UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

INAURA CAROLINA CARNEIRO DA ROCHA

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS MODELOS E REPRESENTATIVOS DE PETRÓLEO COM CO_2 SUPERCRÍTICO

SALVADOR - BAHIA
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Inaura Carolina Carneiro da Rocha

Estudo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Modelos e Representativos de Petróleo com CO_2 Supercrítico

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como requisito à obtenção do título de Doutora em Ciências em Engenharia Industrial.

Orientadores:
Prof.ª Drª Rosana Lopes Lima Fialho
Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
Coorientador:
Prof. Dr. José Jailton Marques

Salvador
Julho de 2014.

Rocha, Inaura Carolina Carneiro
Estudo do equilíbrio de fases de sistemas modelos e representativos de petróleo com CO2 supercrítico. / Inaura Carolina Carneiro da Rocha. – Salvador, 2014.
171 f. : il. color.

Orientador: Profª. Rosana Lopes Lima Fialho, Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
Co-orientador: Prof. José Jailton Marques
Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2014.

1. Equilíbrio de fases. 2. Água. 3. Hidrocarbonetos. 4. Dióxido de carbono. 5. Petróleo I. Fialho, Rosana Lopes Lima. II. Título.

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS MODELOS E REPRESENTATIVOS DE PETRÓLEO COM CO2 SUPERCRÍTICO

INAURA CAROLINA CARNEIRO DA ROCHA

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Profª. Rosana Lopes Lima Fialho_____
Doutora em Engenharia Química, Brasil, 1998;

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa _____
Doutor em Engenharia Química, Brasil, 1992;

Prof. José Jailton Marques_____
Doutor em Engenharia Química, Brasil, 2003;

Profª. Gloria Meyberg Nunes Costa _____
Doutora em Engenharia Industrial, Brasil, 2009;

Prof. Cláudio Dariva_____
Doutor em Engenharia Química, Brasil, 2000;

Prof. Marcelo Lanza_____
Doutor em Engenharia de Alimentos, Brasil, 2008;

Prof.Osvaldo Chiavone Filho_____
Doutor em Engenharia Química, Dinamarca, 1993;

Salvador, BA - BRASIL
julho/2013

Conforme resolução do Programa, o conjunto de orientadores teve a representação de 1 (um) único voto no parecer final da banca examinadora.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Carlos e Ivania, pelas lições diárias de amor. Aos meus irmãos, Ivan e Ivana, por me aceitarem como sou. Aos meus avós, Osvaldo, Inaura, Rocha e Carolina, ainda que meus olhos não possam vê-los, sei que estão em festa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me abençoar a cada instante, por mais essa rica experiência de vida.

A minha família, por sempre apoiar meus sonhos, ainda que signifique privação do convívio familiar. Por muitas vezes, o estímulo e a compreensão de vocês foi o que me redirecionou, me fez seguir adiante. Sou muito privilegiada por ter vocês ao final de cada dia.

Aos meus orientadores, Profª. Rosana, Prof. Fernando e Prof. Jailton, por terem atuado na minha formação tão pacientemente. Sou muito grata pela atenção de vocês, por cada explicação, apoio e minuto de caneta e papel. Também agradeço a Prof. Glória, pelas ricas contribuições termodinâmicas. Ao Prof. Dariva, por ter me recebido como sua aluna, pelo zelo sobre o meu aprendizado e pela confiança depositada. Ao Prof. Elton, pela pronta assistência.

Aos amigos que fiz enquanto estive em Salvador, Diego, Milene, Júnior, André, Islane, Maísa e Ingrid pelo companheirismo dentro e fora de sala de aula. Primeiro ano de doutorado, fora de casa, não poderia ser fácil, mas graças a vocês só tenho boas recordações. Aos secretários do Pei, Tatiane e Robinson, pela consideração e palavras de incentivo.

Aos amigos e colegas de pesquisa da "cidade maravilhosa", Raquel, Shayane, Pedro, Monique, Reinaldo, Alcides, Hugo, Tayná e Verônica, por terem me recebido com tanto carinho no Ladeq, incluídos os espressos terapêuticos, e em especial ao Fábio e ao Renan, que compartilharam seus conhecimentos com tanta paciência e estiveram comigo em todas as horas de sufoco dessa temporada. Muito obrigada por tudo. A Andrea, amiga (e comadre) desde quando "gordinha", por manter a nossa amizade protegida do tempo ou da distância.

A todos do Nuesc, por terem me ajudado desde as primeiras atividades no laboratório. Agradeço aos braços fortes da alta pressão, Gustavo, Anderson, Cleiton, Alexander e Aline pela cooperação de bancada. Ao Rafael e a Moema pela ajuda nos experimentos. E em especial, a Fabiane, Joanna, Denisson, C. Eduardo, Leonardo, Lucas, Reginaldo e J. Henrique, amigos que ultrapassaram as barreiras do laboratório, que partilham seu saber com alegria, vocês fizeram meu coração sorrir cada santo dia, ainda que sob 300 bar! Sem vocês poderia ter conseguido, mas com vocês, teria sido desleal não prosseguir. Muitíssimo obrigada!

A Fapesb e Capes, pelo apoio financeiro.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: DIAGRAMA PRESSÃO CONTRA TEMPERATURA: CLASSIFICAÇÃO DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO (ADAPTADO DE ZHENG ET AL., 2006). 35

FIGURA 2: COMPARAÇÃO ENTRE AS LIBERAÇÕES *FLASH* E DIFERENCIAL (ADAPTADA DE FREYSS ET AL., 1989). 39

FIGURA 3: COMPORTAMENTO EXIBIDO DURANTE A DETERMINAÇÃO DO PONTO DE BOLHA ATRAVÉS DO MÉTODO SINTÉTICO VISUAL (ADAPTADA DE DOHRN ET AL., 2012). 50

FIGURA 4: ESQUEMA ILUSTRATIVO PARA INTERPRETAÇÃO DE MEDIDAS ENVOLVENDO ELL E ELLV (ADAPTADO DE CANZIANI, 2008). 51

FIGURA 5: ESTRUTURAS DOS HIDROCARBONETOS: (A) DECANO E (B) DECALINA. 71

FIGURA 6: ESQUEMA DA UNIDADE EXPERIMENTAL PARA SISTEMAS MODELOS. 73

FIGURA 7: VISTA PARCIAL DA UNIDADE EXPERIMENTAL PARA MEDIÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO EM ALTAS PRESSÕES. 74

FIGURA 8: VISTA APROXIMADA DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO POSICIONADA NA UNIDADE. 75

FIGURA 9: VALIDAÇÃO UTILIZANDO O SISTEMA CO_2/ETANOL. T = 40°C: ○, PRESENTE ESTUDO; □, MEHL ET AL. (2011); Δ, CHIU ET AL. (2008); X, SECUIANU ET AL. (2008); ▲, STIEVANO E ELVASSORE (2005); ♦, GALICIA-LUNA ET AL. (2000); -, CHANG ET AL. (1997); +, DAY ET AL. (1996). T=60°C: ○, PRESENTE ESTUDO; □, KNEZ ET AL. (2008); ♦, SECUIANU ET AL. (2008); Δ WU ET AL. (2006); +, JOUNG ET AL. (2001); ◊, GALICIA-LUNA ET AL. (2000). 76

FIGURA 10: AMOSTRAS DAS FRAÇÕES OBTIDAS POR DESTILAÇÃO EM (LUCAS, 2013). 82

FIGURA 11: CROMATOGRAMAS DAS FRAÇÕES F1, F2 E F3, COM INDICAÇÃO DOS PICOS REFERENTES AOS N-ALCANOS EM LUCAS (2013). 83

FIGURA 12: PRESSÕES DE VAPOR MEDIDAS DAS FRAÇÕES F1 A F4 (SÍMBOLOS) E CALCULADAS COM A EQUAÇÃO DE ANTOINE PARA ALGUNS N-ALCANOS (LINHAS) (F1 = C_8H_{18}; F2 = $C_{11}H_{24}$; C3 = $C_{16}H_{32}$; F4 = $C_{28}H_{58}$) EM LUCAS (2013). 84

FIGURA 13: ESQUEMA DA UNIDADE EXPERIMENTAL PARA SISTEMAS REPRESENTATIVOS DE PETRÓLEO. 86

FIGURA 14: ILUMINAÇÃO DA CÉLULA COM LUZ VISÍVEL (À ESQUERDA) E LUZ IV (À DIREITA). 87

FIGURA 15: VISTA PARCIAL DA UNIDADE DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA SISTEMAS DE PETRÓLEO. 88

FIGURA 16: VALIDAÇÃO UTILIZANDO O SISTEMA (CO_2/ETANOL). T = 40°C: ○, PRESENTE ESTUDO; □, MEHL ET AL. (2011); Δ, CHIU ET AL. (2008); X, SECUIANU ET AL. (2008); ▲, STIEVANO E ELVASSORE (2005); ♦, GALICIA-LUNA ET AL. (2000); -, CHANG ET AL. (1997); +, DAY ET AL. (1996). T=60°C: ○, PRESENTE ESTUDO; □, KNEZ ET AL. (2008); ♦, SECUIANU ET AL. (2008); Δ WU ET AL. (2006); +, JOUNG ET AL. (2001); ◊, GALICIA-LUNA ET AL. (2000). 89

FIGURA 17: CÉLULA PRESSURIZADA, AQUECIDA E COM AGITAÇÃO REDUZIDA PARA VISUALIZAÇÃO DA IMISCIBILIDADE DO SISTEMA. À ESQUERDA COM 90% CO_2 E A DIREITA COM 10% CO_2. 93

FIGURA 18: PONTO DE BOLHA EM x_1= 0,2511 A 40 ºC, MISTURA COM 5% (M/M) H_2O:$C_{10}H_{22}$. EM DESTAQUE: GOTAS (SETA PONTILHADA) E BOLHAS (SETA CONTÍNUA). 95

FIGURA 19: PONTO DE ORVALHO EM x_1= 0,90 A 50 ºC, MISTURA COM 10% (M/M) H_2O:$C_{10}H_{22}$. EM DESTAQUE: GOTAS (SETA PONTILHADA). 96

FIGURA 20: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS MISTURAS $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{22}$: PONTOS DE BOLHA (MARCADORES VAZIOS), PONTOS DE ORVALHO (MARCADORES CHEIOS) E TRANSIÇÕES NÃO IDENTIFICADAS (MARCADORES TRACEJADOS). (A) 1% H_2O; (B) 5% H_2O; (C) 10% H_2O. 97

FIGURA 21: INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA NAS MISTURAS $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{22}$. 99

FIGURA 22: TRANSIÇÃO DE FASES DO TIPO BOLHA NO SISTEMA $CO_2/C_{10}H_{18}$ A 40 ^{0}C. EM DESTAQUE: BOLHAS (SETA CONTÍNUA). . 102

FIGURA 23: TRANSIÇÃO DE FASES DO TIPO ORVALHO NO SISTEMA $CO_2/C_{10}H_{18}$ A 40 ^{0}C. 102

FIGURA 24: PONTO DE BOLHA EM x_1 = 0,0991 A 40ºC, MISTURA COM 1% (M/M) H_2O:$C_{10}H_{18}$. EM DESTAQUE: GOTAS (SETA PONTILHADA) E BOLHAS (SETA CONTÍNUA). 102

FIGURA 25: PONTO DE ORVALHO EM x_1= 0,7981 A 40ºC, MISTURA COM 1% (M/M) H_2O:$C_{10}H_{18}$. EM DESTAQUE: GOTAS (SETA PONTILHADA). 103

FIGURA 26: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS MISTURAS $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{18}$: PONTOS DE BOLHA (MARCADORES VAZIOS), PONTOS DE ORVALHO (MARCADORES CHEIOS) E TRANSIÇÕES NÃO IDENTIFICADAS (MARCADORES TRACEJADOS). (A) 0% H_2O; (B)1% H_2O; (C) 5% H_2O; (D) 10% H_2O. 104

FIGURA 27: INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA NAS MISTURAS $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{18}$. 105

FIGURA 28: COMPARAÇÃO DAS TRANSIÇÕES DE FASES ENTRE AS MISTURAS $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{22}$ E $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{18}$, COM 1, 5 E 10% (M/M) H_2O E A 50 ^{0}C. 107

FIGURA 29: COMPARAÇÃO ENTRE AS PRESSÕES EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PARA O SISTEMA $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{22}$: (A) 1 % (M/M) DE H_2O:$C_{10}H_{22}$; (B) 5 % (M/M) DE H_2O:$C_{10}H_{22}$; (C) 10 % (M/M) DE H_2O:$C_{10}H_{22}$. 111

FIGURA 30: COMPARAÇÃO ENTRE AS PRESSÕES EXPERIMENTAIS E CALCULADAS A 40 E 50 ^{0}C PARA O SISTEMA $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{18}$ COM 1% (M/M) H_2O:$C_{10}H_{18}$. 112

FIGURA 31: AGREGADOS EM MISTURAS COM 10% F4: FRAÇÃO (ÕES) ORGÂNICA(S) 114

FIGURA 32: ETAPAS DE UM PONTO DE BOLHA COM 75% CO_2. 115

FIGURA 33: ETAPAS DE UM PONTO DE ORVALHO PARA AS MISTURAS REPRESENTATIVA E REAL: (A) TÍPICO (B) COM FORMAÇÃO EXPRESSIVA DE CONDENSADO. 115

FIGURA 34: PONTO DE BOLHA PARA OS SISTEMAS CO_2/C_8H_{18}/F4 COM 50% CO_2 A 50ºC EM 1% (M/M) F4:C_8H_{18}. 118

FIGURA 35: PONTO DE ORVALHO PARA OS SISTEMAS CO_2/C_8H_{18}/F4 COM 95% CO_2 A 50ºC EM E 1% (M/M) F4:C_8H_{18}. 118

FIGURA 35: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO SISTEMA $CO_2(1)/C_8H_{18}$/F4: PONTOS DE BOLHA (MARCADORES VAZIOS) E PONTOS DE ORVALHO (MARCADORES CHEIOS). (A) COM 1% F4; (B) COM 5% F4; (C) COM 10% F4. 120

FIGURA 36: INFLUÊNCIA DO TEOR DE F4 NO SISTEMA $CO_2(1)/C_8H_{18}$/F4. DESTAQUE PARA A COMPARAÇÃO ENTRE A MISTURA REPRESENTATIVA (CO_2/C_8H_{18}/F4) E A REAL (CO_2/F1/F4 COM 10% F4: F1). (A) 30^{0}C (B) 50 ^{0}C; (C) 70 ^{0}C. 121

FIGURA 38: PONTO DE BOLHA PARA OS SISTEMAS $CO_2/C_{11}H_{24}$/F4 COM 50% CO_2 A 30ºC EM 10% F4:$C_{11}H_{24}$. 123

FIGURA 39: PONTO DE ORVALHO PARA OS SISTEMAS $CO_2/C_{11}H_{24}$/F4 COM 95 %CO_2 A 70ºC EM E 1% F4:$C_{11}H_{24}$. 123

FIGURA 40: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO SISTEMA $CO_2(1)/C_{11}H_{24}$/F4: PONTOS DE BOLHA (MARCADORES VAZIOS) E PONTOS DE ORVALHO (MARCADORES CHEIOS). (A) COM 1% F4; (B) COM 5% F4; (C) COM 10% F4. 124

FIGURA 41: INFLUÊNCIA DO TEOR DE F4 NO SISTEMA CO2(1)/C8H18/F4 COM 1, 5 E 10% F4. (A) 30 ^{0}C (B) 50 ^{0}C; (C) 70 ^{0}C. 126

FIGURA 42: PONTO DE BOLHA PARA OS SISTEMAS $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4COM 50% CO_2, A 70ºC E 10% F4. 128

FIGURA 43: PONTO DE ORVALHO PARA OS SISTEMAS $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4 COM 95% CO_2 A 50ºC E 10% F4. 128

FIGURA 44: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO SISTEMA $CO_2(1)/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4: PONTOS DE BOLHA (MARCADORES VAZIOS) E PONTOS DE ORVALHO (MARCADORES CHEIOS). (A) COM 1% F4; (B) COM 10% F4. 129

FIGURA 45: INFLUÊNCIA DO TEOR DE F4 NO SISTEMA $CO_2(1)/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4 COM 1 E 10% F4. (A) 30 ^{0}C (B) 50 ^{0}C; (C) 70 ^{0}C. 130

FIGURA 46: PONTO DE BOLHA EM SISTEMA REAL A 50 ºC. (A) COM 1% F4; (B) COM 10% F4. 132

FIGURA 47: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS SISTEMAS REPRESENTATIVO E REAL. (A) COM 1% F4; (B) COM 10% F4. 133

FIGURA 48: SISTEMAS REPRESENTATIVO E REAL. (A) 30 ^{0}C (B) 50 ^{0}C; (C) 70 ^{0}C. 135

FIGURA 49: VISTA LATERAL DO CORPO CILÍNDRICO DA CÉLULA. 158

FIGURA 50: VISTA SUPERIOR E FRONTAL DA CÉLULA. 159

FIGURA 51: DETALHE DAS CONEXÕES DE VEDAÇÃO DA CÉLULA, COM RESPECTIVOS ANÉIS E VISORES DE SAFIRA. 159

FIGURA 52: POSICIONAMENTO DO VISOR DE SAFIRA NA CÉLULA DE EQUILÍBRIO. 160

FIGURA 53: VISTA DO PISTÃO MONTADO E DESMONTADO, COM SEUS DOIS ANÉIS DE BUNA N. 160

FIGURA 54: DETALHES DA NOVA CÉLULA DE EQUILÍBRIO: CONEXÕES DE VEDAÇÃO E PISTÃO UTILIZADOS. 165

FIGURA 55: ETAPAS DE UM PONTO DE BOLHA SEM IV (À ESQUERDA) E COM IV (À DIREITA). 168

FIGURA 56: ETAPAS DE UM PONTO DE ORVALHO SEM IV (À ESQUERDA) E COM IV (À DIREITA). 169

FIGURA 57: CÁLCULO DE PRESSÃO DE BOLHA (WALAS, 1985). 170

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CLASSES DE PETRÓLEOS. 28
TABELA 2: RESUMO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA POR REFERÊNCIA. 67
TABELA 3: ESPÉCIES QUÍMICAS UTILIZADAS PARA OS SISTEMAS MODELOS. 72
TABELA 4: COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS MODELOS. 73
TABELA 5: DADOS EXPERIMENTAIS DE ELV PARA O SISTEMA CO_2(1)/ ETANOL(2) - APARATO 1. 75
TABELA 6: REFERÊNCIAS UTILIZADAS NO AJUSTE DE PARÂMETROS. 81
TABELA 7: PARÂMETROS CRÍTICOS E FATOR ACÊNTRICO. 81
TABELA 8: ESPÉCIES QUÍMICAS UTILIZADAS PARA OS SISTEMAS REPRESENTATIVOS. 85
TABELA 9: COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS REPRESENTATIVAS (M). 85
TABELA 10: DADOS EXPERIMENTAIS DE ELV PARA O SISTEMA CO_2(1)/ ETANOL(2)- APARATO 2. 89
TABELA 11: CARACTERÍSTICAS DOS SISTEMAS INVESTIGADOS. 94
TABELA 12: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO DE FASES PARA O SISTEMA CO_2(1)/H_2O/$C_{10}H_{22}$. 95
TABELA 13: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO DE FASES PARA O SISTEMA CO_2(1)/H_2O/$C_{10}H_{18}$. 101
TABELA 14: PRESSÕES EXPERIMENTAL E CALCULADA PARA O SISTEMA CO_2(1)/H_2O/$C_{10}H_{22}$ A 40 ºC. 108
TABELA 15: PRESSÕES EXPERIMENTAL E CALCULADA PARA O SISTEMA CO_2(1)/H_2O/$C_{10}H_{22}$ A 50 ºC. 109
TABELA 16: PRESSÕES EXPERIMENTAL E CALCULADA PARA O SISTEMA CO_2(1)/H_2O/$C_{10}H_{22}$ A 60 ºC. 109
TABELA 17: PRESSÕES EXPERIMENTAL E CALCULADA PARA O SISTEMA CO_2(1)/H_2O/$C_{10}H_{18}$ A 40 E 50ºC. 110
TABELA 18: CARACTERÍSTICAS DOS SISTEMAS INVESTIGADOS. 116
TABELA 19: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO PARA O SISTEMA CO_2(1)/C_8H_{18}/F4. 117
TABELA 20: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO PARA O SISTEMA CO_2(1)/F1/F4 COM 10% (M/M) F4:F1. 117
TABELA 21: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO PARA O SISTEMA CO_2(1)/$C_{11}H_{24}$/F4. 122
TABELA 22: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO PARA O SISTEMA CO_2(1)/ C_8H_{18}/$C_{11}H_{24}$/F4. 127
TABELA 23: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO PARA O SISTEMA CO_2(1)/C_8H_{18}/$C_{11}H_{24}$/F3/F4. 131
TABELA 24: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO PARA O SISTEMA CO_2(1)/F1/F2/F3/F4. 132
TABELA 25: PARÂMETROS BINÁRIOS ESTIMADOS PARA O SISTEMA CO_2 (1) /H_2O(3) UTILIZANDO PR-WS. 172
TABELA 26: PARÂMETROS BINÁRIOS ESTIMADOS PARA OS SISTEMAS CO_2 (1) /$C_{10}H_{22}$ (2) E $C_{10}H_{22}$ (2) /H_2O (3). 172
TABELA 27: PARÂMETROS BINÁRIOS ESTIMADOS PARA OS SISTEMAS CO_2 (1) /$C_{10}H_{18}$ (2) E $C_{10}H_{18}$ (2) /H_2O (3). 172

LISTA DE SÍMBOLOS

Latina

a	parâmetro do termo atrativo das equações de estado cúbicas
b	parâmetro do termo repulsivo das equações de estado cúbicas
A,B	constantes da equação de estado cúbica generalizada em Z
A^E	energia livre de Helmoltz em excesso
C	constante de Wong e Sandler
c_1,c_2,c_3	parâmetros da função alfa de Mathias e Copeman
G^E	energia livre de Gibbs em excesso
G_{ij}	parâmetro do modelo NRTL
k_{ij}	parâmetro de interação entre i e j para o termo atrativo
l_{ij}	parâmetro de interação entre i e j para o termo repulsivo
f_i	fugacidade do componente i
MM	massa molar
NRTL	non-random two-liquid
P	pressão absoluta
P_c	pressão crítica
P_r	pressão reduzida
T	temperatura absoluta
T_c	temperatura crítica
T_r	temperatura reduzida
x_i	fração molar do componente i em fase líquida
y_i	fração molar do componente i em fase vapor
R	constante universal dos gases
u,w	parâmetros das equações originais em Z.
V	volume molar
V_c	volume crítico
Z	fator de compressibilidade
z	composição global de uma mistura
FO	função objetivo
n_{exp}	número de pontos experimentais

D_{rel}	desvio relativo
D_m	desvio médio absoluto
ELL	equilíbrio líquido-líquido
ELV	equilíbrio líquido-vapor
ELLV	equilíbrio líquido-líquido-vapor
EOR	enhanced oil recovery

Grega

α_{ij}	parâmetro do modelo NRTL
$\alpha(T)$	função que descreve a dependência do parâmetro atrativo
σ	desvio padrão
ρ	densidade específica
ω	fator acêntrico
Φ_i	coeficiente de fugacidade do componente i
μ	potencial químico
τ_{ij}	parâmetro do modelo NRTL

Sobrescritos/Subscritos

1,2,3	componentes
i, j	componentes genéricos
c	propriedade crítica
L	líquido
V	vapor
exp	experimental
cal	calculado

LISTA DE PUBLICAÇÕES

[1] ROCHA, I. C. C., FIALHO, R. L., MARQUES, J. J., DARIVA, C., PESSOA, F. L. P. Effect of Water Content on the Equilibrium Pressure of (Carbon Dioxide + Decane and + Decalin) from T = (313.15 to 333.15)K, *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 65, p. 11 – 17, 2013.

[2] ROCHA, I. C. C., FIALHO, R. L., DARIVA, C., FRANCESCHI, E., NUNES, R. B. M., MARQUES, J. J., PESSOA, F. L. P. Phase Transition Pressures for Decalin, Water and Carbon Dioxide Systems, *VII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada*, Uberlândia, 2013.

[3] NUNES, R. B. M., DAMASCENA, M. A., ROCHA, I.C.C., FRANCESCHI, E., DARIVA, C. Estudo do Comportamento de Fases de Sistemas de Petróleo e CO_2, *15a SEMPESQ - Semana de Pesquisa*, Aracaju, 2013.

[4] ROCHA, I. C. C., FIALHO, R. L., PESSOA, F. L. P., SANTOS, J. P. L. Experimental and Calculated Bubble Pressures for Decane, Water and Supercritical Carbon Dioxide Mixtures, *In: IX Iberoamerican Conceference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Densign - EQUIFASE*, Puerto Varas, v. I, p. 159 – 174, 2012.

[5] ROCHA, I. C. C., FIALHO, R. L., MARQUES, J. J., PESSOA, F. L. P. High-Pressure and High-Temperature Pressure Composition Diagram of Hexadecane, Water and Carbon DIoxide Systems, *In: 10 The tenth International Conference on Chemical & Process Engineering - ICheaP*, Florença, v.24. p. 559 – 564, 2011.

ROCHA, Inaura Carolina Carneiro – Estudo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Modelos e Representativos de Petróleo com CO_2 Supercrítico. Tese de Doutorado, UFBA, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial.

RESUMO

As condições de pressão, temperatura e composição são essenciais para o conhecimento do comportamento de fases e fomentam o projeto de equipamentos, o emprego de simuladores de reservatório e o aprimoramento dos métodos de recuperação na indústria do petróleo. Diante do exposto, justifica-se o interesse em informações experimentais que descrevam o comportamento de fases de sistemas de petróleo. Logo, essa pesquisa objetiva a investigação do comportamento de fases de sistemas modelos e representativos de petróleo empregando-se o método sintético visual. O estudo envolvendo os sistemas modelos constituiu a primeira etapa da tese, que incorporou hidrocarbonetos (decano e decalina), água e CO_2 em suas misturas. Nesta etapa também foi realizada a modelagem dos dados obtidos aplicando-se a equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura de van der Waals. Em um segundo momento, os sistemas representativos constituídos por frações de petróleo, hidrocarbonetos representativos dessas frações e CO_2 foram investigados após o projeto de uma nova aparelhagem experimental adaptada a sistemas opacos, através do uso de luz infravermelha. Nas misturas modelos, observaram-se duas fases em equilíbrio, sendo uma aquosa dispersa em outra orgânica contínua. A janela de miscibilidade entre a água e os demais componentes não foi observada. De modo geral, estas misturas exibiram maior efeito da temperatura, sobretudo em regiões ricas em CO_2. A modelagem gerou resultados aceitáveis, embora tenha se apresentado ineficaz para algumas condições experimentais. Nas misturas representativas, precipitados permaneceram em solução e irreversíveis, mesmo em alta pressão. As pressões de transição de fases apresentaram maior influência decorrente da F4 em comparação ao efeito da temperatura.

Palavras-chave: Equilíbrio de fases, Água, Hidrocarbonetos, Dióxido de carbono, Petróleo, Luz infravermelha.

ROCHA, Inaura Carolina Carneiro – Phase Equilibria Study of Models and Representatives Systems of Petroleum with supercritical CO_2, Doctoral Thesis, UFBA, Industrial Engineering Post Graduation Program.

ABSTRACT

Pressure, temperature and composition conditions are essential to the knowledge of this behavior and foment the equipment design, the use of reservoir simulators and improving enhanced oil recovery methods in the oil industry. Thus, it is justified the interest in experimental information describing the phase behavior of petroleum systems. Hence, this research aims to investigate the phase behavior of model and representative systems of petroleum employing the visual synthetic method. The study involving model systems constituted the first stage of thesis, which incorporated hydrocarbons (decane and decalin), water and CO_2 in their mixtures. In this step the data modeling was also realized applying the Peng-Robinson equation of state and van der Waals rule mixture. The parameter estimation was developed using experimental data from this study and from the literature. In a second moment, the representative systems constituted of oil fractions, representative hydrocarbons of oil fractions and CO_2 were investigated after the project of a new experimental apparatus adapted to opaque systems, through the use of infrared light. In model mixtures, there were two phases in equilibrium, one aqueous dispersed in an organic continuous. The window of miscibility between water and others components were not observed. In general, these mixtures exhibited a greater effect of temperature, especially in regions rich in CO_2. The modeling generated acceptable results, although it has presented ineffective for some experimental conditions. In representative mixtures, precipitates remained in solution and irreversible, even under high pressure. Phase transition pressures showed strongest influence due to F4 in comparison to the effect of temperature.

Keywords: Phase equilibria, Water, Hydrocarbons, Carbon dioxide, Petroleum, Infrared light.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO 19

1.1. MOTIVAÇÃO E IMPORTÂNCIA 19

1.2. OBJETIVOS E A ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO REALIZADO 22

CAPÍTULO II- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 25

2.1. O PETRÓLEO 25

2.1.1. A recuperação terciária de petróleo usando CO_2 28

2.2. CRITÉRIO DE EQUILÍBRIO DE FASES 32

2.2.1. Equilíbrio de fases na indústria de petróleo 33

2.2.2. Medidas de equilíbrio de fases na indústria de petróleo 36

2.2.2.1. Experimentos PVT 37

2.2.2.2. Modelagem e simulação de reservatórios 40

2.2.3. Métodos experimentais disponíveis para equilíbrio de fases 44

2.3. CONCLUSÕES PARCIAIS 51

CAPÍTULO III- ESTADO DA ARTE 54

3.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE EQUILÍBRIO DE FASES 54

3.2 EQUILÍBRIO DE FASES CONTENDO SISTEMAS MODELOS E REPRESENTATIVOS DE PETRÓLEO 56

3.2.1 Estudos de natureza experimental 56

3.2.2 Estudos teóricos: modelagem termodinâmica 63

3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS 69

CAPÍTULO IV- MATERIAIS E MÉTODOS 71

4.1 SISTEMAS MODELOS 71

4.1.1 Materiais e sistemas modelos investigados 72

4.1.2 Aparato experimental para sistemas modelos 73

4.1.2.1 Ensaios de validação 75

4.1.3 Cálculo do equilíbrio de fases 77

4.2 SISTEMAS REPRESENTATIVOS 81

4.2.1 Materiais e sistemas representativos investigados 82

4.2.2 Aparato experimental para sistemas representativos 85

4.2.2.1 Ensaios de validação 88

4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS 90

CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES 92

5.1 SISTEMAS MODELOS 92

5.1.1. Resultados experimentais dos sistemas modelos ... 93
5.1.1.1. Sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$ ... 94
5.1.1.2. Sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$ ... 100
5.1.1.3. Influência do tipo de cadeia no sistema CO_2/H_2O/hidrocarboneto ... 106
5.1.2. Regressão dos dados experimentais utilizando PR-WS ... 107
5.2 SISTEMAS REPRESENTATIVOS ... 113
5.2.1. Sistemas CO_2/C_8H_{18}/F4 e CO_2/F1/F4 ... 116
5.2.2. Sistema $CO_2/C_{11}H_{24}$/F4 ... 122
5.2.3. Sistema $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4 ... 127
5.2.4. Sistema $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F3/F4 contra sistema CO_2/F1/F2/F3/F4 ... 131
5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS ... 136
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES ... 139
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ... 142
APÊNDICE ... 155
A: DESCRIÇÃO DETALHADA DAS UNIDADES EXPERIMENTAIS ... 155
A.1. Aparato Experimental dos Sistemas Modelos ... 155
A.1.1. Descrição detalhada da célula de equilíbrio ... 158
A.1.2. Procedimento experimental ... 161
A.2. Aparato experimental dos sistemas opacos ... 163
A.2.1. Descrição detalhada da célula de equilíbrio ... 165
A.2.2. Procedimento experimental ... 166
B: CÁLCULO DE PONTO DE BOLHA ... 170
B.1 Algoritmo ... 170
B.2 Parâmetros Estimados ... 171

CAPÍTULO I

A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez.

George Bernard Shaw

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e Importância

Em 1859, no estado da Pensilvânia (EUA), a modesta produção de 20 barris/dia marcou o início de um importante ciclo da indústria de petróleo. Desde então, profissionais desse segmento conservaram o interesse em investigar as características e comportamento de reservatórios de petróleo, a fim de determinar o curso das operações e maximizar o lucro dessa indústria, que hoje produz mais de 85 milhões de barris/dia (Miller e Sorrell, 2013; Chopra et al., 2010).

Com potencial para alavancar o país para outro patamar como exportador de petróleo, visto que descobertas recentes apontaram reservas gigantescas de óleo de elevado grau API (do inglês, *American Petroleum Institute*) na costa brasileira, especialmente no polígono do pré-sal, diversos segmentos da comunidade científica foram/são continuamente motivados a contribuir para o desenvolvimento tecnológico dessa indústria. Nesse âmbito, as pesquisas direcionadas para o comportamento de fases do petróleo constituem uma linha de grande importância, dado que é comum aos processos dessa indústria à variação/manipulação das condições de pressão, temperatura e composição.

O petróleo sempre foi reconhecido não somente como um dos recursos naturais mais importantes, mas também como um dos mais interessantes e intrigantes, apresentando-se como uma mistura bastante complexa, majoritariamente composta por hidrocarbonetos e com características singulares de cada jazida. Considerando que o petróleo contém certa quantidade de frações pesadas, que podem precipitar causando obstruções nos equipamentos e dutos, e que uma série de transições de fases pode ocorrer em diferentes estágios da produção, do reservatório a superfície, é de interesse prático e econômico o conhecimento do seu comportamento de fases (Alfradique, 2006).

Entre outros exemplos que exprimem a importância do comportamento de fases dentro da indústria de petróleo estão a elaboração de previsões de produção, o projeto de diversos equipamentos de transporte e separação e o aprimoramento dos métodos de recuperação

avançados, mundialmente conhecidos como IOR (do inglês, *Improved Oil Recovery*) e EOR (do inglês, *Enhanced Oil Recovery*). Dentre os métodos miscíveis de recuperação (terciária), o mecanismo que utiliza CO_2 tem proporcionado significativos incrementos na produção desde os anos 1970. A função da injeção de CO_2 vai além de simplesmente prover o reservatório de mais energia expulsiva, pois a partir de interação CO_2-hidrocarboneto, parâmetros termodinâmicos do óleo são modificados, diminuindo as forças de interação entre a rocha e o fluido. Apesar de tal importância, a disponibilidade de estudos experimentais que descrevam o comportamento de fases do petróleo com CO_2 encontra-se relativamente escassa na literatura, principalmente se uma terceira fase aquosa for considerada no reservatório, para uma enorme faixa de condições. Isto se deve, em parte, às características peculiares dessas misturas ou à limitação dos métodos experimentais disponíveis.

Nos estudos experimentais de equilíbrio de fases envolvendo petróleo (e/ou seus derivados), a literatura retrata que comumente são empregados métodos analíticos, com amostragem da fase líquida ou gasosa, e em maioria são determinadas propriedades físicas como densidade, viscosidade e solubilidade para cálculo do equilíbrio (Cao e Gu, 2013; Liu et al.,1999; Werner et al.,1998; Eastick et al., 1992; Mehrotra et al., 1989; Wirburn et al.,1987). Até o presente, poucos trabalhos reportaram o uso de métodos sintéticos (sem amostragem) em sistemas escuros (Yang *et al.*, 2013).

Assim, o desenvolvimento de técnicas e a determinação de dados experimentais que subsidiem a descrição do comportamento de fases do petróleo para uma ampla faixa de pressão e temperatura são foco de pesquisas da academia e indústria. Para tal, sistemas que sejam modelos e representativos de petróleo apresentam-se como uma boa estratégia.

Os sistemas denominados "modelos" na presente tese, convencionados assim por tratar-se de misturas sintéticas e por reunir características de fluidos típicos (óleo, gás e água) à maioria dos reservatórios, foram compostos por decano ($C_{10}H_{22}$), decalina ($C_{10}H_{18}$), água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2). O decano e a decalina foram selecionados para representar as parcelas parafínica e naftênica presentes na fase óleo, respectivamente, em continuidade aos trabalhos de Mehl (2009) e Silva (2011). A água e o CO_2, por serem fluidos intrínsecos à produção de petróleo e gás também foram considerados para compor as misturas modelos. Entretanto, a literatura indica que o comportamento de fases envolvendo esses componentes pode ser bastante complexo devido à imiscibilidade causada pela presença da água, motivo pelo qual estudos experimentais envolvendo sistemas H_2O/hidrocarbonetos são escassos

(Brunner et al., 2006). Nesse cenário, a presente tese propõe o estudo de sistemas ternários compostos por hidrocarboneto, água e CO_2, em virtude aos fluidos contidos em rocha reservatório, para avaliação da influência do teor de água e da temperatura sobre essas misturas.

Os sistemas denominados "representativos", convencionados assim por tratar-se de misturas contendo frações de petróleo obtidas via destilação por Lucas (2013), foram elaborados de modo a se aproximar das características do petróleo. Entretanto, tais sistemas apresentam elevadas atenuações da luz (são escuros), não permitindo que sejam estudados através do método sintético visual, método experimental no qual o conhecimento do comportamento de fases é obtido sem a amostragem de fases. Logo, em face da vasta aplicabilidade dos dados de equilíbrio de fases nos processos da indústria de petróleo e da praticidade do referido método, fica claro o interesse em adaptá-lo ao estudo de sistemas compostos por frações de petróleo. Em adição ao aprimoramento da metodologia sintética visual a sistemas opacos, a presente tese propõe nesse segundo momento o estudo do comportamento de fases de sistemas representativos do petróleo, na presença do CO_2, para avaliação da influência das frações e da temperatura sobre o equilíbrio de fases dessas misturas.

Contudo, visando aproveitar o inestimável conhecimento envolvendo experimentos que empregam altas pressões e temperaturas, incluindo-se a montagem de aparatos que determinam o comportamento de fases utilizando células de equilíbrio, parte do trabalho experimental foi desenvolvida no Grupo de Integração de Processos Químicos, sediado na Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (GIPQ)/EQ/UFRJ liderado pelo Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, e parte no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC)/UNIT, situado em Aracaju, Sergipe, sob coordenação do Prof. Dr. Cláudio Dariva. Essas parcerias foram de suma importância para ampliação do conhecimento sobre metodologias experimentais e uso de células de equilíbrio no estudo de sistemas modelos e representativos de petróleo.

1.2. Objetivos e a Organização do Trabalho Realizado

O objetivo geral da presente tese foi investigar experimentalmente o comportamento de fases de sistemas modelos e sistemas representativos de petróleo usando o método sintético visual.

Os objetivos específicos para o desenvolvimento do trabalho podem ser assim delineados:

- Obter dados de equilíbrio de fases de sistemas modelos formados por CO_2, n-decano, decalina e água por via experimental, compreendendo:
    - Determinação de dados P-T-x (pressão-temperatura-composição da fase líquida) dos sistemas propostos, empregando o método sintético visual;
    - Avaliação da influência da temperatura e do teor de água no comportamento de fases em sistemas CO_2/hidrocarboneto/água;
    - Avaliação do tipo de hidrocarboneto no comportamento de fases de sistemas CO_2/hidrocarboneto/água;
- Correlacionar os dados experimentais envolvendo os sistemas modelos (CO_2/hidrocarboneto/água), contemplando a estimação dos parâmetros de interação binária;
- Obter dados de equilíbrio de fases de sistemas representativos formados por CO_2, frações de petróleo e hidrocarbonetos representativos destas frações, envolvendo:
    - Adaptação do método sintético visual a sistemas opacos;
    - Obtenção de dados P-T-x dos sistemas propostos;
    - Avaliação do efeito da temperatura e da composição no comportamento de fases em sistemas CO_2/fração(ões) orgânica(s);
    - Avaliação da utilização de frações representativas no estudo do comportamento de fases de sistemas de petróleo.

Os capítulos subsequentes da presente tese estão estruturados da seguinte forma:

No Capítulo II é apresentada uma fundamentação teórica pertinente ao conhecimento do comportamento de fases na indústria do petróleo.

No Capítulo III é relatado o Estado da Arte, cujo foco é a compilação dos trabalhos mais relevantes que empregaram métodos experimentais e modelagem termodinâmica para

descrição do comportamento de fases de sistemas envolvendo os compostos de interesse (decano, decalina, dióxido de carbono, água e petróleo), subdividindo-se os trabalhos em "experimentais" e "teóricos" para evidenciar as lacunas da literatura em cada abordagem. Ao final, uma síntese foi apresentada na forma de conclusões parciais.

No Capítulo IV são apresentados os materiais e métodos necessários à obtenção dos dados experimentais, bem como é descrito o modelo termodinâmico empregado. Ao final são apresentadas as conclusões parciais.

No Capítulo V são discutidos primeiramente os resultados obtidos através da determinação experimental e da correlação com os sistemas modelos. Na sequência, os dados dos sistemas representativos são confrontados, segregando-se a discussão por sistema ensaiado.

No Capítulo VI constam as conclusões da presente tese e algumas sugestões para continuidade da pesquisa. Em seguida, são apresentadas as referências bibliográficas. No Apêndice, segue uma descrição minuciosa do aparato e procedimento experimentais (Apêndice A), bem como são apresentados os parâmetros binários obtidos durante a modelagem (Apêndice B).

CAPÍTULO II

Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.

Ana Lins dos Guimarães Peixoto Bretas, "Cora Coralina"

CAPÍTULO II- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo segue apresentada uma sucinta fundamentação teórica sobre os aspectos pertinentes ao estudo do comportamento de fases de petróleo, via experimental ou modelagem.

2.1. O Petróleo

Em síntese, a produção, acumulação e preservação de matéria orgânica não degradada constituem pré-requisitos para a existência de rochas geradoras de petróleo. Anteriormente chamado de "óleo de rocha", o petróleo é conhecido por sua inflamabilidade, varia ocasionalmente da cor negra a marrom, possui densidade relativa entre 0,82 e 0,95 (menos denso que a água) e quando não refinado é normalmente denominado "óleo bruto" (Rudzinski e Aminabhavi, 1999).

Denomina-se petróleo às misturas multicomponentes de ocorrência natural líquida, sólida ou gasosa, composta principalmente por hidrocarbonetos (50-90%) que se acumulam nos reservatórios (Pedersen e Christensen, 2007). Seus constituintes formam um espectro de hidrocarbonetos quase contínuo, do mais leve, passando por compostos de massas molares intermediárias, até moléculas muito grandes. A proporção relativa dos hidrocarbonetos, agregada à existência de compostos inorgânicos, pode variar em uma ampla gama - o que resulta em fluidos de petróleos com características muito diferentes, ainda que de uma mesma formação (Stenby e Yan, 2005).

As terminologias "óleo" e "gás natural" estão de acordo com a fase da mistura nas condições de pressão e temperatura da superfície. O primeiro refere-se à porção de hidrocarbonetos que permanece líquida das condições do reservatório à superfície, enquanto que o segundo apresenta-se na forma gasosa nas mesmas condições (nas condições de reservatório este pode se apresentar tanto na forma gasosa como dissolvida no óleo) (Rosa et al., 2011).

Gases naturais contêm principalmente alcanos mais leves do que o heptano, com predominância de metano e etano. Gases leves não-hidrocarbonetos, incluindo-se: nitrogênio,

dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, argônio e hélio também podem estar presentes (Tissot e Welte, 1985).

Quanto à composição química do óleo, os compostos podem ser genericamente agrupados em hidrocarbonetos e heterocompostos. Este último refere-se a compostos que possuem além de carbono e hidrogênio, elementos como enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou constituintes metálicos, a exemplo das resinas e asfaltenos. Dentre os hidrocarbonetos, as principais séries encontradas são: parafinas (alcanos ou isoalcanos), olefinas (alcenos, são mais escassos), naftenos (cicloparafinas ou cicloalcanos), e aromáticos (possuem ao menos um anel de benzênico) (Chopra et al., 2010; Rudzinski e Aminabhavi, 1999). Componentes como nC_5 (n-pentano) e pesados como nC_{15} (n-pentadecano) podem estar em fase líquida, enquanto que parafinas normais mais pesadas que nC_{15} podem estar presentes em fase sólida à temperatura ambiente (Firoozabadi, 1999).

Considerando-se o interesse da indústria em produzir derivados de petróleo que satisfaçam cada vez mais ao mercado, sendo necessárias para isto informações confiáveis sobre a composição e propriedades do petróleo, métodos de caracterização foram desenvolvidos. Dentre eles, destacam-se o PNA (quantificação de parafinas, naftênicos e aromáticos), SARA (quantificação de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) e Strieter (quantificação de asfaltenos, resinas e óleos). Além disso, a destilação simulada, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) e a espectroscopia de massas (EM ou MS, do inglês *Mass Spectrometry*) associada à cromatografia gasosa (CG), podem ser empregadas para uma análise composicional mais detalhada do petróleo (Lucas, 2013; Whitson e Brulé, 2000; Rossini e Mair, 1951).

Embora, as técnicas instrumentais convencionais permitam a separação e identificação dos componentes orgânicos em uma mistura de petróleo, os hidrocarbonetos de massas molares mais elevadas não são facilmente separados e identificados. Geralmente, definem-se estes constituintes como frações, com base em diferentes propriedades físico-químicas como, por exemplo, densidade expressa em graus API (ºAPI), pressão de vapor de Reid, curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV ou TBP- do inglês *True Boiling Point*), cor e viscosidade (Curbelo, 2008).

Assim, várias classificações para os petróleos têm sido propostas. Um petróleo pode ser denominado “leve” ou “pesado” em referência (i) aos pontos de ebulição dos constituintes

presentes e (ii) a sua densidade relativa (ou grau API). Por outro lado, o (iii) odor é usado para distinguir entre petróleo “doce” e “ácido” com base no teor de enxofre, enquanto a (iv) viscosidade indica a facilidade para fluir, ou mais corretamente a resistência ao escoamento oferecida pelo fluido (Andrews, 2014; Speight, 2001).

(i) A pressão de vapor está relacionada à volatilidade dos componentes do petróleo. Altas pressões de vapor indicam maiores tendências de perdas por evaporação (mais volátil é o líquido) e menores temperaturas de ebulição (TEB). Um petróleo leve é normalmente rico em constituintes de baixo ponto de ebulição e moléculas parafínicas, enquanto o pesado possui constituintes de alto TEB e maior quantidade de aromáticos.

(ii) O grau API do petróleo é um índice adimensional que está relacionado à obtenção de maior quantidade de derivados de elevado valor comercial: ºAPI = $(141,5/\rho_{óleo})$ -131,5, na qual $\rho_{óleo}$ é a densidade específica do óleo (densidade do óleo/densidade da água). De acordo com o valor do grau API é possível classificar um tipo de petróleo conforme: valores acima de 38ºAPI indicam óleos leves, petróleos intermediários se enquadram entre 22 e 38ºAPI, e valores abaixo de 22ºAPI caracterizam petróleos pesados (USA, 2014).

(iii) O teor de enxofre é medido como uma fração mássica expressa em porcentagem de enxofre livre e compostos de enxofre no óleo bruto. O teor total de enxofre em óleos brutos varia geralmente abaixo de 0,05% a 5%. Óleos brutos com menos de 0,5% são geralmente referidos como "doce", e acima de 0,5% como "ácido”. Os petróleos ácidos possuem cheiro peculiar e contém gás sulfídrico (H_2S), que é perigosamente tóxico.

(iv) A viscosidade consiste na medida das forças internas de atrito (cisalhamento) do fluido em movimento, ou na medida da perda de carga do fluido tanto no meio poroso como nas tubulações. Quanto mais viscoso for o petróleo, mais energia será demandada para sua movimentação (Ribeiro, 2009).

Um estudo com cerca de 550 amostras de petróleo distintas, propuseram a seguinte classificação, considerando adicionalmente o teor de enxofre (S): parafínicos, parafínicos-naftênicos, naftênicos, aromático-intermediários, aromáticos-asfálticos, aromáticos-naftênicos (Zílio e Pinto, 2002). Uma compilação de tais classes é exibida por Szklo et al. (2012), (Tabela 1) adaptada de Thomas (2001).

Tabela 1: Classes de petróleos.

Classe	Composição	Boa produção	Teor de S	Outras características
Parafínica (óleos leves)	>75% parafinas	QAV*, diesel e lubrificantes	baixo	-Densidade abaixo de 0,85; -Teor de resinas e aslfaltenos abaixo de 10%; -Viscosidade baixa (exceto para elevado teor de n-parafinas de alto peso molecular);
Parafínico-naftênica	50-70% parafinas, >20% naftênicos		< 1%	-Teor de resinas e asfaltenos : 5-15%; -Teor de naftênicos: 20-40%;
Naftênica	>70% naftênicos	Lubrificantes, gasolina e asfalto	baixo	Originam-se da alteração bioquímica de óleos, parafínicos e naftênicos;
Aromática intermediária (pesados)	>50% aromáticos	Gasolina e solventes	alto (>1%)	-Alta densidade (> 0,85); -Teor de resinas e asfaltenos: 10-30%;
Aromático-naftênica	>35% naftênicos		0,4 - 1%	-Teor de resinas e asfaltenos: > 25%;
Aromático asfáltica	>35% asfaltenos e resinas		1-9% (alto)	Alta viscosidade;

*QAV: Querosene de aviação

De acordo com Ali Mansoori (2009), as propriedades do petróleo podem variar bastante, tanto internamente na jazida como de uma para outra. Sendo assim, admite-se inviável considerar a composição completa do petróleo. Em geral, uma prática adotada pela indústria é primeiramente determinar as propriedades físico-químicas do petróleo para, a partir destas, estimar qual o tipo de composto predominante naquela mistura ou óleo (Amorim, 2007). Uma estratégia bastante utilizada em estudos de comportamento de fases na academia é o emprego de misturas sintéticas, com conhecimento exato dos componentes presentes no sistema (Riazi, 2005).

2.1.1. A recuperação terciária de petróleo usando CO_2

O processo de recuperação de petróleo é parte integrante do processo de produção que, por sua vez, depende da interação rocha-fluido. A primeira etapa de recuperação (ou recuperação

primária de petróleo) ocorre através de mecanismos naturais, que envolvem o deslocamento de água e a expansão de gás natural do próprio reservatório, respondendo tipicamente por 5-15% da produção (Tzimas et al., 2005).

Simplificadamente, a produção pode ser descrita em quatro etapas: (i) o petróleo alcança a superfície; (ii) ocorre a separação trifásica dos fluidos de petróleo (água, óleo, gás); (iii) os sedimentos e impurezas indesejadas das três fases são removidos (basicamente, o óleo é submetido a processos de desidratação, de redução da concentração de sal e de remoção do teor de compostos de enxofre, enquanto que o gás natural por sua vez, é condicionado através da remoção de líquidos, gases como CO_2 e H_2S, e vapor de água); (iv) o óleo segue para os tanques de armazenamento e transporte, a água para os poços de injeção, tratamento ou descarte e o gás natural segue para a estação de compressão, transporte ou injeção (Ali Mansoori et al., 2009; Ayala, 2006).

Sabe-se que uma vez que o processo de produção é iniciado, ocorre a queda natural de pressão interna do poço, fazendo-se necessário o emprego de alguma energia que dê continuidade à elevação do óleo e recondicione o desempenho produtivo. Neste estágio, os métodos de recuperação secundária são aplicados, a fim de aumentar a pressão no reservatório e estimular a saída de petróleo, por injeção de fluidos nativos, como água ou gás natural (Borges, 2009). Em média, o fator de recuperação, após as operações de recuperação primária e secundária de petróleo, está entre 30 e 50% (Tzimas et al., 2005).

Apesar da utilização dos métodos de recuperação secundária, os reservatórios ainda contêm volumes consideráveis de óleo, porém, como estão em avançado estágio de exploração, acabam atingindo seu limite econômico, sugerindo condições de abandono de poço. As baixas recuperações resultantes de um método convencional de injeção de fluidos podem ser creditadas basicamente a dois aspectos principais: alta viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo. A fim de restituir condições viáveis de produção, os métodos especiais de recuperação, ou simplesmente métodos de recuperação avançada, vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos (Borges, 2009; Curbelo, 2008).

Dentre os métodos de recuperação avançada estão a IOR (do inglês, *Improved Oil Recovery*) e EOR (do inglês, *Enhanced Oil Recovery*). Segundo Kokal e Al Kaabi (2010), há bastante confusão sobre o uso dos termos, sendo a EOR referente às técnicas de recuperação

terciária, enquanto que a IOR engloba tecnologias de recuperação secundária e terciária (Stosur et al., 2003).

Todavia, os métodos avançados são agrupados com base nos princípios de recuperação utilizados, a saber: térmicos, químicos e miscíveis. Este último trata de processos em que se procura reduzir substancialmente ou eliminar as tensões interfaciais através do contato entre o fluido injetado e o óleo retido nos poros da rocha. Com este objetivo, parâmetros que expressem as interações entre a rocha (a exemplo da porosidade e permeabilidade) e o fluido (tipo, quantidade e propriedades) devem ser considerados. Os fluidos que podem ser utilizados para deslocamento miscível são preferencialmente o nitrogênio, gás natural e o dióxido de carbono (Thomas, 2001).

O primeiro projeto para recuperação avançada de petróleo teve início em 1972 na unidade de SACROC, sul do Texas (EUA), onde foi aplicado um esquema alternativo de água e CO_2. SACROC ainda está em funcionamento e já injetou mais de 175 milhões de toneladas de CO_2, sem nenhuma evidência de escapamento ou de contaminação de aquíferos relacionados a esse componente (Forte et al., 2011, USA, 2011).

Uma das mais recentes aplicações que vem despertando o interesse corresponde à captura e sequestro do dióxido de carbono (CCS, do inglês *Carbon Dioxide Capture and Sequestration*) de grandes fontes estacionárias para armazenamento geológico (Li *et al.*, 2011). Usos finais associados à CCS incluem a EOR, fabricação de alimentos, bebidas, papel e de metal. Em 2008, 88% do CO_2 capturado nos EUA foi destinado a EOR (USA, 2011). Do ponto de vista ambiental, é uma tendência promissora, pois o CO_2 é um dos maiores causadores do efeito estufa (Soulas et al., 2011).

Em um cenário ideal, o CO_2 seria coletado de emissões industriais, proveria a primeira etapa da EOR e em seguida seria armazenado no reservatório. Em 2000, no campo de Weyburn (Saskatchewan, Canadá), teve início o primeiro projeto CO_2-EOR, envolvendo CO_2 de origem antropogênica, com consequente armazenamento do gás (Malik e Islam, 2000). De acordo com uma estimativa publicada pelo *The National EOR Initiative* (NEORI), organização constituída de líderes do setor privado, do governo e de ONGs dos EUA, o uso de CO_2 para a EOR é de 72 milhões de toneladas por ano, onde 55 milhões provêm de fontes naturais e 17 milhões de toneladas são provenientes de fontes antropogênicas (USA, 2011).

O CO_2 puro é um gás incolor, inodoro e não-inflamável. Sua massa molar nas condições padrão é de 44,010 g/mol, sendo, portanto, muito mais denso que o ar. É um solvente muito utilizado em virtude da sua atoxicidade, do seu baixo custo e temperatura e pressão críticas (T_c = 31,05 °C, P_c = 73,9 bar) inferiores a outros solventes. Abaixo da sua temperatura crítica o CO_2 pode ser líquido ou gás numa larga faixa de pressões. Acima da T_c e P_c apresenta-se em estado supercrítico. Fluidos supercríticos são fluidos comprimidos que combinam propriedades de gases e líquidos (Mathiassen, 2003; Nieuwoudt e Rand, 2002).

Em condições supercríticas o CO_2 revela-se de especial interesse para os métodos EOR, pois promove o deslocamento do óleo residual (que permaneceu preso entre os poros da rocha reservatório sob a forma de gotas), atuando como solvente. O processo miscível de multicontato (MCM, do inglês *multicontact miscible*) governa a mistura CO_2-óleo considerando ambos em fases distintas, tal que após a injeção:(i) o CO_2 é condensado no óleo, tornando-o mais leve; (ii) os componentes mais leves do óleo são vaporizados na fase rica em CO_2, tornando-a mais densa; (iii) a densidade dessa fase aproxima-se da do óleo aumentando ainda mais a sua solubilidade no óleo (Metcalfe e Yarborough, 1979).

Ainda sob a ótica do deslocamento miscível entre o óleo e o CO_2, vale acrescentar que a tensão interfacial entre óleo e água também representa um importante aspecto nesse mecanismo. De acordo com Forte et al. (2011), após a injeção do CO_2 é provável que se formem duas fases com o óleo de reservatório, e uma terceira fase coexistindo tipicamente devido à presença de água. Com a dissolução do CO_2 nas fases existentes, a tensão interfacial entre o óleo e a água é atenuada, promovendo a coalescência das gotas, reduzindo a viscosidade do óleo e aumentando a sua mobilidade.

Na técnica de EOR usando o CO_2 o fluido deve ser comprimido a altas pressões a fim de que alcance níveis desejáveis de densidade, tal que o torne solúvel no óleo bruto. Essa pressão é denominada pressão mínima de miscibilidade (PMM), indica a pressão mínima em que ocorre o múltiplo contato entre o CO_2 e o óleo e, portanto é um importante parâmetro para a otimização da etapa de extração de óleo. Pode ser obtida a partir de experimentos em escala de laboratório ou modelagem. Como a PMM do CO_2 é menor do que a de outros hidrocarbonetos gasosos, bem como por razões ambientais, o uso do CO_2 tem sido incentivado frente ao Protocolo de Kyoto para redução dos gases de efeito estufa (Menouar, 2009; Alquriaishi e Shokir, 2011). Estima-se que para cada 2,5 barris de petróleo produzidos a

EOR pode evitar seguramente o lançamento de uma tonelada de CO_2 na atmosfera (USA, 2011).

2.2. Critério de Equilíbrio de Fases

A transição de fase é caracterizada por uma mudança abrupta de uma ou mais propriedades físicas, com uma pequena ou nenhuma mudança nas variáveis termodinâmicas intensivas, tais como a temperatura e pressão. De acordo com Prausnitz et al. (1986), o equilíbrio interno entre as fases de um sistema heterogêneo fechado é uma condição que preconiza: (i) a inexistência de transferência de calor entre fronteiras de fases no sistema, exigindo que a temperatura seja uniforme em todos os pontos do mesmo; (ii) manutenção das fronteiras entre fases, o que exige a uniformidade da pressão em todos os pontos do sistema; (iii) a inexistência de deslocamento de componentes através de fronteiras de fases do sistema, que corresponde à uniformidade do potencial químico em todos os pontos do sistema.

A fim de relacionar quantitativamente as variáveis que descrevem o estado de equilíbrio, considera-se que as fases são homogêneas e livres para trocar energia e matéria entre si. Entende-se como fase qualquer região homogênea, fisicamente distinta das demais, onde o valor de todas as propriedades intensivas (densidade, pressão, temperatura e composição) é uniforme no espaço. Sendo assim, alterações nessas condições acarretam mudanças nos equilíbrios de fases (Rosa et al., 2011).

A interação entre diferentes fases é de interesse especial para a indústria de petróleo, pois suas operações partem de sistemas multicomponentes, das quais se deseja obter componente(s) de interesse via processos de separação (Ali Mansoori, 2009). O cálculo do equilíbrio de fases mais presente no setor de petróleo e gás remete ao caso do equilíbrio líquido-vapor. A condição de equilíbrio-vapor exige a isofugacidade entre as fases na mistura, conforme exibe a equação (1).

$$\hat{f}_i^{L}(P,T,x_i) = \hat{f}_i^{V}(P,T,y_i) \qquad (1)$$

sendo $\mathbf{x_i}$ e $\mathbf{y_i}$ as frações molares do componente i nas fases líquida (L) e vapor (V) respectivamente, em que *i* = 1,2,3,...N representa os componentes do sistema, **P** a pressão, **T** a temperatura e $\hat{f}_i$ a fugacidade do componente *i* em cada fase, que pode ser expressa pelas equações (2) e (3).

$$f_i^L(P,T,x_i) = x_i \hat{\Phi}_i^L P \tag{2}$$

$$f_i^L(P,T,y_i) = y_i \hat{\Phi}_i^V P \tag{3}$$

sendo $\hat{\Phi}_i$ o coeficiente de fugacidade do componente *i* na mistura expresso pelas equações (4) e (5).

$$RT \ln \hat{\Phi}_i^L = \int_{V_L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z^L \tag{4}$$

$$RT \ln \hat{\Phi}_i^V = \int_{V_V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z^V \tag{5}$$

sendo **R** é a constante dos gases ideais, **n** é o número de moles do componente i na mistura, **V** é o volume molar e **z** é o fator de compressibilidade:

2.2.1. Equilíbrio de fases na indústria de petróleo

Considerando-se que o petróleo é uma mistura multicomponente, seu estado físico de agregação depende altamente de sua composição, temperatura e pressão. Sabe-se que os reservatórios de petróleo são submetidos a constantes alterações de pressão e temperatura em decorrência dos seus processos produtivos. Essas alterações acontecem tanto para o material que permanece no interior da jazida como para o que está sendo produzido (conduzidos do reservatório por tubulações, passando por separadores na superfície para então serem transportados em dutos). Desse modo, mudanças de fases acontecem continuamente durante a

produção de petróleo, sendo um aspecto de maior importância para o entendimento do comportamento dos reservatórios (Rosa et al., 2011).

Assim como para componentes puros, os diagramas para misturas devem retratar as transições de fases dos fluidos durante as contínuas mudanças de temperatura e pressão. Em um diagrama P-T (pressão contra temperatura) para componentes puros, as regiões bifásicas se restringem a apenas uma linha. Quando dois ou mais componentes estão presentes, a região de duas fases é delimitada por um envoltório (chamado envelope de fase), no qual curvas de ponto de bolha e de ponto de orvalho se entrelaçam num ponto crítico (PC). Cada envelope apresenta-se como uma fronteira termodinâmica, delimitando a região monofásica (externa ao envelope) e bifásica (interna ao envelope). Na indústria de petróleo, a atenção é focada em regiões de coexistência de líquido e vapor, as duas fases mais comuns à produção. Assim quando da ocorrência de uma mistura de óleo (fase líquida), gás (fase gasosa) e água (fase líquida) diz-se estar frente a uma mistura multifásica, neste caso haverá multiplicidade de envelopes em regiões distintas no mesmo diagrama (Ayala, 2006).

Na análise de misturas de hidrocarbonetos, os diagramas de fases mais utilizados também são do tipo pressão contra temperatura e distinguem os fluidos de reservatório em função da localização do ponto crítico da mistura (Figura 1). Um reservatório contém gás se a sua temperatura for maior que a temperatura crítica da mistura, caso contrário será um reservatório de óleo. O ponto máximo de temperatura é chamado cricondenterma e a máxima pressão é chamada cricondenbária (Stenby e Yan, 2005).

De maneira simplificada, os reservatórios de petróleo são classificados em cinco tipos de fluidos, distribuídos em função do seu comportamento durante a produção. São eles: gás seco, gás úmido, gás retrógrado (condensado), óleo volátil e óleo normal (ou *black oil,* referindo-se a óleos pesados e extra-pesados). A água (conata), que também está quase sempre presente na rocha reservatório, é obtida juntamente com o petróleo, e tem uma importante influência nas características do petróleo e de produção. (Rosa et al., 2011; Ahmed, 2010; Whitson, 1982). Nos reservatórios, normalmente pode-se deparar com as seguintes situações: fases segregadas (gás, óleo e água); emulsão água/óleo, óleo/água ou complexa (água/óleo/água ou óleo/água/óleo); ou miscibilidade parcial entre fases (Sjöblom et al., 2003).

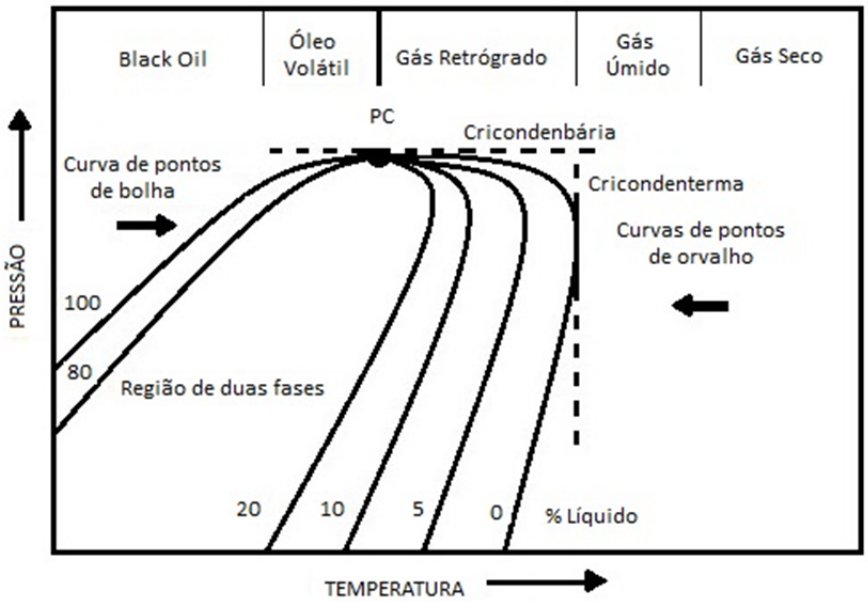


Figura 1: Diagrama pressão contra temperatura: classificação de reservatórios de petróleo (adaptado de Zheng et al., 2006).

Espera-se que durante a produção de um reservatório, a temperatura permaneça aproximadamente constante e que a pressão diminua em consequência da remoção de material do reservatório. No caso dos reservatórios de gás seco e úmido, essa queda de pressão não gera nenhum impacto no número de fases. O gás permanecerá em uma única fase por toda a faixa de pressão até alcançar a superfície. Para um reservatório de gás retrógrado, uma redução na pressão resultará em algum estágio da produção na formação de uma segunda fase. Isto acontece quando a pressão atinge o ponto de orvalho na temperatura de reservatório. Neste caso, a segunda fase será líquida, com densidade maior em comparação a fase original (Pedersen e Christensen, 2007).

Com a proximidade do ponto crítico da mistura, uma diminuição da pressão resulta na formação de uma segunda fase. Reservatórios de fluidos quase-críticos são misturas de comportamento complexo, com temperaturas críticas próximas à temperatura do reservatório, e que apresentam na região de duas fases composições e propriedades similares de líquido e gás. Essa condição lhe confere uma característica, que é liberar grandes quantidades de gás para pequenas quedas de pressão logo abaixo da pressão de bolha, o que resulta em contrações de volume consideráveis (Pedersen e Christensen, 2007).

No caso de reservatórios do tipo óleo volátil ou *black oil*, a temperatura inicial do reservatório está abaixo da temperatura crítica do fluido. O fluido, por conseguinte existe como um líquido nas condições iniciais. Entretanto, durante a depleção, o ponto de bolha irá eventualmente ser alcançado, quando componentes mais leves da fase líquida se deslocam para uma fase mais leve gasosa. Um fluido do tipo óleo volátil difere do *black oil* justamente neste quesito, pois uma vez que possui maior quantidade de hidrocarbonetos leves e intermediários, a sua temperatura crítica é muito mais próxima da temperatura do reservatório. Portanto, o comportamento de fases de reservatórios do tipo óleo volátil e gás retrógrado são considerados mais complexos do que o *black oil* (Stenby e Yan, 2005).

Assim, a elaboração de diagramas de fases por simulação constitui uma etapa essencial durante a avaliação técnica e econômica de produção, pois pode fornecer uma ideia aproximada do tipo de fluido que se tem em mãos. A classificação de um reservatório como um ou outro tipo é, no entanto, apenas uma apreciação qualitativa, não sendo suficiente para caracterizar o fluido em estudo. Para caracterização de um fluido, são necessários dados quantitativos, obtidos por meio de ensaios de laboratório (Rosa et al., 2011).

Apesar de um fluido de reservatório ser constituído de milhares de compostos, seu comportamento pode ser fundamentado através da análise de componentes puros ou misturas multicomponentes simples. Normalmente, misturas de petróleo são representadas por um determinado número de pseudocomponentes. A estratégia de representação dessas misturas de petróleo, para estudo de comportamento de fases, inclui o emprego de um componente parafínico (com propriedades obtidas a partir das médias das propriedades dos hidrocarbonetos parafínicos, usando-se regras de misturas convenientes), um naftênico (idem para os hidrocarbonetos naftênicos) e um aromático (ibidem para os hidrocarbonetos aromáticos), conferindo de maneira global a natureza química do petróleo (Danesh, 2007).

2.2.2. Medidas de equilíbrio de fases na indústria de petróleo

Para verificar de que forma as propriedades do petróleo poderão variar, bem como averiguar a possibilidade de formação de múltiplas fases, é importante realizar estudos em relação ao equilíbrio de fases para uma gestão adequada dos reservatórios de petróleo. Tais informações são necessárias para avaliação das reservas, desenvolvimento do plano de

recuperação ideal e determinação da quantidade e qualidade dos fluidos produzidos (Danesh, 2007).

Sabe-se que a composição dos hidrocarbonetos, viscosidade, densidade, compressibilidade – variam significativamente com a pressão e a temperatura. Em um laboratório de ensaios PVT, onde as variáveis pressão, volume e temperatura de fluidos de reservatório são analisadas, pesquisadores empregam diversos equipamentos para determinar o comportamento e propriedades dos mesmos. Seu objetivo é simular o que acontece no reservatório e na superfície durante a produção de hidrocarbonetos. Esses experimentos acontecem em amostras de fluidos, coletadas normalmente durante a perfuração do primeiro poço de exploração e fornecem, dentre outras informações, a razão entre os volumes das fases desde as condições do reservatório até a superfície (Freyss et al., 1989).

Como a principal variável que determina o comportamento de fluidos durante a depleção é a pressão, pois a temperatura do reservatório permanece praticamente constante na maioria dos métodos de recuperação (salvo casos especiais), os testes que simulam processos de recuperação são realizados através da variação da pressão do fluido, com enfoque nos dados volumétricos sob temperaturas entre as do reservatório e da superfície, e denominam-se "experimentos PVT" (Danesh, 2007).

2.2.2.1. Experimentos PVT

Os ensaios laboratoriais bastante utilizados na exploração e produção de petróleo são chamados experimentos PVT, pois investigam a relação entre a pressão e os volumes das fases em uma ou mais temperaturas. Como as variações de temperatura são praticamente desprezíveis, a temperatura é mantida constante todos os experimentos. Medidas experimentais PVT são normalmente obtidas para grandes campos de óleo e gás, bem como reservatórios onde há possibilidade de métodos EOR por injeção de gás. Provêm parâmetros como: (i) pressão de bolha, ou de saturação; (ii) o fator-volume formação do gás, razão entre o volume que o gás ocupa numa condição de reservatório pelo volume ocupado nas chamadas condições *standard –std* ou padrão (1 atm e 25 ºC); (iii) o fator-volume formação do óleo, volume da fase óleo (óleo + gás dissolvido) nas condições de reservatório dividido pelo volume de óleo nas condições padrão; (iv) a razão de solubilidade de gás no óleo, razão entre

o volume que o gás ocupa numa condição de reservatório pelo volume ocupado na condição padrão; (v) e as viscosidades dos fluidos, de vital aplicação no cálculo da perda de carga e em escoamentos multifásicos, onde o volume de gás livre varia com o tempo (Stenby e Yan, 2005).

A obtenção desse tipo de informação requer que sejam coletadas amostras dos fluidos de interesse, para posterior análise "PVT". Dois tipos de amostragem de fluidos são adotados durante a produção, ou quando o poço é fechado: (i) amostras de fundo de poço, preferida para reservatórios de óleo (se o óleo estiver subsaturado, ou seja, sob pressões superiores às pressões de bolha), (ii) amostras de separadores, que devem ser recombinadas na proporção de produção gás-óleo (mais empregado em reservatórios de gás retrógrado) (Whitson, 1982).

Experimentos PVT são na verdade um processo de liberação, ou seja, a pressão em que a mistura está submetida vai sendo reduzida, resultando na liberação do gás natural que está dissolvido no óleo. O modo como a liberação do gás de uma mistura líquida se processa afeta significativamente as relações PVT, existindo dois tipos básicos de liberação: *flash* (a composição constante) e diferencial. Na liberação *flash*, uma queda de pressão repentina causa a saída do gás da solução, que permanece confinado no óleo. Na liberação diferencial, o gás é desprendido gradualmente conforme a redução da pressão, mas é removido do óleo (Rosa et al., 2011).

De modo resumido a liberação *flash* apresenta as seguintes características: (i) a composição global do sistema permanece constante; (ii) o equilíbrio termodinâmico entre as fases é alcançado; (iii) o experimento é encerrado quando a capacidade máxima da célula é atingida. Por outro lado, na liberação diferencial: (i) a composição total da mistura que permanece na célula vai se alterando devido à retirada de gás; (ii) não se estabelece equilíbrio termodinâmico entre as fases; (iii) normalmente, o experimento é conduzido até alcance da pressão atmosférica (Rosa et al., 2011).

Basicamente, a célula PVT consiste de um cilindro contendo um elemento pressurizador (os mais utilizados são mercúrio, água ou CO_2) onde é colocado o fluido a ser analisado. A configuração laboratorial para um experimento de liberação diferencial é idêntica à de um experimento flash, sendo ambos iniciados em líquidos saturados (na condição de pressão de bolha) como apresenta a Figura 2, exceto: (a) pelo gás que é retirado a cada decréscimo de pressão, na figura por injeção de mercúrio (Hg) a pressão constante, (b) pela medição dos

volumes de gás livre e de óleo a cada estágio. Eventualmente após quatro a oito reduções de pressão (até a pressão atmosférica), a célula deverá conter apenas óleo residual na condição de temperatura do reservatório. Este óleo é então resfriado até a temperatura padrão e tem seu volume medido (Freyss et al., 1989).

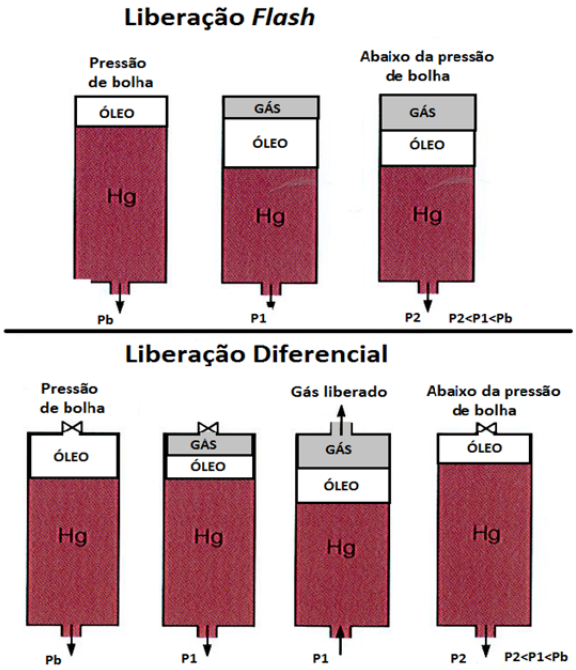


Figura 2: Comparação entre as liberações *flash* e diferencial (adaptada de Freyss et al., 1989).

Ainda que os testes possam fornecer separadamente valores próximos da realidade, a combinação de ambos os experimentos representa adequadamente o comportamento de um campo produtor de petróleo. Quando a pressão do reservatório é reduzida abaixo da pressão de bolha, um comportamento semelhante à liberação *flash* é observado. O gás deixa a solução e permanece inicialmente nos poros em contato com o óleo, que continua a fluir no poço mesmo que com composição ligeiramente diferente da original. Então, quando uma quantidade suficiente de gás alcança seu estágio de saturação crítica, saturação mínima, abaixo da qual o óleo não flui através dos poros, o mesmo escoa para fora do poço, visto que é menos viscoso e flui muito mais rápido que o óleo, e a liberação nesse momento assume comportamento de liberação diferencial. Portanto, acredita-se que o fluxo no reservatório seja mais bem simulado pela liberação diferencial, enquanto que o fluxo acima do poço e através dos separadores seja melhor simulado por uma série de liberações flash (Freyss et al., 1989).

É através do experimento *flash* que o projeto de separadores de superfície é desenvolvido (a ideia é manter os hidrocarbonetos mais leves dissolvidos no óleo durante a produção para maximizar a recuperação de líquido) e a pressão do ponto de bolha pode ser determinada. A análise composicional das amostras de reservatório também constitui uma etapa chave nos experimentos PVT, visto que a determinação das quantidades de gasolina, querosene, óleo combustível, óleo pesado e betume do óleo bruto irá definir o valor do barril no mercado (Whitson, 1982).

Outros testes incluem a construção de curvas de ponto de ebulição verdadeiro (TBP, do inglês *True Boiling Point*) ou experimentos de injeção de gás a multicontato (para determinação da pressão mínima de miscibilidade, PMM), outro parâmetro importante que também dita às condições de miscibilidade requeridas para promoção do deslocamento do óleo por gás, como o *slim tube* – tubo fino, ou *rising bubble apparatus* – aparato de bolha ascendente) (Ayirala e Roe, 2007; Rocha et al., 2005).

Porém, ainda que a informação seja o produto de maior valor na indústria de petróleo, a aquisição e análise destes fluidos requerem um investimento financeiro e de tempo tal, que muitas vezes inviabiliza tais experimentos (Stape, 2014). Uma análise PVT minuciosa pode durar até três semanas e a depender da localização remota do campo, questões de expedição e transporte podem atrasar o resultado por meses. Para uma tomada de decisões mais ágil os profissionais da área muitas vezes recorrem a correlações, desenvolvidas ao longo das últimas décadas, para estimação de propriedades de interesse (Freyss et al., 1989).

2.2.2.2. Modelagem e simulação de reservatórios

A previsão do comportamento de fases é a base da modelagem de reservatórios de hidrocarbonetos, para: estimativa de reservas, produção de informações sobre a hidráulica do poço, medição de gás e controle de qualidade, concepção de instalações de separação, transporte e distribuição, projeto de compressores, operações de EOR, entre vários outros. Entretanto, frequentemente necessita-se de informações para faixas de temperaturas e pressão não cobertas durante a análise experimental PVT, pois as condições de temperatura e pressão de reservatórios variam largamente de 60 a 200 ºC e 100 a 2000 bar, respectivamente (Forte et

al., 2011). Sendo assim, é comum o uso de equações de estado (EdE's) para simular o comportamento de fases dos fluidos de reservatório (Ayala, 2007).

As EdE mais utilizada na indústria de petróleo deve-se a Ding-Yu Peng e Donald B. Robinson da Universidade de Alberta: a equação de estado de Peng-Robinson (PR) (Freyss et al., 1989). Juntamente com a EdE PR, está a equação proposta por Soave-Redlich-Kwong (SRK), ambas dentre as equações de estado de uso mais disseminado para simulação e modelagem termodinâmica de processos. A experiência acumulada até o presente vem mostrando que, de maneira geral, ambas apresentam um desempenho aproximadamente equivalente, devido ao fato de aliarem uma estrutura matemática relativamente simples a uma boa capacidade preditiva para misturas constituídas por substâncias de caráter apolar ou fracamente polar. Esta última característica fez com que estas duas equações tenham se tornado as preferidas para a modelagem de processos na indústria de petróleo e gás, principalmente na descrição da fase orgânica (i.e., não-aquosa) das misturas (Wei e Sadus, 2000).

Correlações empíricas (com pouco ou nenhum embasamento físico ou fenomenológico) também foram amplamente utilizadas no cálculo de propriedades PVT, antes da ampla aplicação dos modelos baseados em equações de estado. Ao contrário das EdEs, as correlações empíricas costumam tratar as propriedades de gás e o óleo separadamente. As propriedades de maior interesse incluem a propriedade volumétrica e a viscosidade para o gás e óleo, a solubilidade do gás, bem como a pressão de ponto de bolha e a tensão superficial (no caso dos óleos) (Stenby e Yan, 2005).

Softwares comerciais para o tratamento de dados PVT também são amplamente disponíveis. Os cálculos que utilizam equações de estado cúbicas (EECs) seguindo um procedimento de caracterização adequado do fluido, ou seja, a obtenção dos parâmetros da equação de estado estendida para mistura, normalmente são capazes de reproduzir qualitativamente os dados experimentais. Quantitativamente, erros de algumas unidades em termos de percentagem são comuns no cálculo de pressões de saturação, densidades e percentagem mássica dos principais componentes, principalmente com a proximidade da região crítica (Whitson e Brule, 2000; Pedersen et al., 1989).

Parte dessa dificuldade se deve ao fato de que a modelagem deve considerar não só os efeitos causados pela pressão ou temperatura, mas também efeitos causados pela composição

complexa dos fluidos do reservatório. Assim, estratégias como: a utilização de misturas sintéticas representativas das frações de petróleo ou a utilização de um pequeno número de pseudocomponentes representativos do petróleo, para que a simulação possa ser executada em menor tempo, apresentam-se promissoras em estudos de simulação da composição do reservatório (Ahmed, 2007; Aasberg-Petersen e Stenby, 1991).

Em simulação, chama-se de modelagem *black oil* aquela que pode ser considerada uma composição constante para o óleo durante sua vida produtora. A abordagem *black oil* é largamente utilizada na prática e a grande maioria dos estudos de simulações de reservatório e de escoamento adota esta modelagem, visto que reservatórios do tipo *black oil* abrangem uma grande variedade de óleos. Este tipo de simulação normalmente requer recursos computacionais simples e consome um menor tempo de execução. Outro método, também utilizado para determinação das propriedades dos fluidos é o dito modelo composicional, adequado para reservatórios de óleos leves e gás. Nesses, o somatório das propriedades parciais molares dos componentes da mistura conduz ao conhecimento das propriedades da mistura. No entanto, ainda que permita uma definição das propriedades da mistura com alto grau de exatidão, requer maior rigor na definição das propriedades de cada componente da mistura, através de um processo de maior custo (Oliveira, 2003).

No último século, as EdEs cúbicas foram, de longe, as mais empregadas na modelagem termodinâmica de sistemas apolares ou pouco polares, devido, principalmente à sua simplicidade e ao baixo custo computacional (Hemptinne et al., 2006). Apesar da complexidade química inerente aos fluidos de hidrocarbonetos encontrados em reservatórios, EdEs cúbicas relativamente simples têm demonstrado bastante utilidade na predição do comportamento de fases desses fluidos complexos, especialmente em processos de deslocamento miscível ou imiscível resultantes da injeção de gases (como dióxido de carbono, nitrogênio, gás natural) em reservatório de óleo e gás retrógrado (Firoozabadi e Arbabi, 1995; Whitson, 1982).

➢ Principais Equações de Estado Cúbicas

Desde que a equação de estado cúbica de van der Waals (VDW) foi introduzida, muitas outras EEC foram propostas, a exemplo da equação de Redlich e Kwong (RK) em 1949 e Peng e Robinson (PR) em 1976. A maioria das aplicações no campo de estudos de petróleo depende das EdEs cúbicas de PR ou de uma modificação da RK. Muitas equações modificadas encontraram aceitação, como Soave em 1972 propondo a EdE cúbica de Soave, Redlich e Kwong (SRK) (Whitson e Brulé, 2000).

Essas equações são úteis para diversos cálculos de propriedades termodinâmicas, tais como propriedades volumétricas (volume molar ou específico e densidade), propriedades caloríficas (entropia, entalpia, capacidade calorífica, etc.), propriedades de equilíbrio de substâncias puras e misturas (pressão de vapor, entalpia de vaporização, etc.) (Terron, 2009).

De maneira simples, definem-se EdEs cúbicas como equações que relacionam temperatura, pressão, volume e composição. Matematicamente, as EEC devem descrever o comportamento dos fluidos no ponto crítico, satisfazendo as condições matemáticas nesse ponto, dadas pelas seguintes equações:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{V}}\right)_{\mathbf{Tc}} = \mathbf{0} \qquad \left(\frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial \mathbf{V}^2}\right)_{\mathbf{Tc}} = \mathbf{0} \tag{6}$$

sendo **P** = $P_{crítica}$ e **V** = $V_{crítico}$.

Para efeito de simplicidade na programação, utilizam-se as EdEs cúbicas na forma do fator de compressibilidade, expressa em termos de **Z= PV/RT**, como na equação abaixo:

$$\mathbf{Z^3 - (1 + B_* - uB_*)Z^2 + (A_* + wB_*^2 - uB_* - uB_*^2)Z - A_*B_* - wB_*^2 - wB_*^3 = 0} \tag{7}$$

sendo as constantes $\mathbf{A_*}$ e $\mathbf{B_*}$ funções da pressão e da temperatura, a saber:

$$\mathbf{A_* = \frac{aP}{R^2T^2}} \qquad \mathbf{B_* = \frac{bP}{RT}} \tag{8}$$

Os parâmetros **a** e **b** são característicos de cada equação de estado. Os valores de **u** e **w** para as equações de van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson encontram-se disponíveis em (Smith et al., 2007). Especificamente para a equação de Peng-Robinson, **u** = 2 e **w** = -1.

Dentre as citadas, as EdEs cúbicas de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong são as que desfrutam de maior prestígio na indústria de petróleo, principalmente no cálculo do ELV. Porém, as mesmas foram desenvolvidas para substâncias puras e no caso de misturas, as mesmas precisam ser adaptadas utilizando regras de mistura. Para Costa (2009), inclusive, o desempenho das equações de estado cúbicas está diretamente relacionado com a eficiência das regras de mistura em representar o equilíbrio de fases a altas pressões.

As regras de mistura mais utilizadas na indústria são derivadas das regras clássicas de van der Waals, sendo os valores de **a** e **b** para misturas, dados por:

$$\mathbf{a_{mistura}} = \sum_{i}\sum_{j} \mathbf{x_i x_j \sqrt{a_i a_j}\,(1 - k_{ij})} \tag{9}$$

$$\mathbf{b_{mistura}} = \sum_{i} \mathbf{x_i b_i} \tag{10}$$

sendo $\mathbf{x_i}$ e $\mathbf{x_j}$ frações molares dos componentes **i** e **j**, $\mathbf{a_{i,j}}$ e $\mathbf{b_i}$ os parâmetros **a** e **b** para os componentes puros, e $\mathbf{k_{ij}}$ o parâmetro de interação binário.

2.2.3. Métodos experimentais disponíveis para equilíbrio de fases

Atualmente, há disponível uma variedade de técnicas experimentais para estudos de equilíbrio de fases. A decisão sobre qual técnica pode ser mais adequada para cada caso depende tanto das propriedades dos sistemas de interesse (a exemplo da densidade, viscosidade e índice de refração) como das propriedades que se pretende investigar. Cada método possui suas vantagens e desvantagens e nenhum pode ser absolutamente estabelecido como técnica universal (Robinson, 1993). A literatura reúne uma extensa revisão sobre a aplicabilidade dos métodos experimentais para determinação de dados de equilíbrio de fases,

apresentando os sistemas investigados desde 1988, tendo Dohrn et al. (2012) apresentado a mais recente.

Basicamente, os métodos são divididos em duas classes: i) analíticos, onde o equilíbrio de fases é determinado por análise de uma das fases; e ii) sintéticos, nas quais as misturas são preparadas com exatidão, a partir de substâncias com elevado grau de pureza, e o equilíbrio de fases é determinado sem a amostragem das fases. Expressões como "estático" e "dinâmico" foram muito utilizadas como referência aos métodos, mas, por falta de clareza, passaram a ser evitadas (Dohrn et al., 2012).

i. Métodos Analíticos

Baseiam-se na análise das fases coexistentes tanto à pressão ambiente (com amostragem), quanto por análise físico-química das fases *in situ* (sem amostragem); não são indicados quando as densidades das fases são semelhantes; as fontes de erro estão relacionadas à confiança da análise das fases coexistentes; são relativamente trabalhosos e requerem grande aparato experimental devido à etapa de análise. Porém, quando as composições das fases em equilíbrio são analisadas (por exemplo, por cromatografia, gravimetria ou densimetria), esses métodos fornecem informações completas para as linhas de amarração (linhas que conectam as composições de equilíbrio entre as fases) dos diagramas. São muito utilizados para medir solubilidade de sólidos em fluidos supercríticos e mesmo solubilidades muito pequenas podem ser determinadas (Fonseca et al., 2011; Oliveira, 2003).

Nestes, o soluto e solvente são inseridos na célula, que pode ter volume constante ou variável. A homogeneização pode ser feita por agitação magnética ou fazendo-se recirculação de uma das fases. Nas células de volume constante deve-se ter cuidado no momento da amostragem, que pode causar queda da pressão de equilíbrio devido à retirada de material. Já nas células de volume variável, a pressão é ajustada mais facilmente através do movimento do pistão e, portanto, a pressão pode ser mantida durante a amostragem. A amostragem pode ser feita também durante o processo de recirculação. Subdividem-se em (Dohrn et al., 2012; Mendes, 2002):

a) Com amostragem
   - Método isotérmico analítico: o equilíbrio é mantido à temperatura constante. Três etapas conferem características a este método: 1) preparação da mistura, 2) alcance de equilíbrio e 3) amostragem e análise das composições (sendo este último mais

crítico, pois com a retirada de amostra, tem-se uma nova composição no sistema e, por conseguinte, um novo equilíbrio a ser estabelecido). Quedas de pressão são bastante comuns. Portanto, o uso de uma célula grande ou a retirada de pequenas amostras através de válvulas especiais (como no HPLC – cromatografia líquida a alta pressão ou cromatografia gasosa) é indicado. Vantagem: o tempo para o alcance do equilíbrio pode ser estendido. Desafio: necessita-se compensar a queda de pressão devido à amostragem.

- Método isobárico analítico: semelhante ao anterior, porém o equilíbrio é mantido a pressão constante. Esse método é sugerido quando se deseja alcançar pressões maiores. A medição da temperatura de ebulição é realizada em condições isobáricas e a composição das fases é determinada através da amostragem e análise.
- Método isobárico isotérmico analítico: neste, uma ou mais correntes de fluido é/são continuamente bombeada(s) em uma célula de equilíbrio termostática (normalmente a fase vapor). Subdividem-se em métodos de fluxo contínuo, semifluxo, e cromatográfico.

b) Sem amostragem

- Método espectroscópico analítico: permite a análise rápida das composições, a alta pressão, sem necessitar a retirada de amostra. Especiais para sistemas reativos. Variações desse método envolvem o espalhamento de infravermelho e raios X. A vantagem de não necessitar amostragem é compensada pelo consumo de tempo para calibração dos equipamentos a diferentes pressões e composições (para análise dos sinais dos espectros). Menos de 2% dos sistemas investigados empregaram esse método na década passada.
- Método gravimétrico analítico: baseado no monitoramento de um condensado não volátil (como um polímero ou líquido iônico) em equilíbrio com uma fase fluida. Usando informações adicionais como densidade das fases, a composição das fases pode ser determinada. Faz uso de uma balança magnética suspensa para medidas de densidade de fluidos. Vantagem: amostragem e balança são separadas espacialmente. Desafio: requer correção devido à flutuação (principalmente a alta pressão) e exige informação exata das densidades das fases e do volume da fase condensada.

Até os anos 1990, a quantidade de sistemas medidos empregando métodos analíticos foi dominante, porém, desde então, o emprego desses métodos tem declinado em função da ascendência dos métodos sintéticos (Dohrn et al., 2012).

ii. Métodos Sintéticos

A principal característica desse método é a obtenção (síntese) de uma mistura de composição exata (conhecida), para observação do comportamento de fases. Como não é necessária amostragem, esse método é recomendado para situações em que os métodos analíticos apresentam-se limitados (por exemplo, quando a separação das fases é difícil devido à semelhança de densidades, ou quando se deseja trabalhar próximo à região crítica). Por outro lado, possui a vantagem de requerer menor uso de equipamentos (sem amostragem e sem análise), menor volume de célula e maior flexibilidade no projeto de células para condições especiais de temperatura e pressão. A célula possui volume variável e janela de material transparente para a entrada de luz. Subdividem-se em com transição de fases e sem transição de fases (Dohrn et al., 2012; Fonseca et al., 2011):

a) Com transição de fases: as condições de pressão, temperatura ou composição são alteradas na célula até o surgimento/desaparecimento de uma fase. A composição da fase em maior quantidade pode ser considerada a composição global do sistema, uma vez que a composição da fase em menor quantidade não é conhecida. Cada experimento fornece um ponto no envelope de fases P-T-x (pressão-temperatura-composição da fase líquida). Normalmente a pressão ou temperatura é variada para causar a transição de fases. Dependendo de como a transição de fases seja detectada, pode ser visual (pela formação de bolhas ou névoa) ou não visual (por meio de raios X, micro-ondas, ultrassom). Esses métodos apresentam-se em ascendência, tendo sido relatada uma frequência de uso de 62, 4% entre 2005 e 2008 (Fonseca et al., 2011).

b) Sem transição de fases: neste método propriedades de equilíbrio, tais como pressão, temperatura, volume e densidades de fases são medidas, enquanto que a composições das fases são calculadas através de balanço de massa. As pressões de vapor podem ser detectadas por meio da mudança de comportamento de uma curva

PV, medindo-se as pressões à medida que o volume da célula aumenta (Oliveira, 2003).

Contudo, embora uma grande variedade de métodos e técnicas experimentais esteja disponível para estudos de equilíbrio de fases a pressões elevadas, a execução de boas medidas não é fácil e desafios ainda devem ser superados para diminuição de erros experimentais.

- O Método Sintético Visual

O método sintético visual foi concebido a partir do aparelho denominado *Cailletet*, há mais de 140 anos, que consistiu principalmente de um tubo de vidro de paredes espessas, com a extremidade aberta, e imersa em mercúrio para investigações sobre o ponto crítico. Nos dias de hoje, no entanto, a maioria dos laboratórios evita a manipulação de mercúrio e faz uso de células de volume variável (Robinson, 1993).

O princípio do método é conceitualmente muito simples, ou seja, um sistema fechado (a célula de equilíbrio) contendo uma mistura de interesse, o qual está conectado aos medidores de pressão e temperatura. O conteúdo da célula é agitado até que o equilíbrio entre as fases seja estabelecido e então mede-se a pressão total do sistema no equilíbrio. Para controlar a temperatura do líquido na célula de equilíbrio geralmente utilizam-se: banhos termostáticos, fitas de aquecimento com resistência elétrica acoplada a um variador de voltagem ou mesmo camisas com fluido circulantes análogas a um trocador de calor. A pesagem é o modo mais adotado na determinação das quantidades líquidas adicionadas. Para uma dada carga da célula de equilíbrio, as pressões são usualmente lidas nas várias temperaturas, apresentando assim um conjunto de várias isotermas P-T-x (Oliveira, 2003).

Neste método, as transições de fases são detectadas por observação visual, enquanto a temperatura ou pressão são variadas, sendo a identificação das fases dependente da habilidade do observador. São sinais de transições de fases, por exemplo, o aparecimento/desaparecimento de bolhas, de menisco ou névoas em sistemas inicialmente monofásicos. Entretanto, apresenta-se inviável em meios isotrópicos (com propriedades físicas comuns entre si) nos quais as fases coexistentes têm aproximadamente o mesmo índice de refração. Foi aplicado com sucesso em meios transparentes desde a determinação de ELV a

estudos mais complexos, como no equilíbrio multifásico (Dohrn et al., 2012; Fonseca et al., 2011).

Como o interesse da produção de petróleo é maximizar a recuperação de óleo, é imprescindível entender o comportamento dos hidrocarbonetos no reservatório para escolha do método de deslocamento mais adequado. Este conhecimento advém da determinação dos pontos de saturação do fluido. Por exemplo, (Freyss et al., 1989):

i) Se a pressão do reservatório for inicialmente a pressão de bolha, uma capa de gás certamente existe e irá expandir, empurrando o óleo na direção do poço, logo aumentando a sua recuperação;
ii) Se a pressão do reservatório estiver abaixo do ponto de bolha, o gás desprendido da solução poderá ser produzido;
iii) Se a pressão do reservatório por muito maior do que a pressão de bolha, então o óleo está insaturado, havendo apenas a expansão do líquido. Neste caso, tem-se baixa recuperação de óleo e recomendam-se técnicas de recuperação avançada.

Na prática, a determinação da pressão de bolha de misturas de hidrocarbonetos tem início nas condições de insaturação do fluido, acima da pressão do reservatório. A Figura 3 exemplifica o comportamento durante a determinação de um ponto de bolha através do movimento do pistão e da curva PV. Percebe-se que o declive inicial da curva PV é bastante íngreme até que o gás dissolvido comece a ser liberado da solução (pressão de bolha). Desse momento em diante, qualquer redução de pressão causa aumento de volume subsequente, suavizando o declive da curva PV (Dohrn et al., 2012; Freyss et al., 1989).

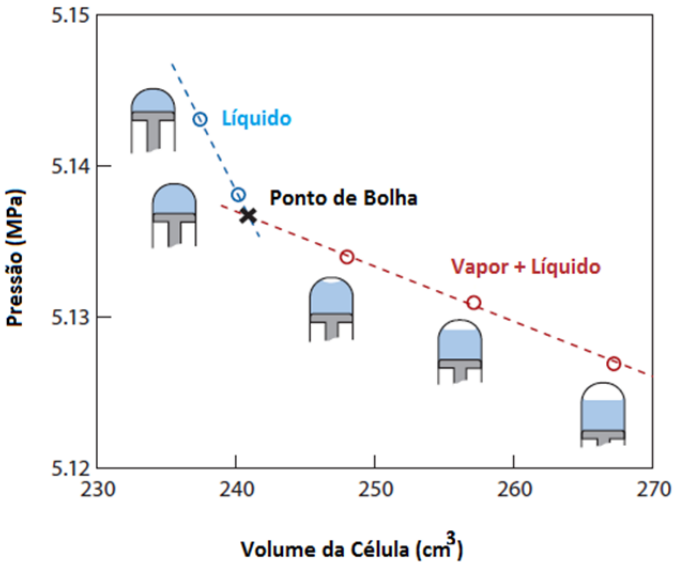


Figura 3: Comportamento exibido durante a determinação do ponto de bolha através do método sintético visual (adaptada de Dohrn et al., 2012).

Por definição, as transições do tipo bolha (PB) apresentam a formação de bolhas em meio líquido, enquanto que nas transições do tipo orvalho (PO) ocorre a formação de uma fina névoa e/ou surgem gotículas no fundo da célula. Diversos trabalhos da literatura relatam essas características (Mendes, 2002; Corazza et al., 2003; Benazzi, 2005). Porém, a pressão de transição de fases seja de ponto de bolha seja de ponto de orvalho, nem sempre é fácil de ser visualmente identificada. Anitescu et al. (2009) reconhecem que a definição de ELV, ELL e ELLV pode ser bem complexa, principalmente em sistemas multicomponentes envolvendo fluidos supercríticos.

Para explicar o procedimento adotado em medidas de ELL e ELLV (mais complexas), Canziani (2008) fez uso de um esquema apresentado na Figura 4. Partindo-se de uma região monofásica (pressão inicial), a redução da pressão segue até que uma segunda fase seja visualmente detectada, nesse caso um turvamento ("ponto de névoa"). Reduzindo-se mais a pressão do sistema, pode ser que surja (ou não) outra fase detectável visualmente, nesse caso caracterizada pelo surgimento de bolhas ("ponto de bolha").

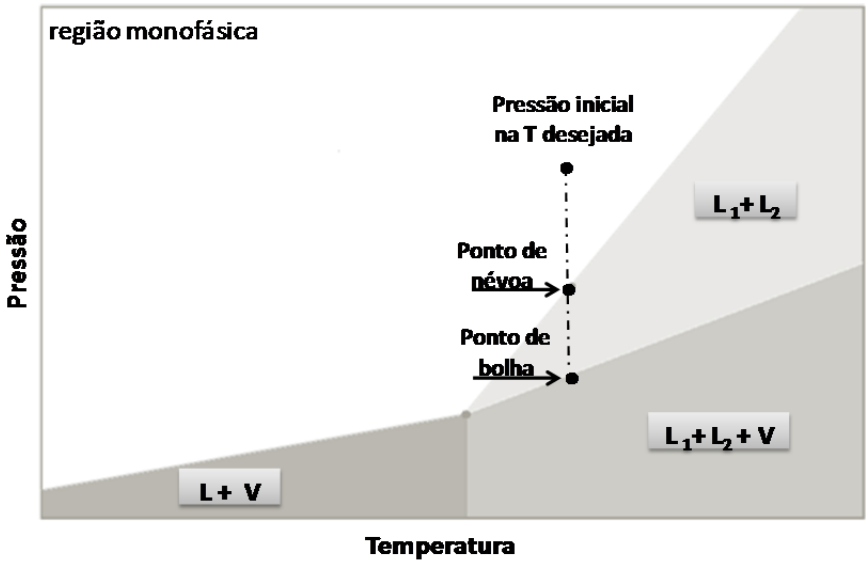


Figura 4: Esquema ilustrativo para interpretação de medidas envolvendo ELL e ELLV (adaptado de Canziani, 2008).

2.3. Conclusões Parciais

O petróleo consiste basicamente em compostos de apenas dois elementos (carbono e hidrogênio), mas que, no entanto, formam uma grande variedade de estruturas moleculares, principalmente hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Sua composição química (hidrocarbonetos e inorgânicos, como água, H_2S, CO_2 e N_2) e propriedades podem variar largamente, de acordo com a sua origem.

Variações nas condições de pressão e temperatura são eventos bastante comuns na etapa de produção de hidrocarbonetos, tanto no fluido que está sendo produzido quanto naquele que permanece no interior do reservatório. Considerando que o petróleo pode estar em uma ou mais fases (sendo uma fase a parte homogênea e fisicamente distinta de um sistema) nas condições de pressão e temperatura do reservatório, alterações nestes parâmetros podem acarretar mudanças de fases. Ao estudo dessas mudanças dá-se o nome de comportamento de fases. Tais informações são importantes, pois são necessárias para avaliação das reservas, desenvolvimento do plano de recuperação ideal e determinação da quantidade e qualidade dos fluidos produzidos.

Há dois caminhos para entendimento do comportamento de fases, via determinação experimental e modelagem termodinâmica. Na indústria de petróleo as medidas de equilíbrio

de fases são realizadas por meio de experimentos PVT, onde as variáveis pressão-volume-temperatura de fluidos de reservatório são analisadas em amostras de fluidos, ou por emprego de EdEs, para simular o comportamento de fases dos fluidos de reservatório nas condições de pressão e temperatura de interesse.

Muitas EdEs foram desenvolvidas ao longo dos anos, entretanto as EEC de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong são as que desfrutam de maior prestígio na indústria de petróleo, principalmente quando sujeitas a altas pressões e baixas temperaturas. Além disso, consideram as forças intermoleculares da mistura, inclusive em regiões próximas do seu ponto crítico.

Dentre os métodos experimentais disponíveis para determinação de dados de equilíbrio de fases, os métodos sintéticos (sem amostragem) apresentam-se em ascendência em comparação aos analíticos, devido a sua praticidade e menor custo para montagem da aparelhagem. Contudo, há um método sintético onde as transições de fases são detectadas por observação visual, enquanto a temperatura ou pressão são variadas, denominado método sintético visual. Através deste, as pressões de transição de fases, do tipo bolha (PB) e do tipo orvalho (PO) podem ser determinadas, bem como estabelecidas prováveis regiões de ELL, ELV ou ELLV de uma mistura.

CAPÍTULO III

[...] O ato criador, seja na ciência ou na arte, surge sempre de uma dor. Não é preciso que seja uma dor doída... Por vezes a dor aparece como aquela coceira que tem o nome de curiosidade.

Rubem Alves (Ostra feliz não faz pérola)

CAPÍTULO III- ESTADO DA ARTE

Sistemas modelos e representativos de petróleo vêm sendo investigados desde a década de 70. A tentativa de descrição desses sistemas tem sido baseada na medição de dados de equilíbrio de fases e respectiva modelagem.

Neste capítulo, são apresentados os trabalhos de maior destaque no estudo de equilíbrio de fases de sistemas modelos e representativos de petróleo, seja no desenvolvimento de aparelhagem experimental, seja no aperfeiçoamento de modelos termodinâmicos.

O presente capítulo está dividido em duas seções: a primeira aborda os trabalhos predominantemente relacionados à medição de dados de equilíbrio de fases dos sistemas de interesse, enquanto a segunda reúne os trabalhos baseados na utilização de modelos que compõem o estudo teórico de equilíbrio de fases a alta pressão.

3.1 Considerações sobre a Determinação Experimental de Equilíbrio de Fases

No capítulo II foram discutidos os métodos experimentais disponíveis para estudo do comportamento de fases. Como mencionado, existem muitas maneiras de investigação, porém a medição direta permanece como principal fonte na aquisição de tais dados. Desde a década de 1990, uma série de publicações (*review)* sobre os métodos experimentais e sistemas investigados a alta pressão vem sendo divulgada. Dohrn e Brunner (1995) iniciaram esses trabalhos, listando dados de ELV, ELL, ELLV, de solubilidade de substâncias com alto ponto de ebulição em fluidos supercríticos e solubilidade de gases em líquidos publicados entre 1988-1993.

Em Dohrn et al. (2010) podem ser encontradas informações sobre as faixas de temperatura e pressão e métodos experimentais utilizados na obtenção de dados de equilíbrio para mais de 2000 sistemas, abrangendo desde componentes puros a sistemas binários e misturas complexas cobrindo o período 2000-2004. Fonseca et al. (2011), contemplaram o ELV, ELL, ELLV, ESL (Equilíbrio Sólido Líquido), ESV (Equilíbrio Sólido Vapor), ESLV (Equilíbrio Sólido Líquido Vapor), pontos críticos, solubilidade de substâncias com alto ponto de

ebulição em fluidos supercríticos, de gases em líquidos e de componentes voláteis em polímeros com base em dados gerados entre 2005-2008. Dos 1469 sistemas binários e 535 ternários, 796 (54%) e 355 (66%) respectivamente, possuem dióxido de carbono como componente. Por fim uma última revisão foi apresentada por Dohrn et al. (2012), na qual foram discutidas as vantagens e desvantagens dos métodos, afim de indicar a aplicabilidade de cada um.

Segundo Fonseca et al. (2011), a razão para o uso de métodos experimentais distintos está na incapacidade de determinação de diferentes fenômenos utilizando somente um único método. Alguns autores até usam denominações diferentes, embora expressões como: estática ou dinâmica estejam vinculadas a uma variedade de métodos.

Em Canziane (2008) os métodos foram classificados genericamente a partir da maneira pela qual as fases são analisadas ou quanto ao deslocamento de uma fase em relação à outra. Uma descrição detalhada de cada método assim como suas vantagens e desvantagens podem ser encontradas em Vieira de Melo (1998) e Dariva (2000).

Em Dorhn et al. (2010) esses métodos foram agrupados em duas classes principais: analítica e sintética dependendo da forma como as composições do equilíbrio de fases são determinadas (analiticamente ou não) ou de como a mistura a ser investigada foi preparada (com conhecimento exato sobre a composição ou não). As subdivisões de cada um foram criteriosamente detalhadas e discutidas amplamente nesse trabalho.

Para Kordikowski et al. (1996), a técnica experimental mais utilizada para a determinação do equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes consiste na determinação da composição química de cada fase em equilíbrio, por meio de amostragem, para cada condição de temperatura e pressão. Porém, quando o processo de obtenção dos dados de equilíbrio termodinâmico é longo e difícil, situação em que a amostragem pode comprometer o equilíbrio, ou quando a amostra não é representativa da fase em questão, este método não é adequado. Nessa situação, o método de visualização da transição de fases é preferido.

Para Mehl (2009), tais métodos apresentam a vantagem de serem mais práticos e menos custosos em comparação aos analíticos. Podem usar apenas recurso visual para identificação das transições de fases ou utilizar-se de recursos que verifiquem a transição através de mudanças em alguma propriedade a ser medida (ressonância magnética, acústica ou por

espectroscopia de infravermelho próximo). No caso do sintético visual, faz-se necessário incidir um feixe de luz branca para iluminar o interior da célula de equilíbrio (Mehl, 2009).

É válido acrescentar que, segundo Kordikowski e Poliakoff (1998) os métodos analíticos possuem baixo desempenho na obtenção de dados críticos e, portanto, não são indicados a sistemas em equilíbrio com mais de duas fases fluidas. Neste caso, afirmam que os métodos visuais são superiores às técnicas analíticas de amostragem, por não perturbarem a condição de equilíbrio, ainda que dependam da técnica do observador.

3.2 Equilíbrio de Fases Contendo Sistemas Modelos e Representativos de Petróleo

3.2.1 Estudos de natureza experimental

O contínuo interesse da indústria de petróleo na utilização do CO_2 com ao menos um dos componentes utilizados no deslocamento de fluidos contidos nos reservatórios de petróleo, somado à escassez de trabalhos envolvendo CO_2 e hidrocarbonetos puros de altas massas molares, conduziu Reamer e Sage (1963) a realizarem uma série de medidas experimentais empregando o método analítico para o sistema CO_2/n-decano. As temperaturas variaram de 4 a 237 ºC sob pressões de até 689 bar. Nesse trabalho, os autores apresentam os resultados em diversos diagramas, avaliando a influência da pressão e da temperatura no comportamento de fases em quatro composições.

Inomata et al. (1986) desenvolveram um tipo de aparelhagem de fluxo contínuo baseado no método analítico dinâmico para medição de dados de ELV a altas temperaturas. Segundo esses autores, os sistemas CO_2/n-decano, CO_2/tetralina e CO_2/trans-decalina foram submetidos, sem risco de decomposição térmica, a temperaturas entre 66 e 436 °C e pressões de até 230 bar. Os dados experimentais foram bem representados usando a EdE de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e a regra de mistura baseada no princípio dos estados correspondentes.

Wilburn et al. (1987) estudaram o sistema CO_2/óleo sintético através do método analítico, com o objetivo de avaliar a influência do tipo de hidrocarboneto na miscibilidade dessa mistura. Para isso, diferentes óleos foram sintetizados com parafinas leves e hidrocarbonetos

pesados (todos tiveram o n-decano na sua composição), com o propósito de representar a fração orgânica da mistura. Os experimentos foram conduzidos a 40 ºC e mostraram que a influência maior na miscibilidade do CO_2 na mistura de hidrocarbonetos advém da volatilidade do óleo, mas que o tipo de óleo pode ter efeito dominante. Normalmente, os parafínicos são benéficos, os aromáticos ligeiramente benéficos e os naftênicos prejudiciais para a miscibilidade CO_2/óleo.

Propriedades de equilíbrio de fases para os sistemas CO_2/n-decano e CO_2/H_2O foram determinadas por Okafor (1987) a partir de dados PVT empregando o método sintético. Os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 40, 70 e 120 ºC, e em pressões de 37 a 416 bar e as medições foram realizadas quando a miscibilidade completa do sistema foi observada. O número de fases presentes foi observado com auxílio de um filamento de fibra óptica. Apesar do trabalho não estar disponível na literatura aberta, Forte et al. (2011) comentam que este estudo não possui sentido, pois os diagramas apresentados para o sistema ternário não mostram a região trifásica, característica desse sistema.

Mehrotra et al. (1989) estudaram o equilíbrio de fases do sistema CO_2/betume ao determinarem a sua densidade, viscosidade e a solubilidade do gás em pressões de até 100 bar e temperaturas entre 80 e 200 ºC. Esses dados foram obtidos empregando-se o método analítico com amostragem das fases. O aparato para medição de solubilidade de gases consistiu de uma célula de mercúrio de volume variável. A modelagem desses dados foi realizada com base na equação de PR, com único parâmetro de interação, apresentou boa correlação para os dados de solubilidade.

Chou et al. (1990) mediram dados de ELV do CO_2/tetralina, CO_2/n-decano e CO_2/n-decano/tetralina entre 71 e 104 °C empregando o método analítico. Para os dois últimos, as pressões variaram de 40 até 190 bar. No caso do CO_2/n-decano, dados das duas isotermas entraram em acordo com as de Reamer e Sage (1963). Por outro lado, o sistema CO_2/tetralina e CO_2/n-decano/tetralina apresentaram algumas discordâncias com o trabalho de Inomata et al. (1986). Por fim, Chou et al. (1990) concluíram que para todas as condições estudadas, o CO_2 esteve mais solúvel em n-decano do que em tetralina, ao contrário das expectativas.

Wang e Chao (1990) mediram dados de ELV e ELLV para misturas H_2O/n-decano sob temperaturas de 200, 220 e 240 ºC e pressões de até 230 bar, utilizando um tipo de aparato de fluxo contínuo, baseado no método analítico, para medição de dados a altas temperaturas sem

risco de decomposição térmica. A equação de estado BACK (Boublik–Alder–Chen–Kreglewski) foi empregada na modelagem dos dados com dois parâmetros.

O comportamento de fase de betume *Cold Lake* e suas cinco frações (ou "cortes") saturadas com CO_2 foi investigada por Eastick *et al.* (1992). As duas frações mais leves (PB <510 °C) eram líquidos transparentes, enquanto que as terceira e quarta frações eram escura e viscosa. A quinta fração constituiu um sólido. Os dados de ELV para o betume e sistemas frações/CO_2 foram estudados entre 25 a 150 °C e pressões de até 100 bar. Experimentos também realizados em condições em que o CO_2 puro existe em estado líquido. Os dados de ELV e ELL foram correlacionados com a equação de PR, adotando cada fração de betume como um pseudocomponente, cujas propriedades críticas e fatores acêntricos foram estimados a partir de correlações disponíveis na literatura. O desvio médio entre o predito e o experimental para a mistura mais pesada (com a 5ª fração) foi menor que 7%.

No trabalho de Han et al. (1992) é apresentada a descrição da aparelhagem montada e do procedimento experimental adotado para realização de medidas de solubilidade de gás em líquido ou de liquido e sólido em gás. O aparato experimental foi baseado no método analítico, operável entre 20 e 70 ºC com pressões de até 150 bar, consistindo basicamente de três sistemas: sistema de equilíbrio a alta pressão, sistema de análise de amostra líquida e sistema de análise de amostra gasosa. Neste, o ELV do sistema (CO_2/ betume *Peace River*) foi estudado a 45 e 55 °C, tendo sido relatado que o CO_2 supercrítico pode extrair certa quantidade dos componentes leves do betume. Os resultados indicaram que a solubilidade de alguns componentes no CO_2 aumenta de forma moderada com aumento da pressão a partir da pressão crítica do solvente.

Brunner et al. (1994) mediram o ELV e o ELLV para as misturas de CO_2/n-hexadecano e CO_2/n-hexadecano/água, sob pressões dentre 101 e 301 bar e nas temperaturas de 200 e 300°C. O método aplicado foi o analítico e os resultados experimentais puderam ser correlacionados através das EdEs de PR ou Dohm-Prausnitz, utilizando as regras de mistura de van der Waals (VDW). Para o sistema CO_2/n-hexadecano/água, a 200 °C, esses pesquisadores observaram três fases: uma gasosa rica em CO_2, uma orgânica líquida e outra aquosa. Porém, com o aumento de temperatura, essa região trifásica diminui, tornando-se bifásica quando o sistema atinge 300 °C e 200 bar.

Shariatti et al. (1998) utilizaram o aparato de *Cailletet* empregando o método sintético visual para determinar a pressão de bolha e vapor de seis misturas sintéticas de hidrocarbonetos C_{6+} (alcanos, cicloalcanos e aromáticos) e CO_2, mantendo uma composição constante de 0,25 molar de CO_2, entre 40 a 200 ºC. Os dados obtidos das frações CO_2/C_{6+} foram correlacionados com a EdE PR, tendo esta apontado boa capacidade preditiva em misturas contendo hidrocarbonetos mais pesados que o hexano.

Werner et al. (1998) empregaram o método sintético para determinação da densidade e viscosidade do sistema óleo sintético/CO_2. As frações oleosas foram preparadas de forma a representar vários óleos crus na sua origem. As misturas eram compostas de: C_1+C_3 (representando o gás leve), hidrocarbonetos lineares + cíclicos (naftênicos e aromáticos) até C_{20}, hidrocarbonetos com cadeia maior que C_{20} (saturados, aromáticos e resinas) e um percentual do resíduo de vácuo de um determinado óleo bruto (representando os asfaltenos). Os resultados indicaram o surgimento simultâneo ou em separado de uma fase sólida ou de uma segunda fase fluida, estando o surgimento da primeira relacionado à condição de precipitação dos asfaltenos – identificada (a 350 bar e 100 ºC) em concentrações superiores a 28% de CO_2 e inferiores a 25% de aromáticos

Liu et al. (1999) estudaram a solubilidade e precipitação de componentes pesados do sistema CO_2 supercrítico/óleo *Jiangsu*. O aparato foi baseado no método analítico, com capacidade para amostragem da fase gasosa. Tais autores notaram que a solubilidade do óleo no CO_2 é maior em alta pressão, devido ao aumento de densidade do CO_2, e reduz com o aumento da temperatura. Este último efeito se justifica devido à redução do poder de solvatação do CO_2 (quando sua densidade diminui) e ao aumento de volatilidade dos compostos resultante do aporte de calor. Quanto à precipitação de componentes pesados, induzida por CO_2 e investigada a 55, 65 e 75 ºC, os autores apontaram que esta aumenta com a pressão e diminui com a temperatura. Eles perceberam que o CO_2 dissolvido no óleo atua como antissolvente na precipitação de componentes pesados e fortemente polares, isto porque a solubilidade desses no CO_2 é desprezível, tendo sido observado bastante precipitado após a sua adição ao óleo bruto.

Tsuji et al. (2004) montaram duas aparelhagens experimentais com objetivo de determinar a pressão do ponto de bolha de uma mistura formada por óleo lubrificante e CO_2: um baseado no método sintético (observação direta da transição e curva PV) e o segundo baseado no método de recirculação (analítico por amostragem da fase líquida após alcance do equilíbrio).

Para validar os experimentos foi determinada a pressão do ponto de bolha do sistema binário constituído de n-decano e CO_2 a 70 ºC, para várias composições da mistura.

Schuhli (2007) relata que estudos envolvendo equilíbrio de fases de sistemas formados por água, hidrocarbonetos e sais sob altas temperaturas e pressões são comuns e que, nestes casos, o equilíbrio de fases é comumente representado por equações de estado, embora dados experimentais de ELV para tais tipos de mistura oleosa ainda sejam de difícil aquisição. Todavia, Canziane (2008) revela que a literatura a respeito do comportamento de fases a alta pressão de sistemas contendo óleos pesados é escassa e muitas vezes especialmente voltada para investigação teórica e experimental das condições de precipitação de asfaltenos. Menciona ainda que a falta de dados experimentais a alta pressão em sistemas contendo frações pesadas do petróleo tem levado a aplicação e desenvolvimento de modelos termodinâmicos capazes de descrever o comportamento de fases destas frações.

Lin e Tavlarides (2009), empregando o método sintético, submeteram a mistura CO_2/n-hexadecano a pressões na faixa de 100 a 296 bar para investigação do comportamento de fases de sistemas binários líquido-líquido. De acordo com o diagrama de fases apresentado para a mistura à 25 ºC, a pressão apresenta significativo impacto na solubilidade do CO_2 no n-hexadecano, de forma que a solubilidade aumenta conforme aumenta a pressão e diminui a temperatura. O mesmo não acontece à solubilidade do n-hexadecano no CO_2, que é desprezível em fase líquida.

Mehl (2009) estudou o comportamento de fases de sistemas formados por CO_2 e hidrocarbonetos encontrados no petróleo ou nos seus resíduos (RAT- resíduo atmosférico da destilação atmosférica), como o n-hexadecano, n-decano, tetralina e decalina, a 40, 50 e 60ºC. As curvas de ponto de bolha dos sistemas multicomponentes formados por CO_2 e hidrocarbonetos foram determinadas através dos métodos sintéticos visual e acústico, e correlacionadas empregando equações de estado de Peng-Robinson e van der Waals. Segundo a autora, o modelo foi capaz de correlacionar satisfatoriamente os dados, com exceção dos obtidos para as misturas ricas em dióxido de carbono.

Silva (2011) estudou os sistemas n-hexadecano/água/CO_2, decalina/água/CO_2, tetralina/CO_2, tetralina/água/CO_2 e n-hexadecano/decalina/tetralina/água/CO_2 a 40, 45 e 50ºC, porém com composição estabelecida na relação de 10% (m/m) H_2O/hidrocarboneto. A medição das pressões dos pontos de bolha foi baseada nos métodos sintéticos visual e

acústico, simultaneamente. Seus resultados permitiram concluir que, em todas as misturas contendo H_20, sempre permaneceram duas fases em equilíbrio, sendo uma aquosa e outra orgânica. Ao analisar a influência da introdução da água na mistura, foi observado que, em regiões pobres em CO_2, a pressão de bolha ultrapassou a pressão dos sistemas sem água, contudo, à medida que o teor de CO_2 se elevou, a pressão tendeu a diminuir. Finalmente, ao analisar a cadeia de hidrocarbonetos verificou-se que a decalina apresentou o menor ponto de bolha em comparação aos demais.

Forte et al. (2011) estudaram o comportamento de fases do sistema CO_2/H_2O/decano a 50, 80, 100, 120 e 140 ºC utilizando uma aparelhagem experimental baseada no método analítico. Dados da coexistência de equilíbrio trifásico foram obtidos e modelados utilizando a equação de estado SAFT (do inglês, *Statistical Associating Fluid Theory,* ou Teoria Estatística de Fluidos Associantes) associada ao método de contribuição de grupo. Os autores apresentaram uma análise a respeito do comportamento da mistura a 120 ºC: i) grandes regiões de equilíbrios bifásicos e trifásicos foram observadas; ii) a coexistência de três fases diminuiu com o aumento de pressão; iii) existe uma pressão limite ou crítica na qual as fases rica em dióxido de carbono e rica em n-decano tornam-se miscíveis, sendo observado a partir daí uma região bifásica; iv) a baixa pressões, o subsistema n-decano/água exibe um equilíbrio trifásico, que também é descrito no diagrama.

Segundo Yang et al. (2013) técnicas foram desenvolvidas para estudar experimentalmente o comportamento de fases de (CH_4-C_3H_8/fração pesada) sob condições de reservatório. Testes PVT foram realizados entre 20 e 50 ºC para medir a pressão de saturação e fator de inchamento (expansão) do CH_4/C_3H_8/fração pesada. A pressão de saturação foi determinada seguindo o método sintético, por meio do comportamento da curva PV, graças ao catetômetro que media o volume da célula. Eles constataram que numa composição fixa, a pressão de saturação e o fator de expansão aumentam com a temperatura. A predição dos dados foi realizada utilizando a EdE PR, tendo sido apresentada boa concordância entre os mesmos.

Em Cao e Gu (2013), experimentos PVT foram realizados para medir a pressão de saturação e o inchamento de sistemas CO_2/óleos brutos leves entre 27 e 53ºC. Apontaram que quanto maior o inchamento (aumento de volume) do óleo bruto em dissolução com CO_2, maior a mobilidade do óleo (ou seja, menor óleo residual permanece no reservatório). Perceberam que: a pressão de saturação, determinada conforme a curva PV aumentou substancialmente com a temperatura e que a pressão de saturação e o inchamento aumentaram

linearmente com a concentração de CO_2. A precipitação de asfaltenos foi observada visualmente conforme o aumento de pressão, através da precipitação de partículas na janela da célula.

Em Amani et al. (2013), foram medidas as transições de fases de misturas H_2O/betume de Atabasca entre temperaturas de 249 e 371 ºC e pressões na faixa de 42 a 357 bar, empregando-se o método sintético visual. A célula, que é visual e de volume variável, possui um feixe policromático de raios X que é transmitido por fendas paralelas em torno da mesma. Os raios são capturados por um sensor ampliador de imagem, conectado a uma câmera, e convertidos em imagens digitais. A calibração do aparato (para temperatura, pressão e volume) empregou líquidos puros (água, tolueno e dodecano), que possuem propriedades bem estabelecidas. Assim, o número das fases presentes em cada condição experimental, o seu volume e a densidade relativa foram determinadas indiretamente através da análise de imagens raios-X. Limites de comportamento de fase foram determinados de forma indireta e diagramas de fases de pressão-temperatura, para uma gama de composições fixas, foram elaborados com base em composições corrigidas.

Lucas (2013) apresentou o estudo de equilíbrio de fases do sistema CO_2/frações de petróleo e o desenvolvimento de uma técnica para obtenção de dados de equilíbrio em sistemas opacos, visando o petróleo. As transições de fases foram medidas empregando-se o método sintético visual e reportaram equilíbrios do tipo LV, LL e LLV para a faixa de temperatura entre 20 e 80 ºC. Através de simulações com a equação de estado de Peng-Robinson, os coeficientes de interação binários entre as frações e CO_2 foram estimados e validados contra os resultados experimentais de sistemas similares, apresentando excelentes resultados. Nesse trabalho também foi realizada uma adaptação do método sintético para estudo de sistemas de petróleo, com a inserção de uma sonda de infravermelho próximo dentro da célula de equilíbrio, permitindo monitorar a mistura através de medidas espectroscópicas. Os experimentos foram sucedidos apenas em sistemas claros.

Em Amani et al. (2014), o comportamento de fases de sistemas betume/água/tolueno, com alto conteúdo de asfaltenos, foi investigado através da tomografia de transmissão de raios X entre 200 e 300 ºC e pressões de 25 a 126 bar. A célula visual, confeccionada em cilindro de berílio transparente, possui alimentação de líquido e gás, remoção de ar e permite a detecção de limites de fases de volumes. O número de fases e os respectivos volumes, densidades e composições podem ser obtidos meio de uma prévia calibração da aparelhagem, para uma

ampla gama de pressões e temperaturas. A calibração de intensidade de raios X e a diferença de intensidade entre as fases rica em hidrocarbonetos e em água proporcionam informações e densidades de fases individuais. Com base na classificação de van Konynenburg e Scott (1980), que baseia-se na presença ou ausência das linhas LLV, e, quando presentes, na maneira pela qual elas são conectadas às outras linhas (LV, LL, linhas crítica e de pressões de vapor dos componentes), os autores perceberam que a mistura binária (betume/água) apresenta comportamento do tipo III, onde a fase aquosa líquida se torna criticamente idêntica com a fase vapor na presença de fase subcrítica rica em betume. Quando adicionado o tolueno a essa mistura, existe uma transição em função da criticalidade LV. Consequentemente, a fase líquida rica em hidrocarboneto se torna menos densa do que a fase líquida aquosa. Por fim, apontam que misturas água/hidrocarboneto apresentam comportamento complexo e que dados experimentais para essas misturas incluindo hidrocarbonetos pesados, resíduos e algumas frações de cortes são escassos devido à opacidade da mistura, potencial de emulsão, degradação térmica, amostragem a altas pressões e temperaturas dificultarem a medição experimental.

3.2.2 Estudos teóricos: modelagem termodinâmica

Nitsche et al. (1984) discutiram a predição do comportamento de fases de misturas binárias CO_2/n-decano e CO_2/H_2O entre 26 e 326 ºC, utilizando a EdE de Kleintjens-Koningsveld (KK), com vistas ao uso desses dados na recuperação do petróleo. Para os autores, a descrição termodinâmica de misturas simples de CO_2 com hidrocarbonetos recebe destaque na representação do comportamento de fases dos fluidos contidos no reservatório, embora a aplicação de modelos a sistemas ternários e quaternários de CO_2/H_2O/ hidrocarbonetos sejam mais relevantes para o desenvolvimento dessa tecnologia. Ademais, para fins comparativos, eles fizeram a predição de dados de equilíbrio via equação de PR, que demonstrou ser mais eficiente no cálculo da pressão de vapor do que a KK.

Kuan et al. (1986) fizeram predições de comportamento de fases de sistemas multicomponentes de CO_2/hidrocarboneto/H_2O utilizando as EdEs PR e Kleintjens-Koningsveld. A predição para o sistema CO_2/n-decano/H_2O foi feita a 70 ºC e entre 60 e 138 bar, porém os autores não apresentaram o diagrama de fases. Em contrapartida, deduziram

que a presença da água não modifica as fases ricas em CO_2 e hidrocarboneto sob essas condições. Concluíram também que a EdE KK é mais precisa que a PR na predição da densidade de líquido saturado de fluidos puros, porém alegam preferência pela PR devido à simplicidade e menor quantidade de parâmetros ajustáveis.

Coutinho et al. (1994), fazendo uso de um *flash* multifásico, apresentam um modelo preditivo utilizando a EdE SRK e a regra de mistura de VdW para descrição do comportamento de fases de ELLV de sistemas CO_2/misturas de óleo. Os autores apontam que os métodos reportados na literatura se basearam na correlação de dados experimentais ora por meio de diversos ajustes das propriedades do óleo, ora da equação de estado empregada. Contudo, afirmam que nenhum método puramente preditivo para descrição da região trifásica (ELLV) desses tipos de sistemas havia sido relatado, mas que, a partir do modelo proposto, boas predições podem ser obtidas para temperaturas abaixo de 156 °C.

Wu e Prausnitz (1998) estudaram o emprego da EdE PR ao ELV de misturas formadas por hidrocarbonetos leves, gases permanentes, CO_2 e H_2S. Eles desenvolveram uma extensão da EdE, tornando-a aplicável a misturas contendo água, sal e hidrocarbonetos considerados usuais pelo modelo (misturas encontradas no gás natural e indústrias de petróleo, por exemplo). Entretanto, uma das conclusões obtidas foi que tal equação possui limitações em sistemas onde o efeito hidrofóbico é significativo.

Bessiéres et al. (2001), empregando o método analítico, investigaram em seus experimentos o comportamento volumétrico do sistema CO_2/n-decano sob pressões de 200, 300 e 400 bar e temperaturas entre 34 a 94 ºC. Em seguida, utilizaram equações de estado do Virial e Correlações de Lee-Kesler e Nishiumi associadas a diversas regras de mistura para predizer a densidade da mistura em toda a faixa de composições. Concluíram, pois, que a capacidade dos modelos ficou comprometida conforme a fração molar do CO_2 aumentava.

Em Fazlali et al. (2001), foi usada uma combinação da EdE PR com a de Riazi e Mansoori para a predição da densidade e do equilíbrio de fases de misturas envolvendo frações de petróleo entre 26 e 176 ºC.

O ELLV em misturas assimétricas de hidrocarbonetos foi calculado utilizando as EdE PR e SAFT segundo Gregorowicz e Loos (2001) entre 13 a 77 ºC. Para a equação de PR foram usadas as regras de mistura clássica com um parâmetro e a de Wong-Sandler. Os cálculos foram realizados para sistemas compostos de dois ou mais hidrocarbonetos maiores que o n-

decano, ficando como parecer dos autores que a escolha da regra de mistura tem pouca influência na predição do ELLV.

Em Pontes (2002) foi empregada a equação de estado de Peng-Robinson com as regras de mistura de Wong-Sandler e o modelo NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) na modelagem do ELLV a altas pressões de sistemas do tipo CO_2/hidrocarboneto/água em diferentes pressões (40 a 201 bar). Os dados experimentais puderam ser correlacionados satisfatoriamente, o que mostra a boa representatividade do modelo.

O equilíbrio de fases de sistemas binários assimétricos envolvendo CO_2/n-alcanos, do metano ao n-decano, entre 66 e 309 ºC, foi calculado por López e Cardona (2006) usando a EdE Peng- Robinson Stryjek-Vera acoplada à regra de mistura de Wong- Sandler. O modelo NRTL foi utilizado na predição da energia livre de Helmholtz em excesso. O parâmetro de interação binário para o segundo coeficiente virial (K_{12}) e os parâmetros do modelo NRTL (τ_{12} e τ_{21} para os binários CO_2/n-alcanos) foram otimizados através da minimização de duas funções objetivo distintas: uma baseada no cálculo dos coeficientes de distribuição e outra baseada na determinação do ponto de bolha. A segunda apresentou melhor precisão no cálculo do ELV dos referidos sistemas, com erros inferiores aos encontrados por outros autores com outros modelos.

De acordo com Brunner et al. (2006), a complexidade dos sistemas $CO_2/C_{10}H_{18}$ é superior a do sistema $CO_2/C_{10}H_{22}$, uma vez que o primeiro possui diagramas do tipo II, enquanto que o segundo exibe diagramas tipo III, seguindo a classificação de van Konynenburg e Scott (1980). Ambos são conhecidos por formarem misturas altamente não-ideais, devido à forte associação da água.

Em Li et al. (2011) uma revisão completa acerca de propriedades P-V-T-x-y (pressão-volume-temperatura-composição da fase líquida e composição da fase vapor) do CO_2 é descrita, sendo enfatizada a baixa disponibilidade de dados experimentais para misturas multicomponentes contendo CO_2. As EdEs disponíveis para cálculos termodinâmicos também foram discutidas e as equações de estado cúbicas, de estrutura mais simples, tais como RK, SRK, PR e Patel–Teja (PT), foram eleitas capazes de gerar bons resultados. Outras equações complexas tais como Lee-Kesler e SAFT podem fornecer melhores resultados para cálculo dessas propriedades, mas não necessariamente para cálculos de ELV.

A Tabela 2 reúne as referências apresentadas no presente Estado da Arte, na qual está detalhada a metodologia empregada em cada trabalho. Nesta, fica evidente a ascendência do método sintético na determinação experimental de dados de equilíbrio de fases e a predominância de modelos baseados na equação de estado de Peng-Robinson na modelagem termodinâmica dos sistemas de interesse da presente tese.

Tabela 2: Resumo da revisão bibliográfica por referência.

Referência	Sistemas	T (ºC)	Natureza	Método	Modelo
Reamer e Sage (1963)	CO_2/n-decano	4 a 237	Experimental	Analítico	-
Nitsche et al. (1984)	CO_2/n-decano CO_2/ H_2O	26 a 326	Modelagem	-	Kleintjens-Koningsveld - e Peng-Robinson
Kuan et al. (1986)	CO_2/n-decano/ H_2O	70	Modelagem	-	Kleintjens-Koningsveld - e Peng-Robinson
Inomata et al. (1986)	CO_2/tetralina CO_2/n-decano CO_2/trans-decalina	66 a436	Experimental e modelagem	Analítico	Soave-Redlich-Kwong
Wirburn et al. (1987)	CO2/óleos sintéticos	40	Experimental	Analítico	-
Okafor (1987)	CO_2/n-decano/H_2O	40, 70 e 120	Experimental e modelagem	Sintético	Teoria da Cadeia Rígida Perturbada
Mehrotra et al. (1989)	CO_2/ betume Peace River	80 a 120	Experimental	Analítico	-
Chou et al. (1990)	CO_2/n-decano CO_2/tetralina CO_2/n-decano/tetralina	71 a 104	Experimental	Analítico	-
Wang e Chao (1990)	H_2O/n-decano	200, 220 e 240	Experimental e modelagem	Analítico	Boublik-Alder-Chen-Kreglewski
Eastick et al. (1992)	CO2/betume Cold Lake	25 a150	Experimental e modelagem	Analítico	Peng-Robinson
Han et al. (1992)	CO_2/n-decano e CO_2/naftaleno	20 a 70	Experimental	Analítico	-
Brunner et al. (1994)	CO_2/n-hexadecano CO_2/n-hexadecano/ H_2O	200 e 300	Experimental e modelagem	Analítico	Peng-Robinson e van der Waals
Coutinho et al. (1994)	CO_2/misturas de óleo	>156	Modelagem	-	Soave-Redlich-Kwong e van der Walls
Shariatti et al. (1998)	CO_2+ C_{6+} $CO_2/C_1/C_3$	40 a 200	Experimental e modelagem	Sintético	Peng-Robinson e van der Waals
Werner et al. (1998)	CO_2/até C_{20}(lineares, naftênicos e aromáticos) CO_2/C_{20+}(saturados, aromáticos e resinas e resíduo de vácuo)	100	Experimental	Analítico	-
Liu et al. (1999)	CO_2/óleo de Jiangsu	55, 65 e 75	Experimental	Analítico	-
Bessiéres et al. (2001)	CO_2/n-decano	34 a 94	Experimental e modelagem	Analítico	Virial e Correlações de Lee-Kesler e Nishiumi

Continua

Tabela 2: Resumo da revisão bibliográfica por referência (continuação).

Referência	Sistemas	T (ºC)	Natureza	Método	Modelo
Fazlali et al. (2001)	frações de petróleo	26 a 176	Modelagem	-	Peng- Robinson e Riazi e Mansoori
Gregorowicz e Loos (2001).	CO_2/ misturas assimétricas de hidrocarbonetos	13 a 77	Modelagem	-	Peng-Robinson e van der Waals
Pontes (2002)	CO_2/H_2O/n-hexadecano	25 a 200	Modelagem	-	Peng-Robinson e van der Waals
Tsuji et al. (2004)	CO_2/ óleo lubrificante	70	Experimental	Analítico e sintético	-
López e Cardona (2006)	CO_2/alcanos (do metano ao n-decano)	66 e 309	Modelagem	-	Peng-Robinson, Redlich-Kwong e van der Waals
Lin e Tavlarides (2009)	CO_2/n-hexadecano	25	Experimental	Sintético	-
Mehl (2009)	CO_2/n-hexadecano CO_2/decalina CO_2/decalina/hexadecano CO_2/decalina/tetralina/n-hexadecano CO_2/decalina/tetralina/n-decano/ CO_2/decalina/tetralina/n-decano/n-hexadecano	40 e 50	Experimental e modelagem	Sintético	Peng-Robinson e Adachi - Sugie/Melhem/Quadrática/ Streyjek Vera/Panagiotopoulos-Reid/Mathias-Klotz-Prausnitz
Silva (2011)	CO_2/H_2O/n-hexadecano CO_2/H_2O/decalina CO_2/tetralina CO_2/H_2O/tetralina CO_2/H_2O/decalina/tetralina/n-hexadecano/	40, 45 e 50	Experimental	Sintético	-
Forte et al. (2011)	CO_2/H_2O/n-decano	50 a 150	Experimental e modelagem	Analítico	*Statistical Associating Fluid Theory*
Yang et al. (2013)	CH_4-C_3H_8/fração pesada	20 a 50	Experimental e modelagem	Sintético	Peng-Robinson
Cao e Gu (2013)	CO_2/óleos brutos leves	23 e 53	Experimental	Analítico	-
Amani et al. (2013)	H_2O/betume de Atabasca	249 a 371	Experimental e modelagem	Sintético	Peng-Robinson
Lucas (2013)	CO_2/frações de petróleo	20 a 80	Experimental e modelagem	Sintético	Peng-Robinson
Amani et al. (2014)	betume/água/tolueno	200 a 300	Experimental e	Sintético	-

3.3 Conclusões Parciais

Muitos estudos voltados para o entendimento de sistemas ternários CO_2/hidrocarboneto/água foram realizados, porém através de misturas binárias CO_2/água e CO_2/hidrocarbonetos. Aparentemente, tais sistemas ternários não foram profundamente explorados do ponto de vista experimental. Misturas compostas por hidrocarbonetos, e/ou CO_2, na presença de H_2O têm recebido grande atenção na literatura não só por causa de seu interesse prático em viabilizar as operações da indústria de petróleo, mas também por causa dos desafios teóricos apresentados na modelagem de tais sistemas.

Sobre as técnicas experimentais para estudo de equilíbrio de fases em sistemas compostos por petróleo (opacos), normalmente faz-se o uso de métodos analíticos e em maioria são determinadas propriedades físicas como densidade, viscosidade e solubilidade para cálculo do equilíbrio. Entretanto, nota-se a ascendência do emprego do método sintético a partir de 2004 na determinação de dados de equilíbrio de fases.

A fim de estimar os parâmetros de interação binários, que são de grande importância para predizer o equilíbrio de fases, a modelagem desses dados é frequentemente realizada pela indústria. Nesse cenário, a EdE Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong são as mais utilizadas, com as regras de mistura clássica ou de Wong-Sandler, para sistemas do tipo hidrocarbonetos, CO_2 e/ou água a altas pressões. O respaldo desses modelos deve-se a razoável capacidade de representação do equilíbrio líquido-vapor demonstrada em diversos trabalhos. Em soma, o modelo NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*), também de destaque no cálculo de equilíbrio de fases a alta pressão, foi frequentemente utilizado para cálculo da energia livre de Helmholtz em excesso (que pode ser aproximada, a baixas pressões, pela energia de Gibbs de excesso) durante a modelagem de dados de ELV e ELLV, inclusive de sistema CO_2/água/hidrocarboneto.

Contudo, não foram encontrados estudos envolvendo a determinação direta de pressões de transições de fases em sistemas compostos por frações pesadas de petróleo através do método sintético visual, ainda que o mesmo requeira configuração experimental mais simples quando comparado aos demais.

CAPÍTULO IV

meus amigos

quando me dão a mão

sempre deixam outra coisa

presença

olhar

lembrança

calor

meus amigos

quando me dão

deixam na minha

a sua mão

Paulo Leminski (Caprichos e relaxos)

CAPÍTULO IV- MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os experimentos conduzidos para o estudo do comportamento de fases de sistemas modelos e representativos de petróleo, na presença de dióxido de carbono. As medições da pressão de transição de fases ocorreram em unidades experimentais distintas, em parceria com a EQ (RJ) e UNIT (SE), empregando o método sintético visual. Ensaios de validação consistiram na determinação de dados de transição de fases do sistema CO_2/etanol em ambos os casos.

4.1 Sistemas Modelos

Neste item estão descritos os experimentos conduzidos no laboratório do Grupo de Integração de Processos Químicos (GIPQ) da Escola de Química (EQ), na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), para determinação das pressões de transições de fases dos sistemas CO_2/H_2O/decano e CO_2/H_2O/decalina nas temperaturas T = 40, 50 e 60 ºC.

O decano ($C_{10}H_{22}$) e a decalina (ou decahidronaftaleno, $C_{10}H_{18}$) são hidrocarbonetos com o mesmo número de carbonos e têm aproximadamente a mesma massa molecular. Suas diferenças são atribuídas às suas estruturas (Figura 5): o decano tem cadeia linear, parafínica, enquanto a decalina é um naftênico cíclico, com dois anéis em sua estrutura, que se apresenta como uma mistura dos isômeros -*cis*- e -*trans* (Liu e Wilson, 2012).

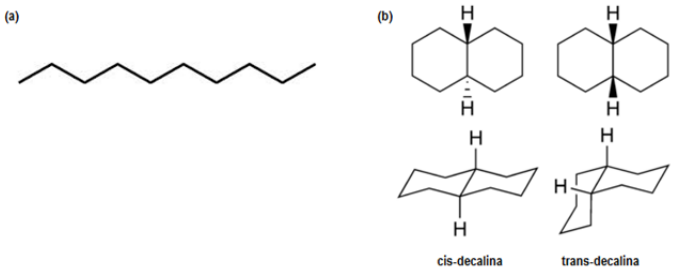


Figura 5: Estruturas dos hidrocarbonetos: (a) decano e (b) decalina.

Estes três componentes, além do CO_2, compuseram os sistemas modelos estudados na presente tese. Assim, uma unidade de medição de dados de equilíbrio foi montada e validada a partir do sistema CO_2/etanol.

4.1.1 Materiais e sistemas modelos investigados

Na Tabela 3 encontram-se os componentes químicos empregados no presente trabalho com suas respectivas procedências, purezas e registros CAS (do inglês, *Chemical Abstract Services*). Medidas de densidade (ρ) foram realizadas em um densímetro digital (Anton Paar, modelo DMA 4500M) para reforçar o grau de pureza desses componentes a 40, 50 e 60ºC, excetuando-se o CO_2 pressurizado. Os valores apontados na Tabela 3 são resultado de uma média aritmética entre duplicatas, cujos desvios foram inferiores a 0,0001 g.cm-3. Todos os compostos foram usados assim como recebidos, ou seja, nenhuma substância sofreu pré-tratamento ou purificação. A água foi puramente destilada para preparo das misturas.

As misturas foram preparadas nas seguintes proporções água:hidrocarboneto, tal que atendessem a (H_2O/HC): 1, 5 e 10% (m/m), conforme apresentado na Tabela 4. Definidas as relações, as frações de CO_2 foram estabelecidas de modo a cobrir uma ampla faixa de composições, a saber: 10, 25, 40, 55, 70, 80 e 90% da composição global.

Tabela 3: Espécies químicas utilizadas para os sistemas modelos.

Componente	Procedência	Registro CAS	Pureza % (m)	ρ a 40ºC (g/cm^3)	ρ a 50ºC (g/cm^3)	ρ a 60ºC (g/cm^3)
dióxido de carbono	Linde Gases	124-38-9	99,9	-	-	-
etanol	Vetec Química	74-84-0	99,8	0,7722	0,7632	0,7541
decano	Vetec Química	124-18-5	99,0	0,7150	0,7074	0,6996
decalina	Vetec Química	91-17-8	99,0	0,8655	0,8579	0,8504
água	destilada	-	-	0,9920	0,9846	0,9752

Tabela 4: Composição das misturas modelos.

	% (m/m) H_2O:Hidrocarboneto					
Componente	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	Mistura 5	Mistura 6
$C_{10}H_{22}$	90,0	95,0	99,0	-	-	-
$C_{10}H_{18}$	-	-	-	90,0	95,0	99,0
H_2O	10,0	5,0	1,0	10,0	5,0	1,0

4.1.2 Aparato experimental para sistemas modelos

Pressões de bolha e de vapor de sistemas em equilíbrio foram medidas utilizando o aparato experimental exibido na Figura 6. A técnica empregada seguiu o método sintético visual, no qual não há amostragem de fases, descrito amplamente em Fonseca et al. (2011).

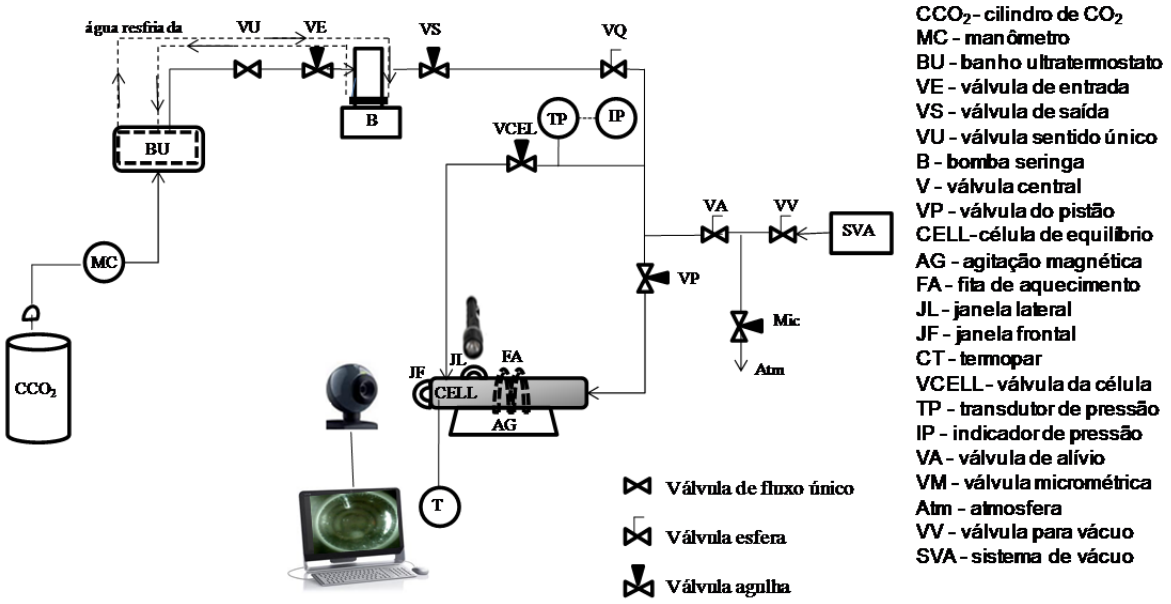


Figura 6: Esquema da unidade experimental para sistemas modelos.

O aparato consiste basicamente de três seções principais: i) uma para o bombeio do dióxido de carbono; ii) uma para atingir o equilíbrio de fases das diversas misturas; e iii) outra para a observação das transições de fases.

i) Os principais componentes da primeira seção incluem o cilindro de CO_2 (CCO_2), o banho ultratermostato (BU) e a bomba seringa de alta pressão (B).

ii) A segunda é composta da célula de volume variável (CELL), do sistema de medição de pressão (TP), do controle de temperatura (T) e da placa de agitação magnética (AG).

iii) A terceira secção envolve a visualização das transições de fases e é composta por uma fonte de luz branca, *webcam* e um computador.

As Figuras 7 e 8 apresentam imagens do aparato experimental, exibindo uma visão parcial da unidade utilizada para medição de pressões de transição. A descrição detalhada dos equipamentos e procedimento experimentais, incluídas especificações e funções, são apresentadas no APÊNDICE.

Uma vez que a unidade foi montada e o procedimento experimental definido, testes preliminares para validação da célula de equilíbrio e da metodologia de medição de pressão de transição de fases a alta pressão foram realizados.

Figura 7: Vista parcial da unidade experimental para medição de dados de equilíbrio em altas pressões.

Figura 8: Vista aproximada da célula de equilíbrio posicionada na unidade.

4.1.2.1 Ensaios de validação

Os testes de validação consistiram na reprodução de uma curva de pressão de bolha para o sistema CO_2/etanol a T = 40 e 60 °C. Este sistema, que já vinha sendo utilizado para validação de aparatos e metodologia no GIPQ, foi selecionado em função da facilidade de visualização de transição de fases e disponibilidade de dados na literatura. Os valores obtidos nos ensaios foram então comparados com outros trabalhos da literatura.

A Tabela 5 apresenta os resultados de ELV para o sistema CO_2(1)/etanol(2). Nesta tabela, as pressões de transição são apresentadas em função da fração molar de CO_2 (x_1) e da temperatura do sistema. Como a repetibilidade foi verificada em triplicata, o valor final é uma média aritmética das três medidas, sendo o desvio padrão utilizado como margem de erro (representado pela letra grega sigma "σ").

Tabela 5: Dados experimentais de ELV para o sistema CO_2(1)/ Etanol(2) - Aparato 1.

x_1 (fração molar)	P (bar)			
	40ºC	σ**	60ºC	σ**
0,2591	38,4	0,1	50,7	<0,1
0,2679	39,9	<0,1	51,9	0,1
0,5119	61,3	0,1	84,2	0,2
0,5178	63,4	0,1	85,3	<0,1
0,7091	66,7	0,2	100,5	0,2
0,7117	68,8	0,1	100,1	0,1

** $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}$, onde "x_i" é a medida, "$\bar{x}$" é a média aritmética e "n" o número de medidas.

A Figura 9 compara os pontos de saturação medidos neste trabalho aos reportados em Day et al. (1996), Chang et al. (1997), Galicia-Luna et al. (2000), Joung et al. (2001), Stievano e Elvassore (2005), Wu et al. (2006), Knez et al. (2008), Secuianu et al. (2008), Chiu et al. (2008) e Mehl et al. (2011).

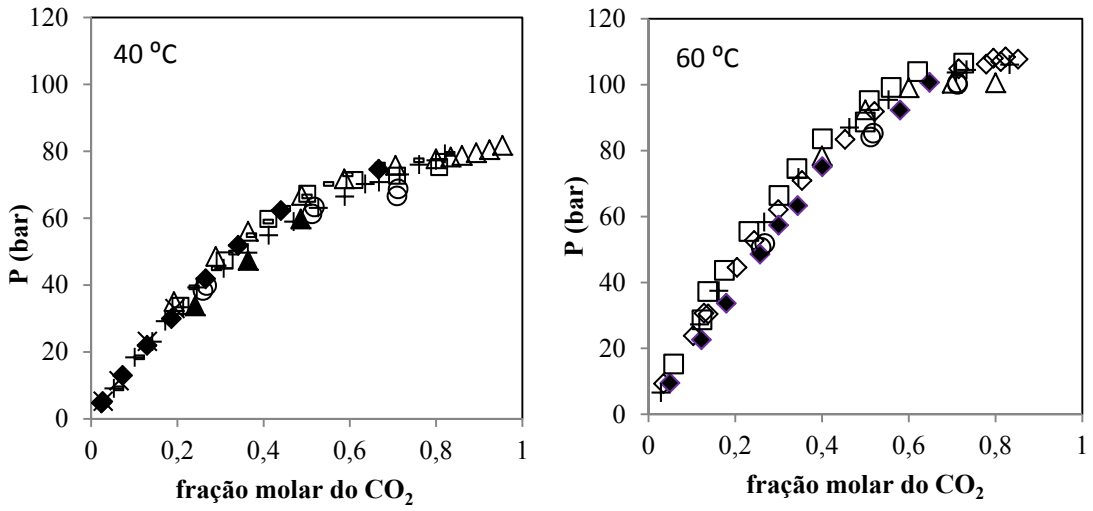


Figura 9: Validação utilizando o sistema CO_2/etanol. T = 40°C: ○, presente estudo; □, Mehl et al. (2011); Δ, Chiu et al. (2008); x, Secuianu et al. (2008); ▲, Stievano e Elvassore (2005); ♦, Galicia-Luna et al. (2000); -, Chang et al. (1997); +, Day et al. (1996). T=60°C: ○, presente estudo; □, Knez et al. (2008); ♦, Secuianu et al. (2008); Δ Wu et al. (2006); +, Joung et al. (2001); ◊, Galicia-Luna et al. (2000).

Visto que os dados obtidos apresentaram boa concordância com os dados publicados na literatura, o procedimento experimental adotado no presente estudo foi considerado adequado para a obtenção de dados de equilíbrio de fase a altas pressões.

4.1.3 Cálculo do equilíbrio de fases

Neste trabalho, o cálculo do equilíbrio de fases foi efetuado através do algoritmo bolha P de Stanley M. Walas (WALAS, 1985) implementado em Fortran, no qual se especifica $\mathbf{x_i}$ e **T** (composição da fase líquida e temperatura do sistema) e calcula-se $\mathbf{y_i}$ e **P** (composição da fase vapor e pressão do sistema). O cálculo do equilíbrio de fases empregado foi baseado na abordagem ϕ-ϕ, na qual as duas fases são modeladas por uma EdE para uma ampla faixa de temperatura e pressão.

No presente trabalho, a EdE de Peng-Robinson (PR) foi adaptada para regressão dos dados experimentais dos sistemas $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$ e $CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$ por meio da regra de mistura de Wong-Sandler (WS) incorporando um modelo de energia livre de Gibbs em excesso ($\mathbf{G^E}$), neste caso o NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*). Regras de mistura incorporando um modelo $\mathbf{G^E}$ (ou modelos de coeficiente de atividade), a exemplo de Wong e Sandler (1992), têm sido amplamente utilizadas para correlações e predições de ELV. Em geral, os modelos de coeficiente de atividade são considerados mais flexíveis para acomodar o comportamento de fase altamente complexo.

Assim, a equação de estado de PR é apresentada na equação (11).

$$\mathbf{P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v - b_i)}} \tag{11}$$

sendo **v** é o volume molar, os parâmetros $\mathbf{a_i}$ e $\mathbf{b_i}$ os parâmetros atrativo e repulsivo dos componentes puros, respectivamente, dados por:

$$\mathbf{b_i = 0.0777960739 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}}} \tag{12}$$

$$a_i(T) = 0.4572355229 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha_i(T)$$

A função **α(T)** descreve a dependência do parâmetro atrativo com a temperatura, tendo sido calculada utilizando a função proposta por Mathias-Copeman, desenvolvida especificamente para componentes polares (Mathias e Copeman, 1983; Polishuk et al. 2004):

$$\begin{aligned} &\text{se } T < T_c, \alpha(T) = \left[1 + c_1\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right) + c_2\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)^2 + c_3\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)^3\right] \\ &\text{se } T \geq T_c, \alpha(T) = \left[1 + c_1\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right] \end{aligned} \quad (13)$$

sendo os parâmetros c_1, c_2 e c_3 correlacionados com o fator acêntrico de cada componente da seguinte forma:

$$\begin{aligned} c_1 &= 1{,}0113\ \omega^2 + 1{,}1538\ \omega + 0{,}4021 \\ c_2 &= 7{,}7867\ \omega^2 + 2{,}2590\ \omega - 0{,}2011 \\ c_3 &= 2{,}8127\ \omega^2 - 1{,}0040\ \omega + 0{,}3964 \end{aligned} \quad (14)$$

A regra de mistura de Wong e Sandler (1992) para o cálculo dos parâmetros **a** e **b** de mistura são expressos por (Prausnitz et al., 1986):

$$b_{mistura} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 + \frac{A^E(T, P \to \infty, x)}{CRT} - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right)}$$

$$a_{mistura} = b_{mistura} \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{A^E(x_i)}{C} \right] \tag{15}$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij})$$

sendo **C** uma constante que depende da EdE cúbica (para a PR **C** = -0,62323) e o termo $A^E(T, P \to \infty, x)$ a energia de Helmholtz em excesso. A regra de Wong-Sandler considera a energia livre de Helmholtz (na qual o parâmetro de energia **a** e o parâmetro de correção de volume **b** são determinados para obter um valor correto de $\mathbf{A^E}$) à pressão infinita e a dependência da composição quadrática correta para o segundo coeficiente de virial, com uma equação obtida de um modelo de coeficiente de atividade tradicional, tal como, o NRTL (Costa, 2009; Reid et al.,1977; Wong et al., 1992). Sendo assim:

$$A^E(T, P_{alta} \to \infty, x) = G^E(T, P_{baixa}, x)$$

$$\frac{G^E(T, P, x)}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \tag{16}$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$$

em que $\tau_{ii} = 0$ e $\alpha_{ii} = 0$, e τ_{ji} , τ_{ij} e α_{ij} são parâmetros do modelo NRTL a serem estimados pela regressão dos dados experimentais de equilíbrio de fases, por meio da otimização da função objetivo (equação 17). De acordo com Prausnitz et al. (1986), para um vasto número de sistemas binários o α_{ij} varia na faixa de 0,20 a 0,47. Quando dados experimentais são escassos, um valor típico para tal parâmetro é α_{ij}=0,3.

$$\mathbf{FO} = \sum_{i}^{N\,exp}\left(\frac{P_i^{exp} - P_i^{cal}}{P_i^{exp}}\right)^2 \qquad (17)$$

sendo $\mathbf{N_{exp}}$ o número de pontos experimentais; $\mathbf{P_i^{exp}}$ e $\mathbf{P_i^{cal}}$ a pressão de bolha experimental e a calculada, respectivamente.

Para a estimação dos parâmetros, o método do Enxame de Partícula, uma técnica probabilística para resolver problemas computacionais de otimização, foi empregado, a partir do algoritmo proposto por Schwaab et al. (2008), minimizando-se a função objetivo apresentada na equação (17).

Os parâmetros de interação binários $\mathbf{k_{ji}}$, $\boldsymbol{\tau_{ji}}$ e $\boldsymbol{\tau_{ij}}$ utilizando PR-WS foram estimados utilizando-se dados de ELV disponíveis na literatura e do presente trabalho, para cada condição de temperatura separadamente.

1) os parâmetros foram estimados para cada isoterma dos sistemas binários CO_2/H_2O, CO_2/n-decano, CO_2/decalina – dados disponíveis na literatura;
2) os parâmetros para os sistemas H_2O/n-decano e H_2O/decalina (dados indisponíveis na literatura), foram estimados através dos dados dos sistemas ternários (do presente estudo), conforme exibe a Tabela 6.

Para análise dos resultados foram utilizadas duas formas de cálculo do desvio em relação aos dados experimentais, onde $\mathbf{Dm_{abs}}$ representa o desvio médio absoluto e $\mathbf{D_{abs}}$ o desvio absoluto.

$$\mathbf{Dm_{abs}} = \frac{1}{N\,exp}\sum N\,exp\left|(P_{exp} - P_{cal})/P_{exp}\right|$$

$$\mathbf{D_{abs}} = \left|(P_{exp} - P_{cal})/P_{exp}\right| \qquad (17)$$

Tabela 6: Referências utilizadas no ajuste de parâmetros.

	Referência	Temperatura (ºC)	Pressão (bar)
CO_2/H_2O	Bamberger et al. (2000)	50, 60 e 80	405 a 1411
	Sabirzyanov et al. (2002)	40 e 50	80 a 200
	Valtz et al. (2004)	5 a 45	até 80
$CO_2/C_{10}H_{18}$	Mehl (2009)	40 e 50	30 a 145
$CO_2/C_{10}H_{22}$	Reamer e Sage (1963)	40 e 70	6 a 130
$H_2O/C_{10}H_{22}$	Presente estudo	40, 50 e 60	22 a 110
$H_2O/C_{10}H_{18}$	Presente estudo	40, 50 e 60	34 a 150

A Tabela 7 apresenta as constantes críticas, a massa molar e a fórmula molecular dos componentes puros que foram utilizadas nos cálculos, disponíveis em Reid et al. (1977). Os parâmetros referentes ao composto $C_{10}H_{18}$ foram consultados no banco de dados do pacote PE (*Phase Equilibria*) 2000, uma ferramenta computacional para correlacionar dados de equilíbrio de fases disponível *online* no site da *Technical University of Hamburg-Harburg*. Os parâmetros estimados seguem apresentados no Apêndice B.2 Parâmetros Estimados.

Tabela 7: Parâmetros críticos e fator acêntrico.

Componente	M (g/mol)	P_c (bar)	T_c (ºC)	ω
CO_2	44,010	73,74	30,97	0,225
$C_{10}H_{22}$	142,29	21,03	344,35	0,490
$C_{10}H_{18}$	138,00	32,00	420,49	0,291
H_2O	18,015	220,89	374,14	0,344

4.2 Sistemas Representativos

Nesta seção estão descritos os experimentos conduzidos no laboratório do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Pesquisa e Tecnologia (ITP), na Universidade Tiradentes (Unit), para determinação das pressões de transições de fases dos sistemas formados por C_8H_{18} (octano), $C_{11}H_{24}$ (undecano), frações de petróleo e CO_2 - eleitos para compor os sistemas representativos de petróleo.

4.2.1 Materiais e sistemas representativos investigados

Nos sistemas representativos de petróleo foram utilizadas as frações destiladas, por fracionamento de um óleo nacional de 36,9º API, segundo metodologia exposta por Lucas (2013). As mesmas foram obtidas em uma série de três bateladas e resultaram em quatro frações. O produto final de cada batelada resultou nas frações nomeadas como F1 (15% em massa), F2 (16% em massa), F3 (27% em massa) e F4 (42% em massa), da mais leve para a mais pesada, respectivamente. É interessante mencionar que a F1 e F2 são frações claras, a F3 apresentou uma cor amarelada e a F4 consistiu de uma amostra espessa escura, vide Figura 10.

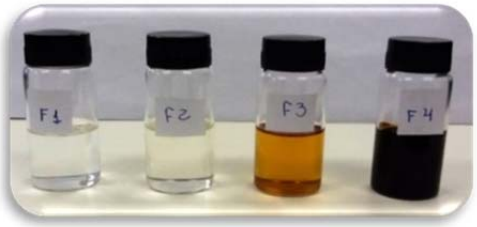


Figura 10: Amostras das frações obtidas por destilação em (Lucas, 2013).

A caracterização das frações quanto ao: 1) teor de água, 2) densidade, 3) pressão de vapor e 4) cromatografia gasosa foram discutidos com minúcia no mesmo trabalho:

i) O teor de água das frações foi determinado em titulador coulométrico Metrohm (836 modelo *Titrando*) usando o reagente de *Karl Fischer*, seguindo o procedimento padrão ASTM D 1744-92. Foi encontrado um máximo de 0,087% (m/m) de água entre as amostras.

ii) A identificação dos compostos de cada fração foi feito por meio de CG/MS (*Shimadzu* QP-2010 Modelo positivo) utilizando o *software GCMS Postrun Analysis* da suíte *GCMS solution* (*Shimadzu Scientific Instruments Inc.*) no qual foram identificados os compostos com índice de similaridade com a biblioteca superior a 98%. Por razões de simplificação, os componentes presentes foram agrupados de acordo com o número de átomos de carbono e representados por alcanos correspondentes (F1: octanos e nonanos; F2: octanos a hexadecanos; F3:

dodecanos a tricosanos), como exibe a Figura 11. A fração F4 apresentou compostos complexos que não foram reconhecidos pela análise.

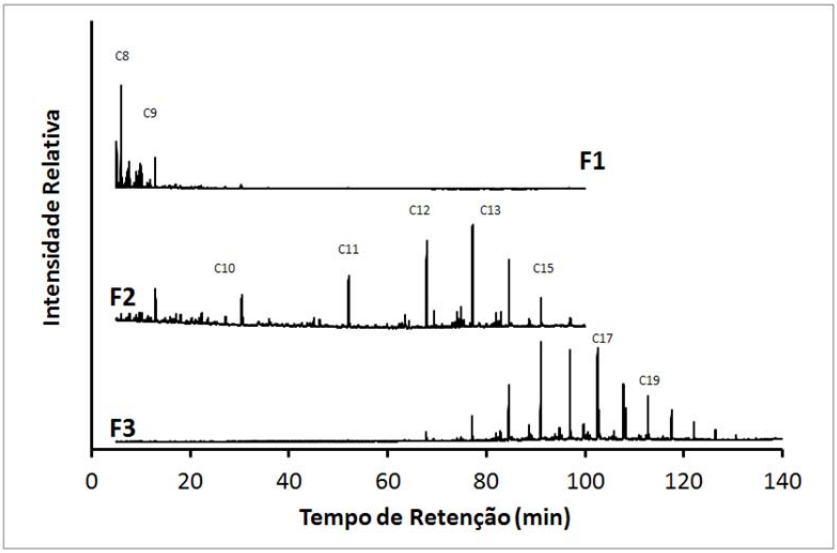


Figura 11: Cromatogramas das frações F1, F2 e F3, com indicação dos picos referentes aos n-alcanos em Lucas (2013).

iii) Medidas de densidade foram realizadas em um densímetro digital de Anton Paar (DMA modelo 4500M), que fornece resultados com um desvio padrão de 0,00001 $g.cm^{-3}$. As médias da densidade API (º API) foram: F1 (61,3 ± 0,1), F2 (47,7 ± 0,2), F3 (39,1 ± 0,3) e F4 (22,0 ± 0,1) na faixa de (15,5 - 80) ºC.

iv) As pressões de vapor experimentais para as frações foram obtidas utilizando a mesma coluna de destilação. As medidas foram iniciadas a pressão atmosférica verificando a temperatura de estabilização do sistema na coluna. Em seguida, a pressão foi gradativamente reduzida com auxílio da bomba de vácuo e, para cada valor de pressão, verificou-se a temperatura de estabilização. Pressões de vapor calculadas por Antoine, para os alcanos puros, identificaram compostos equivalentes para as frações como sendo (Figura 12): octano (C_8H_{18}) para F1, undecano ($C_{11}H_{24}$) para F2, hexadecano ($C_{16}H_{34}$) para F3 e n-octacosano ($C_{28}H_{58}$) para F4.

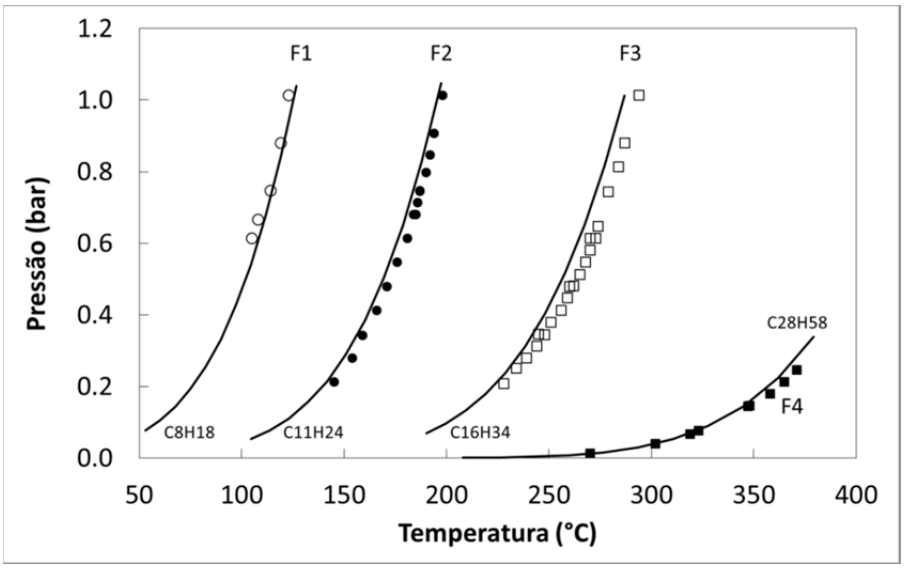


Figura 12: Pressões de vapor medidas das frações F1 a F4 (símbolos) e calculadas com a Equação de Antoine para alguns n-alcanos (linhas) (F1 = C_8H_{18}; F2 = $C_{11}H_{24}$; C3 = $C_{16}H_{32}$; F4 = $C_{28}H_{58}$) em Lucas (2013).

Contudo, a seleção dos n-alcanos foi conduzida com base em dados experimentais de temperaturas normais de ebulição da F1 a F3, comparados com as de alcanos disponíveis em Reid et al. (1977). No caso da F4, foram comparados dados experimentais de pressão de vapor dessa fração com as de alcanos presentes em Chirico et al. (1989) e Morgan e Kobayashi (1994).

No presente trabalho, um total de 13 misturas (M) contendo os hidrocarbonetos representativos (C_8H_{18} e $C_{11}H_{24}$) e as frações (F1, F2, F3, F4) foram preparadas para estudar o comportamento de fases de sistemas de petróleo na presença de CO_2 (Tabela 8 e Tabela 9). O critério estabelecido para elaboração das misturas representativas de petróleo baseou-se na combinação das espécies mais claras (leves) a mais escura (pesada), propiciando gradualmente o estudo de um sistema com composição mais próxima a do óleo original. *A priori* foram estudados sistemas mistos, contendo substâncias sintéticas (representativas das frações) e as frações. *A posteriori* foram utilizadas apenas as frações de petróleo para compor as misturas. Nos sistemas multicomponentes M8 a M13, procurou-se manter proporções iguais entre as frações orgânicas utilizadas.

Assim, o teor de F4 (fração mais pesada) foi manipulado com o propósito de avaliar a sua influência no equilíbrio de fases e o potencial do novo esquema experimental, projetado para estes sistemas. As misturas líquidas eram preparadas separadamente, de modo que cada

amostra "de óleo" a ser estudada contivesse o percentual pré-estabelecido de F4. Todos os compostos foram utilizados sem nenhum pré-tratamento ou purificação.

Tabela 8: Espécies químicas utilizadas para os sistemas representativos.

Componente	Procedência	Pureza (% massa)
Dióxido de carbono	White Martins	99,9
Octano	Sigma-Aldrich	99,0
Undecano	Sigma-Aldrich	-

Tabela 9: Composição das misturas representativas (M).

	% (m) de F4 em cada mistura (M)												
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13
C_8H_{18}	90	95	99					49.5	45	33	30		
$C_{11}H_{24}$					90	95	99	49.5	45	33	30		
F1				90								33	30
F2												33	30
F3										33	30	33	30
F4	10	5	1	10	10	5	1	1	10	1	10	1	10

4.2.2 Aparato experimental para sistemas representativos

Os experimentos de equilíbrio de fases para os sistemas representativos de petróleo também foram realizados em uma unidade baseada no método sintético visual, o que significa que nenhuma amostragem é necessária para determinação das pressões de transição de fases.

Nesta etapa busca-se determinar a pressão na qual ocorre a transição de fases sem que haja qualquer violação à integridade da mistura, uma vez que a composição global e a temperatura do sistema são fixas. Esta metodologia permite a obtenção de dados tipo P-T-x (curvas de ponto de bolha) e P-T-y (curvas de ponto de orvalho) utilizando apenas a identificação por campo visual.

O procedimento básico de obtenção dos dados consiste na pressurização de uma mistura a uma dada temperatura, com incremento de pressão até que o mesmo encontre-se em uma única fase. A partir desse momento, é feita uma lenta despressurização do sistema até que o mesmo volte a apresentar mais de uma fase.

A configuração experimental da unidade, bastante semelhante à apresentada na secção 4.1, é exibida na Figura 13. Entretanto, em função da opacidade das misturas representativas de petróleo algumas modificações foram projetadas para essa unidade, pois a técnica visual, amplamente explorada em sistemas transparentes, emprega luz na faixa do visível. A estratégia explorada neste trabalho consiste na iluminação do sistema utilizando infravermelho (IV) próximo, cujo comprimento de onda é maior do que a luz visível, e que segundo Pasquini (2003) está situado na faixa de 800-1500 nm.

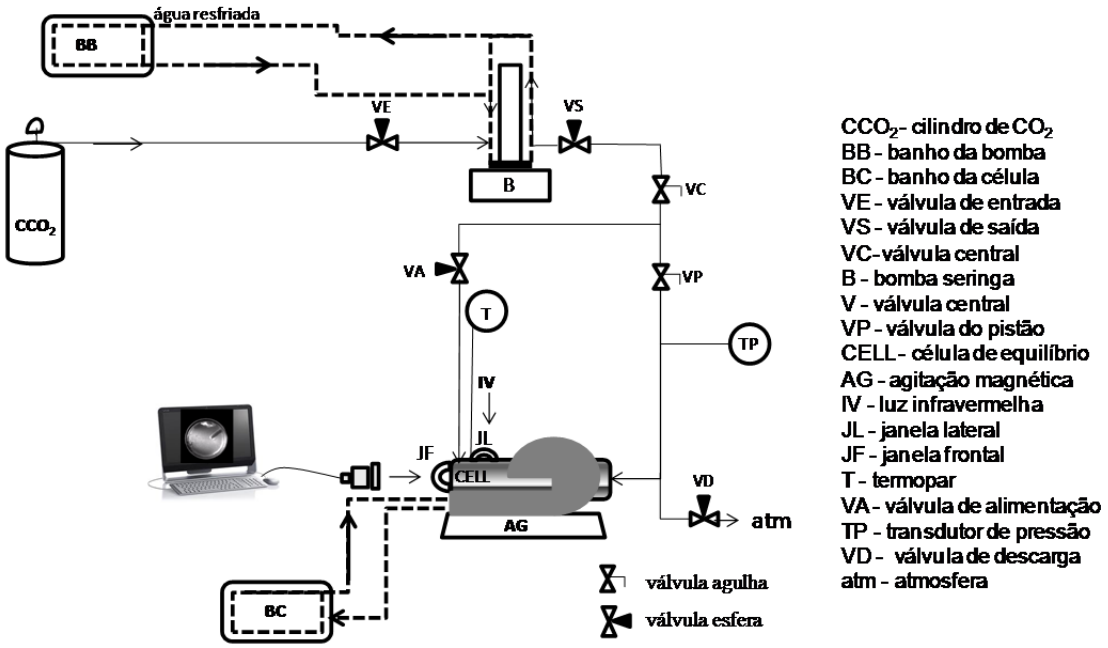


Figura 13: Esquema da unidade experimental para sistemas representativos de petróleo.

O diferencial desta unidade está voltado para a iluminação da célula. Buscando a visualização do interior da célula e a identificação das transições de fases, uma fonte de luz infravermelha (780-1400 nm, *Philips*), um microscópio com capacidade de ampliação 200x (*Dino-Lite Digital Microscope*, modelo AM413FIT) e uma nova célula de equilíbrio foram adquiridos.

Esta luz foi escolhida devido aos hidrocarbonetos responderem muito bem ao IV próximo empregando-se a espectroscopia por infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*), a exemplo dos trabalhos de: Marteau *et al.* (1996), que empregaram o NIR adaptado externamente à célula de equilíbrio para análise da composição das fases em equilíbrio da mistura metano/hidrocarbonetos pesados; Aske *et al.* (2002), que investigaram a precipitação

de asfaltenos em óleo bruto e verificaram modificações no espectro da amostra de petróleo ao atingir a pressão de saturação; e Dong *et al.* (2014), que estudaram os efeitos da pressão, temperatura e CO_2 na precipitação de asfaltenos em óleo bruto induzida por CO_2 usando célula de equilíbrio, tensiômetro e infravermelho. Outra característica que motivou o emprego de luz na faixa do infravermelho é a sua utilização para o princípio de visão noturna, ou seja, adequada a ambientes escuros. O microscópio também foi selecionado por emitir e captar luz infravermelha (em 850 nm) através da amostra.

Para ampliar a incidência de luz infravermelha no seio da mistura e permitir a identificação das transições de fases, uma nova célula de equilíbrio foi projetada com volume reduzido e duas janelas laterais em paralelo, pois em condições experimentais mais severas poder-se-ia fazer necessário o uso de duas lâmpadas IV. Nesta nova configuração, torna-se possível capturar imagens e gravar vídeos em escuridão total, o que é esperado quando a fração F4 está presente em misturas (Figura 14).

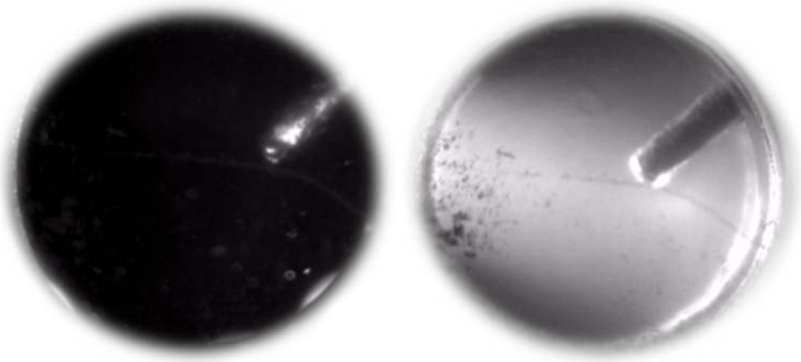


Figura 14: Iluminação da célula com luz visível (à esquerda) e luz IV (à direita).

A Figura 15 exibe uma visão parcial da unidade experimental utilizada para medição de pressões de transição de fases em sistemas opacos. A descrição detalhada dos equipamentos e procedimento experimental adotado para este caso de estudo é apresentada no APÊNDICE.

Figura 15: Vista parcial da unidade de equilíbrio de fases para sistemas de petróleo.

4.2.2.1 Ensaios de validação

Os testes de validação dessa unidade experimental consistiram principalmente na verificação de desempenho dos equipamentos empregados através da reprodução de uma curva de pressão de bolha para o sistema CO_2/etanol a T = 40 e 60°C. Apesar da mistura apresentar-se incolor, não sendo necessária a aplicação de luz infravermelha, considerou-se igualmente relevante a comprovação do correto funcionamento dos aparato envolvido. Os valores obtidos nos ensaios também foram comparados aos trabalhos da literatura.

A Tabela 10 apresenta os resultados de ELV para o sistema CO_2(1)/ etanol(2) obtidos com esse novo aparato. Nesta tabela as pressões de transição são exibidas em função da fração molar de CO_2 (x_1) e da temperatura (ºC). A repetibilidade foi verificada em triplicata, sendo apresentada através do desvio padrão (σ).

Tabela 10: Dados experimentais de ELV para o sistema CO_2(1)/ Etanol(2)- Aparato 2.

x_1 (fração molar)	P (bar)			
	40ºC	σ	60ºC	σ
0,2575	36,6	<0,1	45,9	<0,1
0,4172	51,4	<0,1	70,5	0,1
0,5092	64,5	<0,1	84,5	0,0
0,7088	67,2	<0,1	105,2	<0,1

A Figura 16 confronta os pontos de bolha obtidos por meio deste aparato aos reportados em Day et al. (1996), Chang et al. (1997), Galicia-Luna et al. (2000), Joung et al. (2001), Stievano e Elvassore (2005), Wu et al. (2006), Knez et al. (2008), Secuianu et al. (2008), Chiu et al. (2008) e Mehl et al. (2011).

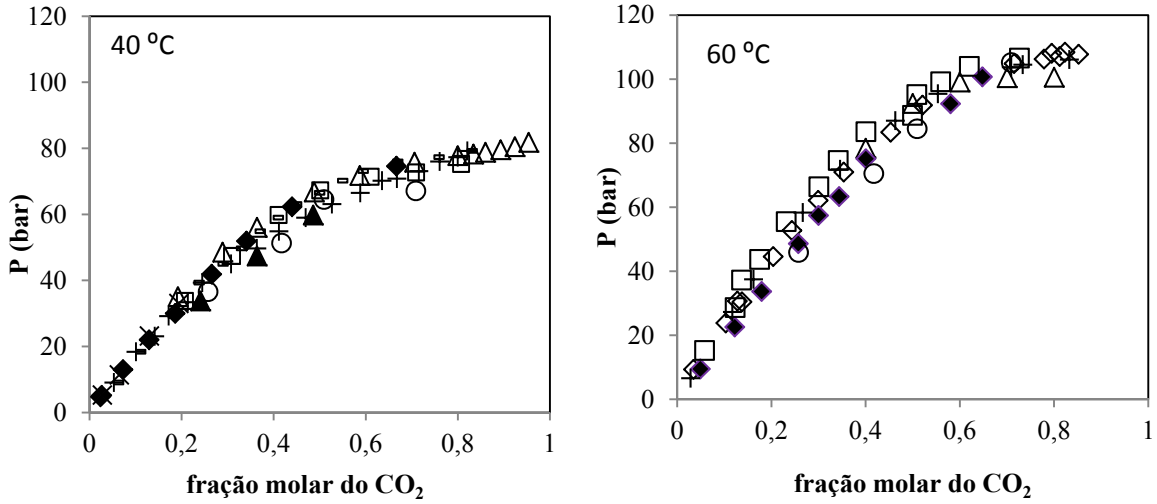


Figura 16: Validação utilizando o sistema (CO_2/etanol). T = 40°C: ○, presente estudo; □, Mehl et al. (2011); Δ, Chiu et al. (2008); x, Secuianu et al. (2008); ▲, Stievano e Elvassore (2005); ♦, Galicia-Luna et al. (2000); -, Chang et al. (1997); +, Day et al. (1996). T=60°C: ○, presente estudo; □, Knez et al. (2008); ♦, Secuianu et al. (2008); Δ Wu et al. (2006); +, Joung et al. (2001); ◊, Galicia-Luna et al. (2000).

4.3 Conclusões Parciais

Duas unidades experimentais, baseadas no método sintético visual, foram montadas para determinação de pressões de transição de fases de sistemas modelos e representativos de petróleo.

A primeira etapa experimental, referente aos sistemas modelos CO_2/H_2O/hidrocarboneto teve início através dos testes de validação empregando o sistema CO_2/etanol a T = 40 e 60 ºC. As medidas foram realizadas para validação da unidade e procedimento experimentais, e apresentaram valores de pressão de transição de fases bem próximos das pressões reportadas por trabalhos da literatura.

A segunda etapa da tese, referente aos sistemas representativos de petróleo, teve início após projeto de uma nova unidade experimental, voltada para o estudo de sistemas opacos. Para isto, uma nova metodologia para determinação de pressões de transição de fases foi estabelecida sobre uma nova célula de equilíbrio, de menor volume em comparação à primeira. Um microscópio e uma luz situados na faixa do infravermelho foram selecionados para visualização do interior da célula. Para demonstração da aplicabilidade do aparato, bem como do procedimento experimental, testes de validação empregando o sistema CO_2/etanol também foram realizados. Os novos dados de pressão de transição revelaram um comportamento qualitativo similar aos reportados por outros trabalhos da literatura, onde essa variável apresentou um aumento no seu valor conforme aumento da temperatura.

CAPÍTULO V

Rapadura é doce, mas não é mole não.

(Ditado popular)

CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes à determinação experimental do comportamento de fases para ambos sistemas modelos e representativos de petróleo, empregando o método sintético visual, como demonstrado no capítulo IV. Em adição, um estudo teórico foi realizado para os sistemas modelos CO_2/H_2O/n-decano CO_2/H_2O/decalina. A discussão de todos os resultados será suportada por diagramas e fotos, também apresentados nesse capítulo.

5.1 Sistemas Modelos

Esses sistemas modelos foram medidos em uma unidade experimental baseada no método sintético visual, em célula de equilíbrio e utilizando luz branca, conforme descrito no item 4.1.

Observou-se durante a etapa inicial de aquecimento da célula, a coexistência de duas fases líquidas e uma fase vapor. Porém, à medida que a célula era pressurizada o desaparecimento da fase vapor era constatado. Ao final da compressão obtinham-se duas fases líquidas, que permaneciam separadas e não se misturavam mesmo a altas pressões, nas isotermas estudadas. Este comportamento, mais acentuado em composições mais pobres em CO_2, foi observado para as misturas com decano e decalina em toda a faixa de composição. No trabalho de Silva (2011), cujo estudo envolveu sistemas do tipo CO_2/hidrocarboneto/água, com 3 e 10% em massa de água em relação ao hidrocarboneto, também foi ressaltada esta peculiaridade. A Figura 17 ilustra esta característica, perceptível pelas gotas depositadas ou fixadas à safira frontal, bastante aparente quando a agitação era reduzida.

Figura 17: Célula pressurizada, aquecida e com agitação reduzida para visualização da imiscibilidade do sistema. À esquerda com 90% CO_2 e a direita com 10% CO_2.

É importante enfatizar que neste caso sabe-se apenas que o sistema encontra-se em duas fases, porém sem conhecer a composição das mesmas, uma vez que não é possível fixar a composição de uma das fases antes de se verificar a transição, bem como realizar nenhuma amostragem.

5.1.1. Resultados experimentais dos sistemas modelos

Neste item são apresentados os 132 dados experimentais referentes aos ternários $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$ e $CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$ com 1, 5 e 10% (m/m) H_2O:HC. Os sistemas foram avaliados conforme: i) às diferentes influências de água na mistura; ii) à variação da composição global, e iii) à variação de temperatura. Vale explicitar que a massa de H_2O era calculada com base na fração mássica de hidrocarboneto estabelecida para o experimento, atendendo a umas dessas três relações. O objetivo foi verificar a influência da água e da temperatura no que diz respeito à pressão de transição de fases.

A Tabela 11 exibe as características dos sistemas investigados quanto às percentagens de água em relação ao hidrocarboneto, temperaturas de trabalho e quantidade de composições globais estudadas.

Tabela 11: Características dos sistemas investigados

	$CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$	$CO_2/C_{10}H_{18}$	$CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$		
% (m/m) H_2O:HC	1, 5 e 10	0	1	5	10
T (ºC)	40, 50 e 60	40, 50 e 60	40, 50 e 60		40 e 50
% (m) xCO_2	10, 25, 40, 55, 70,80 e 90	10, 25, 40, 55, 70,80 e 90	25, 50, 70, 80 e 90	10, 25, 40, 55, 70,85 e 90	10, 20, 40, 55, 80 e 90.

5.1.1.1. Sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$

As pressões de transições de fases para essas misturas $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$ são apresentadas na Tabela 12, em 7 composições globais a T = 40, 50 e 60 ºC. Cada composição foi realizada em triplicata e os desvios de repetibilidade são exibidos (σ) na mesma tabela. Na última coluna consta o tipo de transição observado, onde PB é o ponto de bolha, e PO, o ponto de orvalho.

Observa-se, de modo geral, que a pressão de transição de fases é pouco alterada com o aumento do teor de água e que houve uma boa repetibilidade nas pressões medidas, uma vez que o desvio padrão máximo foi de 0,1, com valor modal <0,1. A transição de fases predominante nas condições experimentais da Tabela 12 foi do tipo ponto de bolha.

A Figura 18 e a Figura 19 mostram imagens das transições de fases tipo bolha e orvalho para os sistemas $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$. Na primeira houve a formação de pequenas bolhas no topo da célula durante a sua despressurização (Figura 18), visualmente bem definidas. Este tipo de transição mostrou-se predominante para as composições estudadas. O ponto de orvalho foi identificado em composições com 90% de CO_2, sendo caracterizado pela formação de uma névoa no centro da célula, com intensa turvação ao final (Figura 19). Gotas e bolhas são identificadas por setas.

Entretanto, em alguns experimentos o tipo de transição não foi definido, tipicamente quando bolhas antecederam o momento de névoa. Isto pode ser uma consequência da imiscibilidade entre as três fases líquidas, já que a água é imiscível em $C_{10}H_{22}$ e CO_2 nas condições experimentais. Nas figuras pode-se perceber que ambas as transições de fases ocorreram em meio às gotículas dispersas em outra fase contínua (imiscível). Desse modo, quando a quantidade de água é maior, as gotículas de água na célula constituem um obstáculo para a identificação visual.

Tabela 12: Pressões de transição de fases para o sistema $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{22}$.

	x_1	40ºC			50ºC			60ºC		
		P (bar)	σ	Tipo	P(bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo
1 % (m/m) $H_2O:C_{10}H_{22}$	0,1004	22,7	<0,1	PB	24,9	<0,1	PB	27,2	<0,1	PB
	0,2512	47,6	<0,1	PB	53,8	<0,01	PB	60,0	<0,1	PB
	0,4003	61,2	<0,1	PB	71,5	0,1	PB	81,7	<0,1	PB
	0,5528	70,2	<0,1	PB	82,3	<0,1	PB	95,2	<0,1	PB
	0,6962	74,5	<0,1	PB	88,5	0,1	PB	103,8	<0,1	PB
	0,7986	76,9	<0,1	PB	91,8	<0,01	PB	109,3	<0,1	PB
	0,9040	79,6	<0,1	PO	94,3	<0,1	PO	109,1	<0,1	**
5 % (m/m) $H_2O:C_{10}H_{22}$	0,1003	23,6	<0,1	PB	26,1	<0,1	PB	28,6	<0,1	PB
	0,2511	48,4	<0,1	PB	54,8	<0,1	PB	61,5	<0,1	PB
	0,3971	61,7	<0,1	PB	71,0	<0,1	PB	81,1	<0,1	PB
	0,5492	70,6	<0,1	PB	83,1	<0,1	PB	96,9	0,1	PB
	0,6946	74,2	<0,1	PB	88,2	<0,1	PB	103,8	<0,1	PB
	0,8036	76,5	0,1	PB	92,2	<0,1	PB	109,1	<0,1	PB
	0,9053	79,5	<0,1	PO	94,3	<0,1	PO	109,0	<0,1	**
10 % (m/m) $H_2O:C_{10}H_{22}$	0,1015	24,2	<0,1	PB	26,7	<0,1	PB	29,5	<0,1	PB
	0,2559	50,2	<0,1	PB	56,7	<0,1	PB	63,9	<0,1	PB
	0,4023	63,9	<0,1	PB	73,5	<0,1	PB	84,9	<0,1	PB
	0,5511	71,3	<0,1	PB	83,8	<0,1	PB	98,0	<0,1	PB
	0,7049	74,8	<0,1	PB	90,2	<0,1	PB	105,9	<0,1	PB
	0,8036	77,3	<0,1	PB	92,9	<0,1	PB	110,3	0,1	PB
	0,9041	80,6	<0,1	PO	94,6	<0,1	PO	108,8	0,1	PO

** não identificado

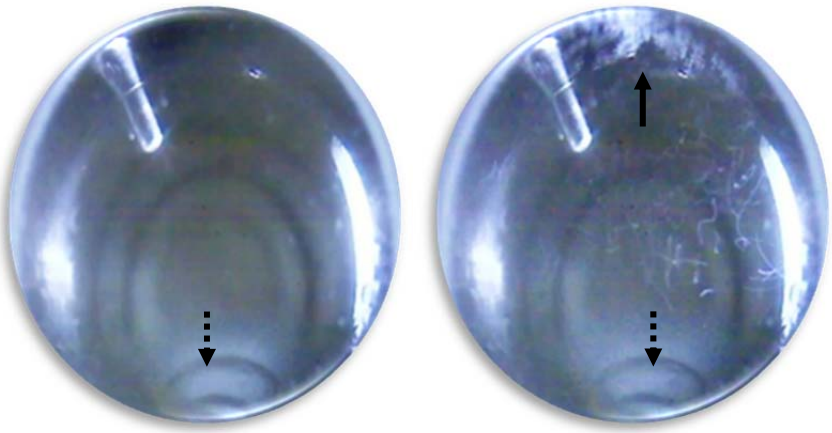


Figura 18: Ponto de bolha em x_1= 0,2511 a 40 ºC, mistura com 5% (m/m) $H_2O:C_{10}H_{22}$. Em destaque: gotas (seta pontilhada) e bolhas (seta contínua).

Figura 19: Ponto de orvalho em x_1= 0,90 a 50 ºC, mistura com 10% (m/m) H_2O:$C_{10}H_{22}$. Em destaque: gotas (seta pontilhada).

Gráficos de pressões de transição de fases (**P**) em função da composição global (**x_1**) foram elaborados para avaliação do efeito da temperatura sobre as misturas. Sabe-se que quanto mais alta for à temperatura da mistura, mais alta é a energia cinética das moléculas. Percebe-se, pois, que para cada mistura o incremento de pressão foi maior nas frações mássicas de CO_2 superiores a 0,7, enquanto que, em composições pobres neste componente, a influência da temperatura foi menor (principalmente entre 10 e 30% de CO_2). Este efeito deve-se ao aumento de entropia nas misturas com mais CO_2, pois possuindo gás em maior quantidade a expansão isotérmica das suas moléculas causa o deslocamento em volume maior. Assim se o grau de desordem é maior, mais compressível é a mistura e pressões mais elevadas são alcançadas.

Este comportamento também foi verificado no trabalho Silva (2011) que estudou os sistemas CO_2/H_2O/hidrocarbonetos nas temperaturas de 40, 45 e 50 ºC. As curvas de pressão de transição que incluem essa mistura são apresentadas na Figura 20, onde estão discriminadas as transições do tipo bolha e orvalho.

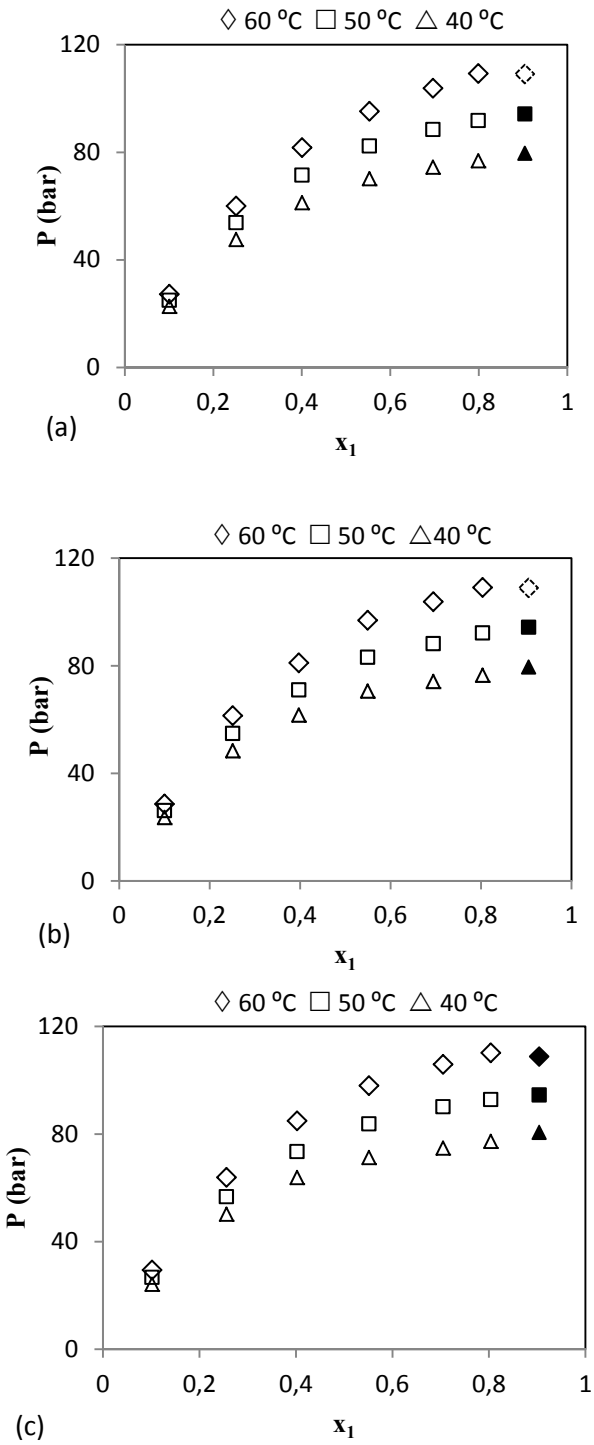


Figura 20: Influência da temperatura nas misturas $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{22}$: pontos de bolha (marcadores vazios), pontos de orvalho (marcadores cheios) e transições não identificadas (marcadores tracejados). (a) 1% H_2O; (b) 5% H_2O; (c) 10% H_2O.

Outro aspecto relevante nos resultados obtidos nos sistemas modelos é a influência do teor de água nessas misturas, observada em todas as composições globais e temperaturas estudadas. Para promover um melhor entendimento de tal efeito, dados do sistema

$CO_2/C_{10}H_{22}$ a T = 40 ºC obtidos por Forte et al. (2011) são comparados com os dados do presente trabalho conforme Figura 21.

Como pode-se observar, a influência da H_2O é mínima em todas as isotermas. Com o aumento da fração mássica de CO_2 no sistema, as curvas vão sendo sobrepostas até que a variação da quantidade da água parece não apresentar nenhuma interferência no equilíbrio da mistura. Este comportamento é consistente com a predição de fases desenvolvida por Kuan et al. (1986) a 60 ºC e pressões entre 69 e 138 bar. Eles constataram que a presença de água não modifica as fases ricas em CO_2 e hidrocarboneto sob essas condições.

Em adição, Ji et al. (2007), que estudaram a solubilidade do binário CO_2/H_2O em condições de até 200ºC e 700 bar, mencionam que o teor de água na fase rica em CO_2 pode ser bem reduzido, devido as diferenças de propriedades entre o dióxido de carbono molecular e a água. A baixa solubilidade da água na fase rica em CO_2 estaria associada ao fato de que o CO_2 é uma molécula não polar, de força intermolecular do tipo London, enquanto que a água é uma molécula polar, de forte interação intermolecular, dependente de ligações de hidrogênio. Assim, a solubilidade do CO_2 na H_2O é muito maior que a da H_2O em CO_2, pois as forças eletrostáticas das moléculas de água podem polarizar moléculas de CO_2, aumentando a sua capacidade de penetrar na fase aquosa.

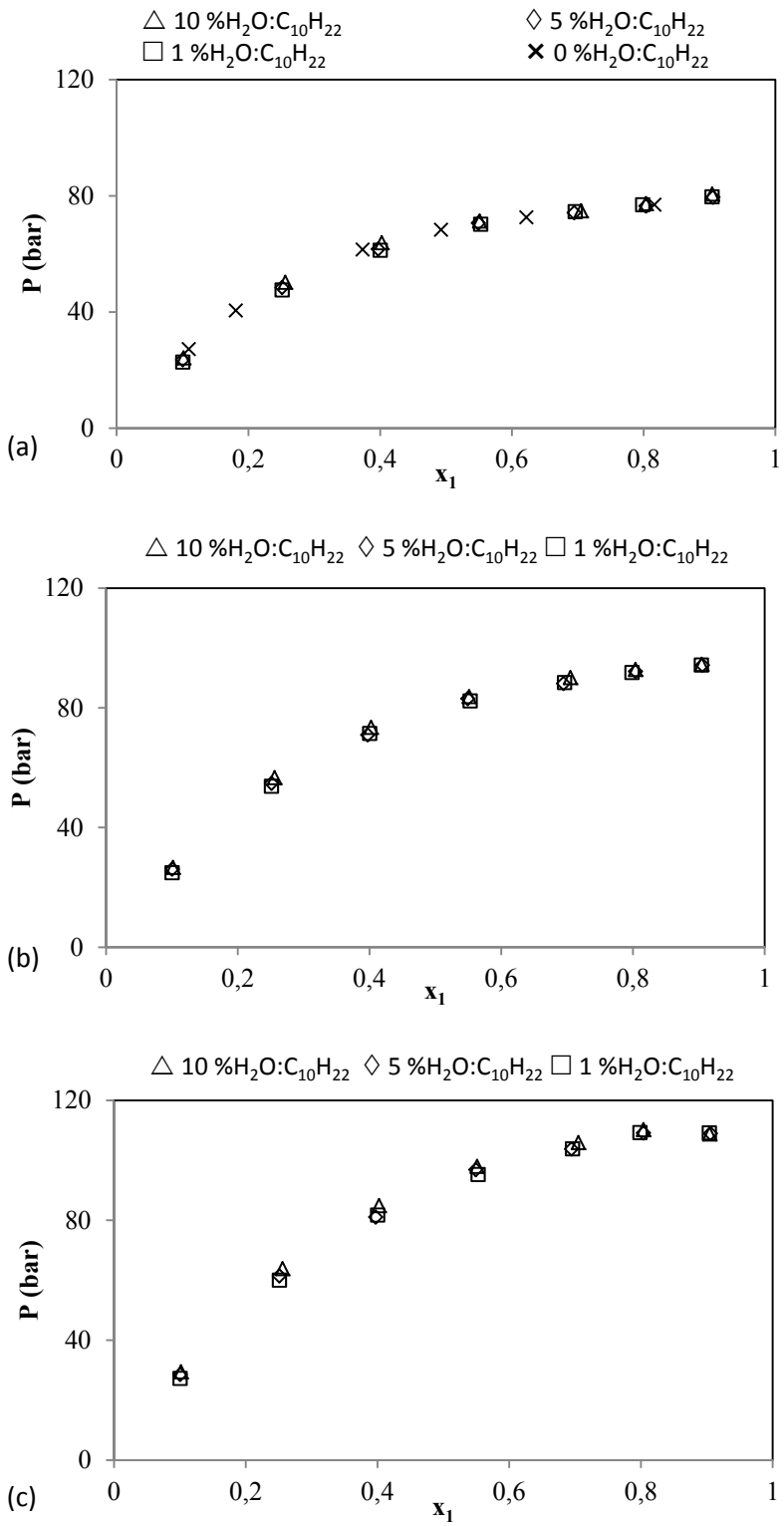


Figura 21: Influência do teor de água nas misturas $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{22}$.
(a) 40 ºC; (b) 50 ºC (c) 60 ºC.

Contudo, apesar da concordância entre os dados obtidos no presente estudo e os de Forte et al. (2011) e Kuan et al. (1986), observa-se que o banco de dados experimental para o sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$ é limitado. Isto se deve, em parte, a grande região de imiscibilidade

entre a água e o hidrocarboneto, que representa um desafio à medição experimental. Deve-se atentar que sistemas ternários, compostos por hidrocarboneto, água e dióxido de carbono, seguem de encontro com a realidade da indústria, conferindo características de reservatórios típicos de petróleo e gás. Nesse sentido, o presente estudo traz contribuições importantes para o conhecimento do comportamento de fases desses sistemas, através da ampliação dos horizontes experimentais, visto que outros trabalhos mantiveram-se limitados à medição experimental de sistemas binários ou focaram na modelagem dos dados.

5.1.1.2. Sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$

A Tabela 13 reúne os dados de equilíbrio de fases para o sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$. As pressões de transição de fases variaram de 3,4 a 15,7 bar Assim como para o sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$, as misturas contendo decalina foram submetidas às temperaturas de T= 40, 50 e 60 ºC, cobrindo 7 composições globais em massa de CO_2, com exceção da mistura contendo 10 % (m/m) H_2O:$C_{10}H_{18}$. Os desvios padrões obtidos em relação às triplicatas, bem como o tipo de transição de fases observado são apresentados na mesma tabela. Em adição, para complementar a discussão acerca da influência do teor de água em sistemas CO_2/água/hidrocarboneto, o binário $CO_2/C_{10}H_{18}$ também foi investigado nas mesmas isotermas.

De modo similar ao sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$, as transições predominantes foram do tipo ponto de bolha, porém verificou-se que a repetibilidade foi prejudicada, uma vez que os desvios padrões foram bem maiores, alcançando valores da ordem de ± 1 bar.

Tabela 13: Pressões de transição de fases para o sistema $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{18}$.

	x_1	40ºC			50ºC			60ºC		
		P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo
0 % (m/m) $H_2O:C_{10}H_{18}$	0,2497	74,6	0,1	PB	86,6	0,1	PB	98,2	<0,1	PB
	0,5002	131,5	0,2	PB	142,6	0,1	PB	151,8	0,2	PB
	0,6999	138,5	0,2	PB	143,9	0,1	PB	155,3	0,1	PB
	0,7997	118,5	1,3	PB	125,1	0,2	PB	143,4	0,3	PB
	0,8999	88,3	0,2	PB	111,6	0,3	PO	128,1	0,2	PO
	0,2497	74,6	0,1	PO	86,6	0,1	PO	98,2	<0,1	PO
1% (m/m) $H_2O:C_{10}H_{18}$	0,0991	34,2	0,1	PB	37,9	0,1	PB	41,6	0,4	PB
	0,2501	65,5	<0,1	PB	74,9	<0,1	PB	84,7	<0,1	PB
	0,4031	80,6	0,1	PB	95,2	<0,1	PB	112,4	0,1	PB
	0,5500	127,0	<0,1	PB	133,2	<0,1	PB	146,3	0,1	PB
	0,6866	129,8	<0,1	**	135,3	<0,1	**	149,7	<0,1	**
	0,7981	115,9	<0,1	PO	127,9	<0,1	PO	144,2	<0,1	PO
	0,9011	83,2	<0,1	PO	105,7	0,1	PO	125,4	0,1	PO
5 % (m/m) $H_2O:C_{10}H_{18}$	0,1018	41,9	0,2	PB	46,5	0,3	PB	51,1	<0,1	PB
	0,2547	76,5	0,1	PB	87	0,1	PB	97,6	<0,1	PB
	0,4009	105,9	0,3	PB	115,1	0,2	PB	128,3	1,1	PB
	0,5527	136,9	0,2	PB	139,7	<0,1	PB	151,4	0,9	PB
	0,7046	136,5	0,4	**	146,9	0,3	**	157,1	0,7	**
	0,8510	99,3	0,1	PO	110,9	<0,1	PO	133,2	0,8	PO
	0,9007	80,2	0,1	PO	105,5	0,4	PO	125,1	0,1	PO
10 % (m/m) $H_2O:C_{10}H_{18}$	0,1000	39,8	0,1	PB	43,8	0,1	PB	---		
	0,2020	58,6	<0,1	PB	66,2	0,0	PB			
	0,4046	114,3	<0,1	PB	121,1	0,0	PB			
	0,5061	122,1	0,0	PB	12,8	0,0	PB			
	0,8002	110,0	<0,1	PO	124,5	<0,1	PO			
	0,9016	84,4	0,4	PO	104,3	0,5	PO			

Pontos de bolha e de orvalho foram facilmente identificados nos experimentos com o binário CO_2/decalina (Figura 22 e Figura 23). Transições de fases para os sistemas ternários também seguiram comportamento do tipo bolha e orvalho bem definidos, com exceção das composições na região entre 60 e 70% CO_2. Nesta, houve uma espécie de fluorescência possivelmente devido à imiscibilidade das fases e a fases orgânicas quase-críticas. Pontos de bolha foram confirmados pelo surgimento de microbolhas (Figura 24), em composições abaixo de 60% de CO_2. O aspecto turvo da mistura (caracterizado pela formação progressiva da névoa) configurou pressões do tipo orvalho (Figura 25).

Figura 22: Transição de fases do tipo bolha no sistema $CO_2/C_{10}H_{18}$ a 40 ^{0}C. Em destaque: bolhas (seta contínua).

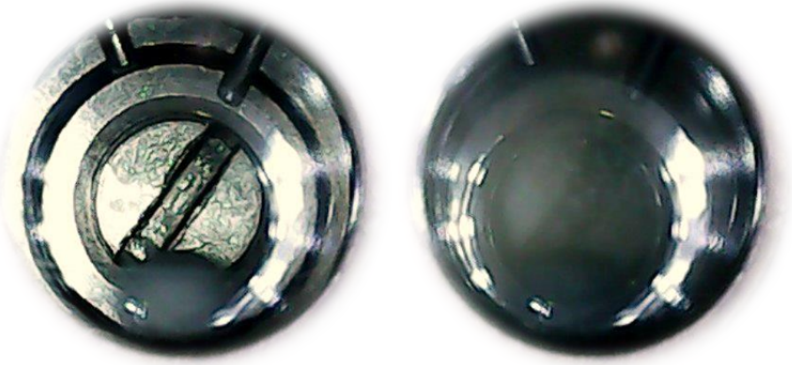


Figura 23: Transição de fases do tipo orvalho no sistema $CO_2/C_{10}H_{18}$ a 40 ^{0}C.

Figura 24: Ponto de bolha em x_1 = 0,0991 a 40ºC, mistura com 1% (m/m) H_2O:$C_{10}H_{18}$. Em destaque: gotas (seta pontilhada) e bolhas (seta contínua).

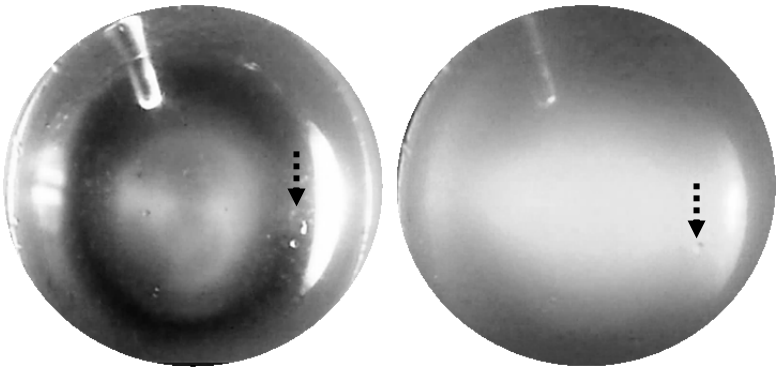


Figura 25: Ponto de orvalho em x_1= 0,7981 a 40ºC, mistura com 1% (m/m) H_2O:$C_{10}H_{18}$. Em destaque: gotas (seta pontilhada).

As curvas de ponto de bolha e de orvalho para a mistura ternária decalina, água e dióxido de carbono são apresentadas na Figura 26 (a, b, c e d) com 0, 1, 5 e 10% de H_2O:$C_{10}H_{18}$, respectivamente, para comparação da influência do aquecimento nesses sistemas. Notou-se, pois pouca influência da temperatura em composições com 10% de CO_2. Porém, conforme as misturas vão sendo enriquecidas por CO_2, esse efeito é mais acentuado, principalmente entre T = 50 e 60 ºC. Ao confrontar a tendência das curvas de equilíbrio ilustradas na Figura 26 com os dados de Silva (2011), que estudou o referido sistema a T = 40 e 50 ºC, esta tendência da curva também foi verificada.

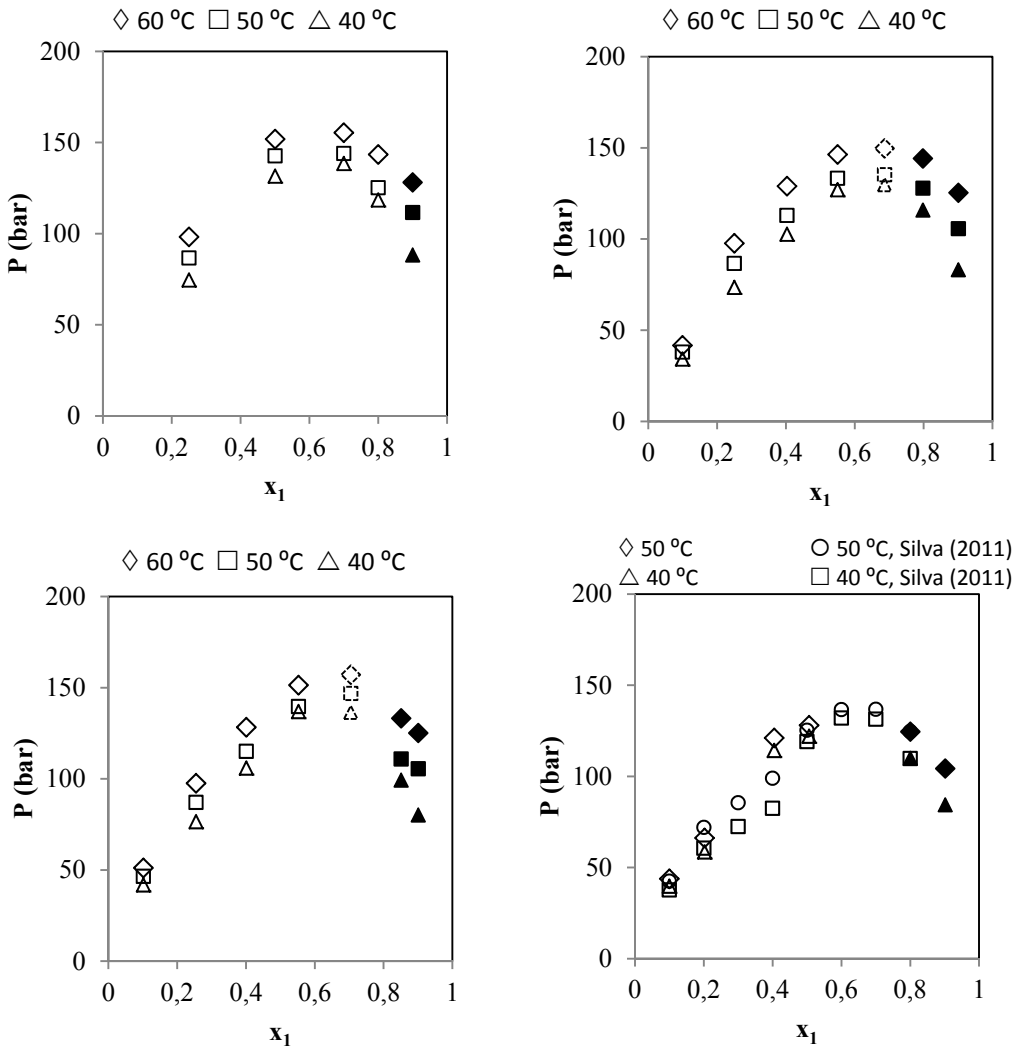


Figura 26: Influência da temperatura nas misturas $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{18}$: pontos de bolha (marcadores vazios), pontos de orvalho (marcadores cheios) e transições não identificadas (marcadores tracejados). (a) 0% H_2O; (b)1% H_2O; (c) 5% H_2O; (d) 10% H_2O.

Como mostrado na Figura 26, os dados de pressão de transição de fase apresentaram a mesma tendência, seguido de um pequeno aumento entre pressões quando se eleva a temperatura. Isto entra em concordância com Zuo et al. (2001), ao afirmarem que o único efeito significativo da água no equilíbrio de fases de misturas de hidrocarbonetos é um decréscimo mais pronunciado das pressões de orvalho conforme o aumento da temperatura. Durante o processo de expansão a composição constante, a porcentagem de volume de líquido é reduzida na presença da fase aquosa, efeito mais evidente a altas pressões, por conseguinte sob temperaturas elevadas. Assim, para visualizar esse efeito, são exibidos os gráficos **P** contra $\mathbf{x_1}$, para cada isoterma, através da Figura 27. Na verdade, a presença da fase aquosa causa o abaixamento mais acentuado da curva do ponto de orvalho, mais perceptível a T = 50 e 60 ºC.

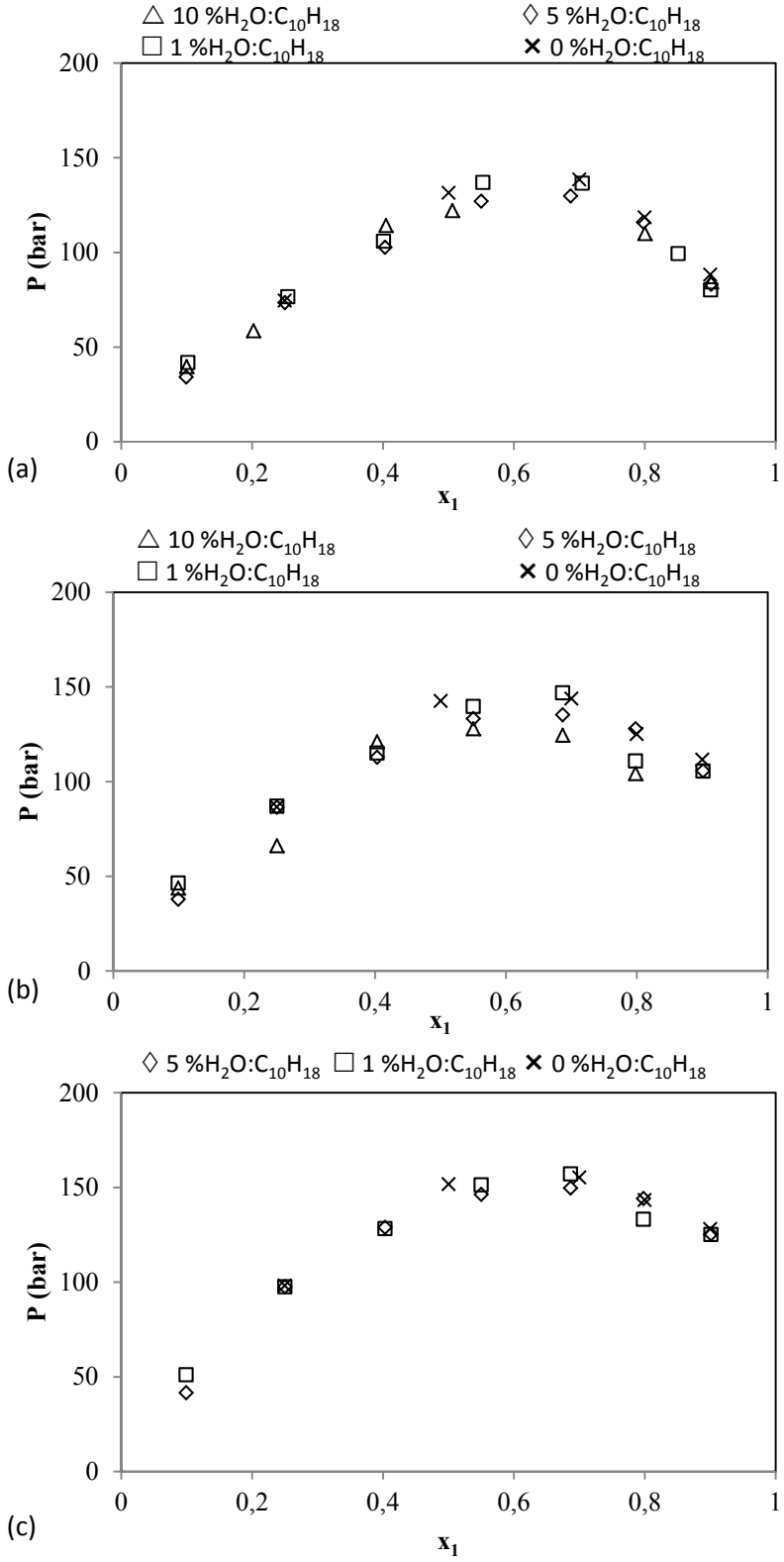


Figura 27: Influência do teor de água nas misturas $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{18}$.
(a) 40 ºC; (b) 50 ºC; (c) 60 ºC.

5.1.1.3. Influência do tipo de cadeia no sistema CO_2/H_2O/hidrocarboneto

Dando continuidade sobre o efeito do teor de água no equilíbrio de fases, Brady et al. (1982) e Hemptinne et al. (1998) concluíram que a solubilidade de água em hidrocarbonetos líquidos parece ser mais influenciado pelo tipo de cadeia de hidrocarboneto, com muito pouco efeito devido ao número de carbono ou massa molar. Os hidrocarbonetos decano e decalina podem ser classificados, segundo o tipo de cadeia, como parafina normal e parafina cíclica (naftênico), respectivamente.

Neste sentido, curvas de pressão de transição de fases dos sistemas $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$ e $CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$, com 1 e 10% (m/m) H_2O:hidrocarboneto, foram comparadas (Figura 28) para T = 50 ºC. Percebeu-se que os dados obtidos no presente estudo seguem de acordo com os autores citados, uma vez que o incremento nas pressões de transição decorrente do aumento da temperatura foi modesto considerando cada sistema. Em contra partida, como esperado, distintos comportamentos podem ser verificados se comparadas às curvas entre as misturas de decano e de decalina, cujas formas seguiram tendências absolutamente divergentes.

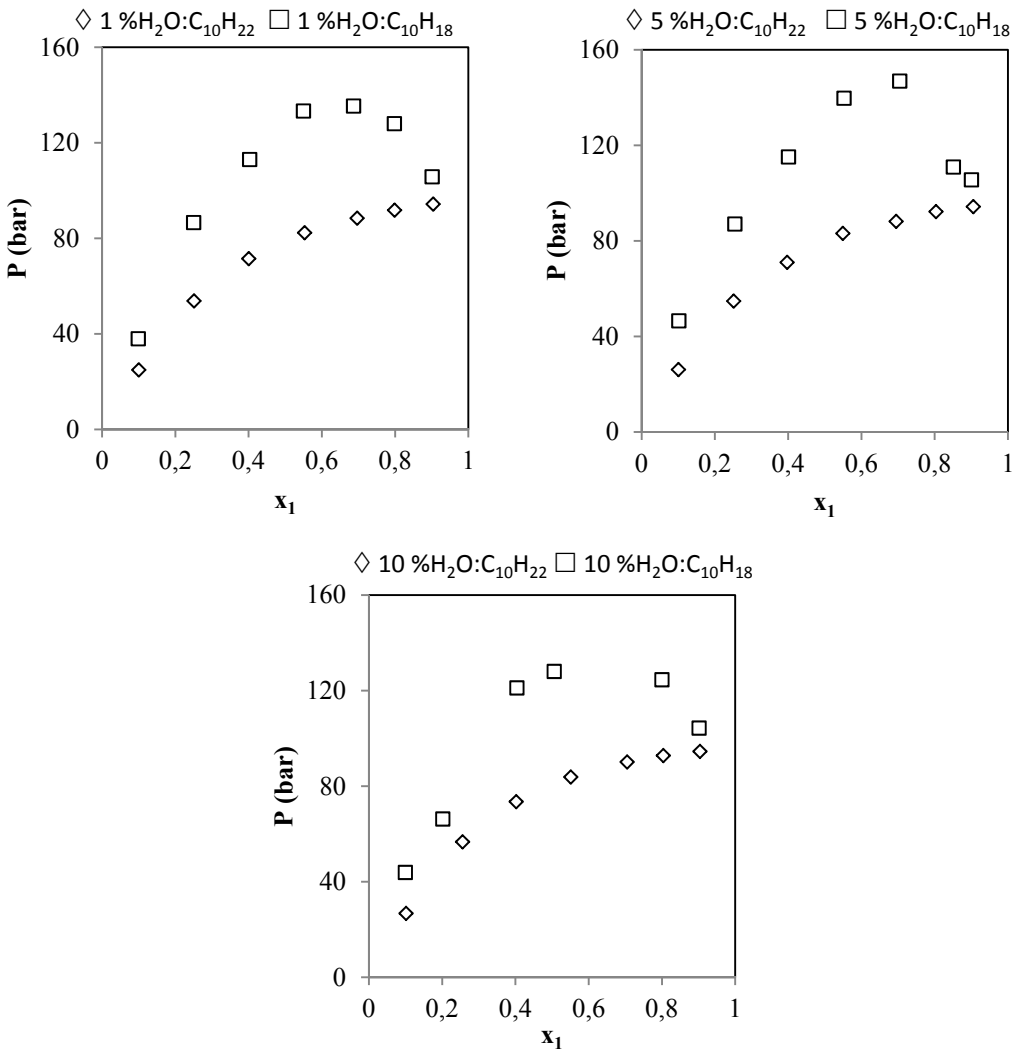


Figura 28: Comparação das transições de fases entre as misturas $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{22}$ e $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{18}$, com 1, 5 e 10% (m/m) H_2O e a 50 ^{0}C.

5.1.2. Regressão dos dados experimentais utilizando PR-WS

A equação de estado de Peng-Robinson (PR) empregada aos sistemas por meio da regra de mistura de Wong-Sandler (WS), introduzindo o modelo de energia livre de Gibbs em excesso (G^E) NRTL, foi utilizada na regressão dos dados experimentais obtidos tanto para o sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$ quanto para o sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$. Segundo Kontogeorgis (2012), regras de misturas que incorporam modelos de G^E aumentam a aplicabilidade das equações de estado cúbicas, permitindo que sejam utilizadas para prever o ELV a altas pressões - incluindo fluidos em condições supercríticas - de sistemas com alta complexidade e assimetria de tamanho e energia.

Os cálculos do equilíbrio de fases foram realizados utilizando o algoritmo de Wallas (1985), a fim de verificar o grau de ajuste do modelo aos dados produzidos pelo presente estudo. Os parâmetros da EdE foram obtidos com base nos dados experimentais do presente trabalho e da literatura, conforme Tabela 6. Em virtude da ausência de dados de ELV envolvendo a decalina nas temperaturas de interesse, a estimação dos parâmetros de interação ficou limitada a uma faixa experimental, dessa forma nem todos os dados experimentais puderam ser correlacionados.

As pressões de transição de fases experimental P_{exp} e calculada P_{cal}, bem como o desvio relativo (D_{rel}%) e desvio absoluto médio (D_m%) para os sistemas $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$ e $CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$ são apresentados da Tabela 14 a Tabela 17. Pode-se notar que os desvios absolutos médios aumentaram conforme o teor de água presente nas misturas, exercendo maior influência que o efeito da temperatura, sobre as pressões calculadas para o sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$. Por outro lado, para sistemas com alto teor de água, a exemplo da mistura com 10% (m/m) H_2O:$C_{10}H_{22}$, observa-se que o aumento da temperatura resulta em maiores desvios entre os dados experimentais e calculados.

Tabela 14: Pressões experimental e calculada para o sistema $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{22}$ a 40 ºC.

		40ºC			
	x_1	P_{exp} (bar)	P_{cal} (bar)	*D_{rel}%	**D_m%
1% (m/m) H_2O:$C_{10}H_{22}$.	0,1004	22,7	22,6	0,4	0,7
	0,2512	47,6	47,4	1,3	
	0,4003	61,2	62,0	0,1	
	0,5528	70,2	70,1	0,7	
	0,6962	74,5	75,0	1,0	
	0,7986	76,9	77,7	1,3	
	0,9040	79,6	80,6	0,4	
5% (m/m) H_2O:$C_{10}H_{22}$.	0,1003	23,6	22,3	5,5	1,7
	0,2511	48,4	48,1	0,6	
	0,3971	61,7	63,4	2,8	
	0,5492	70,6	70,6	0,0	
	0,6946	74,2	73,5	0,9	
	0,8036	76,5	75,4	1,4	
	0,9053	79,5	79,0	0,6	
10% (m/m) H_2O:$C_{10}H_{22}$.	0,1015	24,2	24,7	2,1	1,2
	0,2559	50,2	49,3	1,8	
	0,4023	63,9	63,6	0,5	
	0,5511	71,3	71,9	0,8	
	0,7049	74,8	75,5	0,9	
	0,8036	77,3	76,9	0,5	
	0,9041	80,6	78,9	2,1	

* $D_{rel}= |(p_{exp}-p_{cal})/p_{exp}|*100$;
**D_m=(∑ ⎜erro %⎜)/n_{exp}, onde "n_{exp}" é o número de medidas.

Tabela 15: Pressões experimental e calculada para o sistema $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{22}$ a 50 ºC.

		50ºC			
	x_1	P_{exp} (bar)	P_{cal} (bar)	*D_{rel}%	**D_m%
1% (m/m) $H_2O:C_{10}H_{22}$.	0,1004	24,9	25,3	1,6	0,8
	0,2512	53,8	53,7	0,2	
	0,4003	71,5	71,4	0,1	
	0,5528	82,3	82,6	0,4	
	0,6962	88,5	89,9	1,6	
	0,7986	91,8	95,1	0,8	
5% (m/m) $H_2O:C_{10}H_{22}$.	0,1003	26,1	283	8,4	2,9
	0,2511	54,8	54,8	0,0	
	0,3971	71,0	69,9	1,5	
	0,5492	83,1	80,9	2,6	
	0,6946	88,2	89,4	1,4	
	0,8036	92,2	93,9	1,8	
	0,9053	94,3	95,8	1,6	
10% (m/m) $H_2O:C_{10}H_{22}$.	0,1015	26,7	29,1	9,0	10,5
	0,2559	56,7	50,5	10,9	
	0,4023	73,5	60,3	18,0	
	0,5511	83,8	70,2	16,2	
	0,7049	90,2	83,2	7,8	
	0,8036	92,9	92,0	1,0	

Tabela 16: Pressões experimental e calculada para o sistema $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{22}$ a 60 ºC.

		60ºC			
	x_1	P_{exp} (bar)	P_{cal} (bar)	*D_{rel}%	**D_m%
1% (m/m) $H_2O:C_{10}H_{22}$.	0,1004	27,2	27,3	0,4	0,4
	0,2512	60,0	59,9	0,2	
	0,4003	81,7	81,4	0,4	
	0,5528	95,2	95,5	0,3	
	0,6962	103,8	104,5	0,7	
	0,7986	109,3	108,7	0,5	
5% (m/m) $H_2O:C_{10}H_{22}$.	0,1003	28,6	30,6	7,0	2,2
	0,2511	61,5	61,2	0,5	
	0,3971	81,1	80,3	1,0	
	0,5492	96,9	94,7	2,3	
	0,6946	10,8	105,2	1,3	
	0,8036	109,1	110,5	1,3	
10% (m/m) $H_2O:C_{10}H_{22}$.	0,1015	29,5	33,9	14,9	5,0
	0,2559	63,9	65,1	1,9	
	0,4023	84,9	81,3	4,2	
	0,5511	98,0	93,7	4,4	
	0,7049	105,9	106,8	0,8	
	0,8036	110,3	114,6	3,9	

Tabela 17: Pressões experimental e calculada para o sistema $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{18}$ a 40 e 50ºC.

		1% (m/m) $H_2O:C_{10}H_{18}$.			
	x_1	P_{exp} (bar)	P_{cal} (bar)	*D_{rel}%	**D_m%
40 ºC	0,0991	34,2	36,4	6,4	4,6
	0,2501	73,5	64,4	12,3	
	0,4031	102,7	94,6	7,9	
	0,5500	127,0	128,1	0,9	
50 ºC	0,0991	37,9	45,8	20,8	4,7
	0,2501	86,6	84,3	2,7	
	0,4031	112,9	110,3	2,4	
	0,5500	133,2	130,0	2,4	

Pode-se notar que nem todos os dados experimentais puderam ser correlacionados utilizando o modelo PR-WS, devido à proximidade a região crítica de algumas composições. Os gráficos apresentados a seguir mostram a curva de **P** contra $\mathbf{x_1}$ para as pressões de transição experimental e calculada (Figura 29 e Figura 30).

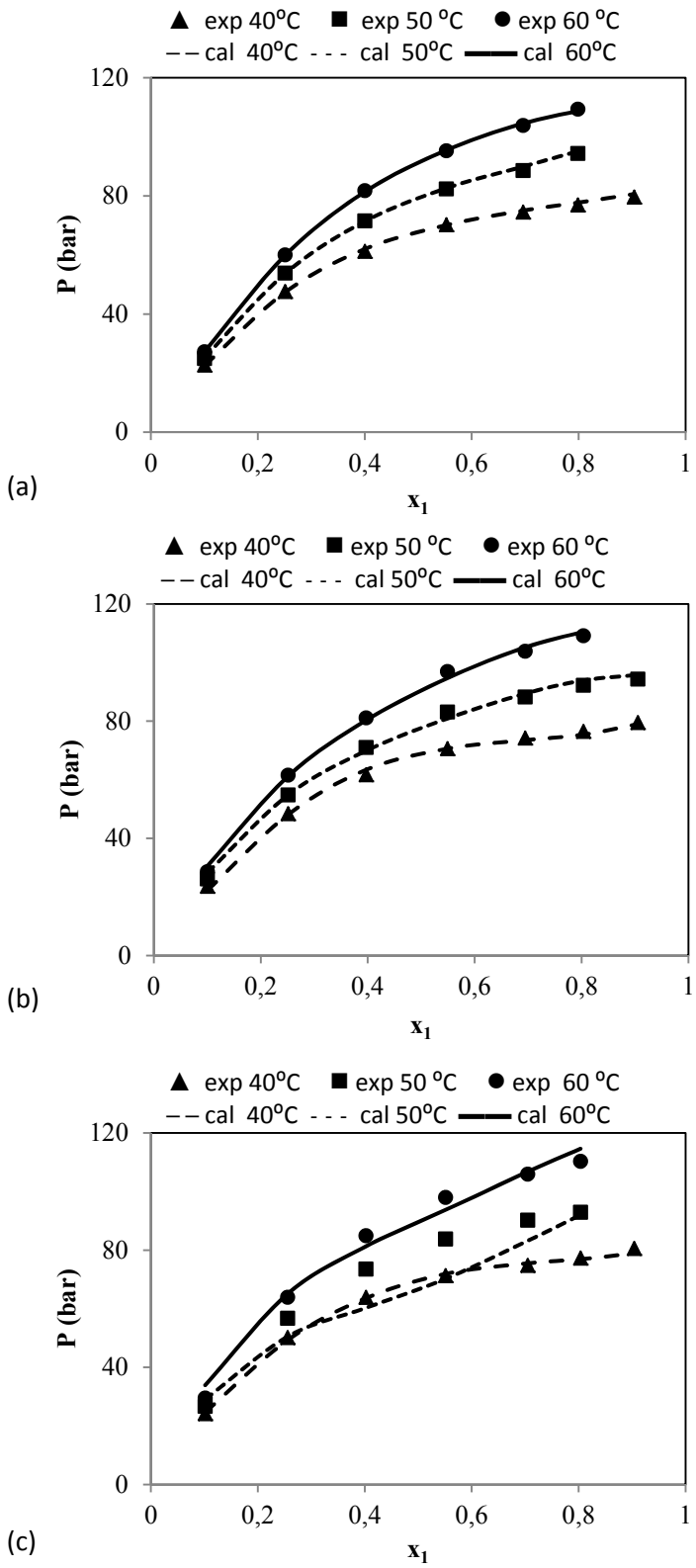


Figura 29: Comparação entre as pressões experimentais e calculadas para o sistema $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{22}$: (a) 1 % (m/m) de $H_2O:C_{10}H_{22}$; (b) 5 % (m/m) de $H_2O:C_{10}H_{22}$; (c) 10 % (m/m) de $H_2O:C_{10}H_{22}$.

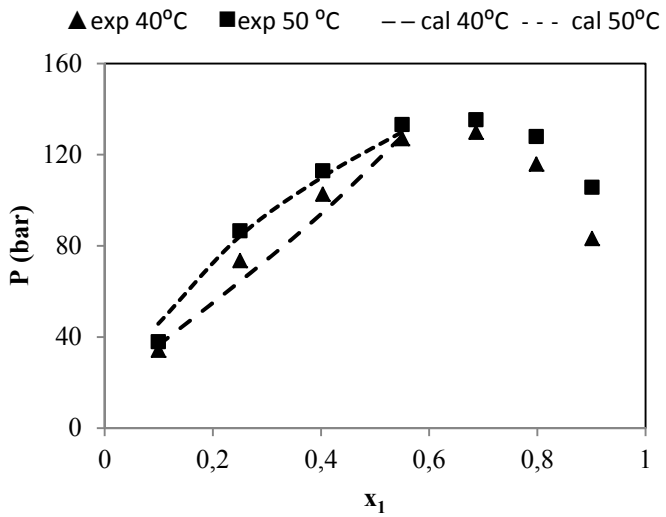


Figura 30: Comparação entre as pressões experimentais e calculadas a 40 e 50 ^{0}C para o sistema $CO_2(1)/H_2O/C_{10}H_{18}$ com 1% (m/m) $H_2O:C_{10}H_{18}$.

Como mostrado na Figura 29, os dados experimentais para o sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$ com 1 e 5 % (m/m) $H_2O:C_{10}H_{22}$ foram bem representados pelo modelo PR + WS. Porém, para 10 % (m/m) de $H_2O:C_{10}H_{22}$ as pressões calculadas desviaram expressivamente das experimentais, principalmente a partir de 70% de CO_2. Isto pode ser atribuído à proximidade da temperatura crítica do CO_2. Desse modo, percebe-se que o aumento de teor de água perturba o desempenho da modelagem, resultando em erros absolutos médios maiores, principalmente perto da região crítica do CO_2 (a 40ºC).

Para o sistema $CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$ com 1% (m/m) $H_2O:C_{10}H_{18}$ e a T = 40 e 50 ºC, os desvios calculados foram muito maiores em comparação aos dados envolvendo o decano (nesta mesma condição). O modelo foi válido apenas para 4 dos 7 pontos medidos experimentalmente, como mostra a Figura 30.

De acordo com Cotsikos et al. (1995), a regra de mistura WS não considera o problema da assimetria, e por isso pode ser ineficaz no cálculo de equilíbrio de fases. A regra de mistura seria ainda menos adequada para modelar tais sistemas assimétricos a altas pressões, devido à aproximação que é realizada entre a G^E e A^E (Arce-Castillo, 2002). Ressalta-se que, para esses autores o termo assimetria implica em sistemas com diferenças de tamanho ou diferenças de energia, demonstradas pelas diferentes propriedades (como pressão e temperatura críticas) dos compostos empregados no presente estudo.

Em concordância com Alfradique e Castier (2007), que afirmaram que sistemas contendo hidrocarbonetos a alta pressão exibem comportamento complexo quando compostos por

moléculas assimétricas próximas a região crítica, os dados experimentais com 10% (m/m) H_2O:$C_{10}H_{22}$, não foram bem representados próximos a esta região (o D_m alcançou 10,5% a 50ºC). Contudo, mesmo se tratando de componentes tão assimétricos, pode-se concluir que o modelo PR + WS apresenta boa concordância para regiões com baixo teor de água e pobres em CO_2 em sistemas compostos por hidrocarboneto linear (decano).

5.2 Sistemas Representativos

Pesquisas apontam que a maior parte dos reservatórios contém certa quantidade de frações pesadas, ricas em compostos heteroatômicos do tipo resinas e asfaltenos. Essas frações estão normalmente solubilizadas em componentes mais leves e em estado supercrítico, mas podem precipitar em decorrência das alterações de temperatura, pressão e composição do óleo (Amani et al., 2014; Alfradique, 2006). Ainda que seja um processo complexo e não totalmente compreendido (Marcano et al., 2013; Li, 2006; Li et al., 2000; Lin, 2000) vale ressaltar algumas características observadas durante as medições dos sistemas representativos de petróleo: em algumas circunstâncias, assim que a célula foi aquecida e pressurizada, a ocorrência de flocos (precipitado) foi apontada. Este comportamento foi notado expressivamente em misturas com alto teor de F4 (fração "resíduo da destilação"), e se mantiveram presentes (irreversíveis em uma fase sólida flutuante ou depositada sobre a janela) durante todo o experimento.

Mesmo que a agregação de componentes pesados não seja o foco deste trabalho, deve-se salientar a ocorrência mais pronunciada de precipitados em misturas contendo 10% (m) F4. De maneira geral, pode-se afirmar que a dissolução do CO_2 no óleo, em determinadas condições de pressão, temperatura e composição, pode levar a precipitação de asfaltenos (Cao e Gu, 2013) e que há elevada influência da pressão sobre o comportamento coloidal dos asfaltenos (Sjöblom et al., 2003). Sobretudo, considera-se ainda que a despressurização induza a agregação de asfaltenos devido à redução de densidade de óleo. Quando há depleção do reservatório, partindo-se acima do ponto de bolha, ocorre o aumento da fração em volume dos componentes mais leves no óleo, aumentando a diferença do parâmetro de solubilidade entre o óleo cru e os asfaltenos, com valor máximo alcançado na pressão de ponto de bolha do sistema (Aske et al.,2002). Portanto, por conta do sensível equilíbrio que envolve essas

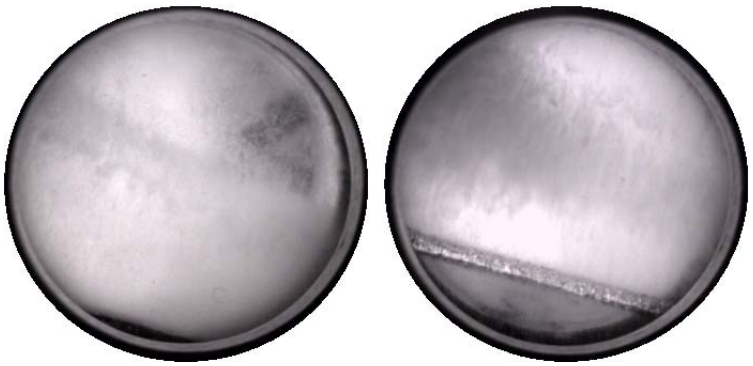
moléculas e a precipitação observada em algumas condições experimentais, a determinação das pressões de transição de fases foi bastante complexa em algumas situações, apresentando dificuldade para sua identificação. Excetuando-se tal aspecto, o ELV foi observado em toda a faixa de estudo (Figura 31).

Sobre a natureza das transições de fases, observou-se que antes da mudança de fases, gotículas oleosas estavam dispersas em outra fase contínua. Com a perda de pressão, bolhas surgiam no início e meio da célula, e em algumas composições uma nuvem precedeu o aparecimento dessas bolhas (Figura 32). Para estas condições foi considerada transição de ponto de bolha. Por outro lado, quando a quantidade de CO_2 foi aumentada, uma acumulação de líquido no fundo da janela ou da célula foi notada, o que sinalizou transição de ponto de orvalho (Figura 33). Tipicamente, após esta mudança de fase, pequenas alterações de pressão produziram mudanças drásticas de volume líquido.

Figura 31: Agregados em misturas com 10% F4: fração (ões) orgânica(s)

Figura 32: Etapas de um ponto de bolha com 75% CO_2.

(a)



(b)

Figura 33: Etapas de um ponto de orvalho para as misturas representativa e real: (a) típico (b) com formação expressiva de condensado.

Contudo, neste item são apresentados os dados experimentais referentes aos sistemas representativos $CO_2/C_8H_{18}/F4$, $CO_2/C_{11}H_{24}/F4$, $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}/F4$ e $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}/F3/F4$, e reais $CO_2/F1/F4$ e $CO_2/F1/F2/F3/F4$, com variações de 1, 5 e 10% (m/m) F4: fração(ões) orgânica(s). Os sistemas foram avaliados conforme: i) às diferentes influências de F4 na mistura; ii) à variação da composição global, e iii) à variação de temperatura (T = 30, 50 e 70 ºC). Assim como para os sistemas modelos, o teor de F4 foi calculado com base na massa de mistura orgânica. O objetivo foi verificar a influência da F4 e da temperatura nas pressões de transição de fases desses sistemas.

A Tabela 18 exibe as características dos sistemas investigados quanto às percentagens de F4 em relação à(s) fração(ões) orgânica(s), temperaturas de trabalho e quantidade de composições globais estudadas.

Tabela 18: Características dos sistemas investigados

Sistemas investigados	% F4: fração (ões) orgânica (s)	T(ºC)	x_1 % (m)
$CO_2/C_8H_{18}/F4$ $CO_2/C_{11}H_{24}/F4$	1, 5 e 10%	30, 50 e 70	25, 50, 70, 85, 95.
$CO_2/F1/F4$	10%		
$CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}/F4$ $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}/F3/F4$ $CO_2/F1/F2/F3/F4$	1 e 10%		

5.2.1. Sistemas $CO_2/C_8H_{18}/F4$ e $CO_2/F1/F4$

As pressões de transição de fases para os sistemas $CO_2/C_8H_{18}/F4$ e $CO_2/F1/F4$ a T = 30, 50 e 70 ºC estão listadas na Tabela 19 e Tabela 20. As tabelas exibem para cada teor de F4 na mistura e por composições em massa de CO_2 (x_1), os valores de pressão medidos (bar), os desvios padrões absolutos (σ) e a natureza da transição de fases. De modo geral, foi observada uma boa repetibilidade nas pressões de transições de fases medidas, cujos valores foram maiores em composições pobres em CO_2 (desvio padrão máximo foi de 4,9, com 10 % (m/m) F4:C_8H_{18} a 70ºC). A transição de fases predominante nas condições experimentais da Tabela 19 foi do tipo ponto de bolha. Gráficos **P** contra $\mathbf{x_1}$ foram elaborados para representar as pressões de transição de fases medidas que variaram entre 27,9 e 194,6 bar.

Tabela 19: Pressões de transição para o sistema $CO_2(1)/C_8H_{18}/F4$.

	x_1	30ºC			50ºC			70ºC		
		P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo
1 % (m/m) F4:C_8H_{18}	0,2513	27,9	2,4	PB	44,8	0,2	PB	59,8	<0,1	PB
	0,5004	37,8	0,4	PB	66,5	0,6	PB	85,5	2,8	PB
	0,7509	48,1	0,8	PB	74,1	0,4	PB	105,0	<0,1	PB
	0,8498	59,0	0,0	PB	94,0	0,0	PO	124,5	0,7	PO
	0,9501	61,2	1,8	PB	86,2	0,2	PO	110,1	0,3	PO
5 % (m/m) F4:C_8H_{18}	0,2505	33,4	0,5	PB	50,0	0,7	PB	63,1	4,2	PB
	0,5008	43,7	2,3	PB	62,0	0,8	PB	78,5	3,0	PB
	0,7500	89,2	4,2	PB	120,6	0,3	PB	135,4	1,3	PB
	0,8508	92,3	1,7	PB	138,6	1,5	PO	175,4	0,6	PO
	0,9388	68,0	0,1	PB	114,0	0,0	PO	167,0	2,8	PO
10 % (m/m) F4:C_8H_{18}	0,2471	38,6	0,2	PB	63,2	0,9	PB	79,5	0,7	PB
	0,5001	44,7	0,6	PB	90,6	4,2	PB	117,8	4,9	PB
	0,7497	97,0	3,7	PB	143,6	3,9	PB	195,0	7,1	PB
	0,8498	90,3	0,4	PB	132,5	3,5	PO	162,7	0,2	PO
	0,9496	82,0	1,5	PB	118,2	0,1	PO	143,3	4,6	PO

Tabela 20: Pressões de transição para o sistema $CO_2(1)/F1/F4$ com 10% (m/m) F4:F1.

x_1	30ºC			50ºC			70ºC		
	P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo
0,2501	37,4	1,4	PB	60,3	0,3	PB	77,4	1,0	PB
0,4980	52,1	2,8	PB	79,2	2,0	PB	106,6	3,2	PB
0,7485	94,5	0,1	PB	143,2	4,4	PB	194,6	8,3	PB
0,8503	90,1	2,8	PB	129,4	2,4	PO	162,0	0,6	PO
0,9480	77,1	1,7	PB	114,3	2,9	PO	152,4	4,9	PO

Pressões da bolha (Figura 34) foram observadas com distinção até x_1=0,5, enquanto que em composições de 75% CO_2 o aparecimento de bolhas foi diferenciado, levando mais tempo para se definir. Este comportamento pode ser explicado pela proximidade do ponto crítico. Pontos de orvalho geraram condensados (Figura 35) e foram sempre observados para x_1=0,85 e 0,95 acima de T = 50 ºC.

Figura 34: Ponto de bolha para os sistemas CO_2/C_8H_{18}/F4 com 50% CO_2 a 50ºC em 1% (m/m) F4:C_8H_{18}.

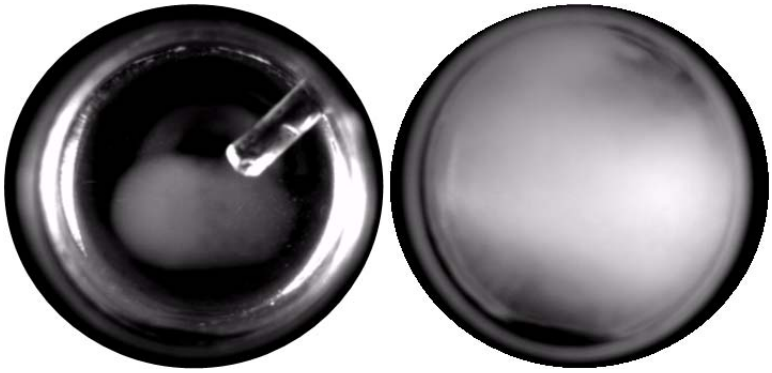


Figura 35: Ponto de orvalho para os sistemas CO_2/C_8H_{18}/F4 com 95% CO_2 a 50ºC em e 1% (m/m) F4:C_8H_{18}.

Percebe-se para todas as misturas que as pressões experimentais do sistema CO_2/C_8H_{18}/F4 aumentam conforme a temperatura é elevada (Figura 36), confirmando a dependência desta propriedade com a temperatura. Com 1% (m/m) F4: C_8H_{18}, as curvas apresentam-se próximas e com comportamento bem definido, ao contrário da mistura com 10% (m/m) F4: C_8H_{18}, onde o aumento de temperatura alterou o comportamento das curvas.

A influência da fração F4 sobre as pressões de transição de fases também é verificada ao examinar a Figura 37 (a), (b), e (c), na qual as pressões para cada teor de F4 foram agrupadas por temperatura. Ademais, dados de ELV a 49,24ºC para o sistema CO_2/C_8H_{18}, por Jimenéz-Gallegos et al. (2006), foram acrescentados ao gráfico para análise do efeito da F4. Notou-se que: (i) as curvas sofrem influência da presença da F4 na região rica em CO_2; ii) as pressões experimentais são maiores quando se aumenta a quantidade de F4; (iii) a F4 desloca o ponto crítico da mistura para a esquerda, à medida que o seu teor é maior. Em adição, para promover uma melhor compreensão dos efeitos da composição sobre as pressões de transição de fases, dados experimentais do sistema CO_2/F1/F4 foram adicionados. O objetivo foi

comparar a utilização de fração representativa C_8H_{18} e real de petróleo (neste caso, a F1) em estudos de comportamento de fase, tendo sido observado concordância entre ambos os sistemas CO_2/C_8H_{18}/F4 e CO_2/F1/F4.

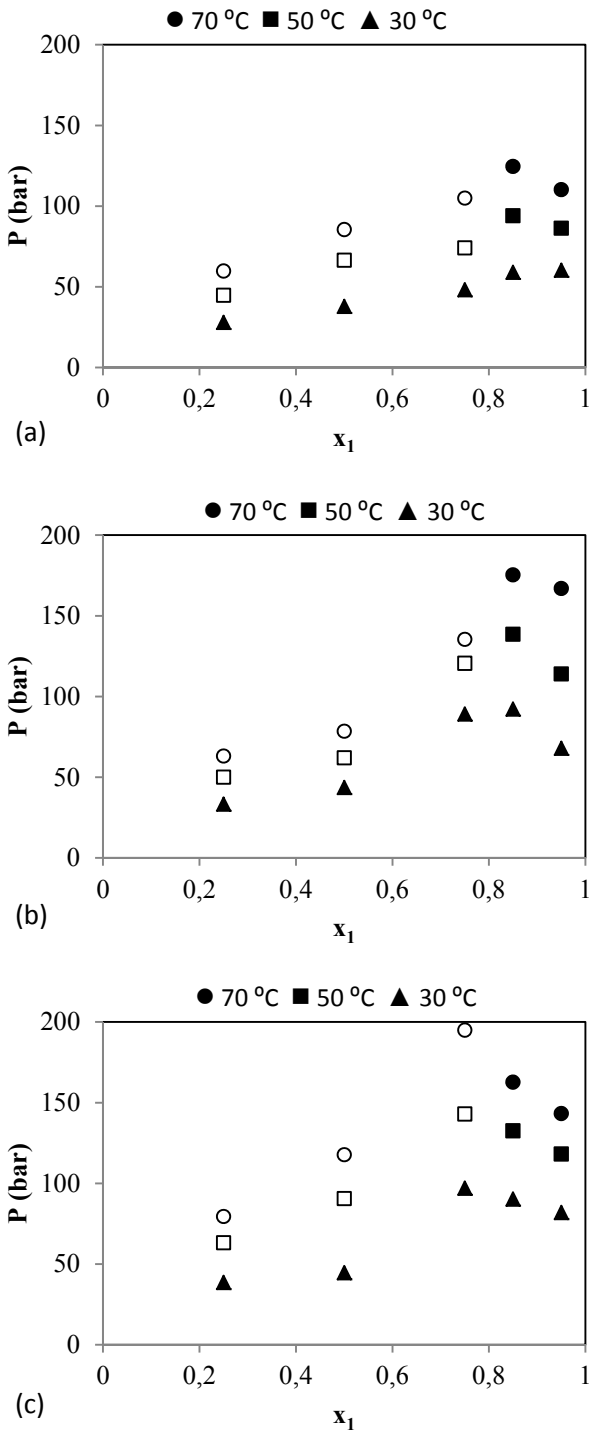


Figura 36: Influência da temperatura no sistema $CO_2(1)/C_8H_{18}$/F4: pontos de bolha (marcadores vazios) e pontos de orvalho (marcadores cheios). (a) com 1% F4; (b) com 5% F4; (c) com 10% F4.

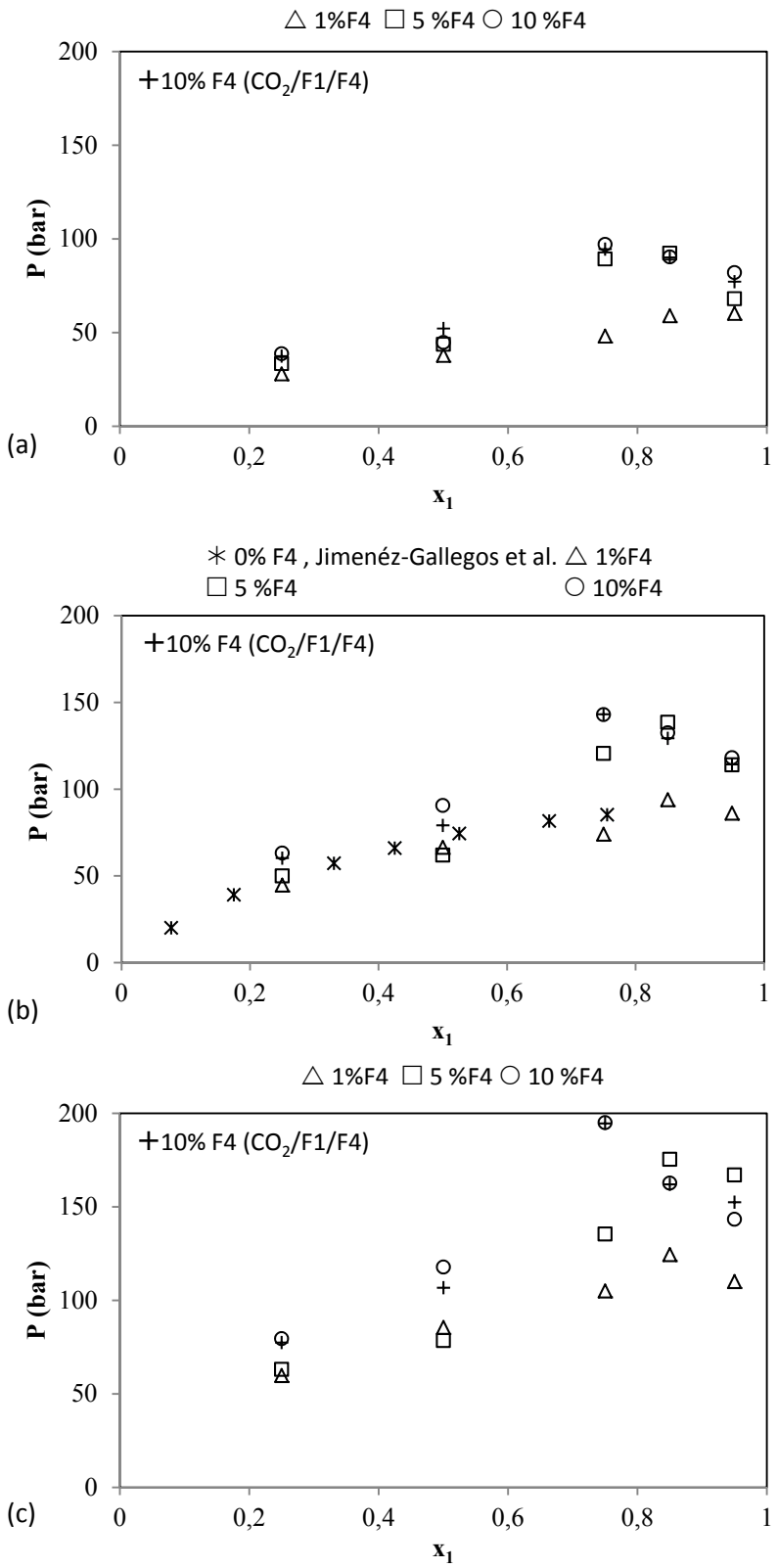


Figura 37: Influência do teor de F4 no sistema $CO_2(1)/C_8H_{18}/F4$. Destaque para a comparação entre a mistura representativa ($CO_2/C_8H_{18}/F4$) e a real ($CO_2/F1/F4$ com 10% F4: F1). (a) 30^{0}C (b) 50 ^{0}C; (c) 70 ^{0}C.

5.2.2. Sistema $CO_2/C_{11}H_{24}$/F4

Os resultados para o sistema $CO_2/C_{11}H_{24}$/F4 estão listados na Tabela 21. Estes dados incluem as medições em T = 30, 50 e 70 ºC e com 1, 5 e 10% (m/ m) de F4:$C_{11}H_{24}$. As pressões experimentais variaram entre 20,8 - 218,6 bar e representam a média de duas medidas. Os desvios padrões absolutos, determinados para cada composição, foram inferiores a 4 bar. Alguns pontos de orvalho foram observados para misturas com mais de 85% CO_2 presente.

Tabela 21: Pressões de transição para o sistema $CO_2(1)/C_{11}H_{24}$/F4.

	x_1	30ºC			50ºC			70ºC		
		P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo
1 % (m/m) F4:$C_{11}H_{24}$	0,2501	37,4	1,1	PB	56,1	1,0	PB	73,2	2,5	PB
	0,4990	54,6	3,2	PB	79,7	0,4	PB	106,3	1,3	PB
	0,7482	59,1	0,8	PB	100,4	1,4	PB	156,2	1,5	PB
	0,8490	71,0	0,8	PB	116,8	0,5	PO	166,7	0,2	PO
	0,9499	64,3	0,4	PB	114,0	<0,1	PO	148,9	0,1	PO
5 % (m/m) F4:$C_{11}H_{24}$	0,2495	33,7	0,1	PB	54,5	0,2	PB	73,2	0,9	PB
	0,5013	61,7	2,6	PB	91,6	1,1	PB	115,3	0,4	PB
	0,7497	81,2	0,5	PB	141,6	0,5	PB	171,9	0,9	PB
	0,8502	110,7	0,8	PB	1677	2,0	PO	174,0	0,1	PO
	0,9500	100,5	0,6	PB	159,3	0,9	PO	159,9	0,3	PO
10 % (m/m) F4:$C_{11}H_{24}$	0,2493	20,8	0,0	PB	43,2	1,6	PB	77,3	3,0	PB
	0,4993	58,4	0,7	PB	83,5	2,3	PB	117,2	3,9	PB
	0,7501	104,3	1,5	PB	151,5	0,5	PB	171,9	0,8	PB
	0,8499	142,2	3,0	PB	175,6	2,8	PO	218,6	0,7	PO
	0,9499	91,5	0,1	PB	134,1	1,3	PO	171,3	0,3	PO

As características das transições de fases se mantiveram, à medida que pequenas bolhas surgiram na célula ou uma névoa/pluma foi intensificada no centro da célula. Isto é, o comportamento de fases de misturas contendo o alcano parafínico octano (C_8H_{18}) frente o de misturas contendo o undecano ($C_{11}H_{24}$) foi muito semelhante e não refletiu diferenças expressivas do ponto de vista prático de transição de fases. Os pontos de bolha (Figura 38) também foram identificados até 75% CO_2 e os de orvalho (Figura 39) em 85 e 95% CO_2 acima de 50 ºC.

Figura 38: Ponto de bolha para os sistemas $CO_2/C_{11}H_{24}$/F4 com 50% CO_2 a 30ºC em 10% F4:$C_{11}H_{24}$.

Figura 39: Ponto de orvalho para os sistemas $CO_2/C_{11}H_{24}$/F4 com 95 %CO_2 a 70ºC em e 1% F4:$C_{11}H_{24}$.

Para o sistema $CO_2/C_{11}H_{24}$/F4, o aumento das pressões de transição também foi progressivo à medida que a temperatura foi elevada (Figura 40) e torna-se mais evidente no fim das curvas Figura 40 (c).

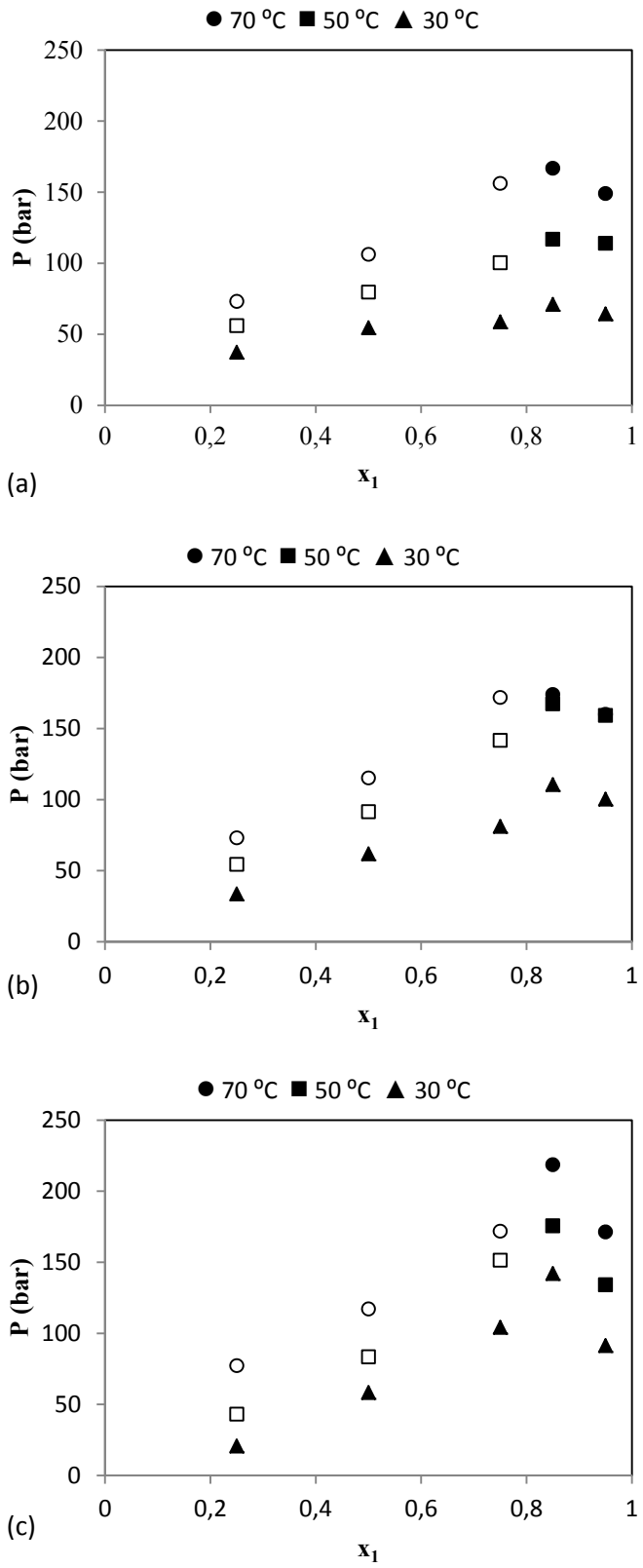


Figura 40: Influência da temperatura no sistema $CO_2(1)/C_{11}H_{24}$/F4: pontos de bolha (marcadores vazios) e pontos de orvalho (marcadores cheios). (a) com 1% F4; (b) com 5% F4; (c) com 10% F4.

A influência da F4 nas misturas contendo undecano também foi visualizada em todas as isotermas quando comparados diferentes teores de F4, incluindo-se dados do binário $CO_2/C_{11}H_{24}$ por Camacho et al. (2007) a T = 71 ºC. Mesmo havendo a diferença de 1ºC, é possível perceber através da Figura 41 (c) que a fração F4 influencia o comportamento da curva em misturas com alta quantidade de CO_2.

Na verdade, as fronteiras de ELV na região de 25 a 75% CO_2 são bem definidas, enquanto que entre 0,85 e 0,95, as mudanças de fase são progressivas. Claramente, a proximidade com o ponto crítico fornece alterações suficientes sobre as medidas e pode ser parte da explicação para a transferência de massa (turvação) observada ao longo desta faixa específica.

Além disso, do ponto de vista teórico, a existência de ELL e ELLV não foi descartado uma vez que a série homóloga de misturas binárias CO_2/n-alcanos pode apresentar diferentes comportamentos de fases. De acordo com a classificação de van Konynenburg e Scott (1980), misturas de CO_2 com n-alcanos menores que dodecano apresentam comportamento de fases tipo II. Assim, uma possibilidade é: (i) que a ocorrência de ELL e ELLV pode ter sido ocultada pela limitação do aparato experimental na capacidade de pressurização/despressurização, principalmente para misturas com 10% (m/m) F4:$C_{11}H_{24}$; ou ii) que para as condições específicas empregadas não ocorrem tais tipos de equilíbrio.

Portanto, além do aumento das pressões de transições devido à presença de componentes mais pesados, o teor de F4 provoca o abaixamento do ponto de orvalho, sendo mais acentuado quanto maior for a sua quantidade.

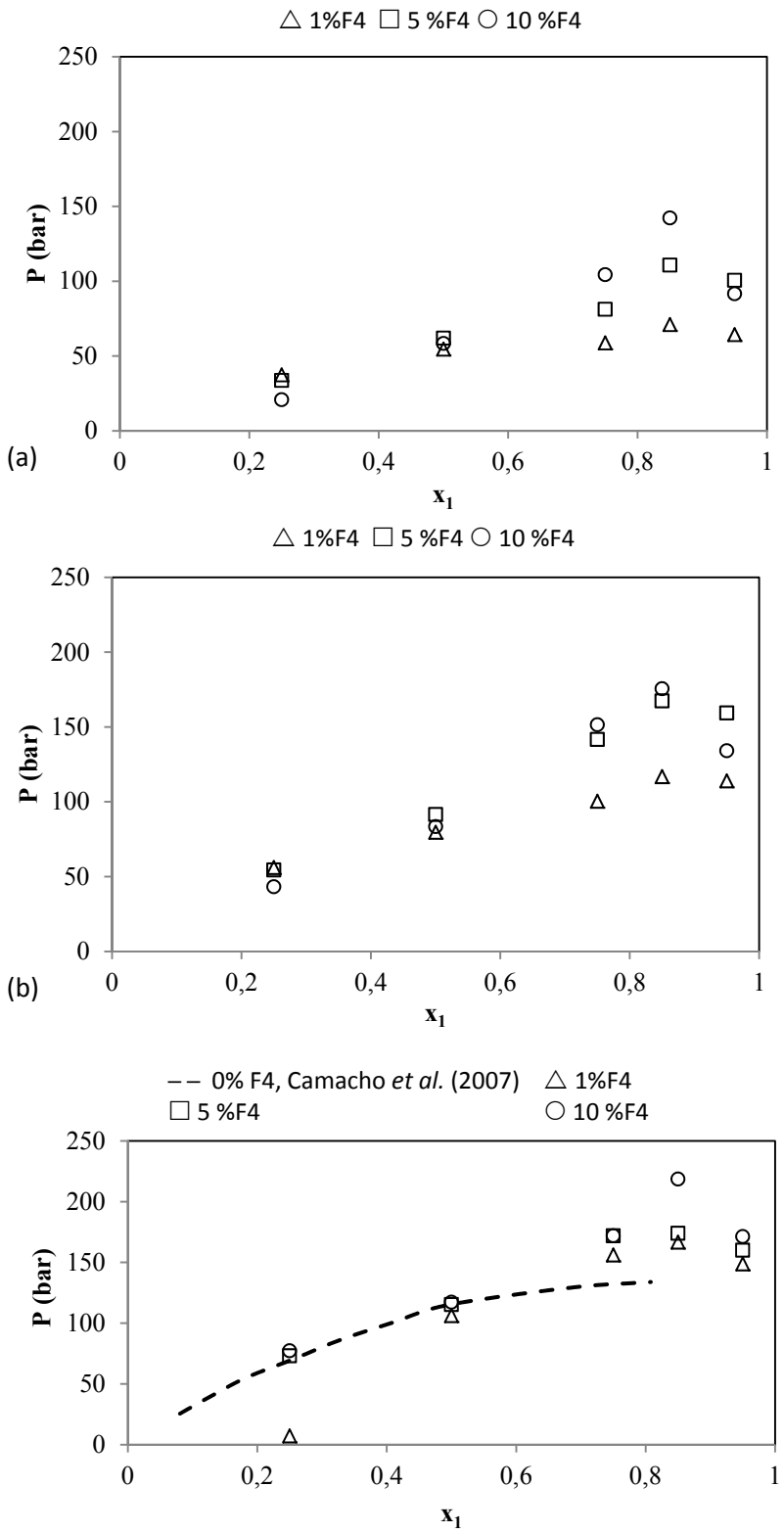


Figura 41: Influência do teor de F4 no sistema CO2(1)/C8H18/F4 com 1, 5 e 10% F4. (a) 30 ^{0}C (b) 50 ^{0}C; (c) 70 ^{0}C.

5.2.3. Sistema $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4

Os resultados para o sistema $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4 estão listados na Tabela 22. Estes dados incluem as medições em T = 30, 50 e 70 ºC, e com 1 e 10% (m/m) F4: ($C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$). As pressões de transição variaram entre 65,6-233,7 bar e indicam a média entre duplicatas. Os desvios padrões absolutos foram inferiores a 3,5 bar para a faixa experimental estudada e, assim como nos sistemas já discutidos (CO_2/C_8H_{18}/F4 e $CO_2/C_{11}H_{24}$/F4), foram observados predominantemente pontos de bolha.

Tabela 22: Pressões de transição para o sistema CO_2(1)/ $C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4.

	x_1	30ºC			50ºC			70ºC		
		P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo
1 % (m/m) F4: $C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$	0,2501	32,9	0,5	PB	49,5	0,7	PB	69,1	0,1	PB
	0,5030	50,7	3,3	PB	75,5	1,5	PB	97,5	0,5	PB
	0,7505	61,9	2,3	PB	108,0	0,7	PB	127,6	0,6	PB
	0,8499	65,0	<0,1	PB	108,4	2,3	PO	130,6	0,6	PO
	0,9501	72,3	0,3	PB	113,0	1,5	PO	158,0	0,8	PO
10 % (m/m) F4: $C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$	0,2518	41,8	0,6	PB	53,4	0,2	PB	65,6	0,3	PB
	0,5003	56,0	<0,1	PB	76,0	0,3	PB	102,7	0,2	PB
	0,7483	158,8	1,6	PB	210,1	<0,1	PB	233,7	1,9	PB
	0,8498	81,0	2,8	PB	197,0	1,1	PO	227,0	1,4	PO
	0,9498	81,8	1,3	PB	122,2	1,5	PO	162,8	1,7	PO

Os pontos de bolha e de orvalho para os sistemas $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4, com 10% (m/m) F4: ($C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$), podem ser visualizados nas Figura 42 e Figura 43, respectivamente. À medida que o teor de CO_2 foi aumentado, a fase vapor foi caracterizada pela turvação do sistema, variando apenas a intensidade. Em algumas misturas, esta turvação ocorreu mais rapidamente e, em outras, mais lentamente, tornando a visualização mais difícil.

Figura 42: Ponto de bolha para os sistemas $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4com 50% CO_2, a 70ºC e 10% F4.

Figura 43: Ponto de orvalho para os sistemas $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4 com 95% CO_2 a 50ºC e 10% F4.

Nas Figura 44 e Figura 45 estão expostas as curvas de ponto de bolha e de orvalho dos sistemas contendo octano, undecano, F4 e dióxido de carbono. Cada gráfico compara as medidas realizadas em T = 30, 50 e 70 °C. Observando a Figura 44, percebe-se claramente o efeito do aquecimento nas misturas com 1 e 10% (m/m) F4: ($C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$) através do aumento e desordem das pressões de transição, principalmente na região mais rica em CO_2. Ou seja, em regiões ricas em CO_2, o efeito da temperatura na pressão de orvalho foi maior, enquanto em regiões pobres em CO_2, as curvas tenderam a se aproximar.

Quanto à influência da F4 (Figura 45) nas misturas, nota-se que a curva de comportamento de fases da mistura $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4 com 1% F4 apresenta-se bastante suavizada, indicando que a presença dos hidrocarbonetos representativos C_8H_{18} e $C_{11}H_{24}$ possa ter aumentado a capacidade de solubilizar a fração pesada F4. Esta habilidade parece não ser mais válida quando se eleva o teor de F4 para 10% (m/m) F4: ($C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$). Nesta condição, as misturas apresentaram curvas muito acentuadas após 75% CO_2, sugestivas de ELL, embora não tenha sido detectado usando o aparato utilizado neste estudo.

Contudo, é muito provável que as pressões de transição mais elevadas para as misturas com 10% (m/m) F4: ($C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$) ocorram devido a dois aspectos: i) a afinidade molecular mais forte entre hidrocarbonetos C_8H_{18} e $C_{11}H_{24}$ resultou em mais CO_2 livre no meio, portanto, maior era a compressibilidade da mistura; ii) quanto maior a quantidade de F4 no sistema, maior é a pressão de miscibilidade a ser alcançada entre os componentes.

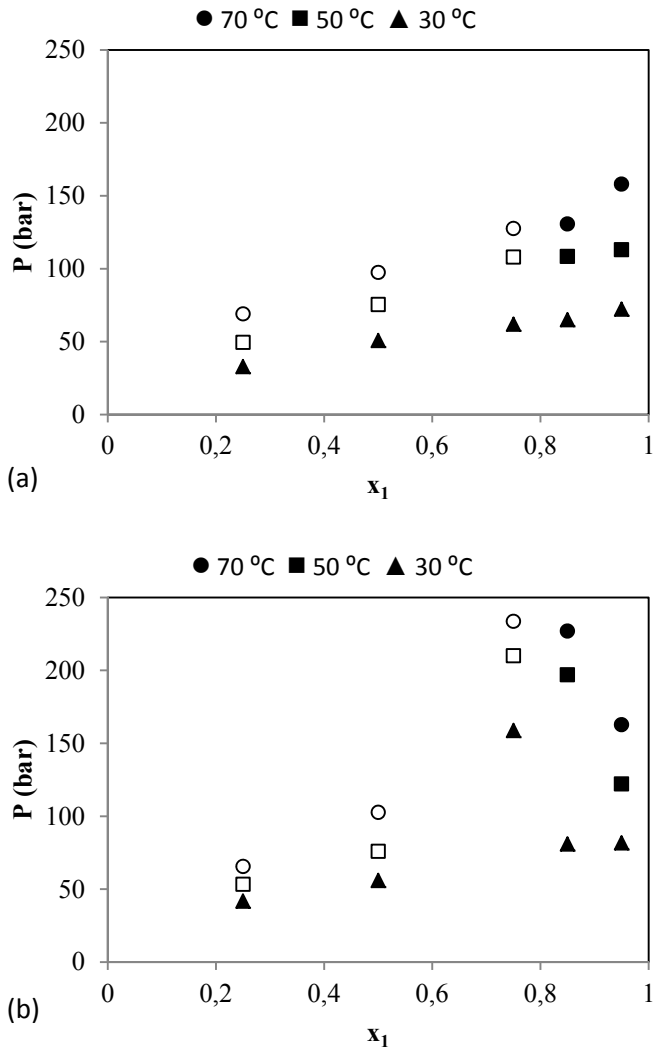


Figura 44: Influência da temperatura no sistema $CO_2(1)/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4: pontos de bolha (marcadores vazios) e pontos de orvalho (marcadores cheios). (a) com 1% F4; (b) com 10% F4.

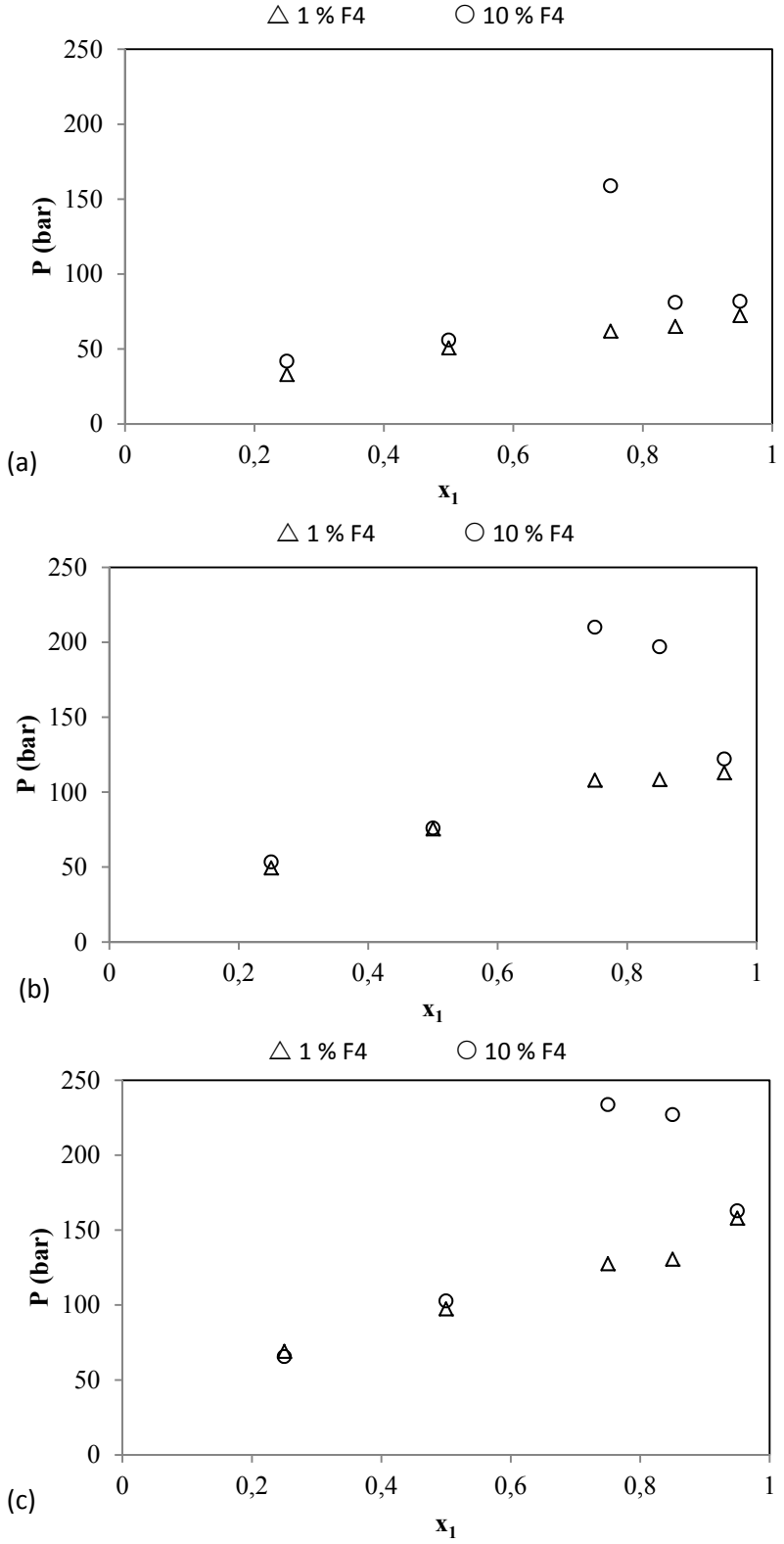


Figura 45: Influência do teor de F4 no sistema $CO_2(1)/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}/F4$ com 1 e 10% F4. (a) 30 ^{0}C (b) 50 ^{0}C; (c) 70 ^{0}C.

5.2.4. Sistema $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F3/F4 contra sistema CO_2/F1/F2/F3/F4

Pressões de transição de fases (bar) para o sistema representativo $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F3/F4 e real CO_2/F1/F2/F3/F4 foram realizadas com 10% (m/m) F4: frações orgânicas a T = 30, 50 e 70 ºC e são apresentadas nas Tabela 23 e Tabela 24. Para o sistema representativo as pressões experimentais variaram de 39,5 a 208,5 bar, enquanto que para o sistema real foram obtidas medidas entre 38,2 e 238,8. Uma melhor repetibilidade foi observada para misturas mais pobres em CO_2, enquanto que misturas ricas (com 85 e 95%) nesse componente alcançaram um desvio máximo de 7,3 na mistura $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F3/F4 e 4,8 no CO_2/F1/F2/F3/F4.

Tabela 23: Pressões de transição para o sistema $CO_2(1)/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F3/F4.

x_1	30ºC			50ºC			70ºC		
	P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo
				1 % (m/m) F4: $C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F3					
0,2502	40,1	0,8	PB	54,0	<0,1	PB	68,2	0,3	PB
0,5003	53,9	<0,1	PB	76,9	1,0	PB	106,8	0,6	PB
0,7498	53,8	0,3	PB	93,6	0,7	PB	139,8	1,8	PB
0,8498	71,2	2,8	PB	122,1	2,8	PO	173,6	3,3	PO
0,9507	67,6	2,3	PB	115,5	1,8	PO	161,1	1,5	PO
				10% (m/m) F4: $C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F3					
0,2500	39,5	2,1	PB	60,9	0,9	PB	77,9	0,2	PB
0,4976	50,6	2,6	PB	80,9	0,6	PB	110,3	0,3	PB
0,7494	98,6	2,2	PB	136,6	1,3	PB	176,2	3,1	PB
0,8477	166,6	2,2	PB	199,8	7,3	PO	208,5	2,7	PO
0,9500	107,1	4,3	PB	132,8	0,9	PO	165,8	0,7	PO

Tabela 24: Pressões de transição para o sistema CO_2(1)/F1/F2/F3/F4.

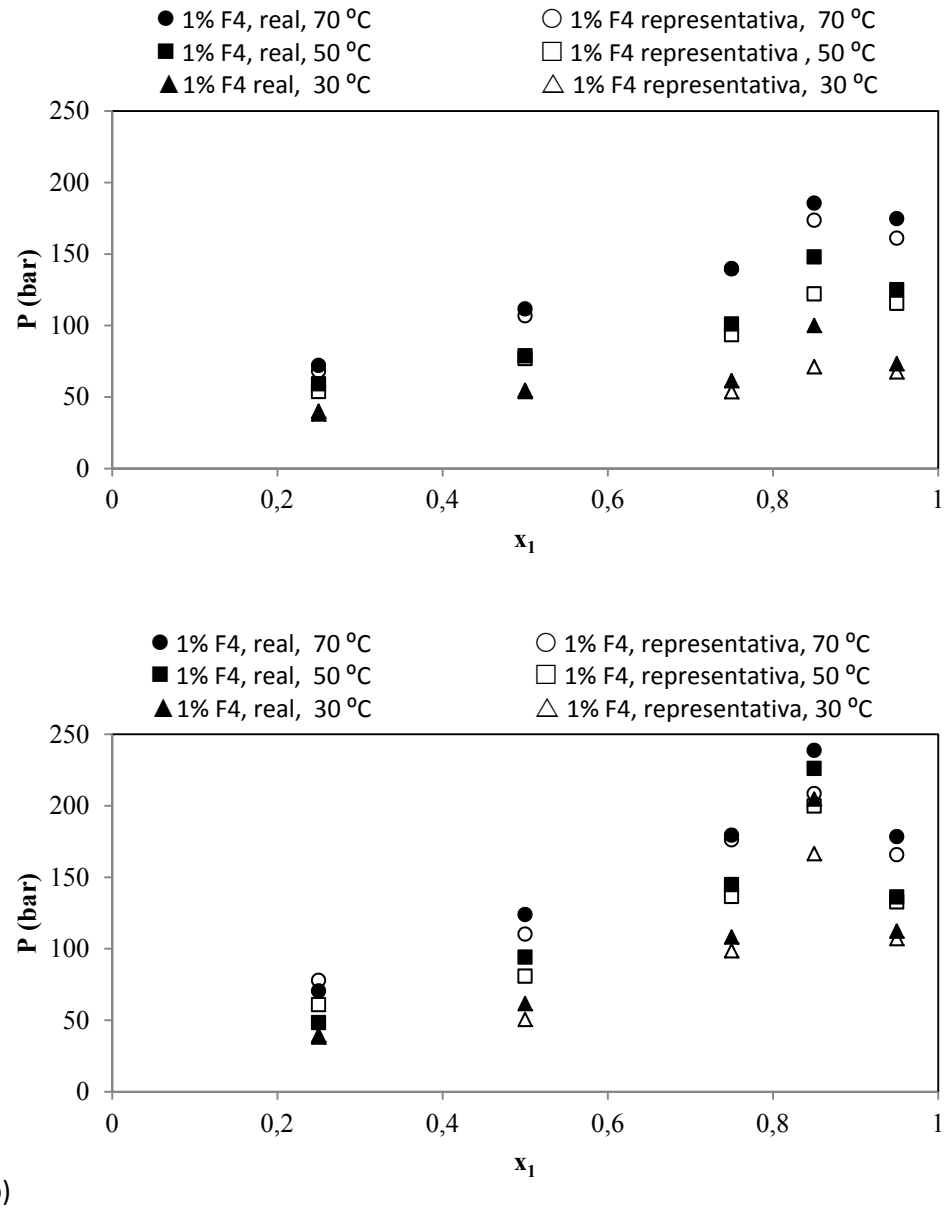
x_1	30ºC			50ºC			70ºC		
	P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo	P (bar)	σ	Tipo
				1 % (m/m) F4: F1/F2/F3					
0,2605	38,2	0,1	PB	59,3	0,3	PB	72,1	1,4	PB
0,4987	54,8	1,1	PB	78,8	0,4	PB	111,6	3,1	PB
0,7491	100,1	0,6	PB	148,0	0,8	PB	185,6	0,8	PB
0,8497	100,1	1,5	PB	148,0	1,4	PO	185,6	4,8	PO
0,9500	73,4	2,1	PB	125,1	3,0	PO	174,8	4,4	PO
				10 % (m/m) F4: F1/F2/F3					
0,2548	38,3	1,1	PB	48,4	1,4	PB	70,6	0,8	PB
0,5011	61,7	0,3	PB	94,2	0,8	PB	123,9	2,0	PB
0,7499	108,3	0,1	PB	144,9	0,8	PB	179,4	1,7	PB
0,8501	204,8	1,2	PB	143,3	3,0	PO	238,8	1,4	PO
0,9501	112,4	3,5	PB	136,3	1,3	PO	178,4	1,8	PO

Pontos de bolha (Figura 46) e de orvalho foram identificados seguindo as mesmas premissas. O grande diferencial está na maior precipitação de compostos, observada durante as medições de ponto de bolha, que foi muito mais intensa quando comparada aos demais sistemas. Em complemento, se um paralelo for realizado entre as misturas representativa (contendo compostos sintéticos) e real, percebe-se a maior complexidade do estudo experimental em misturas reais, devido aos precipitados formados que dificultam a identificação visual. Por outro lado, este comportamento pode retratar maior proximidade dessas misturas em relação às características de produção de petróleo.

Figura 46: Ponto de bolha em sistema real a 50 ºC. (a) com 1% F4; (b) com 10% F4.

Gráficos de pressões de transição de fases são apresentados para ambos os sistemas, em função da composição mássica do CO_2 (1). Na Figura 47, uma comparação entre os sistemas representativo e real foi realizada. Percebe-se que ambos os sistemas sofreram efeito do

aumento da temperatura (em toda a sua extensão) sobre as pressões de transição, porém sob intensidades diferentes, visto que o aquecimento provoca o distanciamento das curvas na região rica em CO_2. Com 25% de CO_2, os pontos praticamente se sobrepõem, não sendo observada distinção entre misturas representativas e reais. Conforme as misturas foram aquecidas, irregularidades são exibidas na região entre 75 e 95% de CO_2, com destaque nas misturas com 10% de F4. Este efeito deve-se possivelmente à proximidade da região crítica ou à natureza das interações moleculares entre os componentes, uma vez que a F4 possui compostos ainda não identificados.



(b)

Figura 47: Influência da temperatura nos sistemas representativo e real. (a) com 1% F4; (b) com 10% F4.

Avaliando a composição de ambos os sistemas, percebe-se que os sistemas representativos descrevem consideravelmente um sistema real de petróleo, visto que foi verificada a mesma tendência de comportamento, ainda que em misturas com 10% de F4. Entretanto, embora tais misturas possam ser muito úteis no estudo do comportamento de fases, pela praticidade oferecida frente as frações de petróleo, devem ser aplicadas de forma criteriosa quando deseja-se compor misturas ricas em CO_2, como em x_1=0,85 (Figura 48).

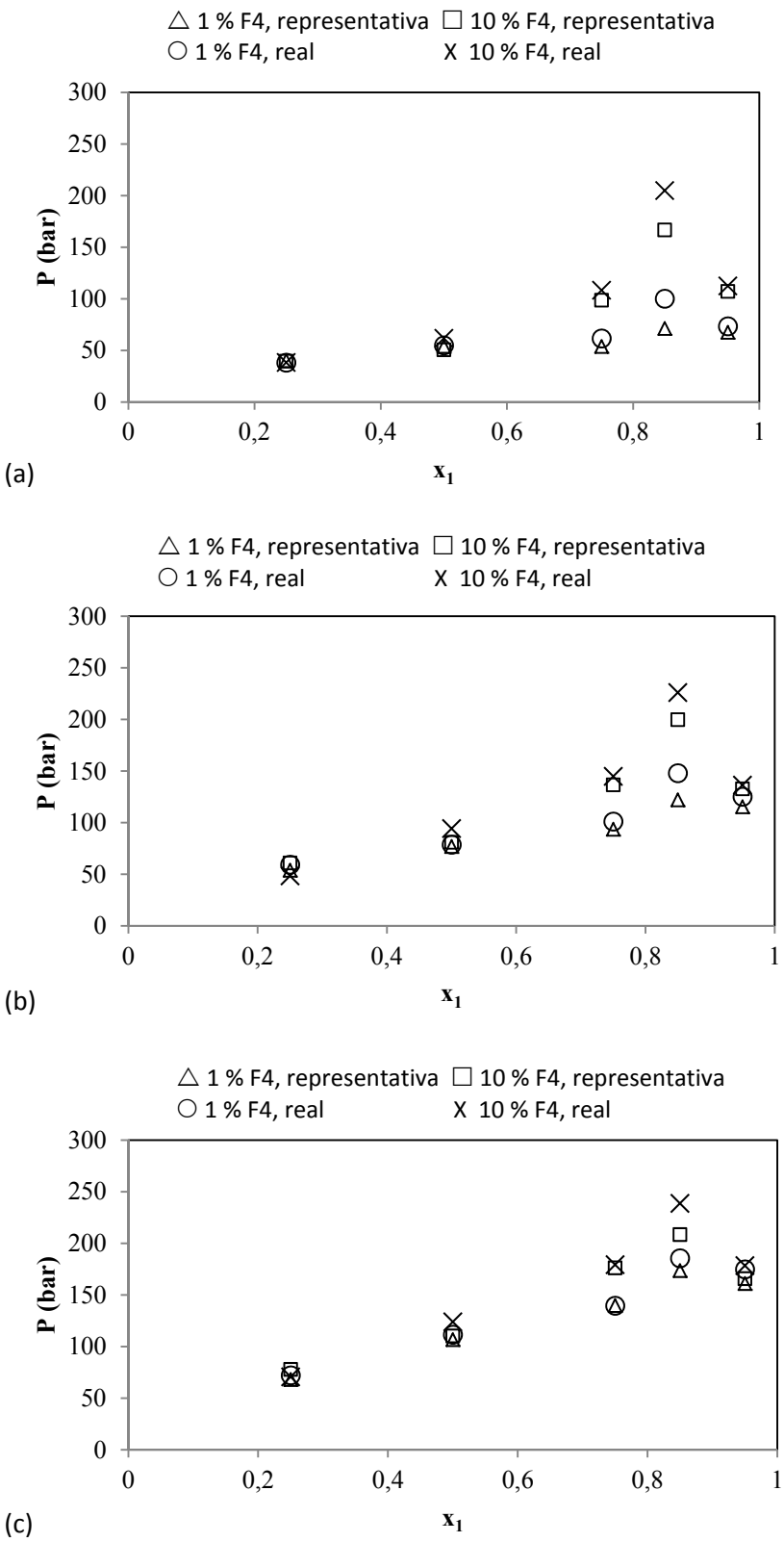


Figura 48: Sistemas representativo e real. (a) 30 ^{0}C (b) 50 ^{0}C; (c) 70 ^{0}C.

5.3 Conclusões Parciais

135 pontos experimentais de bolha e de orvalho foram obtidos para as misturas $CO_2/H_2O/C_{10}H_{22}$ e $CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$ e $CO_2/C_{10}H_{18}$ utilizando uma unidade experimental baseada no método sintético visual. As misturas variaram entre 1, 5 e 10% (m/m) H_2O/hidrocarboneto e foram medidas a T = 40, 50 e 60 ºC. As pressões de transição de fases variaram entre 22,7 e 157,1 bar.

Apesar da diferença observada ao longo das curvas de equilíbrio, as características visuais de transição das fases se mantiveram. Em composições com menos CO_2, transição de fases foram predominantemente do tipo bolha, definidas pelo surgimento de microbolhas que ascenderam da parte inferior da célula. Em misturas com mais CO_2, a mudança de fases foi notada com a turvação do sistema. Além disso, como essa técnica de medição é subjetiva, foi enfrentada uma maior dificuldade para identificação do tipo de transição em misturas com alto teor de água.

O efeito da variação da temperatura foi mais evidente para misturas contendo frações mássicas de CO_2 superiores a 0,7, enquanto que, em composições pobres neste componente, a influência da temperatura foi diminuta. A influência do teor de água refletiu mudança discreta de comportamento de fases, analisando-se cada mistura separadamente. Por outro lado, misturas de hidrocarbonetos de diferentes cadeias resultaram em comportamentos de fases distintos.

Os novos dados experimentais de equilíbrio de fases para esses sistemas foram correlacionados utilizando a EEC PR e regra de mistura WS. O modelo gerou resultados aceitáveis com exceção da região crítica, embora para algumas condições experimentais, a ausência de dados ELV de dados de binários tenha inviabilizado o ajuste dos parâmetros de interação.

Pressões de transição de fases também foram determinadas para sistemas representativos de petróleo: sistemas compostos por octano, undecano, F1, F2, F3, F4 e CO_2 a T = 30, 50 e 70 ºC, somando um total de 195 pontos experimentais. Os sistemas foram elaborados de modo a representar frações de petróleo, variando-se o teor de fração pesada (F4) em cada sistema. Nas medições empregou-se o método sintético visual, no qual a utilização de luz infravermelha foi crucial para a visualização das mudanças de fases.

Uma característica observada nessas misturas foi a quantidade de precipitados que permaneceu em solução e irreversível, mesmo com o aumento de pressão. As pressões experimentais entre os distintos sistemas foram comparadas graficamente, a fim de serem analisados os efeitos da temperatura e da fração F4 sobre todas as misturas, tendo este último refletido maior influência sobre a tendência da curva. Além disso, as isotermas foram afetadas pela proximidade do ponto crítico. Contudo, os sistemas representativos apresentam-se como uma boa ferramenta no estudo do comportamento de fases de petróleo, sendo uma alternativa para descrição de sistemas comuns as condições da indústria. Porém, recomenda-se que o emprego de frações representativas seja cauteloso quando o interesse seja estudar misturas ricas em CO_2, visto que foi notadamente uma região influenciada pela proximidade do ponto crítico.

CAPÍTULO VI

Tem dias que eu fico pensando na vida

e sinceramente não vejo saída

como é por exemplo que dá pra entender

a gente mal nasce e começa a morrer

depois da chegada vem sempre a partida

porque não há nada sem separação

sei lá, sei lá

a vida é uma grande ilusão

sei lá, sei lá

eu só sei que ela está com a razão

ninguém nunca sabe que males se apronta

fazendo de conta, fingindo esquecer

que nada renasce antes que se acabe

e o sol que desponta tem que anoitecer

de nada adianta ficar-se de fora

a hora do sim é o descuido do não

sei lá, sei lá

só sei que é preciso paixão

sei lá, sei lá

a vida tem sempre razão

Antonio Pecci Filho, "Toquinho" e Marcus Vinicius de Moraes, "Poetinha" (Sei lá)

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Visto que a descoberta de novos campos de petróleo tem sido uma constante, é crescente a demanda por informações que auxiliem ou solucionem a gestão da sua produção. Para isso, o entendimento acerca do comportamento de fases de um fluido de petróleo é fundamental, seja advinda da medição experimental ou de estudos teóricos. O principal objetivo da presente tese foi à investigação do comportamento de fases de sistemas comuns à indústria de petróleo, relacionando em um primeiro momento dióxido de carbono, água e hidrocarbonetos. Uma segunda etapa envolveu sistemas compostos por dióxido de carbono, frações de petróleo e hidrocarbonetos representativos dessas pressões.

Realizado o Estado da Arte, foi possível identificar as lacunas referentes a tais sistemas. Para os sistemas denominados "modelos" foi observado que os dados experimentais envolvendo CO_2/hidrocarbonetos/água são escassos na literatura, para uma ampla faixa de temperatura e pressão. A predição de dados de equilíbrio de fases à alta pressão para esses sistemas também foi apontada como um desafio.

Desse modo, para a primeira etapa do trabalho, foi montada no laboratório do GIPQ (EQ) uma unidade de determinação de dados de equilíbrio de fases baseada no método sintético visual. Pressões de transição de fases dos sistemas $CO_2/C_{10}H_{22}/H_2O$ e $CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$ foram medidas em diferentes condições: variando-se o teor de água em 1, 5 e 10% (m/m) H_2O: hidrocarboneto; variando-se a temperatura em T = 40, 50 e 60 ºC; e variando-se a composição global, entre 10 a 90% de CO_2. Esses testes totalizaram um conjunto de 135 dados experimentais.

Nessas misturas sempre permaneceram duas fases em equilíbrio, sendo uma aquosa dispersa em outra orgânica contínua, mesmo a altas pressões. A janela de miscibilidade entre a água e os demais componentes não foi observada. De modo geral estas misturas exibiram maior efeito da temperatura, sobretudo em regiões ricas em CO_2. As misturas ricas em hidrocarboneto e em CO_2 evidenciaram pontos de bolha e de orvalho, respectivamente.

A influência do tipo de cadeia sobre as pressões de transições de fases foi proeminente para os extremos 1 e 10% (m/m) H_2O: hidrocarboneto em todas as isotermas, e isto se deve

provavelmente às suas diferenças de estrutura - um é parafínico linear enquanto que o outro é naftênico.

Empregando a EdE de Peng-Robinson e regra de mistura de Wong-Sandler, os dados obtidos para as misturas $CO_2/C_{10}H_{22}/H_2O$ e $CO_2/H_2O/C_{10}H_{18}$ foram correlacionados utilizando algoritmo implementado em Fortran. O modelo gerou resultados aceitáveis, embora para algumas condições experimentais, a ausência de dados ELV tenha inviabilizado o ajuste dos parâmetros de interação.

Seguindo o Estado da Arte, nenhum estudo foi encontrado reportando dados experimentais de sistemas de petróleo utilizando o método sintético visual. Técnicas espectroscópicas suportadas pelo uso do infravermelho ou espalhamento de raios X foram apresentadas como alternativa aos métodos visuais, uma vez que tais sistemas são opacos a luz visível.

Logo, diante da possibilidade de contribuição, a segunda etapa da tese teve início com a montagem de uma nova unidade de equilíbrio de fases, no Nuesc (Unit) para estudo de sistemas compostos por CO_2, frações de petróleo e hidrocarbonetos representativos dessas frações. As frações de petróleo usadas nesse trabalho são fruto de uma linha de pesquisa envolvendo sistemas de petróleo do referido grupo de pesquisa, de modo que a determinação do estudo de equilíbrio de fases foi tomada como ponto de partida. O projeto de uma nova célula de equilíbrio e adequação de iluminação para identificação das regiões de transição de fases em sistemas representativos de petróleo/CO_2, através do uso de luz na região do infravermelho (IV) próximo, constituíram o coração desta etapa.

O estabelecimento da metodologia para identificação das transições de fases em sistemas opacos foi iniciado com misturas praticamente isentas de F4. Esse teor foi incrementado gradualmente, conforme domínio da metodologia, até alcance das condições experimentais de interesse. Contudo, pressões de transição de fases para os sistemas representativos $CO_2/C_8H_{18}/F_4$, CO_2/F1/F4, $CO_2/C_{11}H_{24}$/F4, $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F4, $CO_2/C_8H_{18}/C_{11}H_{24}$/F3/F4 e real CO_2/F1/F2/F3/F4, com variações de 1, 5 e 10% (m/m) F4: fração(ões) orgânica(s), entre 30 e 70ºC, totalizaram 195 pontos experimentais. Os sistemas foram avaliados conforme: i) às diferentes influências de F4 na mistura; ii) à variação da composição global, e iii) à variação de temperatura T = 30, 50 e 70 ºC.

As misturas apresentaram precipitados que permaneceram em solução e irreversíveis, mesmo com o aumento de pressão. As pressões de transição de fases apresentaram maior influência decorrente da F4 sobre a tendência da curva em comparação ao efeito da temperatura. Além disso, as isotermas foram afetadas pela proximidade do ponto crítico da mistura. Por fim, observa-se que o emprego de frações representativas é uma alternativa aplicável para estudo de comportamento de fases, entretanto recomenda-se que seja conduzido respeitando-se as características desses tipos de sistemas de petróleo.

Algumas sugestões podem ser apresentadas para seguimento de trabalhos futuros:

- Ampliação gradual das condições experimentais, como composição e temperatura, para ambos os sistemas modelos e representativos de petróleo.
- Emprego de outros modelos termodinâmicos visando adquirir maior conhecimento sobre os sistemas ternários (CO_2/H_2O/hidrocarboneto), bem como sobre o cálculo de equilíbrio de fases de tais sistemas.
- Realização da modelagem para os sistemas representativos de petróleo.
- Realização da caracterização da fração mais pesada (F4) para conhecimento das possíveis interações entre sistemas contendo F4, CO_2, e compostos representativos de petróleo.
- Avaliação o emprego do 2º aparato (com utilização de luz infravermelha) frente à outra técnica experimental (a exemplo da sonda NIR), através da determinação simultânea de pressões de transição de fases.
- Investigação do efeito de precipitação (a exemplo do *onset pressure,* pressão de precipitação) de compostos pesados de petróleo, induzida por CO_2, ou estudo da aplicação de inibidores em tais sistemas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN, K.; STENBY, E. Prediction of thermodynamic properties of oil and gas condensate mixtures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, 1991.

AHMED, T. **Working guide to reservoir rock properties and fuid flow**. Gulf Professional Publishing, 2010.

ALFRADIQUE, M. F. **Cálculo de equilíbrio de fases em alta pressão aplicado à indústria do petróleo**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2006.

ALI MANSOORI, G. **Phase behavior in petroleum fluids**: a detailed descriptive and illustrative account with emphasis on heavy organics. Encyclopedia of Life Support Systems, UNESCO, 2009.

ALQURIAISHI, A. A.; SHOKIR, E. M. EL-M. Experimental investigation of miscible CO_2 flooding. **Petroleum Science and Technology**, v.29, 2015-2016, 2011.

AMANI, M. J.; GRAY, M. R.; SHAW, J. M. Phase behavior of athabasca bitumen + water mixtures at high temperature and pressure**. J. of Supercritical Fluids**, v. 77, 142- 152, 2013.

AMORIM, J. A. **Modelagem termodinâmica e estudo do comportamento líquido vapor de sistemas presentes nas águas produzidas em campos de petróleo**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

ANDREWS, A. Crude oil properties relevant to rail transport safety: in brief. **Congressional Research Service Report**, 2014.

ANITESCU, G., TAVLARIDES, L. L., GEANA, D. Phase transitions and thermal behavior of fuel diluent mixtures. **Energy & Fuels**, v. 23, 3068-3077, 2009.

ARCE-CASTILLO, P. F. **Modelagem do equilíbrio de fases em misturas de dióxido de carbono supercrítico e compostos presentes em produtos naturais**. 2002.

Dissertação de Mestrado (em Engenharia). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.

ASKE, N., KALLEVIK, H., JOHNSEN, E.E., SJÖBLOM, J., Asphaltene aggregation from crude oils and model systems studied by high-pressure nir spectroscopy. **Energy & Fuels**, v.16, 1287-1295, 2002.

ASTM INTERNATIONAL. **D2892 - Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum**. ASTM International. West Conshohocken, EUA. 2012. (D2892).

AYALA, L. F. Phase behaviour of hydrocarbon fluids: the key to understanding oil and gas engineering systems. **Business Briefing: Oil & Gas Processing Review**, 2006.

AYIRALA, S. C.; RAO, D. N. Miscibility determination from gas-oil interfacial tension and p-r equation of state. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, 302-312, 2007.

BAMBERGER, A.; SIEDER, G.; MAURER, G. High-pressure (vapor_liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide_water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 k. **J. of Supercritical Fluids**, v. 17, 97-110, 2000.

BENAZZI, T. L. **Estudo do comportamento de fases de sistemas contendo glicerol e óleo de oliva em propano na presença de surfactante**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Rural Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2005.

BESSIÈRES, D., SAINT-GUIRONS, H., DARIDON, J-L. Volumetric behavior of decane +carbon dioxide at high pressures: measurement and calculation. **J. Chem. Eng. Data**, v. 46, 1136-1139, 2001.

BORGES, S. M. S. **Recuperação avançada de petróleo (EOR) com a utilização da glicerina bruta (GB) co-produto da produção de biodiesel**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

BRUNNER, G. T. J.; DOHRN, R., Phase equilibria in systems containing hydrogen, carbon dioxide, water and hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 100, 253-268, 1994.

BRUNNER, E.; THIES, M. C.; SCHNEIDER, G.M. Fluid mixtures at high pressures: phase behavior and critical phenomena for binary mixtures of water with aromatic hydrocarbons. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 39, 160-173, 2006.

CAMACHO-CAMACHO, L. E.; GALICIA-LUNA, L. A.; ELIZALDE-SOLIS, O.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, Z. New isothermal vapor–liquid equilibria for the CO_2 + n-nonane, and CO_2 + n-undecane systems. **Fluid Phase Equilibria**, 259, 2007. 45-50.

CANZIANI, D. B. **Comportamento de fases a alta pressão de frações pesadas do petróleo em propano e n-butano**, 2008. 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CAO, M.; GU, Y. Temperature effects on the phase behaviour, mutual interactions and oil recovery of a light crude oil– CO_2 system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 356, 78– 89, 2013.

CHANG, C.J. ;DAY, C-Y., KO, C-M; CHIU, K-L. Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v.131, 243-258, 1997.

CHIRICO, R. D.; NGUYEN, A.; STEELE, W. V.; STRUBE, M. M. Vapor pressure of n-alkanes revisited. New high-precision vapor pressure data on n-decane, n-eicosane, and n-octacosane. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.34, 149-156, 1989.

CHOPRA, S.; LINES, L.; SCHMITT, D. R.; BATZLE, M. **Heavy oils**: reservoir characterization and production monitoring. SEG, Tulsa, 2010.

CHOU, G.F.; FORBERT, R.R.; PRAUSNITZ, J. M. High-pressure vapor-liquid equilibria for CO_2/n-decane, CO_2/tetralin, and CO_2/n-decane/tetralin at 71.1 and 104.4°C. **J. Chem. Eng. Data**, v. 35, 26-29, 1990.

CORAZZA, M. L.; FILHO, L. C.; ANTUNES, O. A. C.; DARIVA, C. High pressure phase equilibria of the related substances in the limonene oxidation in supercritical CO_2. **J. Chem. Eng. Data**, v. 48, 354-358, 2003.

COSTA, G. M. **Estabilidade de fases em processos industriais de polimerização de eteno a alta pressão**. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

COTSIKOS, P. H.; KALOSPIROS, N. S.; TASSIOS, D. P. Capabilities and limitations of the wong-sandler mixing rules. **Fluid Phase Equilibria**, v. 108, 59-78, 1995.

COUTINHO, J. A. P.; KONTOGEORGIS, G. M.; STENBY, E. H. Binary interaction parameters for nonpolar systems with cubic equations of state: a theoretical approach. 1. CO_2/hydrocarbons using SRK equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v.102, 31, 1994.

CURBELO, F. D. S; BARROS NETO, E. L.; DUTRA JR., T. N.; CASTRO DANTAS, T. N.; GARNICA, A. I. C. Oil recovery performance of surfactant solutions and adsorption in sandstone. **Petroleum Science and Technology**, v. 26, 77-90, 2008.

DANESH, A. **PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

DARIVA, C. **Equilíbrio de fases a altas pressões em sistemas com polipropilenos. Dados experimentais e modelagem SAFT**, 2000. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

DAY, C-Y; CHANG, C-J; CHEN, C-Y. J. Phase equilibrium of ethanol + CO_2 and acetone+ CO_2 at elevated pressures. **Journal of Chem. Eng. Data,** v. 41, 839-843, 1996.

DOHRN, R.; BRUNNER, G. Phase equilibria in ternary and quaternary systems of hydrogen, water and hydrocarbons at elevated temperatures and pressures, **Fluid Phase Equilibria**, v. 29, 535-544, 1986.

DOHRN, R.; FONSECA, J. M.S.; PEPER, S. Experimental methods for phase equilibria at high pressures. **Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng**., v. 3, 343-67, 2012.

DOHRN, R.; PEPER, S.; FONSECA, J. M. S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004). **Fluid Phase Equilibria**, v. 288, 1-54, 2010.

DONG, Z.; WANG, J.; LIU, G.; LIN, M.; LI, M. Experimental study on asphaltene precipitation induced by CO_2. **Pet.Sci.**, v. 11, p. 174-180, 2014.

EASTICK, R. R.; K, SVRCEK, W.Y.; MEHROTRA, A. K. Phase behaviour of CO, - bitumen Fractions. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v, 70, 159-164, 1992.

FAZLALI, A.; MODARRESS, H.; ALI MONSOORI, G. A. Phase behavior prediction of complex petroleum fluids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 179, 297-317, 2001.

FIROOZABADI, A. **Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs**. New York: McGraw-Hill, 1999.

FIROOZABADI, A.; ARBABI, S. Near-critical phase behavior of reservoir fluids using equations of state. **SPE Advanced Technolgy Series**, v. 3, 139-145, 1995.

FONSECA, J.M.S.; DOHRN, R.; PEPER, S. High-pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (2005-2008). **Fluid Phase Equilibria**, v. 300, 1-69, 2011.

FORNARI, T.; HÉRNANDEZ, E. J.; REGLERO, G. Solubility of supercritical gases in organic liquids. **J. of Supercritical Fluids**. v.51, 115-122, 2009.

FORTE, E.; GALINDO, A.; MARTIN TRUSLER, J. P. Experimental and molecular modeling study of the three-phase behavior of (n-decane + carbon dioxide + water) at reservoir conditions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, 14591-14609, 2011.

FREYSS, H.; GUIEZE, P.;VAROTSIS, N; KHAKOO, A.; LESTELLE, K.; SIMPER, D. **PVT Analysis for Oil Reservoirs**. The Technical Review 37, no. 1, 4-15, 1989.

GREGOROWICZ, J.; LOOS, T. W. Prediction of liquid liquid vapor equilibria in asymmetric hydrocarbon mixtures. **Ind. Eng. Chem. Ress**, v. 40, 444- 451, 2001.

HAN, B.; PENG, D-Y.; FU, C-T.; VILCSAK, G. An apparatus for phase equilibrium studies of carbon dioxide + heavy hydrocarbons systems, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.70, 1164-1170, 1992.

HEMPTINE, J. C., DHIMA, A., ZHOU, H., The importance of water-hydrocarbon phase equilibria during reservoir production and drilling operations. **Revue De L'Institut Français Du Pétrole**, v. 53, n° 3, 283-302, 1998.

INOMATA, H.; TUCHIYA K.; ARAI K.; SAITO S. Measurement of vapor-liquid equilibria at elevated temperatures and pressures using a flow type apparatus. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 19, 386-391, 1986.

JI, Y.; JI, X.; FENG, x.; LIU, C.; LU, L.; LU, X. Progress in the study on the phase equilibria of the CO_2-H_2O and CO_2-H_2O-NaCl systems. **Chin. J. Chern. Eng.,** v. 15 (3) 439-448, 2007.

JIMÉNEZ-GALLEGOS, R.; GALICIA-LUNA, L.A.; ELIZALDE-SOLIS, O. Experimental vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + octane and carbon dioxide + decane systems. **J. Chem. Eng. Data**, v. 51, 1624-1628, 2006.

KHAN, S. A., POPE, G.A., SEPEHRNOORI, U. Fluid characterization of three-phase CO_2/oil mixtures. **Society of Petroleum Engineers**, 24130, 253- 266, 1992.

KNEZ, Z.; SKERGET, M.; ILI, L.; LUTGE, C. Vapor–liquid equilibrium of binary CO_2–organic solvent systems (ethanol, tetrahydrofuran, ortho-xylene, meta-xylene, para-xylene). **J. of Supercritical Fluids**, v. 43, 383-389, 2008.

KOKAL, S.; AL-KAABI, A. **Enhanced oil recovery: challenges & opportunities**. World Petroleum Council, Global Energy Solutions, 64-69, 2010.

KORDIKOWSKI, A.; POLIAKOFF, M. Acoustic probing of phase equilibria in near-critical fluids. **Fluid Phase Equilibria**, 493-499, 1998.

KORDIKOWSKI, A.; ROBERTSON, D. G.; POLIAKOFF, M. Acoustic determination of the helium content of carbon dioxide from the head pressure cylinders and ft-ir studies of the density of the resulting supercritical CO_2: implications for reproducibility in supercritical experiments. **Anal. Chem.**, v. 68, 4436-4440, 1996.

KUAN, D. Y.; KILPATRICK, P.K.; SAHIMI, M. et. al. Multicomponent CO_2/water/hydrocarbon phase behavior modeling: a comparative study. **SPE Reservoir Engineering**, 61-72, 1986.

LI, H.; JAKOBSEN, J. P.; WILHELMSEN, O. YAN, J. PVTxy properties of CO_2 mixtures relevant for CO_2 capture, transport and storage: Review of available experimental data and theoretical models. **Applied Energy**, v. 88, 3567–3579, 2011.

LIN, R.; TAVLARIDES, L.L. Flow patterns of n-hexadecane–CO_2 liquid–liquid two-phase flow in vertical pipes under high pressure. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 35, No.6, 566-579, 2009.

LIU, Z.M.; YANG, G.Y.; LU, Y.; HAN, B.X.; YAN, H.K. Phase equilibria of the CO_2–Jiangsu crude oil system and precipitation of heavy components induced by supercritical CO_2. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 16, 27–31, 1999.

LÓPEZ, J.A.; CARDONA, C. A. Phase equilibrium calculations for carbon dioxide + n-alkanes binary mixtures with the Wong–Sandler mixing rules. **Fluid Phase Equilibria**, v. 239, 206-212, 2006.

LUCAS, M. A. **Desenvolvimento de ferramentas para estudo do comportamento de fases em sistemas a alta pressão contendo petróleo e CO_2**: fracionamento e espectroscopia NIR. 2013. 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Tiradentes, Aracaju, 2013.

MALIK, Q. M.; ISLAM, M. R. CO_2 injection in the weyburn field of Canada: optimization of enhanced oil recovery and greenhouse gas storage with horizontal wells. **SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium**, 3-5 April 2000, Tulsa, Oklahoma.

MANSOORI, G. A. **Phase behavior in petroleum fluids**. Encyclopedia of Life Support Systems, UNESCO, Paris, 2009.

MARTEAU, P.; TOBALY, P.; RUFFIER-MERAY, V.; BARREAU, A. In situ determination of high pressure phase diagrams of methane-heavy hydrocarbon mixtures using an infrared absorption method. **Fluid Phase Equilibria**, v.119, 213-230, 1996.

MATHIASSEN, O. M. **CO_2 as injection gas for enhanced oil recovery and estimation of the potential on the norwegian continental shelf**. Norwegian University of Science and Technology, 2003. Disponível em http://moeinlas.persiangig.com/document/%D9%83%D8%AA%D8%A7%D8%A82/co2%20as%20injection%20gas%20for%20enhanced%20oil%20recovery.pdf. Visitado em 2014-03-24.

MEHL, A. **Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO_2 supercrítico**. 2009. 230p. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MEHROTRA, A. K.; NIGHSWANDER, J. A.; KALOGERAKIS, N. Data and correlation for CO_2-peace river bitumen phase behaviour at 22-200ºc. **AOSTRA Journal of Research**, v.5, 351-358, 1989.

MENDES, M. F. **Estudo do processo de concentração da vitamina e presente no destilado da desodorização do óleo de soja usando CO_2 supercrítico**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

MENOUAR, H. Discussion on carbon dioxide minimum miscibility pressure estimation: an experimental investigation. **Soc. Pet. Eng. J**., 2013.

METCALFE, R.S.; YARBOROUGH, L. Effect of phase equilibria on the CO_2 displacement mechanism**. Soc. Pet. Eng. J.,** v.19, 242-252, 1979.

MILLER, R. G.; SORRELL, S. R. The future of oil supply. **Phil. Trans. R. Soc. A**, 372, 2013.

MORGAN, D. L.; KOBAYASHI, R. Direct vapor pressure measurements of ten n-alkanes in the C10-C28 range. **Fluid Phase Equiilbria**, v. 97, 211-242, 1994.

NIEUWOUDT, I; RAND, M. Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 22, p. 185–199, 2002.

NITSCHE, J.M.; TELETZKE, G.F.; SCRIVEN, L.E.; DAVIS, H.T. Phase and tension behavior of water, carbon dioxide, and decane: comparison of a lattice-gas model and the Peng-Robinson equation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 14, 203-208, 1984.

OKAFOR, M. N. **Phase equilibria from PVT measurements for carbon dioxide, water, and n-decane**, Ph.D. Thesis, University of Missouri, 1987.

OLIVEIRA, H. N. M. **Determinação de dados de equilíbrio líquido- vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals. Practical aspects and analytical applications. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, 198-219, 2003.

PEDERSEN, K.S.; FREDENSLUND, A. A.; THOMASSEN, P. **Properties of oils and natural gases**, Gulf Publishing Company, 1989.

POLISHUKA, I.; R. P. STATEVAB; J. WISNIAKC; H. SEGURAD. Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equations of state IV. Mixtures of chained n-alkanes. **Chemical Engineering Science**, v. 59, 633 – 643, 2004.

PONTES, G. M. O. **Equilíbrio de fases de sistemas CO_2/hidrocarboneto/água a altas pressões.** 2002, 78p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

PRAUSNITZ, J. M.; R. N. LICHTENTHALER; E. G. AZEVEDO. **Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria**, Chap. 9, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1986.

REAMER, H. H.; SAGE B. H. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the n-decane-co system. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 8, 508-513, 1963.

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

RIAZI, M.R. **Characterization and properties of petroleum fractions**, v. 50, ASTM, 2005.

RIBEIRO, M. P. **Aplicação de termogravimetria aplicada à espectrometria de massas para caracterização de petróleo e determinação da curva de evolução de gás sulfídrico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

ROBINSON, B.D. Experimental methods for measurement of phase equilibria at high pressures. **Pure & Appl. Chem**., v.65, n. 5, 971-976, 1993.

ROCHA, J.P.S.; CORREIA, J. S.; RIBEIRO, A. L.; MENEZES, P. R. Determinação da pressão mínima de miscibilidade do CO_2 em óleos através do rising bubble apparatus, **In 3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, Salvador, 2005.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

ROSSINI, F. D.; MAIR, B. J. Composition of petroleum. **In progress in petroleum technology**, Advances in Chemistry. American Chemical Society: Washington, DC, 1951.

RUDZINSKI, W. E.; AMINABHAVI, T .M. A review on extraction and identification of crude oil and related products using supercritical fluid technology. **Energy & Fuels**, v. 14, 464-475, 2000.

SABIRZYANOV, A. N.; IL'IN, A. P.; AKHUNOV, A. R.; GUMEROV, F. M. Solubility of water in supercritical carbon dioxide. **High temperature**, v. 40, nº 2, 203-206, 2002.

SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**, 3. Ed., New York: John Wiley & Sons, 1999.

SCHUHLI, J. B. **Previsão de equilíbrio líquido-vapor de misturas contendo água-hidrocarbonetos-sal**. 2007. 78p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SCHWAAB, M.; BISCAIA, E.C J., MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 63, 1542-1552, 2008.

SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEAN, D. Phase behavior for carbon dioxide + ethanol system: experimental measurements and modeling with a cubic equation of state. **J. of Supercritical Fluids**, v.47, 109-116, 2008.

SHARIATI, A.; PETERS, C. J.; MOSHFEGHIAN, M. Bubble point pressures of some selected carbon dioxide +synthetic C_{6+} mixtures**. J. Chem. Eng. Data**, v. 43, 785-788, 1998.

SILVA, J. N. C. **Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos, água e dióxido de carbono**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T.E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E.E.; KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance, **Adv. Colloid Interf. Sci.**, v.100-102, 399-473, 2003.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M. M. **Introdução a termodinâmica da engenharia química**, 7 ed., Rio de Janeiro, 626p, 2007.

SOULAS, T.; COLBY, G.; GRIFFIN, T.; DESAI, A. R. CO_2 compression for capture and injection in today's environmental world. **Proceedings of the First Middle East Turbomachinery Symposium**, February 13-16, 2011, Doha, Qatar.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum analysis**. Wiley-Interscience, Estados Unidos da América, 2001.

STAPE, P. **Análise e proposta de correlações para a previsão de propriedades PVT.** 2014. Projeto (Graduação). Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

STENBY, E. A.; YAN, W. **Encyclopedia of hydrocarbons:** exploration, production and transport. Istituto Della Enciclopedia Italiana Fondata da Giovanni Treccani S.P.A., Printed in Italy, 2005.

STIEVANO, M.; ELVASSORE, N. High-pressure density and vapor–liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide–ethanol, carbon dioxide–acetone and carbon dioxide–dichloromethane. **J. of Supercritical Fluids**, v. 33, 7-14, 2005.

STOSUR, G.J.; HITE, J.R.; CARNAHAN, N.F. The alphabet soup of IOR, EOR and AOR: effective communication requires a definition of terms, SPE paper 84908, **SPE International IOR Conference in Asia Pacific**, Kuala Lumpur, Malaysia, October 20-21, 2003.

SZKLO, AL. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P. **Fundamentos do refino do petróleo**: tecnologia e economia. Editora Interciência, 3-ed Rio de janeiro, 2012.

TERRON, L. R. **Termodinâmica química aplicada**, Manole, 1ª Edição, 2009.

THOMAS,J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. Second Revised and Enlarged Edition, 1984.

TSUJI, T.; TANAKA, S.; HIAKI, T.; SAITO, R. Measurements of bubble point pressure for CO_2+decane and CO_2+lubricating oil. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, 87-92, 2004.

TZIMAS, E. **Enhanced oil recovery using carbon dioxide in the european energy system**. Disponível em http://science.uwaterloo.ca/~mauriced/earth691-

duss/CO2_General%20CO2%20Sequestration%20materilas/CO2_EOR_Misciblein%20Europe21895EN.pdf. European Commission Joint Research Center. Visitado em 2014-03-27.

USA, National Enhanced Oil Recovery Initiative. **CO_2-EOR safety**, 2011. Disponível em www.neori.org/NEORI_CO2EOR_Safety.pdf. Visitado em 2014-03-28.

USA, **United States Energy Information Administration**. Disponível em http://www.eia.gov/dnav/pet/tbldefs/pet_pri_wco_tbldef2.asp. Visitado em 2014-03-28.

USA, **United States Environmental Protection Agency**. Disponível em http://www.epa.gov/climatechange/ccs/. Visitado em 2014-06-24.

VALTZ, A.; CHAPOYA, A.; COQUELET, C.; PARICAUDB, P.; RICHONA, D., **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, 2004, p. 333-344.

VAN KONYNENBURG, P. H., SCOTT, R. L. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v.298, pp.495–540, 1980

VIEIRA DE MELO, S. A. B. **Desterpenação do óleo essencial de laranja usando CO_2 supercrítico**.1997. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

WALAS, S. M. **Phase equilibria in chemical engineering**. Boston: Butterworth-Heinemann, 1985.

WANG, P.; POPE, G.A. Proper use of equations of state for compositional reservoir simulation. **Journal of Petroleum Technology**, 74-81, 2001.

WANG, Q.; CHAO, K-C. Vapor-liquid and liquid-liquid equilibria and critical states of water+ n-decane mixtures, **Fluid Phase equilibria**, v. 59, 207-215, 1990.

WEI, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. **AIChE Journal**, v. 46, p. 169-196, 2000.

WERNER, A.; BEHAR, F.; HEMPTINME, J. C.; BEHAR, E. Viscosity and phase behavior of petroleum fluids with high asphaltene contents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 147, 343-356, 1998.

WHITSON, C. H. **Development geology reference manual**: petroleum reservoir fluid properties, Part 10. Reservoir Engineering Methods, 1982.

WHITSON, C. H.; BRULÉ, M. R. **Phase behavior - SPE Monograph Henry L. Doherty Series**. Richardson: SPE, v. 20, 2000.

WILBURN, D. L., BANKSTON, B. A. MONGER, T. G. An experimental investigation into the effect of chemical type on CO_2/heavy-hydrocarbon phase behavior. **Society of Petroleum Engineers**, 16272, 307-318, 1987.

WU, J. PRAUSNITZ, J. M. Phase equilibria for systems containing hydrocarbons, water, and salt: an extended Peng-Robinson equation of state. **Ind. Eng. Chem. Res**, v.37, 1634-1643,1998.

YANG, P.; LI, H.; YANG, D. Phase behaviour of CH_4-C_3H_8-heavy oil systems under reservoir. **SPE Heavy Oil Conference Canada**, Alberta, Canada, 2013.

YU, J.; WANG, S.; TIAN, Y. Experimental determination and calculation of thermodynamic properties of CO2 + octane to high temperatures and high pressures. **Fluid Phase Equilibria,** v. 246, 6-14, 2006.

ZHENG, S-Y.; ZHIYENKULOV, M.; YI, T. **Productivity evaluation of hydraulically fractured gas-condensate reservoirs petroleum geoscience**, v. 12, 275-284, 2006.

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. **Bol. Téc. PETROBRAS**, Rio de Janeiro, 45 (1): 21-25, jan./mar. 2002.

APÊNDICE

A: Descrição detalhada das unidades experimentais

Este item tem como objetivo descrever detalhadamente os equipamentos e suas respectivas funções na unidade experimental para a aquisição das pressões de transições de fases a altas pressões.

A metodologia empregada nesse trabalho é classificada como sintética visual por Fonseca *et al.* (2011) onde a composição global e a temperatura do sistema são fixas e busca-se determinar a pressão onde ocorre a transição de fases sem que haja qualquer violação à integridade da mistura. Esta metodologia permite a obtenção de dados tipo P-T-x (curvas de ponto de bolha) e P-T-y (curvas de ponto de orvalho) utilizando apenas a identificação por campo visual.

O procedimento básico de obtenção dos dados consiste na pressurização de uma dada composição global (Z) a uma temperatura (T), até que o mesmo encontre-se em uma única fase. A partir desse momento, é feita uma lenta despressurização do sistema até que o mesmo volte a apresentar mais de uma fase. Ressalta-se que no momento da transição de fases, a composição global do sistema é dada como a de uma das fases, nesse estudo representada pela fase líquida (predominante). Uma descrição dos equipamentos e acessórios que compõem o aparato experimental é realizada.

A.1. Aparato Experimental dos Sistemas Modelos

- CCO_2 - Cilindro de CO_2: Armazenamento do solvente empregado nos experimentos.
- MC - Manômetro do cilindro de CO_2: medição e leitura da pressão interna no interior do cilindro.
- BA – Banho Ultratermostato Criostato (Modelo 521D/3D - Nova Ética): opera com uma mistura de água e etanol recirculando entre a camisa da bomba e o banho. Utilizado para manutenção da temperatura do reservatório da bomba constante e a 15

ºC. Além disso, a linha do solvente também é banhada no equipamento para auxiliar o ajuste de temperatura do CO2.

- B - Bomba Seringa (Modelo 260D –Teledyne Isco): permite que o volume ou massa de fluido seja computado conforme este fluido é deslocado para fora do seu reservatório (pressurização da CEL) ou para dentro (despressurização da CEL). Possui capacidade máxima de armazenamento em seu cilindro de 266 mL e fluxo de até 107mL/min, sob condições de temperatura de 5 a 40°C e pressões de 517 bar. É utilizada para alimentação do solvente (CO_2) na CEL e está integrada a um controlador D-Series, o que permitiu operar a pressão constante ou programar rampas para despressurizações, dentre outras funções.
- VU - Válvula de via única: impede o refluxo de CO_2 do reservatório da bomba para o cilindro. Inserida entre o cilindro do solvente e a bomba, após a válvula de entrada da bomba com o intuito de que pressões elevadas (pressão do experimento) fossem aplicadas na cabeça do cilindro.
- VE - Válvula de entrada (Marca HIP "*High Pressure*", Modelo 15-11AF2): válvula agulha que permite a entrada de CO_2 no reservatório da bomba seringa.
- VS - Válvula de saída (Marca HIP "*High Pressure*", Modelo 15-11AF2): válvula agulha posicionada na saída da bomba seringa. Permite a saída de CO_2 do reservatório da bomba para a linha do quadro de válvulas do sistema.
- VQ - Válvula do quadro (Marca HIP "*High Pressure*", Modelo 15-11AF2): válvula agulha que permite a distribuição do solvente para as vias de alimentação, pressurização pelo pistão e alívio do sistema.
- TP – Transdutor de Pressão (GEFRAN, Modelo MNO-6-MB35D): opera na faixa de pressão até 350 bar e 85 ºC, com precisão de ±0,5%. Está ligado na linha de gás que provém da bomba e posicionando na secção frontal da célula.
- IP – Indicador de pressão (Marca Gefran, Modelo 40B 96): Possui uma saída de 4-20 mA para retransmitir o sinal medido pelo transdutor de pressão.
- VP - Válvula do pistão (Marca HIP "*High Pressure*", Modelo 15-11AF1): válvula agulha que permite a entrada/pressurização ou retirada/despressurização de CO_2 pela traseira do pistão.
- CEL - Célula de equilíbrio: consiste de um vaso cilíndrico no qual as misturas são inseridas e analisadas. Descrita em detalhes no próximo item.

- JL e JF - Janelas lateral e frontal, respectivamente: ambas constituídas de pedra de safira. A JL permite a passagem de luz para o interior da célula, para que os diferentes índices de refração dos componentes presentes na célula possam ser percebidos quando visualizados pela JF. Esta última, interligada a uma *webcam*, permite a visualização dos fenômenos ocorridos durante o experimento.
- AG- Agitação Magnética (Marca QUIMIS, Modelo Q-241, 150 w): consiste de uma placa de agitação e de uma barra de agitação magnética (inserida na célula). Acionados para homogeneização da mistura.
- FA – Fita de aquecimento (Marca ITE): fabricada a partir de cadarço de fibra em volto de silicone com potência de 100 watts. Atua convertendo energia elétrica em calor, de modo a aquecer a mistura no interior da célula até a temperatura desejada.
- T – Termopar (ECIL 11193 TJ2): posicionado no interior da célula. Tem como função medir a temperatura do sistema.
- CT – Controlador e indicador de temperatura (COEL, Modelo HW1440): interligado ao termopar, exibe a temperatura do sistema e oferece saída para a fita de aquecimento, permitindo assim o controle da isoterma durante a realização do experimento. Sua precisão é de 0,1 ºC.
- VD - Válvula de alívio (*Autoclave Engineers* – MVE 1001): válvula agulha utilizada para descarga do solvente para o ambiente (via válvula micrométrica) ou para aplicação de vácuo na célula (via válvula manual da bomba de vácuo). Importante para o caso de algum imprevisto ocorrer durante a operação da unidade.
- VCEL - Válvula da Célula (Marca HIP "*High Pressure*", Modelo 15-11AF1): válvula agulha para alimentação de CO_2 na parte frontal da célula. É através desta válvula que ocorre a injeção do CO_2 da mistura.
- VBV - Válvula da bomba de vácuo (Marca HIP "*High Pressure*", Modelo 4S-BHP2): válvula esfera cuja função é permitir ou interromper o fluxo em uma determinada linha. Utilizada para obtenção do vácuo na linha e na célula.
- Vmic- válvula micrométrica (Marca *Swagelok*, Modelo SS-22RS4): utilizada quando a pressão mínima da bomba é atingida (≈ 40 bar) durante a despressurização pelo pistão, ou para descarga do solvente contaminado para o ambiente (ao final do experimento). Este tipo de válvula esfera possui um mecanismo de abertura que pode ser regulado conforme se queira deixar o fluido passar.

- SVA – Composto pela Bomba de Vácuo (Marconi MA-059): produz alternadamente vácuo ou ar comprimido conforme a necessidade. Utilizado com o propósito de garantir a integridade do sistema em estudo quando efetuada evacuação dos gases na célula.
- Webcam e Computador: transmite a imagem dos fenômenos ocorridos no interior da célula de forma segura. Permite visualização *online* e gravação de vídeos.
- Fonte de luz: projeta um feixe de luz branca (como visto na Figura 7) no interior da célula para visualização das transições de fases.
- Tubulação: todas as linhas da unidade eram constituídas de aço inox 316 L e os tubos de 1/16", com o objetivo de minimizar o volume das tubulações e facilitar a flexibilidade das linhas.

A.1.1. Descrição detalhada da célula de equilíbrio

A célula de equilíbrio (CEL) de volume variável foi fabricada em aço inoxidável 316, possuindo diâmetro interno de 18 mm e L= 187,5 mm. É composta basicamente de quatro secções: corpo cilíndrico, janelas de safira frontal (JF) e lateral superior (JL), e um pistão de aço. Uma visão lateral da célula desmontada é exibida na Figura 49.

Figura 49: Vista lateral do corpo cilíndrico da célula.

No corpo cilíndrico há dois orifícios superiores e um inferior, sendo um para medição de temperatura, um para medição de pressão e alimentação de CO_2 da mistura, e outro para

movimentação do pistão, respectivamente. Nas aberturas lateral, frontal e traseira da célula encaixam-se a janela lateral, janela frontal e o pistão. Detalhes dos orifícios na Figura 50.

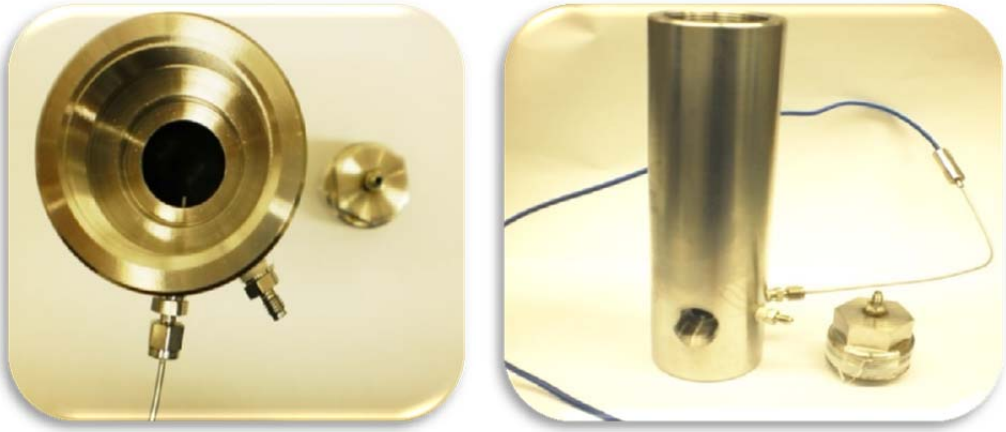


Figura 50: Vista superior e frontal da célula.

As janelas lateral e frontal são ocupadas por visores de safira circulares da *Swiss Jewel Company* (d= 15,8 mm e espessura= 4,7 mm e d= 25,4 mm e espessura = 9,5 mm, respectivamente). Os anéis de teflon e de cobre são fixados para proteção dos visores e devem se encaixar perfeitamente para o fechamento das janelas. Na Figura 51 estão apresentadas, de cima para baixo, a tampa de fechamento lateral e a tampa de fechamento frontal seguidas por seus respectivos anéis e safiras. A Figura 52 exibe o posicionamento do visor de safira e dos anéis na célula de equilíbrio.

Figura 51: Detalhe das conexões de vedação da célula, com respectivos anéis e visores de safira.

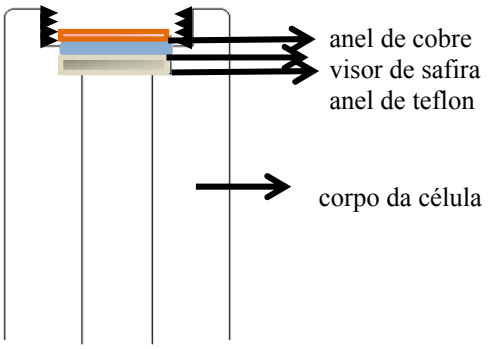


Figura 52: Posicionamento do visor de safira na célula de equilíbrio.

O pistão, também constituído de aço inox (Ø= 17,4 mm e L= 40,5 mm quando apertado), deve ser inserido pela traseira da célula para controlar o volume e consequentemente, a pressão do sistema. Dois anéis de buna N são utilizados para a perfeita vedação do sistema, evitando assim passagem do fluido pelo mesmo. Detalhes do pistão desmontado e montado na Figura 53.

Figura 53: Vista do pistão montado e desmontado, com seus dois anéis de buna N.

Ademais, existe um ponto ideal de aperto para os anéis de pistão. Se o aperto não for suficiente, o pistão deixará o fluido passar por ele. Por outro lado se o aperto for excessivo, o pistão terá uma resistência ao escoamento e produzirá um ΔP significante entre a parte frontal e traseira da célula. Dariva (2000) e Pessoa et al. (2005) descrevem simplificadamente a execução do teste de pistão, que pode ser tanto empregando espuma de sabão ou um banho de

água (para imersão da célula). Em ambos, deve-se apenas inserir pressão na secção frontal da célula, com a conexão do pistão desconectada, para verificação da formação de bolhas. Estes ensaios ocorrem normalmente a baixas ou moderadas pressões (geralmente pressão do cilindro).

A.1.2. Procedimento experimental

Neste trabalho adotou-se o seguinte procedimento experimental, considerando o aparato experimental detalhado, para obtenção de dados de equilíbrio de fases a altas pressões. Os passos para operação são:

1. Ligar o banho termostato, ajustando-se a temperatura a 15 ºC, e em seguida, o comando da bomba seringa.
2. Abrir o cilindro de CO_2, a válvula de entrada da bomba (VE) e a de via única (VU) para abastecimento do reservatório da bomba seringa com o CO_2. Após carregamento, devem ser fechadas.
3. Abrir a válvula de saída da bomba (VS) e efetuar a purga das linhas. Desse modo, toda a linha era preenchida por CO_2.
4. Estabilizar a bomba seringa em 100 bar (pressão de referência para injeção quantificada de CO_2) até a VQ.
5. Realizar a montagem da célula de equilíbrio. Primeiramente, o pistão era montado, sendo que o fechamento das extremidades do pistão (o aperto) era efetuado de forma que o mesmo pudesse deslizar pelo interior da célula, mas que não permitisse a passagem de volume do fundo para frente e vice-versa. Posteriormente, a tampa traseira da célula era enroscada. A janela lateral também era finalizada após o anel de teflon, safira pequena e anel de cobre ser montados na tampa da janela lateral. Ressalta-se que toda a montagem célula era executada em uma morsa mecânica.
6. Pesar as massas em função da composição global desejada. Os valores lidos na balança eram inseridos em uma planilha de cálculo (APÊNDICE) para o caso de necessidade de reajuste da massa do componente seguinte. Nas pesagens foram utilizadas seringas e uma balança analítica Metler/Toledo- Modelo *Adventurer*

Ohaus, com precisão de 4 casas decimais. A inserção dos hidrocarbonetos líquidos, da água e da barra de agitação magnética ocorria pela abertura frontal da célula, seguida do rápido encaixe do anel de teflon, safira grande e anel de cobre na abertura frontal. Por fim enroscava-se a tampa da janela frontal na célula e a mesma era colocada na posição adequada na placa de agitação magnética.

7. Conectar o termopar e as linha de alimentação do CO_2 e do pistão
8. Ajustar a fita de aquecimento ao corpo da célula.
9. Utilizar as válvulas da bomba de vácuo (VV) e de alívio (VA) para obtenção de vácuo na célula, sendo adotada a duração de 30 s para remoção do ar contido no interior da célula (gases que fatidicamente participariam do equilíbrio da mistura senão fossem removidos). Vale salientar que durante os experimentos de validação da unidade, percebeu-se que esse tempo não afetava a composição global de estudo.
10. Abrir a linha de CO_2 até a VCEL em 100 bar e aguardar a estabilização da bomba seringa.

Vale ressaltar que para o carregamento de CO_2 é necessário que o mesmo esteja em estado de líquido comprimido e sua densidade seja conhecida. Por isto, a temperatura da jaqueta da bomba devia ser mantida em 15 ºC e a bomba seringa estabilizada na pressão de 100 bar (fluxo da bomba igual a 0,05 ± 0,005 ml/min).

11. Carregar o CO_2 da mistura abrindo-se vagarosamente a VCEL. Ressalta-se que o experimento era iniciado sempre com o seu volume máximo, sem que nenhuma pressão houvesse sido aplicada pelo fundo do pistão.
12. Acionar a placa de agitação magnética e o sistema de aquecimento. Quando a temperatura encontrava-se estabilizada no valor desejado para o experimento, abria-se a VP e pressurizava-se lentamente o sistema, utilizando o próprio CO_2, até a visualização de única fase no interior do sistema. Após isto, o sistema era deixado estabilizar sob intensa agitação.
13. Iniciar o procedimento para medição da pressão de transição de fases diminuindo-se lentamente a pressão do sistema pelo fundo do pistão. A possibilidade de redução lenta deve-se à programação de rampas de máximo e mínimo e de taxas da ordem de bar/min (adotada em média 3 bar/min).

14. Após a tomada da primeira medida, pressurizar novamente o sistema e aguardar novamente a estabilização do sistema. Note que para uma dada T, a construção de uma curva de ponto de bolha ou de orvalho deve envolver composições suficientes para que evidencie seu comportamento em um gráfico P *versus* x.
15. Após determinação da pressão de transição de fases em uma isoterma, aquecer a célula a uma nova T. À estabilização da mistura fazia-se igualmente necessária para que fosse dado início a uma nova medição.

Ao final dos experimentos de uma dada composição global, em todas as temperaturas de estudo, o solvente da mistura é descartado para o ambiente, a célula é desmontada sutilmente da unidade e limpa com detergente e álcool etílico.

Vale destacar que à segurança quanto à atuação dos anéis do pistão e a contenção de vazamentos pelos orifícios da célula e válvulas devem anteceder a medição das pressões de transição para garantia da fidedignidade dos resultados. O objetivo é verificar se há perda de pressão da célula para o ambiente e passagem de fluido da frente para o fundo da célula e vice-versa.

Contudo, seguindo o procedimento experimental descrito no presente trabalho uma típica corrida para medição de pressões de transição em três temperaturas demandava em média 8 horas, onde a etapa limitante esteve concentrada na estabilização da pressão na bomba e da temperatura no interior da célula.

A.2. Aparato experimental dos sistemas opacos

- CCO_2 - Cilindro de CO_2: Armazenamento do solvente empregado nos experimentos.
- BB – Banho Ultratermostato (Julabo, F32 MC): opera com uma mistura de água e etanol. Utilizado para manutenção da temperatura do reservatório da bomba a 7 ºC.
- B - Bomba Seringa (Teledyne Isco, modelo 260D).
- VE - Válvula de entrada (Marca HIP "*High Pressure*", Modelo 15-11AF2): válvula agulha que permite a entrada de CO_2 no reservatório da bomba seringa.

- VS - Válvula de saída (Marca HIP "*High Pressure*", Modelo 15-11AF2): válvula agulha posicionada na saída da bomba seringa. Permite a saída de CO_2 do reservatório da bomba para a linha do quadro de válvulas do sistema.
- VC - Válvula central (Marca HIP "*High Pressure*", Modelo 15-11AF2): válvula esfera que permite a distribuição do solvente para as vias de alimentação e pressurização da célula.
- TP – Transdutor de Pressão (GEFRAN, modelo MNO-6-MB35D): possui precisão de ±0.01 MPa Está posicionado na linha entre as válvulas de alimentação e do pistão.
- IP – Indicador de pressão (NOVUS, N1500): indicador universal ligado ao transdutor de pressão.
- VP - Válvula do pistão (Marca HIP "*High Pressure*", Modelo 15-11AF1): válvula agulha que permite a entrada/pressurização ou retirada/despressurização de CO_2 pela traseira do pistão.
- CEL - Célula de equilíbrio: Descrita em detalhes no próximo item.
- JL e JF - Janelas lateral e frontal, respectivamente: ambas equipadas com pedras de safira.
- AG- Agitação Magnética (IKA/RCT BASIC): chapa de agitação para homogeneização da mistura através de barra magnética que é inserida na célula.
- BC – Banho da célula (JULABO/ F9 ED): permite estabelecer as misturas nas temperaturas de interesse.
- T – Termopar (ECIL 11193 TJ2): posicionado no interior da célula. Tem como função medir a temperatura do sistema. Está ligado a um indicador universal (NOVUS, N1500).
- VCELL - Válvula da Célula (Marca HIP "*High Pressure*", Modelo 15-11AF1): válvula agulha para alimentação de CO_2 na parte frontal da célula. É através desta válvula que ocorre a injeção do CO_2 da mistura.
- Vmic- válvula de descarga: (Marca *Swagelok*, Modelo SS-22RS4): utilizada quando a pressão mínima da bomba é atingida durante a despressurização pelo pistão (≈ 55 bar), ou para descarga do solvente
- Microscópio - (Dino-Lite Digital Microscope, modelo AM413FIT): capacidade de ampliação 200x. Leitura e emissão de infravermelho em 850 nm. Possui 8 pontos de LED's (diodo emissor de luz, do Inglês *Light Emitting Diode*).

- Luz IV- (Phillips, 150 watts): projeta um feixe de luz IV no interior da célula para visualização das transições de fases.
- Tubulação: todas as linhas da unidade eram constituídas de aço inox 316 L e os tubos de 1/16", com o objetivo de minimizar o volume das tubulações e facilitar a flexibilidade das linhas.

A.2.1. Descrição detalhada da célula de equilíbrio

Esta célula (Figura 54) visual é feita em aço inoxidável, com um volume interno máximo de 8 cm^3 e composta por: corpo cilíndrico; pistão, conexões para termopar e injeção de solvente, uma janela frontal e duas janelas laterais (equipadas com safiras). As dimensões da nova célula são: diâmetro do pistão, 10 mm; comprimento do pistão, 45 mm; diâmetro interno da célula, 11 mm e comprimento útil, 128 mm.

Figura 54: Detalhes da nova célula de equilíbrio: conexões de vedação e pistão utilizados.

A.2.2. Procedimento experimental

De forma sucinta pode-se adotar o seguinte procedimento experimental, considerando as características da metodologia sintética visual, para obtenção de dados de equilíbrio de fases a altas pressões:

1. Ajustar o banho termostato a 7 ºC para estabilização.
2. Abastecer o reservatório da bomba seringa com o CO_2 proveniente do cilindro de estocagem. Aguardar alguns minutos.
3. Abrir a válvula de saída da bomba e estabilizar a bomba seringa em 150 bar, pressão de referência para injeção quantificada de CO_2 na célula. Por questão de segurança, o acréscimo de pressão no comando da bomba é realizado de 10 em 10 bar.
4. Efetuar a purga das linhas.
5. Enquanto a pressão estabiliza, proceder à montagem da célula de equilíbrio. Em seguida a célula deve ser acoplada a camisa de alumínio, que está sobre a placa de agitação magnética. As mangueiras de circulação entre o banho e a célula são conectadas.
6. Definidas as frações mássicas dos componentes, mediam-se as massas em função da composição global desejada. Nas pesagens são utilizadas seringas de 10mL e uma balança analítica eletrônica (Shimadzu, AX 200), com precisão de 4 casas decimais. A inserção dos constituintes ocorre pelo orifício superior.
7. Encaixar as conexões (termopar e alimentação de CO_2) nos orifícios superiores. Alimentar a carga de CO_2 na célula, se a bomba estiver estabilizada em 150 bar e o banho térmico à 7ºC. Ressalta-se que o experimento deve ser iniciado sem que nenhuma pressão tenha sido aplicada no pistão. Reduzir a pressão na linha para 60 bar e encaixar a conexão do fundo da célula.
8. Acionar a placa de agitação magnética e o sistema de aquecimento na temperatura desejada.
9. Posicionar a luz infravermelha em um das janelas laterais da célula e o microscópio na frontal da célula. Ligar a luz IV e ajustar o foco do microscópio.

10. Quando a temperatura encontrar-se estabilizada na isoterma de interesse, comprimir a mistura até que a fração orgânica e dióxido de carbono sejam solubilizados. Um tempo normalmente é requerido para o equilíbrio.
11. Iniciar o procedimento para medição da pressão de transição de fases diminuindo-se lentamente a pressão do sistema (despressurização é programada em rampas de 3 bar/min) até constatação da transição de fases. *
12. Pressurizar o sistema novamente para a repetição do procedimento, aguardar alguns minutos para a estabilização do sistema e programar uma nova despressurização.

* Para identificação das transições de fases em sistemas opacos, seguindo o método sintético visual, foram iniciados testes com misturas de praticamente isentas de F4. Esse teor foi incrementado gradualmente, conforme domínio da metodologia. Ao longo de todos os experimentos a iluminação foi alternada, com IV e sem IV, para verificação da eficácia da iluminação na identificação das transições de fases. O monitoramento foi imprescindível no início dos testes para estabelecimento dos critérios de determinação de pressão de bolha e de orvalho, bem como para validação do sistema. Acrescenta-se que na composição mais pobre em CO_2, com 25% (massa), fazia-se o uso de duas lâmpadas IV, estando cada uma posicionada em uma janela. Esta foi à circunstância que apresentou maior dificuldade no presente estudo e ainda necessita de ajustes. As Figura 55 e Figura 56 ilustram as etapas de um ponto de bolha, de um ponto de orvalho.

Figura 55: Etapas de um ponto de bolha sem IV (à esquerda) e com IV (à direita).

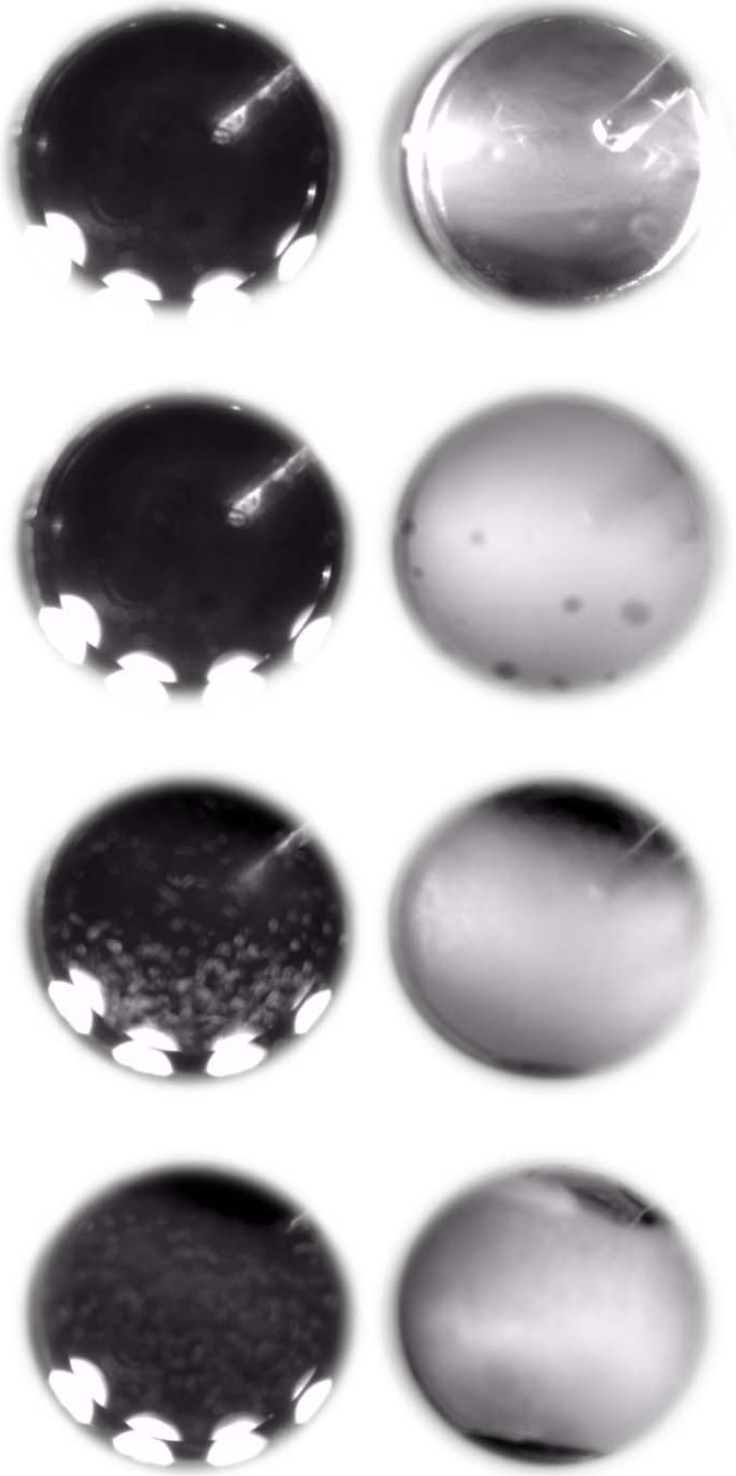


Figura 56: Etapas de um ponto de orvalho sem IV (à esquerda) e com IV (à direita).

B: Cálculo de ponto de bolha

Neste item são apresentados o algoritmo utilizado no cálculo das pressões de bolha (Figura 57) e os parâmetros ajustados durante a etapa de modelagem.

B.1 Algoritmo

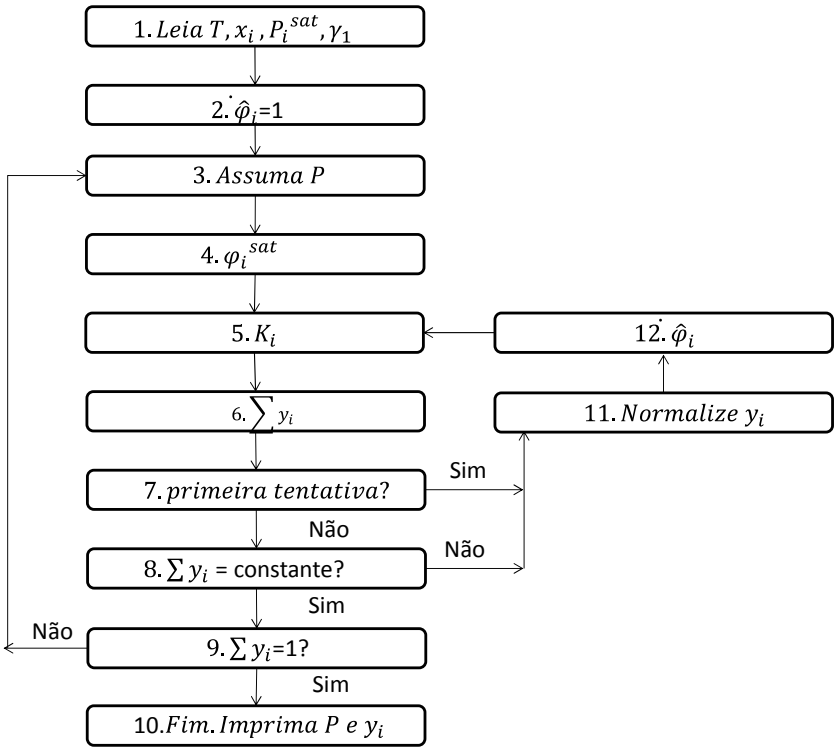


Figura 57: Cálculo de pressão de bolha (WALAS, 1985).

B.2 Parâmetros Estimados

Os índices 1, 2 e 3 nas Tabela 25, Tabela 26 e Tabela 27 referem-se ao CO_2, n-decano ou decalina, e H_2O, respectivamente.

Tabela 25: Parâmetros binários estimados para o sistema CO_2 (1) /H_2O(3) utilizando PR-WS

H_2O:HC % (m/m)	T/ºC	τ_{13} (J/mol)	τ_{31} (J/mol)	k_{13}
1	40	0,286E+01	0,151E+00	-0,170E+01
	50	0,363E+01	0,320E+01	-0,424E+00
	60	0,315E+01	0,300E+01	-0,285E+00
5	40	0,286E+01	0,151E+00	-0,170E+01
	50	0,363E+01	0,320E+01	-0,424E+00
	60	0,315E+01	0,300E+01	-0,285E+00
10	40	0,286E+01	0,151E+00	-0,170E+01
	50	0,363E+01	0,320E+01	-0,424E+00
	60	0,315E+01	0,300E+01	-0,285E+00

Tabela 26: Parâmetros binários estimados para os sistemas CO_2 (1) /$C_{10}H_{22}$ (2) e $C_{10}H_{22}$ (2) /H_2O (3)

H_2O:$C_{10}H_{22}$ % (m/m)	T/ºC	τ_{12} (J/mol)	τ_{21} (J/mol)	k_{12}	τ_{23} (J/mol)	τ_{32} (J/mol)	k_{23}
1	40	4,50E+00	-3,98E-01	7,17E-01	0,825336E+00	0,144118E+01	-0,236767E+00
	50	4,46E+00	-3,10E-01	7,19E-01	0,765886E+01	0,372074E+01	-0,545678E+00
	60	4,50E+00	-3,98E-01	7,17E-01	0,494484E+01	0,141597E+01	-0,802023E+00
5	40	4,50E+00	-3,98E-01	7,17E-01	0,553015E+00	-0,188917E+01	-0,526261E+00
	50	4,46E+00	-3,10E-01	7,19E-01	0,299708E+01	0,541074E+00	-0,734066E+00
	60	4,50E+00	-3,98E-01	7,17E-01	0,425980E+01	0,139218E+00	-0,550895E+00
10	40	4,50E+00	-3,98E-01	7,17E-01	0,915776E+01	-0,390984E+01	-0,871107E+00
	50	4,46E+00	-3,10E-01	7,19E-01	0,385635E+01	0,382972E+01	-0,146242E+01
	60	4,50E+00	-3,98E-01	7,17E-01	0,203820E+01	0,114637E+01	-0,101927E+01

Tabela 27: Parâmetros binários estimados para os sistemas CO_2 (1) /$C_{10}H_{18}$ (2) e $C_{10}H_{18}$ (2) /H_2O (3)

H_2O:$C_{10}H_{18}$ % (m/m)	T/ºC	τ_{12} (J/mol)	τ_{21} (J/mol)	k_{12}	τ_{23} (J/mol)	τ_{32} (J/mol)	k_{23}
	40	0,301924E+00	0,448357E+01	0,734069E+00	0,750074E+01	-0,371861E+01	0,498994E+00
1	50	0,416721E+00	0,456668E+01	0,720717E+00	0,800527E+01	-0,463661E+01	-0,227416E+01