a curva envelope é o lugar geométrico dos pontos críticos. Isto pode ser verificado considerandose dois ciclos adjacentes e pela constatação do que ocorre com o ponto de interseção quando a separação dos ciclos se torna infinitesimal. A Figura 10 mostra que a localização do ponto crítico na extremidade do ciclo varia de uma composição para outra. Para uma espécie pura, o ponto crítico é a maior temperatura e a maior pressão nas quais as fases líquida e vapor podem coexistir, porém, para uma mistura, em geral, não é este o comportamento. Consequentemente, sob certas condições um processo de condensação ocorre como resultado de uma redução na pressão.



Figura 10- Diagrama P vs. T para várias composições (Smith et al., 1996)

Considere a seção ampliada da extremidade de um único ciclo P-T mostrada na Figura 11. O ponto crítico está em C, e os pontos de pressão máxima e de temperatura máxima estão identificados por M_P e M_T . As curvas tracejadas na figura 11 indicam a fração do sistema global que está líquida em uma mistura bifásica líquido-vapor. À esquerda do ponto crítico C, uma redução na pressão ao longo de uma linha como a BD é acompanhada da vaporização do líquido do ponto de bolha ao ponto de orvalho, como seria esperado. Entretanto, se a condição inicial corresponder ao ponto F, um estado de vapor saturado, a redução da pressão é acompanhada de liquefação, que atinge um máximo em G, a partir de onde passa a ocorrer vaporização até que o ponto de orvalho seja alcançado em H.



Figura 11- Parte do diagrama P vs. T na região crítica (Smith et al., 1996)

4.6- ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE MISTURAS EM BASE MOLECULAR

As relações de propriedades de excesso e propriedades de mistura facilitam a discussão dos fenômenos moleculares que causam o comportamento observado das propriedades em excesso. Uma conexão essencial é fornecida pela equação 4.9, que afirma a identidade entre H^E e ΔH . Desta forma, pode-se analisar o processo de mistura (conseqüentemente, em ΔH) para explicar o comportamento de H^E .

O sinal e a magnitude de Δ H refletem, aproximadamente, diferenças nas forças de atrações moleculares entre pares de espécies diferentes por um lado e pares de espécies do mesmo tipo do outro. No processo de mistura padrão, interações entre espécies do mesmo tipo são rompidas, e interações entre espécies diferentes são promovidas. Se as atrações entre espécies diferentes são mais fracas do que a média das atrações entre espécies do mesmo tipo, então para o processo de mistura é necessária mais energia para quebrar as atrações similares do que a disponível pela formação de atrações não-similares. Neste caso, Δ H(=H^E) será positivo, sendo o processo de mistura caracterizado como endotérmico. Por outro lado, se as atrações não similares forem mais fortes, então Δ H é negativo, e o processo de mistura será exotérmico.

As interações intermoleculares de atração são classificadas em quatro (4) tipos: dispersão, indução, eletrostática direta e quasiquímica. Uma síntese resumida dos pontos importantes desta classificação é apresentada a seguir:

1- Das quatro interações de atração, a força de dispersão está sempre presente. Esta força domina quando as moléculas que interagem são apolares ou fracamente polares.

2- A força de indução requer que no mínimo uma das espécies que interagem sejam polar. É freqüentemente a mais fraca das forças "físicas" de atração intermolecular.

3- Para moléculas neutras, a força eletrostática direta mais simples e normalmente a mais forte é aquela existente entre dois dipolos permanentes Esta força pode dominar as interações de atração "física" se as moléculas possuírem alta polaridade efetiva, isto é, se elas forem pequenas e possuírem grandes dipolos permanentes.

4- As forças quasiquímicas, quando presentes, podem ser as mais fortes das quatro interações de atração. Entretanto, sua existência requer um ajuste químico especial das moléculas que estão interagindo. As ligações de hidrogênio são as mais importantes

interações deste tipo, embora a complexação por transferência de carga possa assumir um papel importante em alguns tipos de sistema.

Todos os quatro tipos de interações de atração ocorrem entre espécies não-similares e para no mínimo uma das espécies puras. Assim, o sinal e a magnitude de H^E refletem no balanço entre os efeitos em competição das interações dipolo/dipolo, de associação¹ e de solvatação². A previsão qualitativa do comportamento entálpico é difícil, exceto por analogia.

A entropia de excesso está relacionada com Δ S através das equações 4.7 e 4.11. Assim,

$$S^{E} = \Delta S - \Delta S^{id} \tag{4.18}$$

Uma solução ideal é aquela que possui moléculas com tamanho e forma idênticas, e para qual as forças moleculares são as mesmas para todos os pares de moléculas, sendo elas similares ou não-similares.

Em uma mistura real, as moléculas de espécies diferentes possuem tamanhos e/ou formas diferentes, e as forças intrínsecas das interações moleculares são diferentes para pares distintos de moléculas. Como um resultado, ΔS para uma mistura real pode ser maior ou menor do que ΔS^{ideal} , e, pela equação 4.18, S^{E} pode ser positiva ou negativa.

Para racionalizar o comportamento da S^E , torna-se conveniente considerar separadamente os efeitos de tamanho/forma por um lado e os efeitos estruturais³ do outro.

¹ Associação é uma interação de atração entre moléculas do mesmo tipo. No contexto das ligações de hidrogênio, uma

espécie associativa deve ter um hidrogênio ativo e um sítio receptor de hidrogênio.

² Solvatação é uma interação de atração entre espécies moleculares diferentes. Com respeito à ligação de hidrogênio, a solvatação ocorre entre uma espécie que é doadora de hidrogênio e outra espécie que é receptora de hidrogênio.

³ A palavra "estrutura" se refere à ordenação em nível molecular proporcionada pelas forças intermoleculares.

Os efeitos tamanho/forma isolados resultam em uma ΔS maior do que ΔS^{ideal} e, conseqüentemente, fornecem uma contribuição positiva para S^{E} .

As contribuições estruturais para ΔS (conseqüentemente para S^E) refletem principalmente as intensidades relativas das atrações intermoleculares em competição. Considere a mistura de uma espécie polar não-associativa (por exemplo, acetona) com uma espécie apolar (por exemplo, n-hexano). Energeticamente, o resultado líquido do processo de mistura é determinado principalmente pela energia associada ao rompimento das interações dipolo/dipolo. Com respeito à entropia, este é um processo de *quebra de estrutura* onde agregados moleculares, proporcionados por uma forte interação dipolo/dipolo, são quebrados pela mistura.

Considerando a mistura de duas espécies polares não-associativas uma doadora de hidrogênio e a outra receptora de hidrogênio (por exemplo, clorofórmio/acetona). Energeticamente, o resultado líquido do processo de mistura é determinado principalmente pela energia associada com a formação de um complexo por solvatação. Este é um processo de montagem de estrutura, onde agregados moleculares proporcionados por fortes interações quasiquímicas são formados com a mistura.

A quebra de estruturas implica uma contribuição positiva para a S^E ($\Delta S > \Delta S^{ideal}$), e a formação de estruturas , uma contribuição negativa para a S^E ($\Delta S < \Delta S^{ideal}$).

CAPÍTULO 5- MODELOS MATEMÁTICOS PARA OS CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS NA FASE LÍQUIDA E VAPOR DO SISTEMA AMÔNIA-ÁGUA

5.1- FASE LÍQUIDA

5.1.1- MÉTODO DE CÁLCULO DA ENTALPIA DE EXCESSO

A entalpia de excesso a determinada pressão e temperatura pode ser expressa através das seguintes equações:

$$h^{E} = h_{mist.real} - h_{mist.ideal} \tag{5.1}$$

$$h_{mist.ideal} = x_i h_i + x_j h_j \tag{5.2}$$

Para a obtenção dos valores de entalpias no estado líquido da mistura amônia-água utilizou-se o diagrama entalpia-concentração (Costa, 1976), tratando-se da representação gráfica das entalpias de soluções de diferentes concentrações a temperatura constante para diferentes pressões. Para o desenvolvimento destes cálculos utilizou-se uma faixa de temperatura correspondente entre –40°C (233,15 K) e 80°C (353,15 K).

5.1.2- MÉTODO DE CÁLCULO DA ENTROPIA DE EXCESSO

Através dos valores de entalpia de excesso e energia livre de Gibbs em excesso obtém-se a entropia de excesso através da seguinte equação:

$$s^{E} = s_{mistreal} - s_{mistideal} \tag{5.3}$$

$$s_{mist.ideal} = x_i s_i + x_j s_j - R(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$$
(5.4)

Os valores de entropia para os componentes da mistura amônia-água foram obtidos de tabelas (Reynolds, 1979) na faixa de temperaturas correspondentes ao ciclo de refrigeração por absorção considerados neste trabalho. Os valores obtidos foram submetidos a uma regressão linear com a utilização do programa REGRE (Valderrama *et al.*, 1994), para posteriormente se efetuar os cálculos de s_i e s_j correspondentes a entropia da amônia e da água na fase líquida de uma mistura ideal. A determinação do cálculo da entropia de mistura real foi obtida através do somatório da entropia de excesso juntamente com a entropia de mistura ideal.

5.1.3- MÉTODO DE CÁLCULO DA ENTROPIA REAL

O objetivo do desenvolvimento deste trabalho consiste na determinação da entropia real da mistura amônia-água. A entropia real e a entropia de excesso da mistura são apresentadas pelas seguintes equações:

$$s_{mist.real} = x_i s_i + x_j s_j - R(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j) + s^E$$
(5.5)

$$s^E = \frac{h^E - g^E}{T} \tag{5.6}$$

Para a determinação da energia livre de Gibbs em excesso na mistura, utilizou-se a equação de Wilson, relacionada com a seguinte expressão:

$$\frac{\Delta G^{E}}{RT} = -x_{i} \ln(x_{i} + \Lambda_{ij}x_{j}) - x_{i} \ln(\Lambda_{ji}x_{i} + x_{j})$$
(5.7)

Os parâmetros binários de Wilson Λ_{ij} e Λ_{ji} foram determinados através das seguintes expressões:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j(T)}{V_i(T)} \exp^{\frac{\alpha}{RT}}$$
(5.8)

$$\Lambda_{ji} = \frac{V_i(T)}{V_j(T)} \exp^{\frac{\beta}{RT}}$$
(5.9)

$$V = \frac{A}{B^{\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{2}{7}}}}$$
(5.10)

Os valores de α e β das equações 5.8 e 5.9 foram calculados através dos fatores de A₁₂ e A₂₁ determinados através do programa ChemCAD III, a partir dos dados da mistura amônia-água a temperaturas de 0°C (273,15 K) a 80°C (353,15 K), sendo representados da seguinte forma:

$$\alpha = a_i + a_j T \tag{5.11}$$

$$\beta = b_i + b_j T \tag{5.12}$$

5.1.4- PROGRAMAS COMPUTACIONAIS DE CÁLCULO

5.1.4.1- PROGRAMA DE REGRESSÃO LINEAR (REGRE)

A análise da regressão não-linear é um problema de otimização, em que uma certa função objetiva deve ser minimizada; a função objetiva é um tanto arbitrária, mas deve incluir dados experimentais do modelo proposto. O programa usado, denominado REGRE, baseia-se no método modificado de Marquardt, que consiste numa combinação

adequada entre o método de linearização local (local linearization) e o método de máxima inclinação (steepest descent). A função objetiva descrita no programa é:

$$F = \sum_{i=1}^{n} \left(M_{EXP.} - M_{CALC.} \right)_{i}$$
(5.13)

Desta forma minimiza-se os erros absolutos entre os valores experimentais da propriedade $(M_{EXP.})$ e os valores preditos pelo modelo em estudo $(M_{CALC.})$. O programa foi estruturado de forma interativa com um menu de opções de fácil acesso. Os dados requeridos do programa podem ser ingressados de forma interativa, podendo ser modificados em qualquer momento pelo usuário, o menu principal de opções apresenta-se na tabela 10:

Tabela 10: Menu principal do programa

Menu principal do programa REGRE		
1- Definir a função		
2- Ler dados de arquivo		
3- Entrar com dados na planilha		
4- Cálculo de regressão		
5- Gravar os dados da planilha		
6- Excluir os dados da planilha		
7- Abrir diretório		
8- Abrir últimos resultados		
9- Gráfico $F(X_i)$		
10- Análises estatísticas		
11- Sair do programa		

5.1.4.2- PROGRAMA CHEMCAD III

O programa ChemCAD III, Chemstations (1998), é um simulador de processos em estado estacionário de alto nível e aplicabilidade a muitos processos industriais, apresenta-se similar a outros simuladores comerciais, incluindo uma série de opções termodinâmicas para as mais distintas aplicações em que o simulador esteja projetado. O programa dispõe de 35 opções para o cálculo do equilíbrio entre fases, adicionalmente, outras 42 opções de propriedades. Os simuladores mais modernos incluem de 3 a 10 equações de estado e modelos para coeficiente de atividade, e também alguns modelos para sistemas complexos. As equações de estado comumente utilizadas são de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e de Lee-Kesler e entre os modelos utilizados na simulação para o cálculo do coeficiente de atividade de um componente na fase líquida estão: Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, Margules, Solução Regular e Van Laar.

Para as equações de estado e modelos de coeficientes de atividade se incluem parâmetros de interação em bancos de dados incorporados nos simuladores, dados que também podem ser ingressados pelos usuários. Estes dados estão usualmente incompletos e requerem uma maior atenção quando um modelo está associado com estes parâmetros de interação, a inclusão de alguns destes dados na resolução de um problema pode conduzir a erros graves, causando divergência no método de cálculo. Para auxiliar o usuário na seleção de uma opção, o ChemCAD III inclui um "sistema esperto", que auxilia na seleção de modelos termodinâmicos para uma determinada aplicação, baseando-se no tipo de componentes utilizados e nas condições de operação do processo. No entanto, a utilização deste sistema deve ser realizada com certas precauções, pois há casos em que este sistema pode apresentar falhas. Algumas vantagens e desvantagens do simulador e do sistema esperto foram mostradas em outros trabalhos, Valderrama (1994).

O programa ChemCAD III foi utilizado neste trabalho, para se determinar os parâmetros A_{12} e A_{21} da equação de Wilson através do modelo utilizado para o cálculo de parâmetros. Iinicialmente no programa ajustou-se a temperatura (K), pressão (atm), fração molar (mol) para as respectivas unidades, no quadro de componentes pertencente ao

programa selecionou-se amônia e água e em seguida o modelo de Wilson, para posteriormente iniciar a regressão e obter os valores dos respectivos parâmetros.

5.1.5- RESULTADOS OBTIDOS PARA A FASE LÍQUIDA

Os estudos basearam-se no diagrama de Entalpia *vs*. Concentração, obtendo-se a entalpia na fase líquida correspondente a uma faixa de temperatura de -40° C (235,15 K) a 80°C (353,15 K). Com a utilização de um programa de regressão não linear (REGRE), (Valderrama *et al.*, 1994), obtiveram-se os valores das entalpias de misturas calculadas para a amônia (h_{1c}) e para a água (h_{2c}), correspondentes as seguintes equações polinomiais:

$$h_{1c} = -1015,41 + 6,24861T - 0,009416381T^{2} + 0,00001569906T^{3}$$
(5.14)

$$h_{2c} = -994,168 + 2,776773T + 0,004352178T^2 - 0,000004393749T^3$$
(5.15)

A partir de valores da entalpia calculada nestas equações obteve-se a entalpia da mistura ideal (amônia-água). A entalpia de excesso foi obtida pela diferença calculada entre a entalpia de mistura real e ideal.

A energia de Gibbs em excesso foi calculada através do modelo de Wilson (equação 5.8) destinada a componentes binários. Os parâmetros da equação de Wilson foram determinados utilizando-se o programa computacional ChemCAD III.

A entropia de excesso foi obtida pela diferença calculada entre a entalpia de excesso e a energia de Gibbs em excesso em relação à temperatura. Os valores de entropias de misturas calculadas para a amônia (s_{1c}) e para a água (s_{2c}) foram ajustados através das seguintes equações polinomiais:

$$s_{1c} = -6,71612 + 0,04869194T - 0,000095628T^2 + 0,0000000910479T^3$$
(5.16)

$$s_{2c} = -6,400273 + 0,33386T - 0,00004291395T^2 + 0,00000002359528T^3$$
(5.17)

A entropia real foi calculada através do somatório entre a entropia de excesso e a entropia ideal, apresentado na equação 5.6. Os resultados dos cálculos das propriedades termodinâmicas da fase líquida estão apresentados no anexo A.

O diagrama termodinâmico Entropia *vs.* Concentração de Amônia na fase líquida, apresenta as curvas de pressão correspondentes de 0,1 MPa até 2 MPa e a temperatura a uma faixa correspondente de 0°C (273,15 K) a 190°C (463,15 K), Figura 12. Para a confecção deste diagrama termodinâmico foram considerados valores reais de propriedades da mistura. Desenvolveu-se uma planilha de cálculos das propriedades termodinâmicas de excesso, ideal e real utilizando o software MSExcel. As equações permitiram obter dados relativos às propriedades a partir de diferentes valores de concentração de amônia presente na mistura (0,05; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 kg de Amônia/kg de Mistura).



Figura 12- Diagrama Entropia vs. Concentração de Amônia (fase líquida da mistura)

Para os resultados das propriedades em excesso (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs), confeccionou-se um diagrama para elucidar o comportamento da mistura amôniaágua na fase líquida, correspondente a uma pressão 0,1 MPa (1 atm) e temperatura de 323 K (50°C). Como foi abordado no capítulo 4 as misturas líquidas binárias exibem uma dependência com a composição e um comportamento diversificado, sendo observado na Figura 13.



Figura 13- Propriedades termodinâmicas em excesso a 50°C para o sistema amônia-água na fase líquida

5.2- FASE VAPOR

5.2.1- EQUAÇÃO DE ESTADO PARA O COMPONENTE PURO

A equação fundamental da energia livre de Gibbs (G) de um componente puro pode ser derivada de relações conhecidas para o volume e capacidade calorífica como uma função de temperatura e pressão. Segundo Ibrahim *et al.* (1993), a equação fundamental da energia livre de Gibbs pode ser expressa na forma integral como:

$$G = h_0 - Ts_0 + \int_{T_0}^{T} C_p dT + \int_{P_0}^{P} v dP - T \int_{T_0}^{T} (C_p / T) dT$$
(5.18)

Sendo h_0, s_0, T_0 e P_0 correspondentes a entalpia, entropia, temperatura e pressão de referência na fase vapor. O volume reduzido (v_R) e a capacidade calorífica (C_p) são correlacionados de acordo com as seguintes expressões:

$$v_R^g = \frac{RT_R}{P_R} + C_1 + \frac{C_2}{T_R^3} + \frac{C_3}{T_R^{11}} + \frac{C_4 P_R^2}{T_R^{11}}$$
(5.19)

$$Cp^{g,o} = D_1 + D_2 T_R + D_3 T_R^2 (5.20)$$

Para a fase vapor no sistema de misturas, a relação empírica correspondente a energia livre de Gibbs pode ser escrita substituindo as equações 5.19 e 5.20 na equação

5.18. Após as integrações, a função intensiva da energia livre de Gibbs para a amônia e água pura na fase vapor está relacionada com a seguinte expressão:

$$G_{R}^{g} = h_{R,0}^{g} - T_{R}s_{R,0}^{g} + D_{1}T_{R} - D_{1}T_{R,0} + \frac{D_{2}T_{R}^{2}}{2} - \frac{D_{2}T_{R,0}^{2}}{2} + \frac{D_{3}T_{R}^{3}}{3} - \frac{D_{3}T_{R,0}^{3}}{3} - D_{1}T_{R}\left(\ln T_{R} - \ln T_{R,0}\right) - D_{2}T_{R}^{2} + D_{2}T_{R}T_{R,0} - \frac{D_{3}T_{R}^{3}}{2} + \frac{D_{3}T_{R}T_{R,0}^{2}}{2} + T_{R}\left(\ln P_{R} - \ln P_{R,0}\right) + C_{1}\left(P_{R} - P_{R,0}\right) + C_{2}\frac{P_{R}}{T_{R}^{3}} - \frac{4C_{2}P_{R,0}}{T_{R}^{3}} + \frac{3C_{2}P_{R,0}T_{R}}{T_{R}^{3}} + \frac{C_{3}P_{R}}{T_{R}^{1}} - \frac{12C_{3}P_{R,0}}{T_{R,0}^{1}} + \frac{11C_{3}P_{R,0}T_{R}}{T_{R,0}^{12}} + \frac{C_{4}P_{R}^{3}}{3T_{R}^{11}} - \frac{12C_{4}P_{R,0}^{3}}{3T_{R,0}^{11}} + \frac{11C_{4}P_{R,0}^{3}T_{R}}{3T_{R,0}^{11}} + \frac{11C_{4}P_{R,0}^{3}}{3T_{R,0}^{11}} + \frac{11C_{4}P_{R,0}^{3$$

Dividindo a equação 5.21 e derivando-a em relação à temperatura reduzida (T_R) , obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{\partial \left(\frac{G^{s}_{R}}{T_{R}}\right)}{\partial T_{R}} = -h_{R,0}^{s}T_{R}^{-2} + D_{1}T_{R,0}T_{R}^{-2} + \frac{D_{2}T_{R}}{2} + \frac{D_{2}T_{R,0}^{2}T_{R}^{-2}}{2} + \frac{2D_{3}T_{R}}{3} + \frac{D_{3}T_{R,0}^{3}T_{R}^{-2}}{3} - D_{1}\ln\left(\frac{1}{T_{R}}\right)$$

$$D_{2} - D_{3}T_{R} + \frac{D_{3}}{2}T_{R,0}^{2}T_{R}^{-2} - C_{1}\left(P_{R} - P_{R,0}\right)T_{R}^{-2} - 4C_{2}P_{R}T_{R}^{-5} + 16C_{2}P_{R,0}T_{R}^{-5} - 12C_{3}P_{R}T_{R}^{-13} + \frac{12C_{3}P_{R,0}T_{R}^{-2}}{T_{R,0}^{11}} - 4C_{4}P_{R}^{3}T_{R}^{-13} + \frac{4C_{4}P_{R,0}^{3}T_{R}^{-2}}{T_{R,0}^{11}}$$
(5.22)

Na equação 5.21 o sobrescrito **g** corresponde a fase vapor para o gás no estado ideal. As propriedades termodinâmicas reduzidas, estão expressas com o subscrito **R**, sendo apresentadas pelas seguintes expressões:

$$T_R = \frac{T}{T_B}$$
(5.23)

$$P_{R} = \frac{P}{P_{B}}$$
(5.24)

$$G_R = \frac{G}{RT_B}$$
(5.25)

$$h_R = \frac{h}{RT_B}$$
(5.26)

$$s_R = \frac{s}{R} \tag{5.27}$$

Os valores de referência das propriedades reduzidas são R = 8,314 kJ/kmolK, T_B = 100 K e P_B = 0,1 MPa.

Em termos de variáveis reduzidas as equações 5.26 e 5.27 podem ser escritas:

$$h = -RT_B T_R^2 \left[\frac{\partial}{\partial T_R} \left(\frac{G_R}{T_R} \right) \right]_P$$
(5.28)

$$s = -R \left[\frac{\partial G_R}{\partial T_R} \right]_P \tag{5.29}$$

Inserindo o termo $\left[\frac{\partial}{\partial T_R}\left(\frac{G_R}{T_R}\right)\right]_P$ obtido na equação 5.22 na expressão 5.28,

determinou-se o cálculo da entalpia reduzida na fase vapor associada ao sistema amônia e água, através da seguinte equação:

$$h_{R} = \frac{RT_{B}T_{R}^{2}D_{2}}{2} + \frac{2RT_{B}T_{R}^{3}D_{3}}{3} - RT_{B}T_{R}^{2}D_{1}\ln\left(\frac{1}{T_{R}}\right) - RT_{B}T_{R}^{2}D_{2} - RT_{B}T_{R}^{3}D_{3} - 4RT_{B}C_{2}P_{R}T_{R}^{-3} + 16RT_{B}C_{2}P_{R,0}T_{R}^{-3} - 12RT_{B}C_{3}P_{R}T_{R}^{-11} - 4RT_{B}C_{4}P_{R}^{3}T_{R}^{-11}$$
(5.30)

Para o cálculo da entropia reduzida na fase vapor, utilizou-se o termo $\left[\frac{\partial G_R}{\partial T_R}\right]_P$ baseado na equação 5.21, que fornece a seguinte expressão:

$$s_{R} = Rs_{R,0}^{s} - RD_{1} - RD_{2}T_{R} - RD_{3}T_{R}^{2} + RD_{1}\ln\left(\frac{1}{T_{R}}\right) + 2RD_{2}T_{R} - RD_{2}T_{R,0} + \frac{3RD_{3}T_{R}^{2}}{2} - \frac{RD_{3}T_{R,0}^{2}}{2} - R\ln\left(\frac{P_{R}}{P_{R,0}}\right) + 3RC_{2}P_{R}T_{R}^{-2} - 12RC_{2}P_{R,0}T_{R}^{-4} - \frac{3RC_{2}P_{R,0}}{T_{R,0}^{4}} + 11RC_{3}P_{R}T_{R}^{-12} - \frac{11RC_{4}P_{R,0}^{3}}{3T_{R,0}^{12}} - \frac{11RC_{4}P_{R,0}^{3}} - \frac{11RC_{4}P_{R,0}^{3}} - \frac{11$$

5.2.2- EQUAÇÃO DA ENTROPIA DE MISTURA NA FASE VAPOR

Para a mistura amônia-água na fase vapor assume-se comportamento de solução ideal. A entropia da mistura na fase vapor é representada através da seguinte equação, Xu *et al.* (1999):

$$s_{mist.}^{g} = x_{g} s_{a}^{g} + (1 - x_{g}) s_{w}^{g} + s_{mist.}$$
(5.32)

$$s_{mist.} = -R\{xLn(x) + (1-x)Ln(1-x)\}$$
(5.33)

Os valores dos coeficientes das equações 5.21 e 5.31 são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Coeficientes dos componentes puros da mistura (amônia-água). Apresentados por Ziegler e Trepp (1984).

Coeficiente	Amônia	Água
A ₁	3,971423 x 10 ⁻²	2,748796 x 10 ⁻²
A ₂	-1,790557 x 10 ⁻⁵	-1,016665 x 10 ⁻⁵
A ₃	-1,308905 x 10 ⁻²	-4,452025 x 10 ⁻³
A ₄	3,752836 x 10 ⁻³	8,389246 x 10 ⁻⁴
B ₁	1,634519 x 10 ⁺¹	1,214557 x 10 ⁺¹
B ₂	-6,508119	-1,898065
B ₃	1,448937	2,911966 x 10 ⁻²
C ₁	-1,049377 x 10 ⁻²	2,136131 x 10 ⁻²
C ₂	-8,288224	-3,169291 x 10 ⁺¹
C ₃	-6,647257 x 10 ⁺²	-4,634611 x 10 ⁺⁴
C ₄	-3,045352 x 10 ⁺³	0,0000
D ₁	3,673647	4,019170
D_2	9,989629 x 10 ⁻²	$-5,175550 \ge 10^{-2}$
D ₃	3,617622 x 10 ⁻²	1,951939 x 10 ⁻²
$h_{r,0}^L$	4,878573	21,821141
$h_{r,0}^s$	26,468873	60,965058
$S_{r,0}^L$	1,644773	5,733498
$S_{r,0}^{g}$	8,339026	13,453430
T _{r,0}	3,2252	5,0705
P _{r,0}	2,000	3,000

5.2.3- RESULTADOS OBTIDOS PARA A FASE VAPOR

A equação fundamental da energia livre de Gibbs, foi utilizada para o desenvolvimento do modelo matemático pertinente aos cálculos das propriedades termodinâmicas na fase vapor, como entalpia, e entropia de mistura associadas ao sistema de refrigeração por absorção amônia-água. A equação da energia livre de Gibbs, aplicada para um componente puro pode ser derivada, a partir de relações conhecidas para o volume e a capacidade calorífica, em função da temperatura e pressão. Para a determinação da entropia de mistura na fase vapor, utilizaram-se propriedades termodinâmicas reduzidas, apresentadas na descrição deste capítulo, como também os coeficientes específicos para os componentes puros, obtendo-se o desenvolvimento destes cálculos. Os resultados obtidos das propriedades termodinâmicas para a confecção dos diagramas Entropia *vs*. Concentração de Amônia na fase vapor, estão apresentados no anexo B.

Para os cálculos associados a fase vapor, as propriedades termodinâmicas da mistura amônia-água foram correlacionadas à equação de estado proposta por Ziegler e Trepp (1984), onde posteriormente, modelos matemáticos foram desenvolvidos para a determinação das propriedades dos cálculos dos componentes puros e de misturas na fase vapor. Para a confecção dos diagramas termodinâmicos foram considerados valores de entropia da mistura na fase vapor; nesta etapa também construiu-se uma planilha de cálculos das propriedades termodinâmicas utilizando o software MSExcel. As equações desenvolvidas determinaram os dados relativos as propriedades a partir de diferentes valores de concentrações de amônia presentes na mistura (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 kg de Amônia/kg de mistura), considerando-se uma faixa de temperatura entre -20°C (253 K) a 200°C (473 K) e pressão entre 0,2 e 2,0 MPa (valores usuais para sistemas de refrigeração por absorção). As Figuras 14, 15, 16, 17 e 18 correspondem aos diagramas tridimensionais de entropia em função da concentraçõe e temperatura na fase vapor, para diversos valores de pressões.

Os valores obtidos através do modelo matemático para a fase vapor proposto foram submetidos a ajustes, imprescindíveis à confecção destes diagramas na fase vapor, em decorrência da dificuldade de padronizar alguns parâmetros envolvidos no sistema.

Os diagramas termodinâmicos tridimensionais de entropia, concentração e temperatura são imprescindíveis para a análise exergética de sistemas de refrigeração por absorção. No entanto esses diagramas tridimensionais apresentaram um comportamento diversificado para os valores empregados de pressões. A medida que as pressões aumentavam de 0,2 até 2,0 MPa observou-se um decréscimo nos valores de entropias associados ao sistema de refrigeração por absorção, evidenciando uma lógica do modelo empregado de acordo com a Figura 7 referente ao capítulo 4.

No entanto, para valores de pressões correspondentes a 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 e 2,0 MPa constatou-se algumas anormalidades nos diagramas possivelmente associadas as equações polinomiais de 3º grau utilizadas no desenvolvimento das equações de amônia e água calculadas inicialmente neste trabalho.

Cabe salientar que a faixa de temperatura escolhida para se desenvolver o referido trabalho -20°C (253 K) a 200°C (473 K), apresenta-se bastante restrita em relação aos dados reportados pela literatura, onde as faixas de pressão e temperatura são bastante amplas para a determinação das propriedades termodinâmicas associadas ao sistema de refrigeração por absorção amônia-água.

Para a comparação destes resultados com os dados reportados na literatura científica foi necessário ajustar alguns pontos, auxiliando desta forma a confecção dos diagramas Pressão *vs*. Concentração de Amônia, contudo, observou-se uma boa precisão destes resultados, podendo desta maneira contribuir para a análise de sistemas de refrigeração.





Figura 14- Diagramas Entropia *vs*. Concentração de Amônia para faixas de pressões entre 0,2 e 0,4 MPa.





Figura 15- Diagramas Entropia *vs*. Concentração de Amônia para faixas de pressões de 0,6 e 0,8 MPa











Figura 17- Diagramas Entropia *vs*. Concentração de Amônia para faixas de pressões de 1,4 a 1,6 MPa





Figura 18- Diagramas Entropia *vs*. Concentração de Amônia para faixas de pressões de 1,8 a 2,0 MPa

Alguns dados deste trabalho, relativos a Pressão *vs*. Concentração de amônia foram comparados com resultados apresentados por Rizvi *et al.* (1987) que estudaram o sistema amônia-água para uma ampla faixa de temperaturas. Rizvi *et al.* (1987) elaboraram um trabalho associado ao estudo de dados isotérmicos do equilíbrio líquido-vapor para o sistema amônia-água a temperaturas que variam de 306 a 618 K e pressões até 22 MPa. As Figuras 19, 20 e 21 comparam dados isotérmicos de Rizvi *et al.* (1987) com os resultados deste trabalho próximo a temperatura crítica da amônia.



Figura 19- Diagrama de fases para o ponto crítico da amônia correspondente a temperatura de 306,5 K. Comparação com os dados de Rizvi *et al.* (1987)


Figura 20- Diagrama de fases para o ponto crítico da amônia correspondente a temperatura de 341,8 K. Comparação com os dados de Rizvi *et al.* (1987)



Figura 21- Diagrama de fases para o ponto crítico da amônia correspondente a temperatura de 355,7 K. Comparação com os dados de Rizvi *et al.* (1987)

No estudo do equilíbrio líquido-vapor, o sistema amônia-água torna-se complexo para a obtenção de um valor exato referente a composição da fase vapor. A incerteza da composição da água presente na fase vapor torna-se um problema de difícil resolução para estes estudos associados ao equilíbrio líquido-vapor, sendo que alguns dados disponíveis na literatura à respeito deste tema, são referenciados como inconsistentes (Edwards *et al.*, 1978). Os resultados determinados neste trabalho apresentaram boa correlação com os dados de Rizvi *et al.* (1987), contudo foram obtidos a uma temperatura cerca de 2°C abaixo da temperatura crítica da amônia.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

No atual contexto energético do Brasil, e de muitos países em vias de desenvolvimento, o emprego das máquinas térmicas de absorção figuram como uma opção promissora. Os sistemas de refrigeração representam as melhores alternativas para a produção de frio em regiões onde é escassa a distribuição da energia elétrica, pois são acionados através da queima direta de biogás (ou outro combustível) como fonte de calor ou da utilização de calor residual sobre o ponto de vista de sistemas de cogeração. No panorama energético para certos cenários a utilização da tecnologia de absorção pode ser mais interessante que a de sistemas de refrigeração por compressão.

A avaliação das propriedades termodinâmicas, realizadas neste trabalho, foi discretizada através da formulação de equações adequadas para cada tipo de substância (amônia-água). Porém, as propriedades termodinâmicas de misturas podem ser determinadas com base nos dados de substâncias simples e das leis de mistura, ou a partir de uma equação de estado que considere a concentração da mistura. A consistência dos dados experimentais indicará o método mais adequado a ser utilizado no cálculo da entropia. Várias equações de estado são abordadas na literatura, porém, devido a sua complexidade de desenvolvimento, não são utilizadas para a determinação das propriedades termodinâmicas de mistura.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, estudaram-se as propriedades termodinâmicas da fase líquida e vapor associadas a mistura amônia-água dos sistemas de refrigeração por absorção. Na fase líquida da mistura amônia-água, utilizou-se a equação de Wilson apropriada para sistemas binários, sendo que os parâmetros pertencentes a este modelo matemático foram determinados pelo software ChemCAD III. Como foram utilizadas relações entre as propriedades de misturas apresentadas por Reynolds (1979), tornou-se justificável o ajuste de alguns pontos para a confecção do diagrama de Entropia

vs. Concentração, que devido ao modelo matemático implementado, as curvas originárias deste diagrama não se iniciaram a partir do ponto zero de concentração.

Para a fase vapor da mistura amônia-água ajustes de dados foram necessários para a obtenção do ordenamento dos pontos entre as temperaturas de trabalho, para a confecção de diagramas tridimensionais de Entropia *vs*. Concentração. Nestes diagramas tridimensionais para a fase vapor, observou-se que com o aumento de pressão ocorria um decréscimo no valor da entropia de mistura associada ao sistema de refrigeração por absorção.

A literatura científica faz uma abordagem sobre o sistema amônia-água associada a dificuldade de se determinar a concentração na fase vapor, devido a incerteza da composição de água presente nesta fase, tornando os dados disponíveis inconsistentes. Este trabalho apresentou alguns dados comparativos associados a temperatura do ponto crítico da amônia com outros trabalhos, porém, torná-se necessário ressaltar a dificuldade de comparação, pois os trabalhos científicos afins apresentam uma ampla faixa de pressão e temperatura associando-os a mistura amônia-água, impossibilitando na maioria das vezes a comparação deste trabalho que foi desenvolvido para uma faixa restrita de temperatura e pressão com aplicação aos sistemas de refrigeração por absorção. Porém, os dados determinados referente a temperatura do ponto crítico da amônia apresentam uma boa precisão, podendo desta forma contribuir para a análise exergética e termoeconômica de sistemas de refrigeração por absorção.

Como sugestões para trabalhos posteriores, pode-se citar:

 Incorporação da formulação da energia livre de Helmholtz para a determinação das propriedades termodinâmicas da mistura;

• Comparação dos dados termodinâmicos oriundos da energia livre de Helmholtz com outros modelos matemáticos disponíveis na literatura;

 Ampliação da faixa de temperatura e pressão associados ao ciclo de refrigeração por absorção amônia-água;

• Realização de análises exergéticas e exergoeconômicas do sistema de refrigeração de absorção;

• Desenvolver um estudo relacionado a determinação das propriedades termodinâmicas associadas ao sistema de refrigeração por absorção de brometo de lítio-água;

• Estudar o comportamento das propriedades de excesso da mistura na fase líquida para o sistema de refrigeração por absorção brometo de lítio-água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOT, M. M. Cubic equation os state. AIChE J., v. 19, n. 3, p. 596-601, 1973.

ADACHI, Y., SUGIE, H. A new method to predict thermodynamics properties of mixture by means of a cubic equation of state. **J. Chem. Eng. Japan**, v. 21,n. 1, p. 57-63, 1988.

ALEFELD, G., RADERMACHER, R. Heat Conversion System, CRC Press, boca Raton, FL, 1994.

AMÔNIA: Uso do mais antigo refrigerante ainda pode trazer novidades. **Revista Oficina do Frio**. São Paulo, n. 24, p. 9-13, dezembro, 1996.

ARAI, T.; NISHIUMI, H. Correlation of the binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state. **Bulletin of the College of Engineering-Hosei University**, n. 20, p. 1-20, 1987.

ASHARE - AMERICAN SOCIETY OF HEATING. Refrigeration and air conditioning engineering. Fundamentals Handbook, cap. 1,v. 40, 1997.

BENMEKKI, E. H., MANSOORI, G. A. Accurate vaporising gas-drive minimum miscibility pressure prediction. **Society of petroleum engineers**, n. 15677, 1986.

BENMEKKI, E. H., MANSOORI, G. A. Phase equilibrium calculations of highly polar systems. **Fluid Phase Equilibrium**, n. 32, p. 139-149, 1987.

BJURSTRÖN, H., RALDOW, W. Absorption Process. Energy Research, v. 5, p. 43-59, 1981.

CARNAHAN, N. F., SATRLING, K. E. Intermolecular Repulsions and the equation of state for fluid. **AIChE. J.**, v. 18, n. 6, p. 1184-1189, 1972.

CHEMSTATIONS, ChemCAD 5.0, Process Flowsheet Simulador, Chemstations, Houston – USA, 1998.

COOPER, H. W., GOLDFRANK, J.C. Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner., n. 46, cap. 12, p. 141, 1967.

CORTEZ, L. A. B. Avaliação exergética de um sistema de refrigeração por absorção NH₃-H₂O, Publicação interna, UNICAMP – Universidade estadual de campinas, Departamento de Engenharia Agrícola,1993.

CORTEZ, L. A. B., MÜHLE, I. N., Silva, A. Refrigeração por absorção com o par águaamônia e seu potencial no caso brasileiro. **Revista ABRAVA**, p. 33-38, 1994.

CORTEZ, L. A. B., LARSON, D. L., A. Energy and Exergy evaluation of ice production by absorption refrigeration. **Transactions of the ASAE**, 1997.v. 40, n. 2, p. 395-403.

COSTA, Ê. C. Física Industrial – Refrigeração. Editora meridional EMMA, v. II, p. 175, Porto Alegre, 1976.

CHUEH, P. L., PRAUSNITZ, J. M. Vapor liquid equilibria at high pressures, vapor phase fugacity coefficients in nonpolar and quantum-gas mixture. **Ind. and Eng. Chem. Fund.**, v. 6, n. 4, p. 492-498, 1967.

EDWARDS, J., NEWMAN, J., PRAUSNITZ, J. M. Ind. Chem. Fundam., v. 17, n. 45, 1978.

EL-SAYED, Y. M., TRIBUS, M. ASME AES 1:97, 1985.

FIGUEIREDO, J. R. **Projeto e modelamento teórico de um sistema de refrigeração por absorção movido a energia solar**. 1980. 150f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FULLER, G. G. A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state. **Ind. Eng. Chem. Fund.**, n. 15, v. 4, p. 254-256, 1976.

GRABOSKI, M. S., DAUBERT, T. E. A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations systems containing hydrogen. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 18, n. 2, p. 300-306, 1979.

HARVEY, A. B. A heat driven cooler for developing countries. ITGD, UK, 1990.

HEROLD, K. E., RADERMACHER, R., KLEIN, S. A. Absorption chillers and heat pumps. New York, CRC Press, c 1996

HEYEN G. A cubic equation of state with extended range of application: Second world congress of chemical engineering. In: **Chemical engineering thermodynamics**, 1981, Montreal-Canadá, p. 175-185 by Newman (1983).

HIMPAN, J. H. A new thermodynamic equation of state I. In: German Zeitsch. Physik, n. 131, p. 17-27, 1951.

HIMPAN, J. H. A new thermodynamic equation of state II. In: German Zeitsch. Physik, n. 131, p. 130-135, 1951a.

HIMPAN, J. H. A new thermodynamic equation of state.III. In: German Zeitsch. Physik, n. 133, p. 647-660, 1952.

IBRAHIM, O. M., KLEIN, S. A. Thermodynamic properties of ammonia-water mixtures. **ASHRAE Transactions: Symposia.** n. 99, p. 1495-1502, 1993.

IZQUIERDO, M. Refrigeración de autobuses urbanos e interurbanos utilizando como fuente de energia el calor residual del motor. In: **Proc. Conf. Int. ECOS 92**, Espanha, Zaragoza, 1992.

JORDAN, D. P. Aqua-ammonia properties. Department of Mechanical Engineering. Texas Tech University. Lubbock, Texas. c 1997

KALINA, A. I. Combined cycle and waste heat recovery power systems based on a novel thermodynamics energy cycle utilizing low temperature heat for power generation. ASME Paper 83-JPGC-GT-3, 1983.

KAUSHICK, S. C., BHARDWAJ, S. C. Theoretical analysis of ammonia-water absorption cycles for refrigeration and space conditioning systems. **Energy Research**, v. 6, p. 205-225, 1982.

KOSKHIN, N. N. Máquinas frigoríficas. p. 425-480, 1956.

KRUSE, H., ENKEMANN, TH., BURKE, M. Aplication of ammonia in commercial systems – New secondary fluids for low temperature application an ammonia frontiers in small capacity applications. **Inted Publication**, 1995.

KWAK, T.Y., MANSOORI, G.A. Van der Waals mixing rules for cubic equations of state. applications for supercritical fluid extraction modeling. **Chem. Eng. Sci.**, v. 41, n. 5, p. 1303-1309, 1986.

LE GOFF, P., OLIVEIRA JR., S., MATSUDA, H., RANGER, P. M., RIVERO, R. Heat transformers for upgrading waste heat from industrial process. In: **Proceedings of florence world energy research symposium**, p. 541-550, 1990.

LEET, W. A., LIN, H-M., CHAO K-C. Cubic-chain-of-rotators equation of state II for strongly polar substances and their mixtures. **Ind. Eng. Chem. Fund.**, v. 25, p. 695-701, 1986.

LINDBORG, A. Ammonia: Reference and risk-evaluation when used as a refrigerant systems. In: Anais do III Congresso Íbero-Americano de Ar-Condicionado e Refrigeração (CIAR), São Paulo, 1996.

LORENTZ, A. Ann. Phys. 12,127, 1881. Taken from Walas, p. 9, 1985.

MACRISS R. A., EAKIN, B. E., ELLINGTON, R. T., HUEBLER, J. Physical and thermodynamic properties of ammonia-water mixtures. **Research Bulletin**, Chigaco, Illinois: Institute of gas Technology, n. 34, 1964.

MADEF Instalação Frigorífica por Absorção. Manual técnico apresentado pela empresa MADEF S. A. Canoas – RS, 1980.

MANSOORI, G.A. Mixing rules for cubic equations of state. In equations, of state theories and applications by chao and robinson. **Am. Chem. Soc.**, p. 314-330, 1986.

MARTINS, G. **Os ciclos de refrigeração por absorção com bomba e com gás inerte**. Trabalho de Curso. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

MÜHLE, I. N. Produção de frio por aquecimento direto ou indireto usando qualquer tipo de combustível. **Revista ABRAVA**, p. 77-84, 1985.

NISHIUMI, H. An improved generalized BWR equation of state with three polar parameters applicable to polar substances. J. Chem. Eng. Japan, v. 13, n. 3, p. 178-183, 1980.

NOGUEIRA, O. R., MENNA, M. B., JACOR S. B., SUAREZ, J. A. Sistema energético no-convencional aplicado a la agroindustria, ANALES do II Congresso Latinoamericano Generación y Transporte de Energia Eléctrica, 6-9 novembro, Mar del Plata, Argentina , p. 1-6, 1995.

PATEL, N. C., TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. **Chem. Eng. Sci.**, v. 37, n. 3, p. 463-473, 1982.

PENG, D. Y., ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.

PEREZ-BLANCO, H., RADERMACHER, R. Absorption: Update. ASHRAE Journal, p. 25-26, 1986.

PERRY, R. H., GREEN, D. W., MAHONEY, J. O. Perry's Chemical Engineer's Handbook, edição 6th, McGraw-Hill, New York, 1984.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, GOMES DE AZEVEDO, E. Molecular Thermodynamics of fluid phase equilibria, edição 2nd. Prentice Hall. Englewood Cliffs, NJ - USA, 1986.

RANT, Z. Exergie, Ein Neueswort, Forsch. Ing. Wes, Berlin, v. 22, n. 1, 1956.

REDLICH, O., KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of solutions. In: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chem. Rev.**, v. 44, n. 2, p. 233-244, 1949.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. The properties of gases and liquids. New York – USA: 3rd. edition. **McGraw-Hill**, 1977.

RENON, H., GUILLEVIC, J. L., RICHON, D., BOSTON, J., BRITT, H. A cubic equation of state representation of ammonia-water vapour-liquid equilibrium data. Int. Journal of Refrigeration, v. 9, p. 70-73, 1986.

REYNOLDS, W. C., Graphs, tables and computational equations for forty substances. Thermodynamic Properties in SI. Departament of Mechanical Engineering – **Stanford University**, 1979.

RIZVI, S. S. H., HELDEMANN, R. A. Vapor-Liquid equilibria in the ammonia-water system. J. Chem. Eng. Data. v. 32, p. 183-191, 1987.

ROTH-TILLNER, R., FIEND, D. G. A Helmholtz free energy formulation of the thermodynamic properties of the mixture (water + ammonia). J. Phys. Ref. Data. v. 27, n. 1, p. 63-96, 1998.

RUSSOMANO, V. H. Introdução à administração de energia na indústria. Editora da Universidade de São Paulo, cap. I, p. 8, 1987.

SCHMIDT, G.; WENZEL, H. A modified van der Waals type equation of state. **Chem. Eng. Sci.**, v. 35, p. 1503-1512, 1980.

SCHULZ, S. C. G. Equations of state for the system ammonia-water for use with computers. In:____. International Congress of Refrigeration Proceedings 2: 431, 1972.

SERVEL, The global leader in environmentally sensitive air conditioning – ROBUR, Advanced Absorption cooling technology, 1998.

SILVA, A. Avaliação energética de uma instalação por absorção (água-amônia) para produção de gelo a partir de vapor de processo. 1994. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de engenharia Mecânica, Universidade Estadual de campinas, campinas.

SILVEIRA, J. L., LACAVA, P. T. Análise exergética de sistema de cogeração aplicado à fabricação de papel e celulose, Anais do IICEM-NME – Congresso de Engenharia Mecânica Norte – Nordeste, João Pessoa – PB, p. 242-250, 1992.

SILVEIRA, J. L. Cogeração disseminada para pequenos usuários: estudo de casos
para o setor terciário. 1994. 211f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) –
Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 5.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. 1996, p. 697.

SOAVE, G. Application of a cubic equation of state to vapour-liquid equilibria of systems containing polar compounds. **Inst. Chem.Eng. Symp.** Séries, 56, 1.2/1-1.2/16, 1979.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chem. Eng. Sci.**, v. 27, p. 1197-1203, 1972.

STARLING, K. E., HAN, M. S. Thermodata refined for LGP. Part 14. Mixture. Hydrocarb. Proc. 4, p. 129-132, 1972.

STECCO, S. S., DESIDERI, U. ASME 89-GT-149, 1989.

STEPHAN, K. History of absorption heat pumps and working pair of development in Europe. **Int. Journal of Refrigeration**, v. 6, p. 152-160, 1983.

TANG, H. A new cubic equation of state. Int. J. Chem. Eng., v. 27, n. 1, p. 148-154, 1987.

THRELKELD, J. L. Thermal environment engineering. 2 ed. Prentice Hall, p. 85-110, 1970.

TOGHIANI, H., VISWANATH, D. S. A cubic equation of state for polar and apolar fluids. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v. 25, n. 2, p. 531-536, 1986.

USDIN, E., MCAULIFFE, J. C. One-parameter family of equations of state. Chem. Eng. Sci., v. 31, p. 1077-1084, 1976.

VALDERRAMA, J. O., OBAIDUR REHMAN, S., CISTERNAS, L. A. Application of a new cubic equation of state for hydrogen sulfide mixture. **Chem. Eng. Sci.**, v. 42, n. 12, p. 2935-2940, 1987.

VALDERRAMA, J. O. A generalized Patel-Teja equation of state for polar and non-polar fluids and their mixtures. **J. Chem. Eng.**, v. 23, n. 1, p. 87-91, 1990.

VALDERRAMA, J. O., GOIO, M., CACERES, L. M., Programa computacional para regresión no-lineal de datos en la industria de alimentos. Alimentación, equipos y Tecnología, 1994.

VALDERRAMA, J. O., LOPEZ, C., ARCE, P. F. Reglas de mezcla en ecuaciones de estado aplicadas a mezclas que contienen un fluido supercritico. **Información Tecnologica**, v. 11, n. 2, 2000.

VAN DER WAALS, J. D. Kon Akad. Amst. 1880. Taken from Vukalovich and Novikov, 1948.

VAN DER WAALS, J. D. On the continuity of the gaseous and liquid state. Dissertation Leiden, 1873. English Translation Threlfall and Adair, 1891.

VIANNA, J. N. S. Simulação digital de um sistema de refrigeração por absorção.
1974. 149f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia
Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

VILLELA, I. A. C. Modelagem termoeconômica de sistemas de refrigeração: produção de água gelada para um laticínio.1998. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista (UNESP), São Paulo.

VILLELA, I. A. C., NAPOLEÃO, D. A. S., SILVEIRA, J. L. A utilização do biogás produzido na estação de tratamento de efluentes de um laticínio: análise energética de sistema de refrigeração por absorção associado. **Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecânica**, 2002. v. 6, n. 1, p. 3-13.

VILLELA, I. A. C., NAPOLEÃO, D. A. S., SILVEIRA, J. L. A utilização do biogás produzido na estação de tratamento de efluentes de um laticínio: aspectos para a determinação da entropia de uma mistura amônia – água e análise energética do sistema de refrigeração por absorção. In: ENCIT 2000 Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences, 2000, Porto Alegre.

WALL, G. Optimization of refrigeration machinery. **International Journal of Refrigeration**, v. 14, p. 336-340, 1990.

WARK JR, K. Advanced thermodynamics for engineers. New York. McGraw-Hill series in mechanical engineering, 1985. cap. 5, p. 159-185

Xu, F., Goswami, D. Y., Thermodynamic properties of ammonia-water mixtures for power-cycle applications, **Elsevier Science – Energy**, v. 24, p. 525-536, 1999.

ZIEGLER, B., TREPP, C. Equation of state for ammonia-water mixtures. **Int. J. Refrig.** v. 7, n. 2, p. 101-106, 1984.

ZUDKEVITCH, D.; JOFFE, J. Correlation and prediction of vapor-liquid equilibria with the Redlich-Kwong equation of state. **AIChE. J.**, v. 16, n. 1, p. 112-119, 1970.

ZUKOWSKI JR., J.C. Estudo da sensibilidade em um sistema de refrigeração por absorção H₂O-NH₃. 1999. 237f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ZURITZ, C. A., PEREZ-BLANCO, H. Solar-assisted absorption refrigeration system for cold storage of perishable agricultural products. **FPEI NEWS – ASAE**, n. 2, v. 27, 1993.

					CONCE	NTRAÇÃO C	ORRESPOND	ENTE A 0 (Ze	ro) kg de Amôi	nia/kg de Mist	ura			
Temp. (K)	Pressão (atm)	x ₁	x ₂	h _{MIST.} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	h _{2c} (kJ/kg)	h _{ID.} (kJ/kg)	h ^{EXC.} (kJ/kg)	g ^{EX.} (kJ/kg)	s ^{EX.} (kJ/kgK)	s _{1C} (kJ/kgK)	s _{2C} (kJ/kgK)	s _{ID.} (kJ/kgK)	s _{REAL} (kJ/kgK)
473,15	20,000	0,000	1,000	920,480	1495,981	828,582	828,589	91,891	-0,251	0,195	4,558	2,289	2,289	2,484
473,15	18,000	0,000	1,000	899,560	1495,981	828,582	828,589	70,971	-0,251	0,151	4,558	2,289	2,289	2,439
471,15	16,000	0,000	1,000	836,800	1480,270	820,686	820,693	16,107	-0,249	0,035	4,520	2,271	2,271	2,306
469,15	14,000	0,000	1,000	828,432	1464,660	812,775	812,782	15,650	-0,248	0,034	4,481	2,254	2,254	2,288
464,15	12,000	0,000	1,000	786,592	1426,078	792,934	792,940	-6,348	-0,245	-0,013	4,387	2,210	2,210	2,197
452,15	10,000	0,000	1,000	757,304	1335,998	744,961	744,967	12,337	-0,237	0,028	4,166	2,103	2,103	2,131
443,15	8,000	0,000	1,000	719,648	1270,691	708,675	708,680	10,968	-0,233	0,025	4,006	2,021	2,021	2,046
431,15	6,000	0,000	1,000	669,440	1186,491	659,921	659,927	9,513	-0,229	0,023	3,798	1,908	1,908	1,931
417,15	4,000	0,000	1,000	598,312	1092,209	602,561	602,566	-4,254	-0,232	-0,010	3,564	1,772	1,772	1,762
393,15	2,000	0,000	1,000	502,080	939,770	503,224	503,228	-1,148	-0,184	-0,002	3,179	1,526	1,526	1,524
373,15	1,000	0,000	1,000	418,400	820,801	419,697	419,701	-1,301	-0,127	-0,003	2,869	1,308	1,309	1,305

					CONCEN	NTRAÇÃO C	ORRESPOND	ENTE A 0,05	5 kg de Amônia	a/kg de Mistu	ra			
Temp. (K)	Pressão (atm)	X1	X ₂	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	h _{2c} (kJ/kg)	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	s _{ideal} (kJ/kgK)	sreal (kJ/kgK)
351,15	1,00	0,05	0,95	326,35	697,44	327,30	345,80	-19,45	-188,81	0,48	2,53	1,05	1,22	1,70
370,15	2,00	0,05	0,95	414,21	803,53	407,12	426,94	-12,72	-229,49	0,58	2,82	1,27	1,44	2,03
400,15	4,00	0,05	0,95	518,81	983,09	532,31	554,85	-36,03	-320,54	0,71	3,29	1,60	1,78	2,49
415,15	6,00	0,05	0,95	581,57	1079,07	594,32	618,56	-36,99	-336,07	0,72	3,53	1,75	1,93	2,65
426,15	8,00	0,05	0,95	627,60	1152,34	639,49	665,13	-37,53	-336,62	0,70	3,71	1,86	2,04	2,75
436,15	10,00	0,05	0,95	627,60	1221,18	680,28	707,32	-79,72	-341,81	0,60	3,88	1,95	2,14	2,74
445,15	12,00	0,05	0,95	711,28	1285,04	716,76	745,17	-33,89	-348,08	0,70	4,04	2,03	2,23	2,94

					CONCEN	VTRAÇÃO C	ORRESPOND	ENTE A 0,01	l kg de Amônia	a/kg de Mistur	a				
Temp. (K)	$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $														
367,15	1,00	0,01	0,99	401,66	786,41	394,54	398,46	3,20	-84,610	0,239	2,777	1,241	1,283	1,522	
389,15	2,00	0,01	0,99	485,34	915,41	486,56	490,85	-5,50	-115,573	0,283	3,116	1,484	1,527	1,810	
413,15	4,00	0,01	0,99	585,76	1066,01	586,08	590,88	-5,12	-149,533	0,350	3,499	1,732	1,777	2,127	
433,15	6,00	0,01	0,99	694,54	1200,30	668,07	673,39	21,14	-147,620	0,390	3,832	1,927	1,973	2,363	

					CON	CENTRAÇÃO	O CORRESPON	IDENTE A 0,2	kg de Amônia	a/kg de Mistur	a			
Temp. (K)	Pressão (atm)	x ₁	x ₂	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	h _{2c} (kJ/kg)	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{ideal} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
439,15	20,000	0,200	0,800	606,680	1242,266	692,469	802,428	-195,748	-454,239	0,589	3,936	1,984	2,614	3,203
424,15	18,000	0,200	0,800	589,944	1138,832	631,302	732,808	-142,864	-442,437	0,706	3,680	1,841	2,449	3,155
417,15	16,000	0,200	0,800	569,024	1092,209	602,561	700,491	-131,467	-439,841	0,739	3,564	1,772	2,370	3,110
412,15	14,000	0,200	0,800	535,552	1059,522	581,963	677,475	-141,923	-441,064	0,726	3,483	1,722	2,314	3,040
405,15	12,000	0,200	0,800	502,080	1014,598	553,035	645,347	-143,267	-461,135	0,785	3,369	1,651	2,235	3,019
397,15	10,000	0,200	0,800	460,240	964,414	519,856	608,768	-148,528	-407,347	0,652	3,242	1,568	2,143	2,795
387,15	8,000	0,200	0,800	418,400	903,349	478,226	563,251	-144,851	-372,331	0,588	3,085	1,462	2,027	2,614
376,15	6,000	0,200	0,800	368,192	838,212	432,260	513,450	-145,258	-340,784	0,520	2,915	1,342	1,896	2,416
361,15	4,000	0,200	0,800	297,064	752,600	369,350	446,000	-148,936	-302,868	0,426	2,685	1,171	1,714	2,140
349,15	2,000	0,200	0,800	192,464	686,587	318,885	392,425	-199,961	-275,079	0,215	2,502	1,029	1,564	1,779
320,15	1,000	0,200	0,800	117,152	535,091	196,720	264,394	-147,242	-214,329	0,210	2,059	0,664	1,183	1,393

					CONC	CENTRAÇÃO	O CORRESPON	NDENTE A 0,4 l	kg de Amônia/kg	g de Mistura				
Temp. (K)	Pressão (atm)	x1	x ₂	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	h _{2c} (kJ/kg)	h ^{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	sideal (kJ/kgK)	sreal (kJ/kgK)
383,15	20,000	0,400	0,600	410,032	879,423	461,530	628,687	-218,655	-317,733	0,259	3,023	1,419	2,381	2,640
378,15	18,000	0,400	0,600	397,480	849,902	440,629	604,338	-206,858	-306,354	0,263	2,946	1,364	2,318	2,581
373,15	16,000	0,400	0,600	359,824	820,801	419,697	580,139	-220,315	-295,535	0,202	2,869	1,308	2,253	2,455
367,15	14,000	0,400	0,600	326,352	786,417	394,541	551,291	-224,939	-283,117	0,158	2,777	1,241	2,176	2,334
361,15	12,000	0,400	0,600	297,064	752,600	369,350	522,650	-225,586	-271,192	0,126	2,685	1,171	2,098	2,224
364,15	10,000	0,400	0,600	276,144	769,439	381,949	536,945	-260,801	-277,099	0,045	2,731	1,206	2,137	2,182
346,15	8,000	0,400	0,600	217,568	670,406	306,256	451,916	-234,348	-243,043	0,025	2,457	0,993	1,899	1,925
335,15	6,000	0,400	0,600	179,912	612,117	259,922	400,800	-220,888	-223,643	0,008	2,289	0,857	1,751	1,759
319,15	4,000	0,400	0,600	96,232	530,051	192,508	327,525	-231,293	-197,103	-0,107	2,043	0,651	1,529	1,422
310,15	2,000	0,400	0,600	29,288	485,176	154,613	286,838	-257,550	-183,059	-0,240	1,903	0,530	1,400	1,160
291,15	1,000	0,400	0,600	-54,392	393,119	74,777	202,114	-256,506	-155,767	-0,346	1,601	0,265	1,120	0,774

					CONC	CENTRAÇÃO) CORRESPON	NDENTE A 0,6 I	kg de Amônia/k	g de Mistura				
Temp. (K)	Pressão (atm)	X 1	X2	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	h _{2c} (kJ/kg)	h ^{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	sideal (kJ/kgK)	sreal (kJ/kgK)
349,15	20,000	0,600	0,400	368,192	686,587	318,885	539,506	-171,314	-180,429	0,026	2,502	1,029	2,232	2,259
345,15	18,000	0,600	0,400	322,168	665,040	302,045	519,842	-197,674	-175,390	-0,065	2,442	0,981	2,177	2,112
350,15	16,000	0,600	0,400	305,432	692,008	323,094	544,442	-239,010	-181,703	-0,164	2,518	1,041	2,246	2,083
334,15	14,000	0,600	0,400	280,328	606,896	255,708	466,421	-186,093	-161,992	-0,072	2,274	0,845	2,021	1,949
329,15	12,000	0,600	0,400	251,040	580,981	234,639	442,444	-191,404	-156,118	-0,107	2,197	0,781	1,950	1,843
322,15	10,000	0,600	0,400	192,464	545,207	205,145	409,183	-216,719	-148,122	-0,213	2,090	0,690	1,849	1,636
313,15	8,000	0,600	0,400	158,992	500,037	167,241	366,919	-207,927	-138,248	-0,223	1,950	0,571	1,718	1,495
303,15	6,000	0,600	0,400	117,152	450,859	125,168	320,583	-203,431	-127,870	-0,249	1,793	0,434	1,569	1,320
293,15	4,000	0,600	0,400	75,312	402,652	83,167	274,858	-199,546	-118,215	-0,277	1,634	0,294	1,417	1,139
272,15	2,000	0,600	0,400	-12,552	304,164	-4,687	180,624	-193,176	-101,046	-0,339	1,288	-0,017	1,085	0,747
263,15	1,000	0,600	0,400	-83,680	262,924	-42,146	140,896	-224,576	-95,410	-0,491	1,134	-0,156	0,937	0,446

					CON	CENTRAÇÃO) CORRESPON	IDENTE A 0,8 I	kg de Amônia	/kg de Mistura				
Temp. (K)	Pressão (atm)	x1	X ₂	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	h _{2c} (kJ/kg)	h ^{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	sideal (kJ/kgK)	sreal (kJ/kgK)
331,15	20,000	0,800	0,200	410,032	591,310	243,067	521,661	-111,629	-83,727	-0,084	2,228	0,807	2,180	2,095
327,15	18,000	0,800	0,200	397,480	570,700	226,212	501,803	-104,323	-81,348	-0,070	2,167	0,755	2,120	2,050
323,15	16,000	0,800	0,200	372,376	550,283	209,358	482,098	-109,722	-79,014	-0,095	2,105	0,703	2,061	1,966
319,15	14,000	0,800	0,200	355,640	530,051	192,508	462,542	-106,902	-76,727	-0,095	2,043	0,651	2,001	1,906
311,15	12,000	0,800	0,200	322,168	490,119	158,822	423,860	-101,692	-72,302	-0,094	1,919	0,544	1,880	1,785
301,15	10,000	0,800	0,200	288,696	441,143	116,761	376,266	-87,570	-67,084	-0,068	1,762	0,407	1,727	1,658
299,15	8,000	0,800	0,200	251,040	431,465	108,357	366,843	-115,803	-66,088	-0,166	1,730	0,379	1,695	1,529
290,15	6,000	0,800	0,200	251,040	388,366	70,584	324,810	-73,770	-61,836	-0,041	1,585	0,250	1,554	1,513
276,15	4,000	0,800	0,200	150,624	322,666	12,002	260,533	-109,909	-56,154	-0,195	1,355	0,044	1,329	1,134
257,15	2,000	0,800	0,200	75,312	235,726	-67,020	175,177	-99,865	-51,193	-0,189	1,030	-0,251	1,010	0,820
243,15	1,000	0,800	0,200	16,736	172,929	-124,828	113,378	-96,642	-50,827	-0,188	0,779	-0,480	0,763	0,574

					CONC	CENTRAÇÃO) CORRESPON	IDENTE A 1,0 I	kg de Amônia/	/kg de Mistura				
Temp. (K)	Pressão (atm)	x ₁	x ₂	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	h _{2c} (kJ/kg)	h ^{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	s _{ideal} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
323,15	20,000	1,000	0,000	669,440	550,283	209,358	550,279	119,161	-0,004	0,369	2,105	0,703	2,105	2,474
319,15	18,000	1,000	0,000	564,840	530,051	192,508	530,047	34,793	-0,004	0,109	2,043	0,651	2,043	2,152
313,15	16,000	1,000	0,000	539,736	500,062	167,262	500,059	39,677	-0,004	0,127	1,950	0,571	1,950	2,077
308,15	14,000	1,000	0,000	514,632	475,345	146,218	475,342	39,290	-0,004	0,128	1,872	0,503	1,872	2,000
303,15	12,000	1,000	0,000	489,528	450,883	125,189	450,880	38,648	-0,004	0,127	1,793	0,434	1,793	1,921
297,15	10,000	1,000	0,000	460,240	421,851	99,980	421,848	38,392	-0,003	0,129	1,698	0,350	1,698	1,827
290,15	8,000	1,000	0,000	426,768	388,392	70,607	388,389	38,379	-0,003	0,132	1,585	0,250	1,585	1,718
281,15	6,000	1,000	0,000	393,296	345,981	32,919	345,978	47,318	-0,003	0,168	1,438	0,119	1,438	1,607
266,15	4,000	1,000	0,000	334,720	276,639	-29,652	276,636	58,084	-0,003	0,218	1,186	-0,109	1,186	1,404
253,15	2,000	1,000	0,000	263,592	217,687	-83,578	217,684	45,908	-0,003	0,181	0,959	-0,316	0,959	1,140
239,15	1,000	1,000	0,000	196,648	155,145	-141,265	155,142	41,506	-0,003	0,174	0,705	-0,547	0,705	0,878

					TEMP	ERATURA CO	ORRESPOND	ENTE A 353,	15 K				
Pressão (atm)	x ₁	x ₂	h _{mist} (kJ/kg)	$h_{1c}(kJ/kg)$	$h_{2c}(kJ/kg)$	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	s _{ideal} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
20,000	0,567	0,433	326,352	708,358	335,717	547,004	-220,652	-198,712	-0,062	2,563	1,077	2,245	2,182
19,000	0,545	0,455	322,168	708,358	335,717	538,806	-216,638	-207,200	-0,027	2,563	1,077	2,214	2,188
18,000	0,524	0,476	317,984	708,358	335,717	530,981	-212,997	-215,075	0,006	2,563	1,077	2,185	2,191
17,000	0,520	0,480	301,248	708,358	335,717	529,490	-228,242	-216,548	-0,033	2,563	1,077	2,179	2,146
16,000	0,501	0,499	288,696	708,358	335,717	522,410	-233,714	-223,424	-0,029	2,563	1,077	2,151	2,122
15,000	0,481	0,519	280,328	708,358	335,717	514,957	-234,629	-230,429	-0,012	2,563	1,077	2,121	2,110
14,000	0,476	0,524	271,960	708,358	335,717	513,094	-241,134	-232,141	-0,025	2,563	1,077	2,114	2,088
13,000	0,460	0,540	267,776	708,358	335,717	507,132	-239,356	-237,506	-0,005	2,563	1,077	2,089	2,084
12,000	0,448	0,552	263,592	708,358	335,717	502,660	-239,068	-241,413	0,007	2,563	1,077	2,070	2,077
11,000	0,421	0,579	259,408	708,358	335,717	492,599	-233,191	-249,805	0,047	2,563	1,077	2,027	2,074
10,000	0,408	0,592	255,224	708,358	335,717	487,754	-232,530	-253,632	0,060	2,563	1,077	2,006	2,066
9,000	0,401	0,599	251,040	708,358	335,717	485,146	-234,106	-255,632	0,061	2,563	1,077	1,994	2,055
8,000	0,360	0,640	246,856	708,358	335,717	469,868	-223,012	-266,383	0,123	2,563	1,077	1,924	2,047
7,000	0,340	0,660	246,856	708,358	335,717	462,415	-215,559	-270,959	0,157	2,563	1,077	1,889	2,046
6,000	0,305	0,695	251,040	708,358	335,717	449,372	-198,332	-277,708	0,225	2,563	1,077	1,824	2,049
5,000	0,272	0,728	251,040	708,358	335,717	437,075	-186,035	-282,317	0,273	2,563	1,077	1,761	2,034
4,000	0,232	0,768	259,408	708,358	335,717	422,170	-162,762	-284,994	0,346	2,563	1,077	1,682	2,028
3,000	0,192	0,808	271,960	708,358	335,717	407,264	-135,304	-283,408	0,419	2,563	1,077	1,597	2,017
2,000	0,136	0,864	330,536	708,358	335,717	386,396	-55,860	-270,258	0,607	2,563	1,077	1,470	2,078
1,000	0,058	0,942	317,984	708,358	335,717	357,330	-39,346	-205,989	0,472	2,563	1,077	1,270	1,742
0,500	0,021	0,979	280,328	708,358	335,717	343,542	-63,214	-118,805	0,157	2,563	1,077	1,158	1,315

					TEMPE	RATURA CO	RRESPONDE	NTE A 343,1	15 K				
Pressão (atm)	x1	x ₂	h _{mist} (kJ/kg)	$h_{1c}(kJ/kg)$	h _{2c} (kJ/kg)	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	sideal (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
20,000	0,651	0,349	334,720	654,349	293,623	528,455	-193,735	-153,244	-0,118	2,411	0,957	2,210	2,092
19,000	0,633	0,367	326,352	654,349	293,623	521,962	-195,610	-160,292	-0,103	2,411	0,957	2,189	2,086
18,000	0,613	0,387	317,984	654,349	293,623	514,748	-196,764	-167,986	-0,084	2,411	0,957	2,165	2,081
17,000	0,598	0,402	309,616	654,349	293,623	509,337	-199,721	-173,655	-0,076	2,411	0,957	2,146	2,070
16,000	0,577	0,423	276,144	654,349	293,623	501,762	-225,618	-181,438	-0,129	2,411	0,957	2,119	1,990
15,000	0,558	0,442	267,776	654,349	293,623	494,908	-227,132	-188,315	-0,113	2,411	0,957	2,094	1,981
14,000	0,521	0,479	259,408	654,349	293,623	481,561	-222,153	-201,215	-0,061	2,411	0,957	2,043	1,982
13,000	0,518	0,482	242,672	654,349	293,623	480,479	-237,807	-202,231	-0,104	2,411	0,957	2,039	1,935
12,000	0,498	0,502	234,304	654,349	293,623	473,264	-238,960	-208,873	-0,088	2,411	0,957	2,010	1,923
11,000	0,478	0,522	230,120	654,349	293,623	466,050	-235,930	-215,283	-0,060	2,411	0,957	1,981	1,921
10,000	0,459	0,541	221,752	654,349	293,623	459,196	-237,444	-221,139	-0,048	2,411	0,957	1,952	1,905
9,000	0,438	0,562	209,200	654,349	293,623	451,621	-242,421	-227,325	-0,044	2,411	0,957	1,920	1,876
8,000	0,413	0,587	200,832	654,349	293,623	442,603	-241,771	-234,255	-0,022	2,411	0,957	1,880	1,858
7,000	0,381	0,619	196,648	654,349	293,623	431,059	-234,411	-242,352	0,023	2,411	0,957	1,828	1,851
6,000	0,360	0,640	246,856	654,349	293,623	423,484	-176,628	-247,130	0,205	2,411	0,957	1,792	1,997
5,000	0,320	0,680	242,672	654,349	293,623	409,055	-166,383	-254,845	0,258	2,411	0,957	1,721	1,979
4,000	0,288	0,712	246,856	654,349	293,623	397,512	-150,656	-259,454	0,317	2,411	0,957	1,662	1,980
3,000	0,241	0,759	209,200	654,349	293,623	380,558	-171,358	-262,978	0,267	2,411	0,957	1,571	1,838
2,000	0,180	0,820	225,936	654,349	293,623	358,553	-132,617	-259,343	0,369	2,411	0,957	1,444	1,814
1,000	0,097	0,903	255,224	654,349	293,623	328,613	-73,389	-226,307	0,446	2,411	0,957	1,251	1,696
0,400	0,008	0,992	284,512	654,349	293,623	296,508	-11,996	-50,406	0,112	2,411	0,957	0,991	1,103

					TEMP	ERATURA	CORRESPO	NDENTE A 33	3,15 K				
Pressão (atm)	X1	X2	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	$h_{2c}(kJ/kg)$	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	sideal (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
20,000	0,769	0,231	393,296	601,688	251,494	520,793	-127,497	-97,406	-0,090	2,259	0,832	2,184	2,094
19,000	0,740	0,260	376,560	601,688	251,494	510,638	-134,078	-108,867	-0,076	2,259	0,832	2,158	2,083
18,000	0,714	0,286	334,720	601,688	251,494	501,533	-166,813	-118,959	-0,144	2,259	0,832	2,134	1,990
17,000	0,692	0,308	326,352	601,688	251,494	493,829	-167,477	-127,354	-0,120	2,259	0,832	2,111	1,991
16,000	0,667	0,333	305,432	601,688	251,494	485,074	-179,642	-136,721	-0,129	2,259	0,832	2,085	1,956
15,000	0,640	0,360	259,408	601,688	251,494	475,618	-216,210	-146,615	-0,209	2,259	0,832	2,055	1,846
14,000	0,613	0,387	251,040	601,688	251,494	466,163	-215,123	-156,259	-0,177	2,259	0,832	2,023	1,846
13,000	0,581	0,419	225,936	601,688	251,494	454,957	-229,021	-167,334	-0,185	2,259	0,832	1,983	1,798
12,000	0,567	0,433	234,304	601,688	251,494	450,054	-215,750	-172,049	-0,131	2,259	0,832	1,966	1,834
11,000	0,532	0,468	209,200	601,688	251,494	437,798	-228,598	-183,453	-0,136	2,259	0,832	1,919	1,784
10,000	0,512	0,488	196,648	601,688	251,494	430,794	-234,146	-189,703	-0,133	2,259	0,832	1,892	1,758
9,000	0,481	0,519	188,280	601,688	251,494	419,938	-231,658	-198,963	-0,098	2,259	0,832	1,848	1,749
8,000	0,468	0,532	175,728	601,688	251,494	415,385	-239,657	-202,679	-0,111	2,259	0,832	1,828	1,717
7,000	0,443	0,557	167,360	601,688	251,494	406,630	-239,270	-209,518	-0,089	2,259	0,832	1,791	1,702
6,000	0,401	0,599	158,992	601,688	251,494	391,922	-232,930	-219,986	-0,039	2,259	0,832	1,725	1,686
5,000	0,376	0,624	154,808	601,688	251,494	383,167	-228,359	-225,518	-0,009	2,259	0,832	1,684	1,676
4,000	0,338	0,662	150,624	601,688	251,494	369,860	-219,236	-232,737	0,041	2,259	0,832	1,620	1,660
3,000	0,294	0,706	146,440	601,688	251,494	354,451	-208,011	-238,914	0,093	2,259	0,832	1,541	1,634
2,000	0,221	0,779	167,360	601,688	251,494	328,887	-161,527	-241,978	0,241	2,259	0,832	1,400	1,642
1,000	0,140	0,860	196,648	601,688	251,494	300,522	-103,874	-227,606	0,371	2,259	0,832	1,226	1,598
0,400	0,000	1,000	251,040	601,688	251,494	251,494	-0,454	0,000	-0,001	2,259	0,832	0,001	0,000

					TEMP	ERATURA CO	RRESPONDE	NTE A 323,15 I	K				
Pressão (atm)	x ₁	X2	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	h _{2c} (kJ/kg)	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	s _{ideal} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
20,000	0,940	0,060	543,920	550,283	209,358	529,827	14,093	-24,393	0,119	2,105	0,703	2,127	2,246
19,000	0,901	0,099	502,080	550,283	209,358	516,531	-14,451	-39,956	0,079	2,105	0,703	2,118	2,197
18,000	0,881	0,119	460,240	550,283	209,358	509,713	-49,473	-47,839	-0,005	2,105	0,703	2,110	2,105
17,000	0,840	0,160	418,400	550,283	209,358	495,735	-77,335	-63,777	-0,042	2,105	0,703	2,088	2,046
16,000	0,800	0,200	376,560	550,283	209,358	482,098	-105,538	-79,014	-0,082	2,105	0,703	2,061	1,979
15,000	0,741	0,259	347,272	550,283	209,358	461,983	-114,711	-100,856	-0,043	2,105	0,703	2,012	1,969
14,000	0,718	0,282	292,880	550,283	209,358	454,142	-161,262	-109,144	-0,161	2,105	0,703	1,991	1,830
13,000	0,686	0,314	263,592	550,283	209,358	443,232	-179,640	-120,440	-0,183	2,105	0,703	1,959	1,776
12,000	0,652	0,348	251,040	550,283	209,358	431,641	-180,601	-132,118	-0,150	2,105	0,703	1,923	1,773
11,000	0,612	0,388	209,200	550,283	209,358	418,004	-208,804	-145,379	-0,196	2,105	0,703	1,878	1,682
10,000	0,581	0,419	192,464	550,283	209,358	407,435	-214,971	-155,261	-0,185	2,105	0,703	1,840	1,656
9,000	0,557	0,443	167,360	550,283	209,358	399,253	-231,893	-162,648	-0,214	2,105	0,703	1,810	1,596
8,000	0,523	0,477	146,440	550,283	209,358	387,662	-241,222	-172,679	-0,212	2,105	0,703	1,765	1,553
7,000	0,497	0,503	138,072	550,283	209,358	378,798	-240,726	-179,967	-0,188	2,105	0,703	1,730	1,542
6,000	0,464	0,536	125,520	550,283	209,358	367,547	-242,027	-188,682	-0,165	2,105	0,703	1,682	1,517
5,000	0,431	0,569	117,152	550,283	209,358	356,297	-239,145	-196,717	-0,131	2,105	0,703	1,633	1,502
4,000	0,393	0,607	112,968	550,283	209,358	343,342	-230,374	-204,990	-0,079	2,105	0,703	1,574	1,495
3,000	0,349	0,651	108,784	550,283	209,358	328,341	-219,557	-212,999	-0,020	2,105	0,703	1,501	1,481
2,000	0,278	0,722	117,152	550,283	209,358	304,135	-186,983	-221,245	0,106	2,105	0,703	1,376	1,482
1,000	0,181	0,819	133,888	550,283	209,358	271,066	-137,178	-217,602	0,249	2,105	0,703	1,184	1,433
0,200	0,021	0,979	200,832	550,283	209,358	216,518	-15,686	-79,859	0,199	2,105	0,703	0,782	0,981

				TE	MPERATU	RA CORRES	SPONDENT	E A 313,15 K					
Pressão (atm)	X1	X2	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	$h_{2c}(kJ/kg)$	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s1c (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	sideal (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
14,000	0,861	0,139	393,296	119,512	39,971	108,456	284,840	-51,722	1,075	1,950	0,571	1,948	3,023
13,000	0,829	0,171	359,824	119,512	39,971	105,910	253,914	-63,177	1,013	1,950	0,571	1,930	2,942
12,000	0,778	0,222	301,248	119,512	39,971	101,854	199,394	-81,020	0,895	1,950	0,571	1,894	2,789
11,000	0,736	0,264	251,040	119,512	39,971	98,513	152,527	-95,289	0,791	1,950	0,571	1,859	2,650
10,000	0,681	0,319	213,384	119,512	39,971	94,138	119,246	-113,316	0,743	1,950	0,571	1,807	2,549
9,000	0,646	0,354	200,832	119,512	39,971	91,355	109,477	-124,347	0,747	1,950	0,571	1,770	2,516
8,000	0,600	0,400	158,992	119,512	39,971	87,696	71,296	-138,248	0,669	1,950	0,571	1,718	2,387
7,000	0,568	0,432	146,440	119,512	39,971	85,150	61,290	-147,469	0,667	1,950	0,571	1,679	2,346
6,000	0,526	0,474	96,232	119,512	39,971	81,810	14,422	-158,930	0,554	1,950	0,571	1,625	2,179
5,000	0,489	0,511	92,048	119,512	39,971	78,867	13,181	-168,338	0,580	1,950	0,571	1,575	2,155
4,000	0,447	0,553	75,312	119,512	39,971	75,526	-0,214	-178,106	0,568	1,950	0,571	1,515	2,083
3,000	0,400	0,600	71,128	119,512	39,971	71,788	-0,660	-187,667	0,597	1,950	0,571	1,443	2,041
2,000	0,321	0,679	66,944	119,512	39,971	65,504	1,440	-199,489	0,642	1,950	0,571	1,314	1,955
1,000	0,233	0,767	75,312	119,512	39,971	58,504	16,808	-203,311	0,703	1,950	0,571	1,152	1,855
0,200	0,011	0,989	167,360	119,512	39,971	40,846	126,514	-41,287	0,536	1,950	0,571	0,615	1,151

					TEMP	ERATURA C	ORRESPONI	DENTE A 303,	15 K				
Pressão (atm)	x1	X2	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	h _{2c} (kJ/kg)	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	s _{ideal} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
10,000	0,861	0,139	364,008	107,758	29,916	96,938	267,070	-48,027	1,039	1,793	0,434	1,794	2,833
9,000	0,780	0,220	251,040	107,758	29,916	90,633	160,407	-74,519	0,775	1,793	0,434	1,743	2,518
8,000	0,713	0,287	188,280	107,758	29,916	85,417	102,863	-95,387	0,654	1,793	0,434	1,687	2,341
7,000	0,668	0,332	158,992	107,758	29,916	81,914	77,078	-108,776	0,613	1,793	0,434	1,643	2,256
6,000	0,601	0,399	117,152	107,758	29,916	76,699	40,453	-127,600	0,554	1,793	0,434	1,570	2,124
5,000	0,560	0,440	83,680	107,758	29,916	73,507	10,173	-138,352	0,490	1,793	0,434	1,521	2,011
4,000	0,505	0,495	66,944	107,758	29,916	69,226	-2,282	-151,680	0,493	1,793	0,434	1,450	1,943
3,000	0,457	0,543	25,104	107,758	29,916	65,490	-40,386	-162,087	0,401	1,793	0,434	1,384	1,785
2,000	0,381	0,619	33,472	107,758	29,916	59,574	-26,102	-175,588	0,493	1,793	0,434	1,269	1,762
1,000	0,281	0,719	37,656	107,758	29,916	51,789	-14,133	-185,376	0,565	1,793	0,434	1,100	1,665
0,800	0,253	0,747	37,656	107,758	29,916	49,610	-11,954	-185,774	0,573	1,793	0,434	1,049	1,622
0,400	0,161	0,839	66,944	107,758	29,916	42,448	24,496	-175,131	0,659	1,793	0,434	0,865	1,524
0,100	0,041	0,959	108,784	107,758	29,916	33,107	75,677	-94,479	0,561	1,793	0,434	0,573	1,134

					TEMPERAT	FURA CORE	RESPONDEN	TE A 293,15 I	X				
Pressão (atm)	X1	X ₂	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	$h_{2c}(kJ/kg)$	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	s _{ideal} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
7,000	0,820	0,180	234,304	402,652	83,167	345,145	-110,841	-57,191	-0,183	1,634	0,294	1,615	1,432
6,000	0,723	0,277	158,992	402,652	83,167	314,155	-155,163	-85,598	-0,237	1,634	0,294	1,541	1,304
5,000	0,656	0,344	96,232	402,652	83,167	292,749	-196,517	-103,913	-0,316	1,634	0,294	1,477	1,162
4,000	0,581	0,419	66,944	402,652	83,167	268,788	-201,844	-122,828	-0,270	1,634	0,294	1,395	1,125
3,000	0,502	0,498	20,920	402,652	83,167	243,548	-222,628	-140,460	-0,280	1,634	0,294	1,296	1,016
2,000	0,441	0,559	-12,552	402,652	83,167	224,060	-236,612	-152,002	-0,289	1,634	0,294	1,211	0,923
1,000	0,342	0,658	-16,736	402,652	83,167	192,431	-209,167	-165,391	-0,149	1,634	0,294	1,059	0,909
0,800	0,301	0,699	-16,736	402,652	83,167	179,332	-196,068	-168,284	-0,095	1,634	0,294	0,989	0,894
0,400	0,218	0,782	0,000	402,652	83,167	152,815	-152,815	-166,919	0,048	1,634	0,294	0,837	0,885
0,100	0,082	0,918	54,392	402,652	83,167	109,364	-54,972	-121,788	0,228	1,634	0,294	0,540	0,768

	TEMPERATURA CORRESPONDENTE A 273,15 K												
Pressão (atm)	x1	x ₂	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	h _{2c} (kJ/kg)	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	s _{ideal} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
3,500	0,801	0,199	146,440	308,779	-0,517	247,229	-100,789	-54,866	-0,168	1,305	-0,002	1,280	1,112
3,000	0,720	0,280	58,576	308,779	-0,517	222,176	-163,600	-75,039	-0,324	1,305	-0,002	1,219	0,895
2,500	0,641	0,359	20,920	308,779	-0,517	197,742	-176,822	-93,112	-0,306	1,305	-0,002	1,145	0,839
2,000	0,586	0,414	-41,840	308,779	-0,517	180,731	-222,571	-104,560	-0,432	1,305	-0,002	1,086	0,654
1,400	0,518	0,482	-83,680	308,779	-0,517	159,699	-243,379	-117,136	-0,462	1,305	-0,002	1,004	0,542
1,000	0,462	0,538	-154,808	308,779	-0,517	142,378	-297,186	-125,898	-0,627	1,305	-0,002	0,930	0,303
0,500	0,360	0,640	-146,440	308,779	-0,517	110,830	-257,270	-136,939	-0,441	1,305	-0,002	0,780	0,340
0,100	0,173	0,827	-108,784	308,779	-0,517	52,991	-161,775	-127,929	-0,124	1,305	-0,002	0,445	0,321

					TEMPERAT	FURA CORF	RESPONDEN	TE A 263,15	K	TEMPERATURA CORRESPONDENTE A 263,15 K										
Pressão (atm)	X1	X2	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	$h_{2c}(kJ/kg)$	hideal (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	sideal (kJ/kgK)	sreal (kJ/kgK)							
2,500	0,861	0,139	150,624	262,924	-42,146	220,520	-69,896	-37,154	-0,124	1,134	-0,156	1,145	1,020							
2,000	0,720	0,280	12,552	262,924	-42,146	177,505	-164,953	-70,908	-0,357	1,134	-0,156	1,053	0,696							
1,400	0,600	0,400	-108,784	262,924	-42,146	140,896	-249,680	-95,410	-0,586	1,134	-0,156	0,937	0,351							
1,000	0,521	0,479	0,000	262,924	-42,146	116,796	-116,796	-108,698	-0,031	1,134	-0,156	0,845	0,814							
0,500	0,421	0,579	-41,840	262,924	-42,146	86,288	-128,128	-121,144	-0,027	1,134	-0,156	0,711	0,685							
0,100	0,229	0,771	-16,736	262,924	-42,146	27,715	-44,451	-122,664	0,297	1,134	-0,156	0,397	0,694							

	TEMPERATURA CORRESPONDENTE A 253,15 K												
Pressão (atm)	x1	X2	h _{mist} (kJ/kg)	$h_{1c}(kJ/kg)$	h_{2c} (kJ/kg)	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	s _{ideal} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
1,600	0,861	0,139	125,520	217,665	-83,599	175,789	-50,269	-36,211	-0,056	0,959	-0,316	0,972	0,916
1,400	0,760	0,240	0,000	217,665	-83,599	145,362	-145,362	-59,730	-0,338	0,959	-0,316	0,913	0,575
1,200	0,700	0,300	-41,840	217,665	-83,599	127,286	-169,126	-72,365	-0,382	0,959	-0,316	0,866	0,483
1,000	0,621	0,379	29,288	217,665	-83,599	103,486	-74,198	-87,207	0,051	0,959	-0,316	0,790	0,842
0,800	0,580	0,420	0,000	217,665	-83,599	91,134	-91,134	-93,989	0,011	0,959	-0,316	0,746	0,758
0,600	0,520	0,480	-167,360	217,665	-83,599	73,058	-240,418	-102,598	-0,544	0,959	-0,316	0,676	0,132
0,400	0,463	0,537	-179,912	217,665	-83,599	55,886	-235,798	-109,104	-0,500	0,959	-0,316	0,603	0,103
0,200	0,372	0,628	-188,280	217,665	-83,599	28,471	-216,751	-115,310	-0,401	0,959	-0,316	0,473	0,073

	TEMPERATURA CORRESPONDENTE A 243,15 K												
Pressão (atm)	x1	X2	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	h_{2c} (kJ/kg)	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	s _{ideal} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
1,000	0,820	0,180	29,288	172,907	-124,849	119,311	-90,023	-46,292	-0,180	0,778	-0,480	0,774	0,594
0,800	0,720	0,280	-83,680	172,907	-124,849	89,535	-173,215	-67,604	-0,434	0,778	-0,480	0,706	0,272
0,400	0,544	0,456	-188,280	172,907	-124,849	37,130	-225,410	-95,627	-0,534	0,778	-0,480	0,532	-0,002
0,100	0,360	0,640	-280,328	172,907	-124,849	-17,657	-262,671	-107,401	-0,639	0,778	-0,480	0,285	-0,354

	TEMPERATURA CORRESPONDENTE A 233,15 K												
Pressão (atm)	X1	X2	h _{mist} (kJ/kg)	h _{1c} (kJ/kg)	h _{2c} (kJ/kg)	h _{ideal} (kJ/kg)	h ^{ex} (kJ/kg)	g ^{ex} (kJ/kg)	s ^{ex} (kJ/kgK)	s _{1c} (kJ/kgK)	s _{2c} (kJ/kgK)	sideal (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)
0,600	0,801	0,199	-41,840	128,556	-165,869	69,965	-111,805	-52,986	-0,252	0,592	-0,650	0,580	0,328
0,500	0,740	0,260	-138,072	128,556	-165,869	52,005	-190,077	-65,671	-0,534	0,592	-0,650	0,540	0,006
0,400	0,641	0,359	-167,360	128,556	-165,869	22,857	-190,217	-82,522	-0,462	0,592	-0,650	0,456	-0,006
0,300	0,588	0,412	-209,200	128,556	-165,869	7,253	-216,453	-89,534	-0,544	0,592	-0,650	0,402	-0,143
0,200	0,523	0,477	-280,328	128,556	-165,869	-11,885	-268,443	-96,068	-0,739	0,592	-0,650	0,329	-0,411
0,100	0,360	0,640	-280,328	128,556	-165,869	-59,876	-220,452	-100,857	-0,513	0,592	-0,650	0,109	-0,404

Concent	ração correspor	dente a 0 (zero) kg	de Amônia/kg de	Mistura
Temperatura °C	P (MPa)	h _{mist. real} (kJ/kg)	g _{mist. real} , (kJ/kg)	s _{mist. real} (kJ/kgK)
200	2,0	9625,91	-	5,13
199	1,8	9654,59	-	5,13
198	1,6	9541,06	-	5,12
196	1,4	9417,03	-	5,10
191	1,2	9101,57	-	5,07
179	1,0	8374,02	-	4,99
170	0,8	7833,02	-	4,93
158	0,6	7133,83	-	4,84
144	0,4	6342,64	-	4,73
120	0,2	5078,84	-	4,53
100	0,1	4059,45	-	4,35

Conce	ntração corresp	ondente a 0,2 kg de	e Amônia/kg de M	istura
Temperatura °C	P (MPa)	h _{mist. real} (kJ/kg)	g _{mist. real} , (kJ/kg)	s _{mist. real} (kJ/kgK)
166	2,0	6294,48	1176,84	4,02
151	1,8	5401,29	1136,77	3,84
144	1,6	5104,56	1118,27	3,74
139	1,4	4946,95	1105,23	3,67
132	1,2	4660,89	1086,79	3,56
124	1,0	4319,11	1065,68	3,43
114	0,8	3988,60	1039,19	3,25
103	0,6	3664,77	1010,09	3,02
88	0,4	3235,82	970,24	2,66
76	0,2	2837,16	939,44	2,31
47	0,1	2164,61	860,87	1,07

Conce	ntração correspo	ondente a 0,4 kg de	e Amônia/kg de M	istura
Temperatura °C	P (MPa)	h _{mist. real} (kJ/kg)	g _{mist. real} , (kJ/kg)	s _{mist. real} (kJ/kgK)
110	2,0	2592,66	1164,67	3,14
105	1,8	2736,42	1149,35	3,05
100	1,6	2868,52	1134,05	2,95
94	1,4	2961,02	1115,63	2,84
88	1,2	3034,44	1097,24	2,70
91	1,0	3118,92	1107,27	2,77
73	0,8	3062,05	1051,18	2,32
62	0,6	3010,80	1017,24	1,98
46	0,4	2920,66	967,51	1,34
37	0,2	2693,61	940,77	0,87

Conce	ntração corresp	ondente a 0,6 kg de	e Amônia/kg de M	istura
Temperatura °C	P (MPa)	h _{mist. real} (kJ/kg)	g _{mist. real} , (kJ/kg)	s _{mist. real} (kJ/kgK)
76	2,0	1976,68	880,15	2,64
77	1,8	1411,65	869,69	2,55
72	1,6	85,76	883,39	2,66
61	1,4	624,12	840,73	2,28
56	1,2	200,88	827,63	2,14
49	1,0	60,59	809,15	1,92
40	0,8	211,16	785,28	1,59
30	0,6	311,13	758,71	1,29
20	0,4	353,97	732,27	0,55

Concentração correspondente a 0,8 kg de Amônia/kg de Mistura					
Temperatura °C	P (MPa)	h _{mist. real} (kJ/kg)	g _{mist. real} , (kJ/kg)	s _{mist. real} (kJ/kgK)	
58	2,0	8865,24	475,28	2,68	
54	1,8	8291,70	468,83	2,59	
50	1,6	7702,69	462,40	2,50	
46	1,4	7109,79	455,98	2,40	
38	1,2	7045,13	442,86	2,18	
28	1,0	7123,75	426,30	1,86	
26	0,8	6209,52	423,33	1,78	
17	0,6	6019,23	408,49	1,40	
3	0,4	6055,36	384,98	0,63	
-15	0,2	5797,34	352,49	1,14	
-29	0,1	4954,64	328,07	3,55	

Concentração correspondente a 1,0 kg de Amônia/kg de Mistura					
Temperatura °C	P (MPa)	h _{mist. real} (kJ/kg)	g _{mist. real} , (kJ/kg)	s _{mist. real} (kJ/kgK)	
50	2,0	9120,30	-	3,30	
46	1,8	8955,85	-	3,24	
40	1,6	8980,47	-	3,14	
35	1,4	8835,87	-	3,05	
30	1,2	8632,84	-	2,96	
24	1,0	8462,26	-	2,84	
17	0,8	8290,64	-	2,70	
8	0,6	8144,43	-	2,48	
-6	0,4	8074,47	-	2,07	
-19	0,2	7114,01	-	1,60	
-33	0,1	5468,94	-	0,96	

TEMPERATURA 333,15 K				
P (MPa)	X2	s _{mist.} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)	
2,0	0,231	4,4935	6,4948	
1,9	0,260	4,7643	6,7964	
1,8	0,286	4,9761	7,0346	
1,7	0,308	5,1338	7,2121	
1,6	0,333	5,2900	7,3947	
1,5	0,360	5,4325	7,5683	
1,4	0,387	5,5486	7,7167	
1,3	0,419	5,6532	7,8642	
1,2	0,433	5,6879	7,9079	
1,1	0,468	5,7457	8,0167	
1,0	0,488	5,7604	8,0539	
0,9	0,519	5,7568	8,0957	
0,8	0,532	5,7457	8,0948	
0,7	0,557	5,7086	8,0990	
0,6	0,599	5,5987	8,0688	
0,5	0,624	5,5044	8,0945	
0,4	0,662	5,3184	8,1791	
0,3	0,706	5,0357	7,9577	
0,2	0,779	4,3912	7,4261	
0,1	0,860	3,3668	6,5313	
0,04	1,000	-	-	

TEMPERATURA 323,15 K				
P (MPa)	X2	s _{mist.} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)	
2,0	0,060	1,8870	3,0852	
1,9	0,099	2,6844	3,9389	
1,8	0,119	3,0340	4,3041	
1,7	0,160	3,6554	4,9892	
1,6	0,200	4,1603	5,5573	
1,5	0,259	4,7556	6,2609	
1,4	0,282	4,9454	6,4785	
1,3	0,314	5,1735	6,7564	
1,2	0,348	5,3725	7,0114	
1,1	0,388	5,5524	7,2631	
1,0	0,419	5,6532	7,4159	
0,9	0,443	5,7086	7,5079	
0,8	0,477	5,7540	7,6154	
0,7	0,503	5,7626	7,6755	
0,6	0,536	5,7412	7,7272	
0,5	0,569	5,6834	7,8365	
0,4	0,607	5,5709	8,0600	
0,3	0,651	5,3777	7,9400	
0,2	0,722	4,9140	7,6077	
0,1	0,819	3,9317	6,8146	
0,02	0,979	0,8472	4,0573	

TEMPERATURA 313,15 K				
P (MPa)	X2	s _{mist.} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)	
1,4	0,139	3,3517	4,1698	
1,3	0,171	3,8033	4,6735	
1,2	0,222	4,4016	5,3766	
1,1	0,264	4,7988	5,8568	
1,0	0,319	5,2055	6,3843	
0,9	0,354	5,4031	6,6505	
0,8	0,400	5,5954	6,9439	
0,7	0,432	5,6856	7,0984	
0,6	0,474	5,7515	7,2588	
0,5	0,511	5,7608	7,3504	
0,4	0,553	5,7160	7,4046	
0,3	0,600	5,5954	7,3998	
0,2	0,679	5,2180	7,2353	

TEMPERATURA 303,15 K				
P (MPa)	X2	s _{mist.} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)	
1,0	0,139	3,3517	3,9876	
0,9	0,22	4,3807	5,2564	
0,8	0,287	4,9837	6,0559	
0,7	0,332	5,2842	6,4924	
0,6	0,399	5,5920	6,9830	
0,5	0,44	5,7028	7,2096	
0,4	0,495	5,7624	7,4120	
0,3	0,543	5,7320	7,5032	
0,2	0,619	5,5250	7,4723	
0,1	0,719	4,9376	7,1027	
0,08	0,747	4,7024	6,9346	
0,04	0,839	3,6691	6,0917	
0,01	0,959	1,4226	4,0825	

TEMPERATURA 293,15 K				
P (MPa)	X2	s _{mist.} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)	
0,7	0,180	3,9191	5,4510	
0,6	0,277	4,9060	6,5978	
0,5	0,344	5,3513	7,1552	
0,4	0,419	5,6532	7,5693	
0,3	0,498	5,7627	7,7853	
0,2	0,559	5,7048	7,8061	
0,1	0,658	5,3405	7,5470	
0,08	0,699	5,0857	7,3422	
0,04	0,782	4,3595	6,6935	
0,01	0,918	2,3580	4,8006	

TEMPERATURA 273,15 K				
P (MPa)	x ₂	s _{mist.} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)	
0,35	0,199	4,1487	8,0583	
0,30	0,280	4,9298	8,6496	
0,25	0,359	5,4277	8,9548	
0,20	0,414	5,6392	8,9495	
0,14	0,482	5,7574	8,7281	
0,10	0,538	5,7387	8,6271	
0,05	0,640	5,4325	8,1293	
0,01	0,827	3,8295	6,1282	

TEMPERATURA 263,15 K				
P (MPa)	x ₂	s _{mist.} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)	
0,25	0,139	3,3517	8,8116	
0,20	0,280	4,9298	9,7702	
0,14	0,400	5,5954	9,9118	
0,10	0,479	5,7554	9,7210	
0,05	0,579	5,6586	9,1610	
0,01	0,771	4,4734	7,0736	

TEMPERATURA 253,15 K				
P (MPa)	X2	s _{mist.} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)	
0,16	0,139	3,3517	10,5041	
0,14	0,240	4,5816	11,0675	
0,12	0,300	5,0787	11,1849	
0,10	0,379	5,5169	11,0852	
0,08	0,420	5,6559	10,9592	
0,06	0,480	5,7561	10,6452	
0,04	0,537	5,7400	10,2166	
0,02	0,628	5,4873	9,28790	

TEMPERATURA 243,15 K					
P (MPa) X ₂ S _{mist.} (kJ/kgK) S _{real} (kJ/kgK)					
0,10	0,18	3,9191	13,0297		
0,08	0,28	4,9298	13,0367		
0,04	0,45	5,7305	12,0257		
0,01	0,64	5,4325	9,79330		

TEMPERATURA 233,15 K				
P (MPa)	X2	s _{mist.} (kJ/kgK)	s _{real} (kJ/kgK)	
0,06	0,19	4,1487	16,0169	
0,05	0,26	4,7643	15,8795	
0,04	0,35	5,4277	15,2973	
0,03	0,41	5,6333	14,8574	
0,02	0,47	5,7540	14,1780	
0,01	0,64	5,4325	11,7878	
1.1-CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO

Os procedimentos de cálculos seguem o trabalho de Villela (1998). A Figura 22 apresenta o esquema da máquina de refrigeração por absorção ROBUR 5 TR, disponível no Laboratório de Motores - Departamento de Energia, Figura 23.

A máquina de absorção é constituída por um evaporador, absorvedor, condensador e gerador. No gerador ocorre a dissociação da amônia, mediante calor fornecido pelo queima do gás (GLP), no ponto 18. Essa solução de amônia é então encaminhada para o condensador, onde será liquefeita e fluirá para o evaporador, sendo antes expandida isoentalpicamente na válvula de expansão, acarretando um decréscimo em sua temperatura e pressão.

No absorvedor, a solução fraca de amônia proveniente da solução não dissociada absorverá o vapor de amônia do evaporador, formando-se uma solução forte em amônia, recomeçando-se novamente o ciclo.

A produção de água gelada será obtida através da passagem de água de retorno do processo a uma temperatura de 25°C pelo evaporador, obtendo-se finalmente a água gelada a 7°C.



Figura 22- Configuração do sistema de refrigeração por absorção





(b)

Figura 23- Máquina de refrigeração por absorção (5 TR)

A Tabela 12 apresenta os parâmetros termodinâmicos associados ao ciclo de refrigeração por absorção.

PONTOS	P (MPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	x (kg/kg)
1	0,240	40,0	298,71	1,40	0,368
2	1,555	40,5	291,96	2,00	0,368
3	1,555	110	589,14	2,55	0,368
4	1,555	131	672,00	2,80	0,268
5	1,555	40,5	171,00	0,58	0,268
6	0,204	40,7	166,20	0,62	0,268
7	1,555	44,0	4186,67	5,44	0,999
8	1,555	40,0	190,12	1,36	0,999
9	0,240	-14,5	4254,48	5,54	0,999
10	0,240	-10,0	2696,55	5,58	0,999
11	0,120	25,0	298,61		
12	0,120	31,0	304,64		
13	0,120	25,0	298,61	6,86	
14	0,120	36,0	309,67	6,89	
15	0,160	25,0	105,00	0,37	0,000
16	0,360	25,0	105,20	0,37	0,000
17	0,200	7,0	29,58	0,11	0,000
18	0,360	250,0	49113,5		0,000
19	0,200	160,0			0,000

Tabela 12- Dados termodinâmicos do sistema de refrigeração por absorção

1.2- ANÁLISE ENERGÉTICA

Os cálculos referentes a análise energética da máquina de refrigeração por absorção refere-se ao esquema apresentado na Figura 22.

Para os cálculos realizados, utilizou-se um poder calorífico inferior do gás (GLP), PCI_{GLP} = 49113,5 kJ/kg (Russomano, 1987). Adotou-se um coeficiente de performance para a produção de frio (simples estágio) de 0,5. O fluxo de calor do evaporador (Q_e), de acordo com os dados do equipamento é de 5TR (18 kW).

Para o cálculo da fluxo mássico da amônia no sistema, utilizou-se a seguinte equação:

$$Q_{e} = m_{NH_{3}} \cdot (h_{10} - h_{9}) \,. \tag{A.1}$$

Para a determinação do fluxo do GLP no ponto 18, temos:

$$COP = \frac{\dot{Q}_e}{E_{COMB}}$$
(A.2)

$$E_{COMB} = m_{GLP} \cdot PCI_{GLP}$$
(A.3)

Os fluxos de calor do absorvedor e do condensador, são 22,94 kW e 18,47 kW, respectivamente. A potência suprida pelo combustível é de 36 kW.

A potência da bomba do ciclo de absorção pode ser determinada através da seguinte equação:

$$W_b = m_1 h_1 - m_2 h_2 \tag{A.4}$$

Para o calor específico do gás de exaustão utilizou-se o valor do $C_{pgás} = 1,21$ kJ/kg.K. Os valores energéticos (fluxo de calor e trabalho da bomba) associados a vazão do gás (GLP) são apresentados na Tabela 13.

Através das equações A.1 e A.3 obtém-se os fluxos de amônia e gás cujos resultados são apresentados na Tabela 14.

T 1 1	10	D 1	•	1	• ,
Tabela	13-	Dados	gerais	do	sistema
			D		010001100

Item	(k W)
\dot{Q}_a	22,94
\dot{Q}_c	18,47
\dot{Q}_{e}	18,00
\dot{Q}_{s}	36,00
\dot{W}_b	2,13

Tabela 14- Vazões de amônia e gás (GLP) na máquina de absorção

Fluxos	(Kg/s)
· m _{NH3}	0,01676
M _{GLP}	0,0007

Os fluxos correspondentes aos pontos de 1 a 6 associados a Figura 22 foram obtidos de acordo com as seguintes equações:

$$Q_a + m_{10} h_{10} + m_6 h_6 = m_1 h_1$$
 A5

$$Q_{g} + m_{3} h_{3} = m_{4} h_{4} + m_{7} h_{7}$$
 A6

$$Q_e = m_{10} (h_{10} - h_9)$$
 A7

				Δ 8
$m_7 = m_3 -$	$-m_{A}$			110

$$m_7 = m_1 - m_6$$

. _

$$m_7 = m_{10}$$

$$m_{10} = m_1 - m_6$$

O cálculo do fluxo dos gases de exaustão no ponto 19 correspondente a Figura 22 foi obtido através da seguinte relação:

 $m_{gases} = m_{GLP} + 15 m_{GLP}$

O fluxo de água fria no evaporador foi determinado através da equação:

$$Q_e = m_{ag} .cp.(\Delta T)$$

1.3- ANÁLISE EXERGÉTICA

O método da análise exergética consiste na avaliação qualitativa das perdas através da análise pela 2^a Lei da Termodinâmica. Uma tendência que se observa pela atuação de diversos pesquisadores é de que este tipo de avaliação vem gradualmente assumindo papel relevante nos processos de análise de sistemas térmicos, sem no entanto desprezar a análise de 1^a Lei (balanço energético), antes complementando-o e reforçando-a. A expressão de exergia está associada aos trabalhos de Rant (1956), que assim denominou

A10

A11

A12

A13

as parcelas da energia efetivamente transformáveis em trabalho, quando se desprezam as variações da energia cinética e potencial de um sistema aberto. Mediante tal conceito é possível expressar a energia como sendo composta de duas parcelas, a primeira delas possível de ser transformada em trabalho, a exergia, e a outra que não pode ser transformada em trabalho, que denominou-se anergia (Nogueira *et al.*, 1989).

Quando um sistema estiver em equilíbrio com o meio, não ocorrerá nenhuma variação espontânea de estado e o sistema não será capaz de realizar trabalho. Portanto, se um sistema, num dado estado, sofre um processo inteiramente reversível até atingir um estado em que ele esteja em equilíbrio com o meio, o sistema terá realizado o máximo trabalho reversível.

Se um sistema está em equilíbrio com o meio, ele deve certamente estar em equilíbrio de pressão e temperatura com o meio, isto é, à pressão P_0 e a temperatura T_0 . Também deve estar em equilíbrio químico com o meio, o que implica em não ocorrer mais alguma reação química. O equilíbrio com o meio requer que o sistema tenha velocidade zero e energia potencial mínima. Exigências análogas são estabelecidas em relação aos efeitos magnéticos, elétricos e de superfície, se estes forem relevantes num dado problema.

Segundo Silveira e Lacava (1992) a exergia inclui, além das parcelas relacionadas ao equilíbrio termodinâmico, parcelas devidas à diferença de concentração entre espécies químicas, ao potencial químico associado às reações, segundo a equação 1.6.

$$ex_{i} = (h_{i} - h_{0}) - T_{0} \cdot (s_{i} - s_{0}) + \frac{V_{i}^{2}}{2} + gz + \Delta G_{f}^{0} + RT_{0} \sum_{i=1}^{n} v_{i} Lnx_{i}^{0} + \dots$$
(A.14)

Para os fluxos gasosos, gases de exaustão e ar, utilizou-se a seguinte expressão:

$$ex_{gás} = Cp_{gás} \left[\left(T_g - T_0 \right) - T_0 \cdot \ln \left(\frac{T_g}{T_0} \right) \right]$$
(A.15)

De acordo com Wall (1990) para o sistema energético apresentado neste trabalho, é suficiente considerar apenas a parcela referente ao equilíbrio termodinâmico, ou seja:

$$ex_i = (h_i - h_0) - T_0 \cdot (s_i - s_0)$$
(A.16)

A irreversibilidade e a eficiência exergética do sistema de refrigeração por absorção apresentado na Figura 22, são expressas através das seguintes relações:

$$I = Ex_{entrada} - Ex_{saida} \tag{A.17}$$

$$\psi = \frac{\sum Ex_{saida}}{\sum Ex_{entrada}}$$
(A.18)

Para a obter-se os resultados da Tabela 15, considerou-se a concentração de amônia na solução e os valores indicados por Cortez (1993).

FLUIDOS	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NH ₃ [kg/kg]	h ₀ (kJ/kg)	s ₀ (kJ/kgK)
ÁGUA	0,000	104,960	0,3674
	0,268	-98,040	0,2707
ÁGUA/AMÔNIA	0,368	-121,224	0,2268
	0,944	1644,770	6,5960
AMÔNIA	0,999	1526,890	6,3140

Tabela 15- Estado de referência dos pontos do sistema

Os resultados das exergias associadas ao sistema de refrigeração por absorção são apresentados na Tabela 16, para obtenção destes resultados considerou-se: $P_0 = 1$ atm e $T_0 = 25$ °C.

PONTOS	ESTADO	P (MPa)	T (°C)	x (kg/kg)	<i>m</i> (kg/s)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	ex (kJ/kg)
1	Líquido	0,24	40,0	0,368	0,02246	298,71	1,40	100,81
2	Líquido	1,555	40,5	0,368	0,02246	291,95	2,00	89,19
3	Líquido	1,555	110	0,368	0,02246	589,14	2,55	55,36
4	Líquido	1,555	131	0,268	0,00576	672,01	2,80	16,31
5	Líquido	1,555	40,5	0,268	0,00576	171,00	0,58	56,79
6	Líquido	0,204	40,7	0,268	0,00576	166,20	0,62	85,33
7	Vapor	1,555	108	0,944	0,0167	4186,67	5,44	2920,96
8	Líquido	1,555	40	0,999	0,0167	190,12	1,36	214,77
9	Vapor	0,240	-14,5	0,999	0,0167	4254,48	5,54	2958,36
10	Vapor	0,240	-10	0,999	0,0167	2696,55	5,58	1389,35
11	Ar	0,101	25	-	3,8099	298,61	-	-
12	Ar	0,095	31	-	3,8099	304,64	-	0,64
13	Ar	0,101	25	-	1,6732	298,61	6,86	-
14	Ar	0,095	36	-	1,6732	309,67	6,89	1,92
15	Líquido	0,150	25	-	0,233	105,00	0,37	0,06
16	Líquido	0,360	25	-	0,233	105,20	0,37	0,06
17	Líquido	0,200	7	-	0,233	29,58	0,11	15,30
18	GLP	0,360	250	-	0,0007	49113,5	-	49113,5
19	Gases	0,200	160	-	0,01120	-	-	116,94

Tabela 16- Dados exergéticos para o sistema de refrigeração por absorção

No desenvolvimento desta análise efetuou-se também o balanço exergético dos componentes do sistema que é apresentado na Tabela 17:

COMPONENTES	$\sum Ex_{entrada}(W)$	$\sum Ex_{saida}(W)$	$\dot{I}(W)$	Ψ
Absorvedor	23,69	4,70	18,98	19,83
Gerador	35,62	7,32	28,29	20,60
Condensador	48,21	6,80	41,41	14,10
Evaporador	49,42	26,76	22,66	54,15
Bomba	2,26	2,00	0,26	88,40
Válvula A	1,27	0,016	1,25	92,80
Válvula B	35,87	32,70	3,17	91,16

Tabela 17- Valores do balanço exergético do sistema de refrigeração por absorção

A prática de se realizarem análises exergéticas pode ser um auxiliar efetivo no estabelecimento de índices de desempenho mais coerentes com os postulados da Termodinâmica e de modo prático, permite ao hierarquizar as perdas, orientar atitudes de manutenção e operação. Este método de análise Termodinâmica evidentemente não esgota as múltiplas alternativas de análises existentes, porém, consitui um auxiliar fundamental na otimização de sistemas de potência.