



# Fluidos Frigoríficos

Documento elaborado no âmbito do projeto InovEnergy



novembro de 2014

## Índice

<b>1. Introdução</b> .....	3
<b>2. Legislação</b> .....	4
<b>3. Tipos de Fluidos Frigoríficos</b> .....	6
<b>3.1. Clorofluorocarbonetos (CFCs)</b> .....	6
<b>3.2. Hidroclorofluorocarbonetos (HCFCs)</b> .....	7
<b>3.3. Hidrofluorocarbonetos (HFCs)</b> .....	7
<b>3.4. Misturas</b> .....	7
<b>3.5. Naturais</b> .....	8
<b>3.5.1. Amônia</b> .....	8
<b>3.5.2. Hidrocarbonetos (HCs)</b> .....	9
<b>3.5.3. Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)</b> .....	9
<b>4. Fluidos frigoríficos usados na indústria nacional</b> .....	10
<b>5. Conclusões</b> .....	13
<b>6. Referências Bibliográficas</b> .....	14

## **1. Introdução**

O Projeto InovEnergy tem como objetivos principais quantificar, caracterizar e preconizar medidas de eficiência energética no sector Agroindustrial nacional, com particular enfoque nos sistemas de refrigeração, que se caracterizam por elevados consumos de energia. Para o desenvolvimento do projeto, seleccionaram-se 6 fileiras, nomeadamente a fileira da carne, do peixe, dos lacticínios, das hortofrutícolas, dos vinhos e da distribuição de bens alimentares.

A refrigeração desempenha um papel importante nos mais diversos sectores de atividade, estimando-se que cerca de 15% da eletricidade consumida a nível mundial seja utilizada para refrigeração (James et al., 2010). Nas empresas do sector agroindustrial, estima-se que 60 a 70% do consumo de energia está relacionado com os sistemas de produção de frio (Evans et al., 2014b). E, a nível global, estima-se que este sector é responsável por aproximadamente 2,5% do total de emissões de gases com efeito de estufa, quer direta quer indiretamente através do consumo de energia (Evans et al., 2014a).

A estrutura e a eficiência de um equipamento de refrigeração dependem fortemente das propriedades do fluido frigorigéneo seleccionado e, conseqüentemente, também nos custos operacionais e de aquisição. Como tal, o fluido frigorigéneo deve satisfazer diversos requisitos, alguns dos quais não se relacionam diretamente com a sua capacidade de transferência de calor, nomeadamente custo, estabilidade química sob condições de utilização, eficiência, compatibilidade com o lubrificante do compressor e outros materiais que constituem o equipamento, segurança, entre outros (Sarbu, 2014).

Em virtude da relação estabelecida com as atuais alterações climáticas, devido à fuga de fluidos frigorigéneos bem como às emissões de CO<sub>2</sub> derivadas da produção da energia utilizada, foi fomentada a necessidade de desenvolver sistemas de refrigeração eficientes e com o mínimo impacto no meio ambiente (Pearson, 2008). Esta necessidade acabou assim por originar não só um compromisso por parte da comunidade científica na descoberta de soluções ambientalmente mais favoráveis, bem como uma legislação cada vez mais rígida quer a nível nacional como a nível internacional.

## 2. Legislação

Até ao início da década de 70 não se conhecia o efeito que a atividade humana exercia na depleção da camada de ozono (UNEP, 2000). Porém, tal como evidenciado pelas descobertas realizadas por Molina e Rowland (1974), os fluidos frigorigéneos à base de cloro provaram ser suficientemente estáveis para alcançar a estratosfera e agirem como catalisadores na destruição da camada do ozono (Molina et al., 1974).

Deste modo, com o intuito de proteger a camada de ozono, foi assinado um tratado internacional, o Protocolo de Montreal, por forma a erradicar gradualmente o consumo e produção de substâncias que provoquem a depleção da camada do ozono utilizadas nas mais diversas aplicações, nomeadamente os Clorofluorcarbonetos (CFCs). Tendo entrado em vigor a 1 de Janeiro de 1989, o Protocolo de Montreal acabaria por se revelar um dos exemplos de maior sucesso do compromisso global na preservação do ambiente.

A primeira reação das indústrias química e de refrigeração ao Protocolo de Montreal foi procurar fluidos frigorigéneos temporários, a maioria baseada no R22, com propriedades ambientais mais favoráveis e que poderiam ser usados até que alternativas melhores pudessem ser desenvolvidas (James et al., 2010). Visto possuírem propriedades físico-químicas semelhantes às dos CFCs, aliadas a um ODP nulo ou reduzido e a uma boa adaptação aos sistemas precedentes, os HCFCs foram escolhidos para uso temporário. Enquanto isso, os HFCs foram eleitos para uso a longo prazo visto possuírem um ODP nulo.

Contudo, por possuírem cloro na sua composição, os HCFCs ainda representam uma ameaça para a camada do ozono, embora mais reduzida. Deste modo, após sucessivas emendas, os HCFCs acabariam também por serem considerados no Protocolo de Montreal e os prazos para a sua descontinuação estabelecidos na Emenda de Copenhaga (1992).

A resposta bem-sucedida à depleção da camada de ozono contrasta nitidamente com o agravamento das mudanças climáticas, nomeadamente o aumento das temperaturas médias globais do ar e dos oceanos. Perante isto, percebeu-se que as alternativas possuíam os seus inconvenientes e que outro problema tinha surgido, o aquecimento global.

Tendo em conta o seu envolvimento nas alterações climáticas, visto possuírem um potencial de aquecimento global (PAG) elevado, os HFCs acabaram por integrar as metas vinculativas do Protocolo de Quioto, cujo objetivo é a redução das emissões coletivas de gases de efeito de estufa. No seguimento deste compromisso global, foi publicado o Regulamento (CE) n.º 842/2006, de 17 de Maio, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativo a determinados gases fluorados com efeito de estufa.

Porém, recentemente, este foi revogado pelo Regulamento (EU) n.º 517/2014, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Abril, que será aplicável a partir de 1 de Janeiro de 2015. Com objetivo de proteger o ambiente, o presente Regulamento estabelece:

- Regras de confinamento, utilização, recuperação e destruição de gases fluorados com efeito de estufa, bem como medidas auxiliares conexas;
- Condições à colocação no mercado de produtos e equipamentos que contenham, ou cujo funcionamento dependa de, gases fluorados com efeito de estufa;
- Condições às utilizações específicas de gases fluorados com efeito de estufa;
- Limites quantitativos à colocação de hidrofluorcarbonetos (HFCs) no mercado.

Depreende-se assim que este Regulamento estabelece requisitos específicos para as diferentes fases do ciclo de vida dos gases fluorados, desde a produção até ao fim de vida útil. Por conseguinte, o mesmo afeta os diferentes agentes ao longo do ciclo de vida dos gases fluorados, incluindo produtores, importadores e exportadores dos gases fluorados, fabricantes e importadores de determinados equipamentos e produtos que contêm gases fluorados, assim como operadores dos equipamentos.

Em termos nacionais, a legislação atualmente em vigor acerca desta temática, e que regulamenta desde a certificação dos técnicos de intervenção à comunicação de dados, passando pelas sanções aplicáveis, é o Decreto-Lei n.º 56/2011, de 21 de Abril.

À medida que a legislação europeia e internacional se torna mais exigente, a quantidade de fluidos frigorigéneos disponíveis permitidos diminui, tornando-se cada vez mais urgente encontrar soluções adequadas, ambientalmente seguras e energeticamente eficientes.

### **3. Tipos de Fluidos Frigorígenos**

Um fluido frigorígeno é um produto químico responsável pelas trocas térmicas nos sistemas de refrigeração e climatização. Esse composto, pela propriedade que possui de passar de líquido a gás, e vice-versa, é capaz de absorver calor, arrefecendo assim um ambiente de maneira controlada.

Tendo em conta que o fluido frigorígeno selecionado, através das suas propriedades, influencia diretamente quer a estrutura como a eficiência de um determinado equipamento de refrigeração, e conseqüentemente os diversos custos de aquisição e operação, a escolha do mesmo deverá ser realizada com o maior rigor possível por forma a evitar uma solução inadequada.

A composição molecular de um fluido frigorígeno varia de acordo com a aplicação, existindo assim diversos tipos de fluidos. Porém, o desenvolvimento tecnológico e os problemas ambientais que foram surgindo ao longo dos tempos, nomeadamente a destruição da camada do ozono e o aquecimento global por aumento do efeito de estufa atmosférico, são outras das razões que levam à existência de diversos tipos destes fluidos.

#### **3.1. Clorofluorocarbonetos (CFCs)**

Desenvolvidos no início da década de 30, os CFCs consistem na combinação de derivados voláteis do metano e do etano com elementos halogenados como o cloro e o fluor. Os CFCs foram amplamente utilizados em aplicações habitacionais e industriais devido às suas características singulares (baixa toxicidade, baixa ou nula inflamabilidade, condutibilidade térmica baixa na fase gasosa, baixa corrosividade durante o uso, custo razoável, etc) (Kim et al., 2011).

Porém, a estabilidade química dos CFCs permite a sua difusão e transporte da parte mais baixa da atmosfera, a Troposfera, para a Estratosfera. Aqui, a sua fotólise liberta átomos de cloro que, por sua vez, participam numa série de reações que levam à destruição catalítica do ozono (Kim et al., 2011).

Devido ao efeito que este tipo de fluidos tem na camada de ozono, os CFCs tornaram-se os primeiros fluidos frigorígenos a serem proibidos pela legislação internacional.

### **3.2. Hidroclorofluorocarbonetos (HCFCs)**

Os HCFCs são moléculas compostas por carbono, cloro, fluor e hidrogénio. Embora sejam menos estáveis que os CFCs e como tal provoquem danos menores na camada de ozono, o seu efeito não é nulo. Por isso, estes são considerados como fluidos frigorigéneos transitórios, tendo também sido estabelecidos prazos para a sua descontinuação gradual (Kim et al., 2011).

Os HCFCs revelaram-se importantes na substituição dos CFCs, que dominavam o mercado, bem como na redução do cloro existente na atmosfera e que destruía a camada de ozono embora também tenham algum impacto neste fenómeno.

### **3.3. Hidrofluorocarbonetos (HFCs)**

Por sua vez, os HFCs são moléculas compostas por carbono, fluor e hidrogénio, sendo o grupo de gases fluorados mais comum. São utilizados em vários sectores e aplicações como fluidos frigorigéneos para equipamentos de refrigeração, ar condicionado ou ainda bombas de calor. São também usados como agentes de expansão no fabrico de espumas, como agentes extintores de incêndio, gases propulsores de aerossóis e solventes.

Visto possuírem muitas das propriedades desejáveis dos CFCs e dos HCFCs aliada ao facto de não provocarem a depleção da camada de ozono, os HFCS têm sido amplamente utilizados como substitutos para estes dois tipos de fluidos frigorigéneos. Contudo, a maioria possui um elevado potencial de aquecimento global (PAG), representando assim uma ameaça para o ambiente e à medida que a legislação se tornar mais existente a sua utilização tenderá a ser reduzida.

### **3.4. Misturas**

A mistura de dois ou mais fluidos frigorigéneos permite a oportunidade de ajustar as propriedades do fluido resultante de acordo com o mais desejável para uma determinada aplicação. Estas podem ser classificadas de acordo com os componentes fluorados que contêm (Benhadid-Dib et al., 2012).

No entanto, podem ainda ser distinguidas consoante o seu comportamento quando mudam de fase, sendo categorizadas em dois tipos, misturas zeotrópicas ou misturas azeotrópicas. Enquanto uma mistura azeotrópica se comporta como uma substância pura, não existe variação na temperatura durante a mudança de estado (condensação, evaporação), uma mistura zeotrópica na mudança de estado a temperatura sofre uma variação (Benhadid-Dib et al., 2012).

As misturas de fluidos frigoríficos que apresentam menores impactos ambientais e que são energeticamente mais eficientes são consideradas como sendo a quarta e nova geração de fluidos frigoríficos (Sarbu, 2014).

### **3.5. Naturais**

Devido ao seu potencial nulo de depleção da camada de ozono, baixo ou nulo potencial de aquecimento global, uma boa compatibilidade com os materiais elastômeros comumente encontrados nos sistemas de refrigeração e solubilidade em óleo mineral convencional os fluidos frigoríficos naturais têm sido encarados como possíveis alternativas a diversos CFCs, HCFCs e HFCs. Nesta classe encontra-se o amoníaco, os hidrocarbonetos (HCs) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

#### **3.5.1. Amoníaco**

O amoníaco é largamente usado como fluido frigorífico em sistemas industriais de larga escala, especialmente para a refrigeração de alimentos. Este tipo de fluido não se adequa a sistemas de refrigeração domésticos, devido à sua incompatibilidade com os materiais normalmente utilizados (cobre), e também por implicar custos superiores.

O amoníaco apresenta algumas desvantagens que condicionam a sua utilização, nomeadamente o facto de ser inflamável e tóxico. Contudo, acaba por ser a escolha em diversas aplicações industriais por causa das suas características, isto é, devido ao facto de ser económico e facilmente disponível, às suas propriedades termodinâmicas que permitem obter equipamentos com um dos melhores coeficientes de desempenho, ser praticamente neutro em termos ambientais. Apresenta também uma entalpia de vaporização elevada e baixas temperaturas de vaporização, o que permite produzir atingir temperaturas tão baixas quanto -60°C (Sarbu, 2014).



### **3.5.2. Hidrocarbonetos (HCs)**

Os HCs apresentam características vantajosas em termos ambientais visto não terem impacto na camada de ozono e um impacto diminuto em termos de aquecimento global (GWP <3). Contudo, este tipo de fluidos é altamente inflamável, o que acaba por exigir alguns cuidados especiais e condicionar de algum modo a sua utilização. Assim, este tipo de fluidos é usualmente utilizado em pequenos sistemas com baixa carga de fluido frigorigéneo.

### **3.5.3. Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)**

O CO<sub>2</sub> é um componente atmosférico e desempenha um papel essencial à vida. A sua utilização no ramo da refrigeração não é novidade, tendo começado em meados do século XIX e atingido o auge na década de 20. Porém, após 1950 a sua utilização acabaria por declinar a favor dos CFCs.

O CO<sub>2</sub> apresenta diversas vantagens: não toxicidade, não inflamabilidade, total compatibilidade com os lubrificantes normais, fácil disponibilidade, baixo custo, não apresentar problemas em termos ambientais. Todavia, apresenta alguns entraves como a necessidade de funcionamento a elevadas pressões, bem como níveis reduzidos de eficiência quando usado em sistemas convencionais que não sejam em cascata (Sarbu, 2014).

#### 4. Fluidos frigoríficos usados na indústria nacional

Como parte das auditorias deambulatórias realizadas às empresas participantes no projeto InovEnergy, realizou-se o levantamento dos fluidos frigoríficos utilizados nos diversos sistemas de refrigeração das indústrias visitadas (ver Fig. 1) (Ferreira et al., 2014).

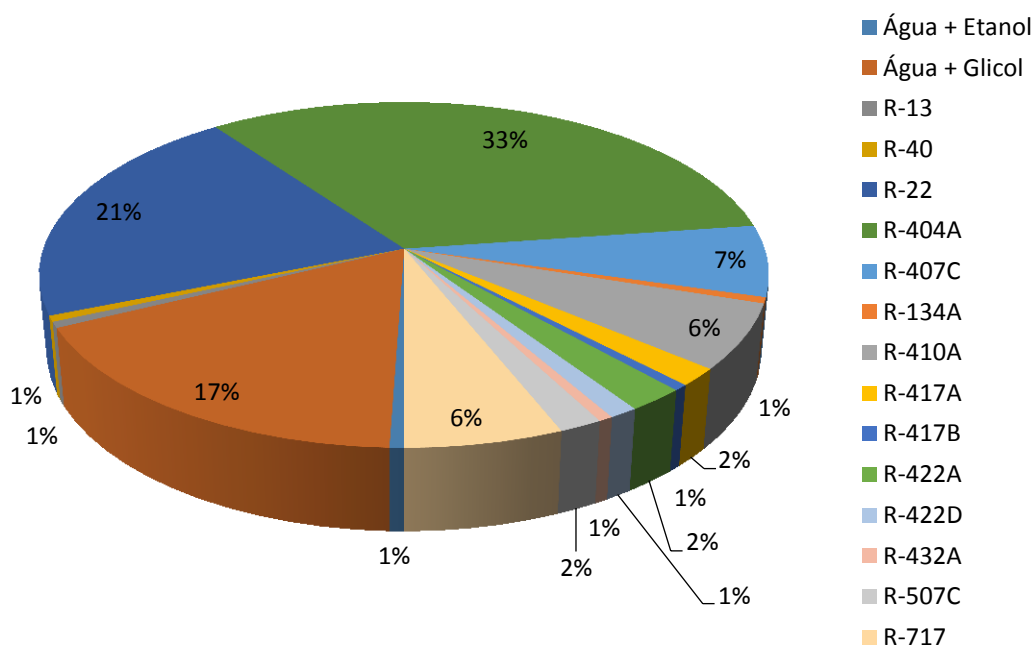
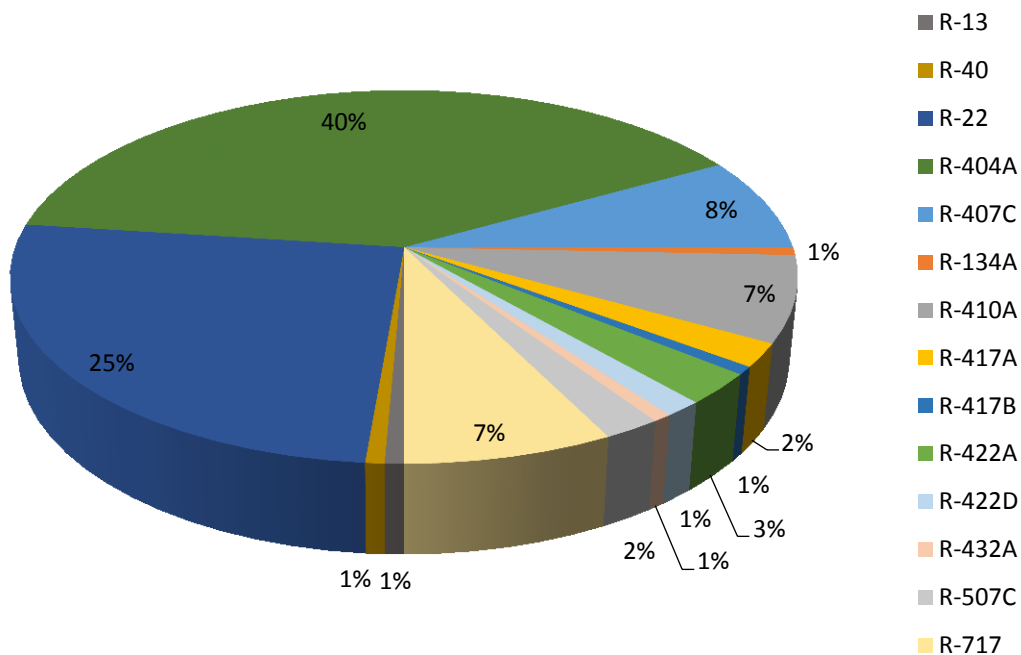


Fig. 1 - Levantamento dos fluidos frigoríficos utilizados (primários + secundários).

É notória a predominância do fluido R-404A com uns expressivos 33% (40% caso sejam considerados apenas os fluidos primários – ver Fig. 2). O segundo mais usado é o R-22, um HCFC que devido aos seus impactos ambientais está em processo de progressiva substituição e cuja adoção em sistemas novos está proibida.

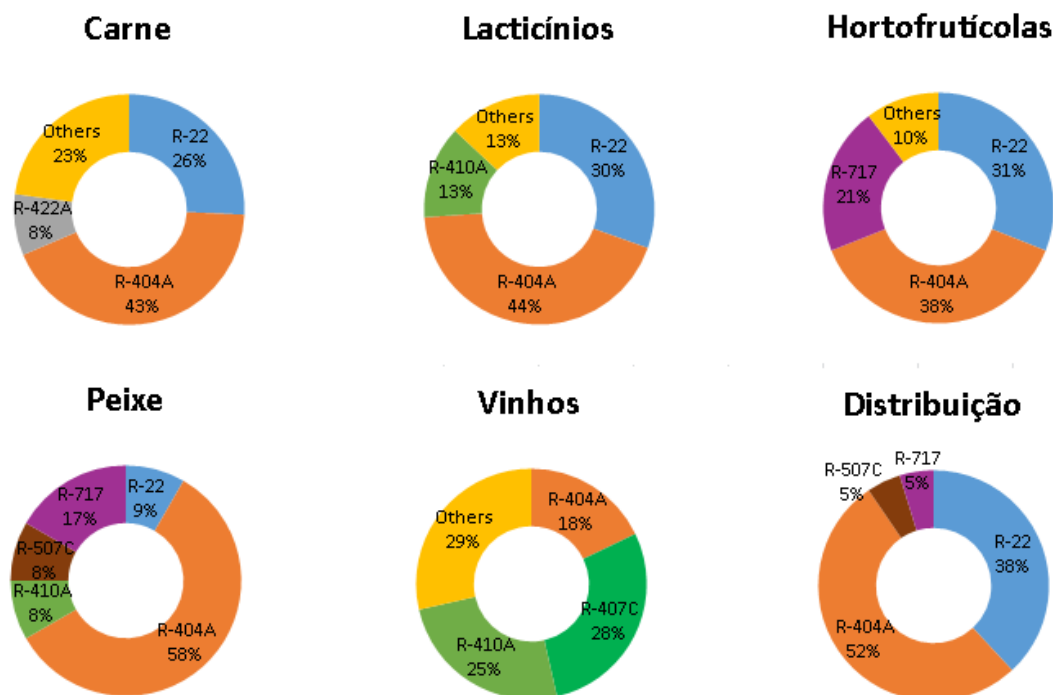
Em terceiro lugar encontra-se um fluido secundário Água + Glicol que deve esta relevância por uso generalizado nas fileiras hortofrutícola e dos vinhos, representando respetivamente 12% e 44%.

A Fig. 2 mostra os resultados com os fluidos secundários excluídos da análise. A grande diferença comparativamente com a figura anterior é o facto de a terceira posição corresponder ao R-407C, seguido pelo R-717 (Amoníaco) e o R-410A, ambos com 7,4%.



**Fig. 2 - Levantamento dos fluidos frigoríficos utilizados (primários).**

Desagregando o levantamento dos fluidos frigoríficos por fileira (ver Fig. 3), constata-se a efetiva predominância do R-404A em todas as fileiras à exceção na dos vinhos. Verifica-se ainda que o R-717 apresenta uma percentagem significativa nas fileiras do Peixe e Hortofrutícolas.



**Fig. 3 - Levantamento dos fluidos frigoríficos utilizados (primários) por fileira.**

Relativamente aos impactos ambientais, sendo o R-404A e o R-407C HFCs, e o R-717 um fluido orgânico, os seus potenciais de destruição do ozono são nulos. Contudo têm ainda algum potencial de aquecimento global, como consta na Tabela 1.

**Tabela 1- Impactos ambientais de vários fluidos frigoríficos.**

<b>Fluido</b>	<b>Potencial de Destruição do Ozono</b>	<b>Potencial de Aquecimento Global</b>
R-13	1	14400
R-22	0.04	1790
R-40	0.02	16
R-134a	0	1370
R-404A	0	3700
R-407C	0	1700
R-410A	0	2100
R-417A	0	2300
R-417B	0	3000
R-422A	0	3100
R-422D	0	2700
R-432A	0	16
R507C	0	0.85
R-717	0	0

## **5. Conclusões**

Com os sucessivos problemas ambientais que surgiram, primeiramente a destruição da camada do ozono e em seguida o aquecimento global, a legislação da comunidade europeia e internacional tem vindo a impor exigências crescentes, obrigando o sector da refrigeração a mudanças profundas por forma a reduzir o seu impacto negativo no ambiente.

Dada a inevitável substituição e respetiva reabilitação a curto prazo das instalações a operar com o R-22, verifica-se uma boa oportunidade para melhorar, não só os impactos ambientais diretos através da escolha de fluidos de substituição com menores índices de potencial de destruição da camada do ozono e potencial de aquecimento global, mas também através de uma análise do ponto de vista energético e da adoção de fluidos com propriedades termodinâmicas mais favoráveis à eficiência global dos sistemas.

Pelo levantamento realizado no âmbito do projeto InovEnergy, constata-se um bom acompanhamento das exigências legislativas quanto à substituição dos fluidos frigorigéneos na vertente de redução dos impactos ambientais (depleção da camada de ozono e efeito de estufa). Contudo, há ainda um grande potencial de reabilitação das instalações no sentido de as dotar de níveis de rendimentos energéticos superiores.

## 6. Referências Bibliográficas

**(Benhadid-Dib et al., 2012):** Benhadid-Dib, S., Benzaoui, A., Refrigerants and their Environmental Impact Substitution of Hydro Chlorofluorocarbon HCFC and HFC Hydro Fluorocarbon. Search for an Adequate Refrigerant, Energy Procedia, Volume 18, 2012, Pages 807-816, ISSN 1876-6102, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.096>.

**(Emenda de Copenhaga, 1992):** Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer, 1987, United Nations, 1987 (and subsequent amendments).

**(Evans et al., 2014a):** Evans, J.A., Hammond, E.C., Gigiel, A.J., Fostera, A.M., Reinholdt, L., Fikiin, K., Zilio, C., Assessment of methods to reduce the energy consumption of food cold stores, Applied Thermal Engineering, Volume 62, Issue 2, 25 January 2014, Pages 697-705, ISSN 1359-4311, <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.10.023>.

**(Evans et al., 2014b):** Evans, J.A., Foster, A.M., Huet, J.M., Reinholdt, L., Fikiin, K., Zilio, C., Houska, M., Landfeld, A., Bond, C., Scheurs, M., Van Sambeek, T.W.M, Specific energy consumption values for various refrigerated food cold stores, Energy and Buildings, Volume 74, May 2014, Pages 141-151, ISSN 0378-7788, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.11.075>.

**(Ferreira et al., 2014):** Ferreira, Vitor A. R; Lamas, Francisco; Cardoso, Bruno; Gaspar, Adélio R; Ribeiro, J.B.. 2014. "An overview of the refrigeration facilities in Portuguese agro-food industries: energy consumption and refrigerants", Trabalho apresentado em VII Iberican and V Ibero-American Congress of Refrigeration Sciences and Technologies, In Cytet 2014, Tarragona.

**(James et al., 2010):** James, S.J., James, C., The food cold-chain and climate change, Food Research International, Volume 43, Issue 7, August 2010, Pages 1944-1956, ISSN 0963-9969, <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.02.001>.

**(Kim et al., 2011):** Kim, Ki-Hyun, Shon, Zang-Ho, Nguyen, Hang, Jeon, Eui-Chan, A review of major chlorofluorocarbons and their halocarbon alternatives in the air, Atmospheric Environment, Volume 45, Issue 7, March 2011, Pages 1369-1382, ISSN 1352-2310, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.029>.

**(Molina et al., 1974):** Molina, M.and Rowland, F. S., "Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atomic catalysed destruction of ozone", Nature, vol. 249, pp. 810-812, June 28 1974.

**(Pearson, 2008):** Pearson, A., Refrigeration with ammonia, International Journal of Refrigeration, Volume 31, Issue 4, June 2008, Pages 545-551, ISSN 0140-7007, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2007.11.011>.

**(Sarbu, 2014):** Sarbu, I., A review on substitution strategy of non-ecological refrigerants from vapour compression-based refrigeration, air-conditioning and heat pump systems, International Journal of Refrigeration, Volume 46, October 2014, Pages 123-141, ISSN 0140-7007, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.04.023>.

**(UNEP, 2010):** UNEP, Handbook for the International Treaties for the Protection of the Ozone Layer: The Vienna Convention (1985); the Montreal Protocol(1987), Nairobi, Kenya, Ozone Secretariat, 2000.