

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**ALINE BREZOLIN BORTOLOTTO**

**PREDIÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL DE MISTURAS ATRAVÉS DA EQUAÇÃO  
DE ESTADO CUBIC PLUS ASSOCIATION (CPA)**

**CURITIBA**

**2022**

**ALINE BREZOLIN BORTOLOTTO**

**PREDIÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL DE MISTURAS ATRAVÉS DA EQUAÇÃO  
DE ESTADO CUBIC PLUS ASSOCIATION (CPA)**

**PREDICTION OF INTERFACIAL TENSION OF MIXTURES THROUGH THE CUBIC  
PLUS ASSOCIATION (CPA) EQUATION OF STATE**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentada como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Mecânica da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Orientador(a): Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto

**CURITIBA**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**ALINE BREZOLIN BORTOLOTTO**

**PREDIÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL DE MISTURAS ATRAVÉS DA EQUAÇÃO  
DE ESTADO CUBIC PLUS ASSOCIATION (CPA)**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Mecânica da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 24/junho/2022

---

Moisés Alves Marcelino Neto  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Luciano Fernando dos Santos Rossi  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Silvio Luiz de Mello Junqueira  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**CURITIBA**

**2022**

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos, pelo apoio incondicional nos momentos mais difíceis.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, em especial aos meus pais, pessoas batalhadoras e íntegras que, além da vida, me deram todas os subsídios para eu me tornar quem sou hoje. Vocês são meu exemplo, minha força e porto seguro.

Às minhas irmãs de vida Vanessa, Inêz, Farleany e Alessandra por estarem presentes nos bons e maus momentos, pelos constantes incentivos em todos esses anos, por torcerem por mim e compreenderem com tanta paciência e amor as minhas ausências.

Aos meus queridos amigos Henrique, Sarah e Murilo, pelos inúmeros momentos de descontração que aliviaram essa árdua caminhada e pela parceria e apoio quando mais precisei.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto, um ser humano incrível, mestre por vocação e dedicado com quem estou tendo o prazer de trabalhar. Obrigada por confiar em meu potencial, por me estimular a superar meus limites e por todo o conhecimento transmitido.

Ao mestrando Matheus Vitor Rocha Pereira por toda paciência, disponibilidade, apoio e parceria. Gratidão pela doação do seu tempo e por não ter medido esforços para o desenvolvimento e concretização desse trabalho.

Aos professores Luciano Fernando dos Santos Rossi e Silvio Luiz de Mello Junqueira por participarem da banca e contribuírem para o aperfeiçoamento desse trabalho.

A todos que, apesar de não mencionados, contribuíram direta ou indiretamente para que eu aqui chegasse.

## RESUMO

Dentre as propriedades termofísicas, a tensão interfacial está diretamente envolvida em muitos fenômenos e processos da indústria de óleo e gás, influenciando sobremaneira na extração desses recursos. A determinação experimental dessa propriedade, em amplas faixas de temperatura e pressão de operação, é complexa e demorada, tornando-se dispendiosa. Por essa razão, e dada a importância do petróleo como fonte energética e matéria prima de inúmeros produtos que fazem parte do nosso cotidiano, diversos estudos têm sido conduzidos com o objetivo de desenvolver metodologias termodinâmicas capazes de determinar tal propriedade para, assim, traçar estratégias de exploração de reservatórios, bem como aprimorar técnicas de recuperação de petróleo. Entretanto, essa tarefa não é simples, visto que a produção de petróleo não envolve apenas hidrocarbonetos, mas sim uma mistura complexa que pode conter água, sais e outras impurezas em sua composição. Mudanças de fases frequentes provocadas por constantes modificações nas condições de temperatura e pressão durante o processo de extração dificultam, ainda mais, esse trabalho. Nesse contexto, recentes avanços foram feitos no sentido de incorporar às equações de estado termos capazes de incluir a contribuição de compostos polares (associativos), como a água e álcoois, comumente encontrados no petróleo. Esse é o caso da equação de estado *Cubic Plus Association* - CPA. Diante do exposto e de forma a contribuir nesse campo de estudo, esse trabalho emprega a equação de estado CPA associada à equação de Butler modificada e ao modelo de Lamperski com o objetivo de determinar a tensão interfacial de oito misturas binárias formadas por componentes comumente encontrados na indústria de óleo e gás. Foram estudados sistemas não associativos compostos por metano, etano, propano, n-butano, dióxido de carbono e nitrogênio, nas faixas de temperatura e pressão aproximadas de 95 a 380 K e 0,1 a 8,5 MPa, respectivamente, e sistemas associativos formados por água, etanol, metano, hexano e benzeno para os intervalos de temperatura e pressão aproximados de 283 a 313 K e 0,1 a 47 MPa, respectivamente. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais da literatura e com o *software* comercial de propriedades termofísicas REFPROP®. Ao final, foi possível concluir que os modelos implementados capturaram o comportamento qualitativo da propriedade avaliada para a maioria dos sistemas não associativos enquanto seu desempenho foi bom qualitativa e quantitativamente para os sistemas associativos. Os valores de tensão interfacial de duas misturas não associativas foram confrontados com os do REFPROP® demonstrando que, mesmo com um desvio quantitativo, os modelos geram resultados melhores que o do *software*. Os erros médios absolutos foram baixos para os sistemas estudados, sendo a maioria inferior a 2 mN/m e alguns inferiores a 1 mN/m, o que valida a metodologia proposta e a aplicabilidade da CPA para modelar sistemas contendo compostos polares. Com base nos erros médios absolutos, dentre os modelos implementados o de Lamperski é o que apresentou melhores resultados.

Palavras-chave: tensão interfacial; equação de Butler modificada; modelo de Lamperski; equações de estado; *Cubic Plus Association*.

## ABSTRACT

Among the thermophysical properties, the interfacial tension is directly involved in many phenomena and processes in the oil and gas industry, greatly influencing the extraction of these resources. The experimental determination of this property, in wide ranges of temperature and operating pressure, is complex and time-consuming, making it expensive. For this reason, and given the importance of oil as an energy source and raw material for countless products that are part of our daily life, several studies have been conducted with the objective of developing thermodynamic methodologies capable of determining such property, in order to design strategies for exploration of reservoirs, as well as improving oil recovery techniques. However, this task is not simple, since oil production does not involve only hydrocarbons, but a complex mixture that can contain water, salts and other impurities in its composition. Frequent phase changes caused by constant alterations in temperature and pressure conditions during the extraction process make this work even more difficult. In this context, recent advances have been made in terms of incorporating into the equations of state terms capable of including the contribution of polar (associative) compounds, such as water and alcohols, commonly found in petroleum. This is the case of the *Cubic Plus Association* - CPA equation of state. Given the above and in order to contribute to this field of study, this work employs the CPA equation of state associated with the modified Butler equation and the Lamperski model in order to determine the interfacial tension of eight binary mixtures formed by components commonly found in oil and gas industry. It was investigated non-associative systems containing in their composition methane, ethane, propane, n-butane, carbon dioxide and nitrogen, for temperature and pressure ranges of, approximately, 95 to 380 K and 0,1 to 8,5 MPa, respectively, and associative systems formed by water, ethanol, methane, hexane and benzene for temperature and pressure ranges of, approximately, 283 to 313 K and 0,1 to 47 MPa, respectively. The results obtained were compared with experimental data and values taken from the commercial software of thermophysical properties REFPROP®. In the end, it was possible to conclude that the implemented models captured the qualitative behavior of the evaluated property for most non-associative systems while its performance was good qualitatively and quantitatively for associative systems. The interfacial tension values of two non-associative mixtures were compared with those of REFPROP® demonstrating that, even with a quantitative deviation, the models generate better results than the software. The absolute mean errors were low for the systems studied, most of them being less than 2 mN/m and some less than 1 mN/m, which validates the proposed methodology and the applicability of CPA to model systems containing polar compounds. Based on the absolute mean errors, among the implemented models, the Lamperski model presented the best results.

Keywords: interfacial tension; modified Butler equation; Lamperski method; equations of state; *Cubic Plus Association*.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ilustração representativa das forças atuantes nas moléculas presentes na interface e em suas proximidades do ponto de vista microscópico .....	18
Figura 2 - Esquema associativo da água .....	33
Figura 3 - Fluxograma do modelo de Butler .....	35
Figura 4 - Fluxograma do modelo de Lamperski .....	36
Gráfico 1 - Valores de tensão interfacial da água para diferentes temperaturas .....	39
Gráfico 2 - Valores de tensão interfacial do etanol para diferentes temperaturas .....	39
Gráfico 3 - Valores de tensão interfacial do metano para diferentes temperaturas.....	40
Gráfico 4 - Valores de tensão interfacial do etano para diferentes temperaturas .....	40
Gráfico 5 - Valores de tensão interfacial do propano para diferentes temperaturas.....	41
Gráfico 6 - Valores de tensão interfacial do n-butano para diferentes temperaturas.....	41
Gráfico 7 - Valores de tensão interfacial do hexano para diferentes temperaturas.....	42
Gráfico 8 - Valores de tensão interfacial do dióxido de carbono para diferentes temperaturas.....	42
Gráfico 9 - Valores de tensão interfacial do nitrogênio para diferentes temperaturas.....	43
Gráfico 10 - Valores de tensão interfacial do benzeno para diferentes temperaturas.....	43
Gráfico 11 - Valores de tensão interfacial para a mistura metano/etano.....	47
Gráfico 12 - Valores de tensão interfacial para a mistura metano/propano.....	48
Gráfico 13 - Valores de tensão interfacial para a mistura dióxido de carbono/n-butano .....	49
Gráfico 14 - Valores de tensão interfacial para a mistura nitrogênio/metano....	50
Gráfico 15 - Valores de tensão interfacial para a mistura nitrogênio/etano.....	51
Gráfico 16 - Valores de tensão interfacial para a mistura etanol/hexano.....	52
Gráfico 17 - Valores de tensão interfacial para a mistura etanol/benzeno.....	53
Gráfico 18 - Valores de tensão interfacial para a mistura metano/água.....	54
Gráfico 19 - Valores de tensão interfacial da mistura metano/etano para 133,15 K comparados com os dados do REFPROP® .....	55
Gráfico 20 - Valores de tensão interfacial da mistura metano/etano para 213,15 K comparados com os dados do REFPROP® .....	56
Gráfico 21 - Valores de tensão interfacial da mistura dióxido de carbono/n-butano para 344,13 K comparados com os dados do REFPROP® .....	56



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 - Constantes da correlação utilizada para os componentes estudados</b> .....	<b>27</b>
<b>Tabela 2 - Erros associados aos valores de tensão interfacial estimados pela correlação proposta por Mulero et al. (2012) e pelo <i>software</i> REFPROP® quando comparados com dados experimentais</b> .....	<b>44</b>
<b>Tabela 3 - Misturas implementadas e erros percentuais e absolutos dos valores de tensão interfacial obtidos através dos modelos em comparação com dados experimentais</b> .....	<b>45</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANN	Artificial Neural Network
CPA	Cubic Plus Association
EdE	Equação de Estado
NIST	National Institute of Standards and Technology
PR	Peng-Robinson
REFPROP	Reference Fluid Properties
RK	Redlich-Kwong
SAFT	The Statistical Associating Fluid Theory
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SVM	Support Vector Machine

## LISTA DE SÍMBOLOS

$P$	Pressão	[Pa]
$P_c$	Pressão crítica	[Pa]
$T$	Temperatura	[K]
$T_c$	Temperatura crítica	[K]
$T_r$	Temperatura reduzida	[-]
$R$	Constante universal dos gases	$\left[\frac{J}{mol\ K}\right]$
$\sigma^M$	Tensão interfacial da mistura	$\left[\frac{mN}{m}\right]$
$\sigma_i$	Tensão interfacial do componente puro $i$	$\left[\frac{mN}{m}\right]$
$A_i$	Área superficial molar do componente puro $i$	$\left[\frac{m^2}{mol}\right]$
$\bar{A}_i$	Área superficial parcial molar do componente $i$	$\left[\frac{m^2}{mol}\right]$
$\phi_{iS}^M$	Coefficiente de fugacidade do componente $i$ na interface	[Pa]
$\phi_{iB}^M$	Coefficiente de fugacidade do componente $i$ no meio	[Pa]
$x_{iS}$	Fração molar do componente $i$ na interface	[-]
$x_{iB}$	Fração molar do componente $i$ no meio	[-]
$N_A$	Constante de Avogadro	[-]
$V_i$	Volume molar do componente puro $i$ no meio	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$
$\bar{V}_i$	Volume parcial molar do componente $i$ no meio	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$
$n_i$	Número de mols do componente $i$ por unidade de área da interface	[mol]
$\mu_{s,i}$	Potencial químico do componente $i$ na interface	$\left[\frac{J}{mol}\right]$
$\mu_{b,i}$	Potencial químico do componente $i$ no meio	$\left[\frac{J}{mol}\right]$
$d$	Espessura da camada monomolecular	$\left[\frac{m}{mol}\right]$
$v$	Volume específico molar	$\left[\frac{m^3}{kg\ mol}\right]$
$b$	Co-volume ou parâmetro de repulsão da CPA	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$
$a(T)$	Parâmetro de energia ou de atração da CPA para mistura	$\left[\frac{Nm^4}{mol^2}\right]$
$g$	Função de distribuição radial da CPA	[-]
$X_{A_i}$	Fração de sítios associativos livres	[-]
$a_0$	Parâmetro não associativo atrativo da CPA para componente puro	$\left[\frac{Pa\ m^6}{mol^2}\right]$
$c_1$	Parâmetro não associativo da CPA	[-]
$\omega_i$	Fator acêntrico do componente $i$	[-]
$a_m$	Parâmetro atrativo CPA da mistura	$\left[\frac{Nm^4}{mol^2}\right]$

$a_{ij}$	Parâmetro atrativo CPA binário	$[-]$
$k_{ij}$	Parâmetro de interação binária	$[-]$
$b_m$	Parâmetro repulsivo CPA da mistura	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$
$b_{ij}$	Parâmetro repulsivo CPA binário	$[-]$
$l_{ij}$	Parâmetro de interação binária associado a $b_m$	$[-]$
$\Delta^{A_i B_j}$	Força de associação	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$
$\varepsilon^{A_i B_j}$	Energia de associação	$[J]$
$\beta^{A_i B_j}$	Volume de associação	$[-]$
$N$	Número de compostos na mistura	$[-]$

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1	Motivação .....	15
1.2	Estrutura .....	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
2.1	Tensão interfacial .....	17
2.2	Modelos e equações de estado considerados .....	19
2.3	Trabalhos com modelagem .....	22
2.4	Contribuição do trabalho .....	24
2.5	Objetivos .....	25
<b>3</b>	<b>MODELAGEM TERMODINÂMICA</b> .....	<b>26</b>
3.1	Modelo de Butler (BT) .....	26
3.2	Modelo de Lamperski (LM) .....	28
3.3	Equação de estado Cubic Plus Association .....	29
3.3.1	Esquema Associativo Para a Água .....	33
3.4	Implementação computacional dos modelos .....	34
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>38</b>
4.1	Tensão interfacial individual de compostos puros .....	38
4.2	Tensão interfacial de misturas binárias .....	44
4.2.1	Sistemas contendo apenas componentes não associativos .....	46
4.2.2	Sistemas contendo um componente associativo .....	52
4.2.3	Comparação com resultados do REFPROP® .....	55
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>58</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>60</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A questão energética é um tema relevante na economia brasileira, principalmente após as descobertas de óleo e gás na denominada camada Pré-sal (MAGALHÃES et al., 2014). De acordo com Drexler et al. (2020), ao longo da última década os campos de exploração offshore do Pré-sal exibem uma grande representatividade na indústria de óleo e gás devido sua larga produção que compreende mais de 1,5 milhões de barris por dia.

O petróleo (do latim *petra* = rocha e *oleum* = óleo) consiste em uma mistura natural composta de hidrocarbonetos que podem ser leves e quimicamente simples ou pesados, com maior complexidade química. Além dos hidrocarbonetos, a água geralmente está presente e podem existir impurezas como o nitrogênio, o dióxido de carbono, o sulfeto de hidrogênio, dentre outros (BRADLEY, 1992; ROSA et al., 2006). Ainda, na realidade brasileira, uma das características dos fluidos extraídos das reservas do Pré-sal são as altas concentrações de sal (DREXLER et al., 2020). O estado físico dessa mistura irá depender da sua composição, bem como das condições de pressão e temperatura às quais está sujeita, podendo se apresentar sob a forma de uma ou mais fases em equilíbrio (ROSA et al., 2006).

Durante o processo de exploração, o petróleo extraído bem como aquele que permanece no reservatório são submetidos a alterações de composição e das condições de pressão e temperatura resultando não apenas em mudanças nas propriedades do fluido, mas inclusive na formação de novas fases ou eliminação de outras (ROSA et al., 2006; DANESH, 1998). Como tais transformações dentro do reservatório frequentemente ocorrem de forma muito lenta, é razoável admitir que todas as fases que coexistem, em qualquer um de seus pontos, estão em equilíbrio (DANESH, 1998).

Particularmente, para a engenharia de reservatórios o equilíbrio líquido-vapor é de grande interesse para diversas aplicações, embora o equilíbrio líquido-líquido seja importante em alguns processos de recuperação de óleo (BRADLEY, 1992).

Em toda fronteira entre fases, sempre existirá uma tensão como resultado do desequilíbrio entre forças atrativas e repulsivas atuantes sobre as moléculas ali presentes, denominada tensão interfacial (DANESH, 1998).

A tensão interfacial é uma propriedade termofísica de líquidos importante tanto para estudos na área científica quanto para diversas aplicações práticas como

processos físicos, ciência dos materiais, ciência de coloides e interfaces, ciência do meio ambiente e processos de separação de fases em engenharia química que envolvem transferência de massa e calor através das interfaces (KHOSHARAY et al., 2020; HEKAYATI et al., 2017; MULERO et al., 2012). Extração líquido-líquido, emulsificação e demulsificação de líquidos imiscíveis e recuperação terciária de óleo são as técnicas mais comuns nas quais é importante conhecer essa propriedade (KHOSHARAY et al., 2020).

A tensão interfacial afeta ainda sistemas nos quais a fase líquida se encontra finamente dispersa, o escoamento de líquidos em meios porosos, a capilaridade, a molhabilidade, a formação de espuma e a formação de gotículas (MULERO et al., 2012; ABDUL-MAJEED et al., 2020). Ademais, valores de tensão interfacial de misturas líquido-gás são empregados para o projeto de fracionadores, absorvedores, separadores, dutos com escoamento bifásico e cálculos de reservatório (ABDUL-MAJEED et al., 2020).

Essa propriedade influencia o equilíbrio entre fases e desempenha um papel relevante em escoamentos multifásicos de petróleo em dutos e nos reservatórios (DANESH, 1998; MULERO et al., 2012). Esse transporte de fluidos é ainda mais crítico no caso das explorações do Pré-sal, em que devem ser vencidas distâncias de mais de 200 km entre as plataformas de produção e a costa (DREXLER et al., 2020).

Particularmente, a tensão interfacial de sistemas contendo água e gás é muito importante para as regiões de formação de hidratos, já que a sua nucleação e taxa de formação são fortemente dependentes de fenômenos interfaciais (LUO et al., 2006).

Na indústria de petróleo e gás o conhecimento dessa propriedade também é relevante para o estabelecimento de planos de produção e protocolos de recuperação de óleo dos reservatórios a partir do momento em que a produção primária declina (HAMAD et al., 2021). Nesse contexto, a relação da tensão interfacial com a pressão capilar e a permeabilidade relativa que estão envolvidos na distribuição do óleo e o comportamento do seu escoamento multifásico no reservatório, respectivamente, acaba influenciando em técnicas para a recuperação de óleo (DANESH, 1998). Alterações na tensão interfacial afetam a eficiência de deslocamento e a saturação de óleo residual, impactando diretamente no fator de recuperação do reservatório (DREXLER et al., 2020).

## 1.1 Motivação

Dada a importância econômica do petróleo e do gás natural e dos problemas associados à sua produção, existe um grande interesse no estudo dos fatores que controlam suas propriedades físicas e composições químicas (BARKER, 1985).

Diante dessa conjuntura, as propriedades dessa mistura, como a tensão interfacial, são informações cruciais para o estudo do comportamento de reservatórios. Entretanto, a determinação experimental dessa propriedade tende a ser complexa, demorada e os dados são obtidos a partir de medidas frequentemente realizadas em condições de pressão, temperatura e composição distintas daquelas do reservatório em exploração (KHOSHARAY et al., 2020; HAMAD et al., 2021). Como consequência, recorre-se, então, a equações de estado, correlações empíricas/semi-empíricas ou modelos com base em teorias termodinâmicas disponíveis na literatura para estimá-las (ROSA et al., 2006; KHOSHARAY et al., 2020).

Os modelos termodinâmicos existentes que utilizam equações de estado (EdE) cúbicas clássicas e são amplamente empregados para estimar a tensão interfacial não são capazes de fornecer resultados satisfatórios para misturas que contenham compostos polares, como água, álcoois entre outros que são encontrados frequentemente em processos da indústria do petróleo e gás (KONTOGEOORGIS et al., 2010). É nesse contexto e dada a importância dessa propriedade na indústria de petróleo que se propõe utilizar uma EdE cúbica moderna, a *Cubic Plus Association* (CPA), de forma a se contornar essa limitação.

## 1.2 Estrutura

Este trabalho inicia com um capítulo de revisão bibliográfica no qual é explicado o conceito de tensão interfacial, além de apresentados os principais estudos já desenvolvidos sobre o assunto e enfatizada a contribuição desse trabalho dentro do contexto considerado.

Na sequência, é descrita a metodologia que se pretende desenvolver para atingir o objetivo geral proposto.

No capítulo seguinte são apresentados os resultados obtidos através da metodologia utilizada, bem como uma discussão quando estes valores são comparados a dados experimentais retirados da literatura e obtidos através de



*softwares* comerciais de predição de propriedades termofísicas. Por fim, o trabalho se encerra com as considerações finais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

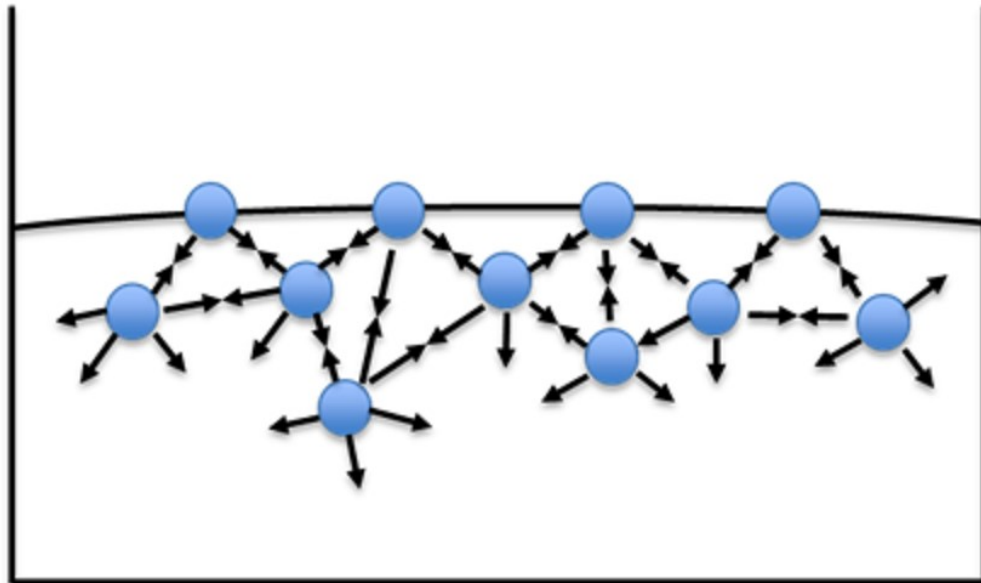
Este capítulo, dividido em quatro seções, apresenta o conteúdo que norteou e embasou o desenvolvimento deste trabalho. Inicia-se com uma explicação detalhada do conceito de tensão interfacial, elemento central deste estudo. Em seguida, como resultado de um levantamento da literatura, são discutidos os modelos e equações de estado comumente empregados. Na sequência são listados alguns dos trabalhos mais relevantes que propuseram modelos para a determinação dessa propriedade. Por fim, é salientada a relevância e a contribuição deste estudo dentro do contexto anteriormente explanado.

### 2.1 Tensão interfacial

Em uma escala microscópica, entre duas fases distintas e identificáveis de matéria existe uma região do espaço na qual ocorre a transição de um meio para o outro, denominada “superfície” ou “interface”. Usualmente, emprega-se o termo “superfície” à região entre uma fase condensada (líquida ou sólida) e gasosa ou vácuo, enquanto a expressão “interface” é utilizada para se referir a sistemas compostos por duas fases condensadas. Entretanto, ambas as terminologias são intercambiáveis, não existindo diferença prática entre elas (MYERS, 1999; ROSA et al., 2006). Neste trabalho, optou-se por empregar as palavras “interface” e “interfacial” para se referir a essa região.

Nessa fronteira, existe um desequilíbrio das forças atuantes sobre as moléculas ali presentes que resulta em sua atração de forma desigual pelos meios adjacentes, conforme ilustra a Figura 1. Este comportamento provoca o tensionamento da interface que se ajusta de maneira a cobrir a menor área possível, o que pode ser representado quantitativamente pela propriedade termofísica de líquidos denominada tensão interfacial (POLING et al., 2000; MYERS, 1999).

**Figura 1 - Ilustração representativa das forças atuantes nas moléculas presentes na interface e em suas proximidades do ponto de vista microscópico**



Fonte: Adaptado de Rosa et al. (2006, p. 123)

A tensão interfacial é definida como a força exercida no plano da superfície por unidade de comprimento e é frequentemente expressa em unidades de dinas por centímetro (dyn/cm) ou então, no Sistema Internacional de Unidades por mili-Newton por metro (mN/m) (POLING et al., 2000).

A tensão interfacial é uma propriedade dependente da temperatura, assim como da pressão e da composição da interface, que é distinta daquela das fases adjacentes com as quais está em contato, podendo ser considerada uma terceira fase (HEKAYATI et al., 2017; ABDUL-MAJEED et al., 2020). A tensão de uma mistura líquido-vapor em equilíbrio diminui conforme o aumento da temperatura atingindo o valor zero no ponto crítico (POLING et al., 2000).

Em misturas, a tensão interfacial não pode ser determinada diretamente a partir de uma relação linear das tensões interfaciais dos componentes puros que compõem a mistura, pois a composição da interface e do meio diferem. Ademais, em situações práticas, usualmente se conhece apenas a composição do meio (POLING et al., 2000).

É importante salientar que, frequentemente, o componente com menor tensão interfacial é o que se concentra na interface resultando em uma tensão interfacial menor que a média das frações molares das tensões interfaciais dos componentes puros da mistura (POLING et al., 2000).

## 2.2 Modelos e equações de estado considerados

Nos últimos anos, diversos estudos propuseram modelos para a determinação da tensão interfacial de misturas líquidas binárias e multicomponentes. Esses estudos podem ser divididos em duas grandes categorias: modelos com bases empíricas ou em algoritmos caixa-preta em sistemas *machine learning* e aqueles fundamentados em teorias termodinâmicas (HEKAYATI et al., 2017).

Os modelos desenvolvidos a partir de correlações empíricas tratam-se de regressões lineares ou não lineares de dados experimentais que foram inicialmente propostos para líquidos puros (ABBASI et al., 2016). Poling et al. (2000) resumem vários métodos empíricos e semi-teóricos disponíveis que podem ser utilizados para o caso de líquidos puros ou misturas líquidas. Dentre eles são citados o modelo empírico Parachor sugerido por Sugden em 1924 com base na correlação de Macleod e modelos com base no princípio de estados correspondentes.

Os procedimentos empíricos e semi-teóricos, em sua grande maioria, apresentam como inconveniente empregar em suas formulações as composições das fases líquida e vapor (POLING et al., 2000; KHOSHARAY et al., 2020). No entanto, geralmente, a composição da interface difere em comparação com a do meio (POLING et al., 2000).

Ainda, as relações empíricas são recomendadas para situações nas quais as tensões interfaciais entre os componentes puros da mistura não diferem significativamente entre si e quando o comportamento da solução é próximo ao ideal. Isso ocorre em situações nas quais as espécies moleculares envolvidas possuem tamanho similar e apresentam mesma natureza química (SMITH et al., 2007). Tais modelos têm sido usualmente utilizados para a correlação de dados existentes sendo aplicados com sucesso para condições de baixa e alta pressões (POLING et al., 2000). Contudo, tratam-se de correlações não generalizadas e com limitações ligadas às faixas de temperatura e substâncias (ABBASI et al., 2016).

Os métodos termodinâmicos, apesar de serem matematicamente mais complexos, conduzem a resultados mais confiáveis (POLING et al., 2000). Todavia, sua precisão é condicionada aos fatores específicos de cada modelo, bem como de parâmetros obtidos de dados experimentais (ABBASI et al., 2016; OJAKI et al., 2020).

As abordagens que utilizam bases termodinâmicas para a determinação da tensão interfacial de misturas líquidas envolvem uma grande variedade de

tratamentos como a equação de Butler (BUTLER, 1932), a teoria do gradiente de densidade de Cahn e Hilliard (CAHN et al., 1958), a teoria da densidade funcional (LI et al., 2009), simulações de Monte Carlo e dinâmicas moleculares, modelos de energia de Gibbs em excesso, teoria da perturbação de Barker-Henderson e aproximação de Fowler-Kirkwood-Buff (HEKAYATI et al., 2017).

Dentre os modelos com base termodinâmica, a equação de Butler é amplamente aceita e extensivamente utilizada em diferentes formas por aliar uma formulação relativamente simples com um nível satisfatório de precisão (SANTOS et al, 2003; HEKAYATI et al., 2017). Tais abordagens diferem, notadamente, na maneira com a qual é realizado o cálculo da área superficial molar dos componentes e no método empregado para determinação dos coeficientes de atividade dos componentes na interface e no meio. Nesse modelo, admite-se que a interface é uma fase separada que está em equilíbrio com o meio e possui composição constante e uniforme, porém distinta das fases adjacentes (HEKAYATI et al., 2017).

As duas principais desvantagens associadas aos modelos que utilizam coeficientes de atividade são a necessidade de equações complementares para o cálculo da área superficial molar e a limitação de sua aplicabilidade para condições de altas pressões. Para contornar esses problemas são utilizados coeficientes de fugacidade e EdEs (KHOSHARAY et al., 2020).

Outra teoria que permite estimar a tensão interfacial de misturas é o método de Lamperski cujo equacionamento envolve os potenciais químicos das espécies que compõem a mistura (LAMPERSKI, 1991).

EdEs são funções que relacionam pressão, temperatura, volume e composição com o objetivo de determinar condições de equilíbrio de fases e prever propriedades termodinâmicas de compostos puros ou misturas. Atualmente, é tema de muitos estudos o desenvolvimento de modelos para misturas específicas encontradas nas indústrias de petróleo e gás (ASSAEL et al., 1996).

Dentre os modelos capazes de representar o comportamento pressão-volume-temperatura de líquidos e vapores, as EdEs cúbicas estão entre as mais simples e são capazes de abranger uma ampla faixa de temperatura e pressão, sendo adequadas para diversas aplicações (SMITH et al., 2007). As EdEs cúbicas com dois e, especialmente, três parâmetros representam uma família de equações amplamente aplicadas na engenharia. As mais conhecidas são a EdE proposta por van der Waals em 1873 e as diversas versões que foram derivadas a partir dela, como é o caso da

Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), sendo as duas últimas as mais empregadas nas indústrias química e de petróleo (KONTOGEORGIS et al., 2010; LI et al., 2011).

Entretanto, as EdEs cúbicas clássicas falham ao descrever misturas contendo compostos associativos, capazes de realizar ligações de hidrogênio, como água, álcoois, aminas, ácidos, dentre outros, especialmente em amplos intervalos de temperatura e pressão. Nesse contexto, com o objetivo de suplantar tal limitação e ampliar a aplicabilidade das EdEs cúbicas clássicas já existentes, em 1996 foi apresentada a EdE denominada CPA que consiste na combinação da equação clássica de SRK com o termo de associação da SAFT - *The Statistical Associating Fluid Theory*, aliando precisão com a simplicidade das EdEs cúbicas (KONTOGEORGIS et al., 2006; KONTOGEORGIS et al., 2010).

Enquanto o termo associado à SRK descreve as interações não associativas entre as moléculas, a SAFT consiste em uma EdE não cúbica fundamentada na teoria de perturbação de primeira ordem de Wertheim e algumas de suas formulações são empregadas na modelagem de sistemas contendo fluidos altamente polares e inclui os efeitos associativos (SEITMAGANBETOV et al., 2021; KONTOGEORGIS et al., 2010). O termo associativo considera a interação específica sítio-sítio resultante de ligações de hidrogênio entre moléculas iguais (auto-associação) e diferentes (associação cruzada ou solvatação). No entanto, polaridade e interações quadrupolares não foram explicitamente levadas em consideração (KONTOGEORGIS et al., 2006; VELHO et al., 2021; KONTOGEORGIS et al., 2010).

Nesse sentido, a CPA passou a cobrir uma grande variedade de compostos de interesse para a indústria de petróleo e gás compreendendo hidrocarbonetos, gases, água, além de álcoois e glicóis frequentemente utilizados como inibidores de hidratos (KONTOGEORGIS et al., 2006). Na ausência de compostos associativos, a equação da CPA se reduz à SRK, amplamente aceita na indústria de óleo e gás (KONTOGEORGIS et al., 2010).

Ainda dentro da categoria de modelos termodinâmicos, são utilizados *softwares* comerciais de predição de propriedades termodinâmicas, como o REFPROP®. Este programa, desenvolvido pelo NIST, é fundamentado nos modelos de mistura e fluido puro mais precisos atualmente disponíveis como as EdEs explícitas para a energia de Helmholtz, a EdE de Benedict-Webb-Rubin modificada e o modelo de estados correspondentes estendidos. Ele fornece uma série de dados em formato de

tabelas e gráficos das propriedades termodinâmicas e de transporte de fluidos industrialmente importantes e suas misturas, sendo amplamente aceito e largamente empregado como *software* referência (REFPROP, 2022; MULERO et al., 2012).

Modelos desenvolvidos empregando técnicas de inteligência artificial, como máquina de vetores de suporte (SVM - *Support Vector Machine*) e redes neurais artificiais (ANN - *Artificial Neural Network*), foram impulsionados por dificuldades associadas às correlações matemáticas das abordagens teóricas e pela generalização limitada dos modelos empíricos e semi-empíricos. Suas predições são mais precisas e generalizadas se comparadas com essas duas técnicas (ABBASI et al., 2016).

No entanto, esse método apresenta diversas limitações como a ausência de regras específicas para estabelecer a ANN e o desconhecimento do tempo requerido para se encontrar uma solução (OJAKI et al., 2020). O procedimento amplamente empregado para otimizar a configuração da rede é baseado em tentativa e erro sendo demorado e nem sempre resultando na melhor ANN para um determinado conjunto de dados (MOHANRAJ et al., 2015). Além disso, a capacidade preditiva da ANN exige uma quantidade de dados experimentais dez vezes maior que o número de parâmetros ajustáveis (OJAKI et al., 2020).

### **2.3 Trabalhos com modelagem**

Existem mais de 15 séries de hidrocarbonetos, que foram agrupadas de acordo com características específicas, sendo uma das mais comuns as parafinas que englobam os hidrocarbonetos normais ou alcanos (ROSA et al., 2006).

Em reservatórios de petróleo, além dos hidrocarbonetos e gás, a presença de água é comum sendo um subproduto da extração. A sua presença afeta o comportamento termodinâmico da mistura, podendo influenciar na qualidade do produto final, ocasionar danos às instalações em razão de processos de corrosão e formação de hidratos e representar dificuldades adicionais em virtude de requisitos de aquecimento e bombeamento (VEGA et al., 2016).

A série de n-alcanos com caráter não associativo e natureza complexa resulta em comportamentos anômalos, como solubilidade mínima em água a baixas temperaturas, e características particulares derivadas do efeito hidrofóbico. Em decorrência de sua relevância em termos práticos e comportamento desafiador, a

termodinâmica de sistemas compostos por água e n-alcenos foi tema de diversos estudos (VEGA et al., 2016).

Queimada et al. (2005) utilizaram a combinação da teoria do gradiente com a EdE CPA para modelar a tensão interfacial de sistemas vapor-líquido compostos por hidrocarbonetos, etanol e água em um intervalo de temperaturas reduzidas entre 0,45 e 0,8. Foram obtidos resultados satisfatórios com desvios percentuais médios inferiores a 1,2%.

As misturas água-alcenóis são também objeto de estudo de diversos trabalhos, uma vez que apresentam comportamento não ideal e são comuns na indústria (VEGA et al., 2016).

Oliveira et al. (2008) modelaram a tensão interfacial de compostos não associativos das séries dos n-alcenos e n-fluoroalcenos e compostos associativos da série de n-alcenóis, através da combinação da teoria do gradiente de densidade com a EdE CPA para uma ampla faixa de temperaturas de 305,3 a 868,8 K. As tensões interfaciais obtidas para os compostos estudados apresentaram um desvio médio global de 0,5% e foi possível prever valores de tensão interfacial de algumas misturas binárias vapor-líquido de hidrocarbonetos, de alcenóis e da combinação de hidrocarbonetos com alcenóis.

Oliveira et al. (2011) empregaram a combinação da teoria do gradiente com a EdE CPA para a descrição das tensões superficiais de diversas famílias de ésteres permitindo estimativas com erros médios globais de 1,5% na faixa de temperaturas reduzidas de 0,45 a 0,70.

Em processos de recuperação de óleo e captura e estocagem de carbono, diversos problemas são atrelados ao transporte e escoamento de dióxido de carbono enriquecido com água. Assim, um grande número de trabalhos é voltado para o estudo do equilíbrio líquido-líquido ou líquido-vapor dessa mistura (VEGA et al., 2016).

Khosharay et al. (2013) aplicaram a teoria do gradiente linear em combinação com a EdE CPA com o objetivo de modelar os sistemas ternários  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  para os quais a previsão obtida mostrou boa concordância com os dados experimentais com um desvio absoluto médio global de, aproximadamente, 1,31%.

Khosharay (2015) modelou a tensão interfacial das misturas  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$  para um intervalo de temperaturas de 298,15 a 373,15 K e pressões de 10 a 300 bar utilizando a combinação entre a teoria do gradiente linear com a EdE CPA. Os valores de tensão interfacial obtidos exibiram uma boa concordância com os



dados experimentais para o sistema  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$  apresentando um desvio absoluto médio global de, aproximadamente, 3,42%.

Hekayati et al. (2017) utilizaram uma versão modificada da equação de Butler associada à EdE CPA com o objetivo de prever e correlacionar a tensão interfacial de 18 misturas líquidas binárias de compostos associativos como álcoois, glicóis, ácidos e fenol. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos empregando-se as EdEs de SRK e PG. Foi demonstrado que a previsão dos valores de tensão interfacial calculados através da CPA apresentou um desvio relativo absoluto médio de 9,78% em relação aos dados experimentais, enquanto esse desvio foi de 73,87% e 28,38% para as EdEs SRK e PR, respectivamente. Na correlação dos dados experimentais esse desvio foi de 5,29% para a CPA e de 7,09% e 11,02% para a SRK e PR, respectivamente.

Khosharay et al. (2017) utilizaram dois modelos associados com EdE CPA para descrever a tensão interfacial dos sistemas água/metanol, água/etanol, água/1-propanol e água/monoetilenoglicol. Os modelos empregados foram o da igualdade dos potenciais químicos na interface e no meio e a teoria do gradiente de interfaces não homogêneas que apresentaram resultados com desvio absoluto médio percentual de 2,59% e 1,75%, respectivamente.

Khosharay et al. (2020) combinaram o modelo de Parachor com a igualdade de potenciais químicos e a EdE CPA para estimar a tensão interfacial de misturas líquido-líquido de água com hidrocarbonetos nas faixas de temperatura e pressão de 285,65 a 423 K e 1 a 3000 bar, respectivamente. Os resultados mostraram um bom desempenho da CPA, com um desvio médio absoluto de 2,33%, para sistemas quaternários compostos pela mistura de água, hexano, decano e hexadecano.

Hernández et al. (2022) utilizaram diferentes modelos termodinâmicos, dentre os quais o modelo de Lamperski, para a modelagem da tensão interfacial e o equilíbrio de fases de misturas contendo água e amina na faixa de temperaturas de 298,15 a 323,15 K. Os resultados demonstraram que Lamperski foi o melhor método preditivo de tensão interfacial dentre os modelos utilizados.

## **2.4 Contribuição do trabalho**

De acordo com Hekayati et al. (2017), embora muitos avanços tenham sido feitos rumo à utilização de EdEs em modelos termodinâmicos, poucos estudos foram

dedicados a investigar a combinação da equação de Butler com EdEs modernas, como a CPA.

Além disso, o levantamento do estado da arte demonstrou que existe um número reduzido de trabalhos que modelaram sistemas contendo misturas de hidrocarbonetos com compostos associativos, tipicamente encontrados na indústria de óleo e gás, utilizando a EdE CPA.

Diante do exposto nas seções precedentes e tendo-se em vista que se trata de um nicho pouco explorado, este trabalho procura contribuir com a implementação de dois modelos, Butler e Lamperski, associados à EdE CPA que permitam estimar a tensão interfacial de misturas binárias contendo compostos associativos.

## 2.5 Objetivos

O objetivo geral do trabalho consiste em implementar computacionalmente um modelo termodinâmico com a utilização da EdE CPA (KONTOGEORGIS et al., 2006) juntamente com a equação de Butler modificada (HEKAYATI et al., 2017) e o modelo de Lamperski (LAMPERSKI, 1991) para determinar a tensão interfacial de misturas binárias que contenham pelo menos um composto capaz de formar ligações de hidrogênio (associação), como água, álcoois, dentre outros.

Para atingir o objetivo geral, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Realizar um levantamento na literatura dos trabalhos desenvolvidos para estimativa da tensão interfacial através de equações de estado;
- Implementar na linguagem de programação Python® um modelo para a predição da tensão interfacial de misturas contendo compostos capazes de formar ligações de hidrogênio;
- Validar o modelo através da comparação dos resultados com dados experimentais da literatura e valores obtidos através de *softwares* comerciais de predição de propriedades termofísicas.

### 3 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Este capítulo foi dividido em quatro partes nas quais constam as etapas para o desenvolvimento do modelo termodinâmico. As duas primeiras seções descrevem toda a fundamentação teórica necessária dos modelos utilizados para a determinação da tensão interfacial enquanto na terceira parte é detalhada a EdE CPA (KONTOGEOORGIS et al., 2006), que é empregada em conjunto com os modelos. O capítulo finaliza com aspectos relacionados à implementação computacional do modelo termodinâmico proposto.

#### 3.1 Modelo de Butler (BT)

Para a estimativa da tensão interfacial de uma mistura, partiu-se da equação de Butler modificada, proposta por Hekayati et al. (2017):

$$\sigma^M = \frac{1}{\bar{A}_i} \left[ A_i \sigma_i + RT \ln \left( \frac{x_{iS} \phi_{iS}^M}{x_{iB} \phi_{iB}^M} \right) \right] \quad (1)$$

Em que  $\sigma^M$  é a tensão interfacial da mistura,  $\bar{A}_i$  é a área superficial parcial molar do componente  $i$ ,  $A_i$  é área superficial molar do componente puro  $i$ ,  $\sigma_i$  é a tensão interfacial do componente puro  $i$ ,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura do sistema,  $x_{iS}$  é a fração molar do componente  $i$  na interface,  $x_{iB}$  é a fração molar do componente  $i$  no meio,  $\phi_{iS}^M$  é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na interface e  $\phi_{iB}^M$  é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  no meio. A definição teórica dos coeficientes de fugacidade pode ser encontrada em Smith et al. (2007).

O somatório das frações molares de todos os componentes na interface,  $x_{iS}$ , deve ser unitário, conforme expresso pela relação:

$$\sum_{i=1}^N x_{iS} = 1 \quad (2)$$

Juntas, as equações (1) e (2) geram um sistema de equações não linear que deverá ser resolvido iterativamente até a convergência para a obtenção da composição (fração molar) da interface, e a tensão interfacial da mistura.

Para o cálculo da tensão interfacial dos componentes puros,  $\sigma_i$ , empregou-se a correlação proposta por Mulero et al. (2012), que resultou da otimização do modelo utilizado no programa REFPROP®, desenvolvido pelo NIST:

$$\sigma_i(T) = \sum_{i=0}^{k-1} a_i \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{s_i} \quad (3)$$

Os coeficientes  $a_i$  e  $s_i$  são obtidos do ajuste dos dados experimentais disponíveis e nos quais o índice  $i$  pode assumir o valor de 0 a 2, a depender de  $k$  que varia de 1 a 3. Por fim,  $T_c$  representa a temperatura crítica líquido/vapor.

A Tabela 1 resume os valores dos coeficientes  $a_i$  e  $s_i$  utilizados para cada um dos componentes estudados.

**Tabela 1 - Constantes da correlação utilizada para os componentes estudados**

Componente		$T_c$ [K]	Dados						Ref.
			$a_0$	$s_0$	$a_1$	$s_1$	$a_2$	$s_2$	
Água	H <sub>2</sub> O	647,096	-0,1306	2,471	0,2151	1,233			[1]
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	514,71	0,0628594	1,04726	-29,4208	4,34139	29,4913	4,34996	[2]
Metano	CH <sub>4</sub>	190,564	0,03825	1,191	-0,006024	5,422	-0,0007065	0,6161	[1]
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	305,322	0,07602	1,320	-0,02912	1,676			[1]
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	369,83	0,05334	1,235	-0,01748	4,404			[1]
N-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	425,2	0,05138	1,209					[1]
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	507,82	0,210952	1,0962	-0,158485	1,05893			[1]
Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	562,02	0,07298	1,232	-0,0007802	0,8635	-0,0001756	0,3065	[1]
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	304,13	0,07863	1,254					[1]
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	126,192	0,02898	1,246					[1]

[1] Mulero et al. (2012); [2] Mulero et al. (2015)

Fonte: Autoria própria (2022)

A área superficial molar dos componentes puros,  $A_i$ , é dada pela equação:

$$A_i = N_A^{1/3} V_i^{2/3} \quad (4)$$

Em que  $N_A$  é a constante de Avogadro e  $V_i$  é o volume molar dos componentes puros no meio.

Como a utilização de uma EdE resulta na obtenção dos volumes parciais molares dos componentes e a área superficial parcial molar dos componentes,  $\bar{A}_i$ , é distinta da sua área superficial molar, emprega-se a seguinte equação para a água:

$$\bar{A}_i = N_A^{1/3} \bar{V}_i^{2/3} \quad (5)$$

Na qual  $\bar{V}_i$  representa o volume parcial molar do componente  $i$ . Para líquidos apolares, não miscíveis em água, é válida a expressão:

$$\bar{A}_i = \alpha' N_A^{1/3} \bar{V}_i^{2/3} \quad (6)$$

Nela,  $\alpha'$  é um parâmetro ajustável a partir das tensões interfaciais experimentais existentes para sistemas binários compostos por água e líquidos apolares, conforme obtido por Khosharay et al. (2020).

Por fim, os coeficientes de fugacidade do componente  $i$  na interface,  $\phi_{iS}^M$ , e no meio,  $\phi_{iB}^M$ , são também obtidos a partir de uma EdE. Nesse trabalho será usada a EdE CPA.

### 3.2 Modelo de Lamperski (LM)

Outro modelo empregado para a estimativa da tensão interfacial de uma mistura foi o método de Lamperski (1991), que propôs a seguinte equação:

$$\sigma^M = \sum_{i=1}^N n_i x_{is} (\mu_{s,i} - \mu_{b,i}) \quad (7)$$

Em que  $\sigma^M$  é a tensão interfacial da mistura,  $N$  corresponde ao número de compostos da mistura,  $x_{is}$  é fração molar do componente  $i$  na interface,  $\mu_{s,i}$  e  $\mu_{b,i}$  são os potenciais químicos do componente  $i$  na interface e no meio, respectivamente, e  $n_i$  é o número de mols do componente  $i$  por unidade de área da interface, dado por:

$$n_i = \frac{d}{\bar{V}_i} \quad (8)$$

Em que  $\bar{V}_i$  é o volume parcial molar do componente  $i$  e  $d$  é a espessura da camada monomolecular, dada por:

$$d = 3^{-0,5} \left( \frac{4\bar{V}_i}{N_A} \right)^{1/3} \quad (9)$$

Em que  $N_A$  corresponde ao número de Avogadro.

Da teoria de Flory (1941), o potencial químico dos componentes no meio pode ser reescrito como função do volume parcial molar,  $\bar{V}_i$ , enquanto o potencial químico na interface pode ser escrito como a composição dos componentes na interface,  $x_{is}$ . Assim, a tensão interfacial de uma mistura binária pode ser determinada através de:

$$\sigma^M = x_{1s}\sigma_1 + x_{2s}\sigma_2 + RT \left( n_1 x_{1s} \ln \frac{x_{1s}}{\bar{V}_1} - n_2 x_{2s} \ln \frac{x_{2s}}{\bar{V}_2} \right) \quad (10)$$

Em que  $x_{1s}$  e  $x_{2s}$  são obtidos através da resolução do sistema de equações não lineares de forma iterativa:

$$x_{1s} + \bar{V}_2 \left( \frac{x_{1s}}{x_{iB}} \right)^{r_{12}} \exp \left( \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{n_2 RT} + r_{12} - 1 \right) = 1 \quad (11)$$

$$x_{1s} + x_{2s} = 1 \quad (12)$$

Em que  $x_{iB}$  corresponde à composição do componente no meio e:

$$r_{12} = \frac{n_1}{n_2} \quad (13)$$

### 3.3 Equação de estado Cubic Plus Association

Para este trabalho, a EdE escolhida foi a *Cubic Plus Association*, ou simplesmente CPA. Ela pode ser expressa para misturas em termos da pressão, conforme a equação:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left( 1 - \frac{v^2}{g} \frac{\partial g}{\partial v} \right) \sum_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (14)$$

Em que  $P$  é a pressão,  $T$  é a temperatura,  $R$  é a constante universal dos gases,  $v$  é o volume específico molar,  $b$  é o co-volume ou parâmetro de repulsão,  $a(T)$  é o parâmetro de energia ou atração,  $g$  é a função de distribuição radial e  $X_{A_i}$  é a fração de sítios associativos não ligados.

Para a obtenção do volume específico, é necessário realizar um cálculo iterativo, como o método de Newton-Raphson, até que ocorra a convergência.

O parâmetro de energia ou atração  $a(T)$  que considera as interações de van der Waals entre moléculas é calculado através da equação a seguir:

$$a(T) = a_0 \left( 1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r}) \right)^2 \quad (15)$$

O termo  $T_r$  corresponde à temperatura reduzida do fluido, que consiste na razão entre a temperatura do sistema e a temperatura crítica do componente. As constantes  $a_0$ ,  $b$  e  $c_1$  são parâmetros dos compostos puros, normalmente encontrados na literatura ou então regredidos de dados experimentais. Na ausência de dados nessas duas fontes, utilizam-se os valores calculados através das constantes equivalentes da equação de SRK, que empregam as condições críticas dos compostos (SOAVE, 1972).

$$a_0 = 0,42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (16)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (17)$$

$$c_1 = 0,48508 + 1,5517\omega_i - 0,15613\omega_i^2 \quad (18)$$

Em que  $\omega_i$  é o fator acêntrico e os termos  $T_c$  e  $P_c$  são a temperatura e pressão críticas dos compostos, respectivamente.

EdEs são, basicamente, desenvolvidas para compostos puros, assim, quando aplicadas a sistemas multicomponentes, é preciso empregar regras de mistura para descrever as forças atrativas e repulsivas exercidas entre as moléculas das diferentes substâncias ali presentes (DANESH, 1998; VELHO et al., 2021). O sucesso de uma EdE em prever as condições de equilíbrio irá depender de sua capacidade e das regras de mistura utilizadas (DANESH, 1998).

Comumente, são empregadas as regras de mistura de um fluido de van der Waals (vdW1f), que exibe uma dependência quadrática da composição para seus dois parâmetros: parâmetro de energia e co-volume. O parâmetro de energia é calculado através da expressão (VELHO et al., 2021; KONTOGEORGIS et al., 2010):

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (19)$$

Nela,  $x$  representa a fração molar de cada componente e o termo  $a_{ij}$  é o parâmetro de energia cruzada, que normalmente é obtido através da regra de combinação dada pela média geométrica dos parâmetros de energia, conforme equação:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (20)$$

O termo  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binária, uma constante ajustável normalmente obtida a partir da regressão de dados experimentais de equilíbrio de fase.

A regra de mistura vdW1f estabelece, ainda, que o co-volume ou parâmetro de repulsão deve ser obtido através da expressão:

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (21)$$

Em que  $x$  representa a fração molar de cada componente e o termo  $b_{ij}$ , denominado parâmetro de co-volume cruzado, é calculado através da regra de combinação dada pela média aritmética dos co-volumes:



$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - l_{ij}) \quad (22)$$

O termo  $l_{ij}$  é o parâmetro de interação binária associado a  $b_m$ . Em sistemas polares complexos e casos especiais, equilíbrios de fase sólido-gás, os dois parâmetros de interação,  $b_{ij}$  e  $l_{ij}$ , são necessários. Nos casos mais frequentes,  $l_{ij}$  é zero e a regra de mistura é reduzida a uma expressão com dependência linear da composição (SOUZA et al., 2015; KONTOGEORGIS et al., 2010; POLING et al., 2000):

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (23)$$

A função de distribuição radial  $g$  é calculada pela equação:

$$g = \frac{4v}{4v - 1,9b} \quad (24)$$

A fração de sítios associativos não ligados,  $X_{A_i}$ , é obtida através da equação:

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (25)$$

A força de associação,  $\Delta^{A_i B_j}$ , é dada por:

$$\Delta^{A_i B_j} = g(\rho) \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (26)$$

Em que os parâmetros de energia de associação,  $\varepsilon^{A_i B_j}$ , e volume de associação,  $\beta^{A_i B_j}$ , são calculados através da regra de combinação CR-1 (KONTOGEORGIS et al., 2010):

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2} \quad (27)$$

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \quad (28)$$

O parâmetro binário de volume é dado por:

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (29)$$

A equação (14), da CPA, em conjunto com a (25), que calcula a fração de sítios associativos não ligados, gera um sistema de equações não linear que deverá ser resolvido iterativamente.

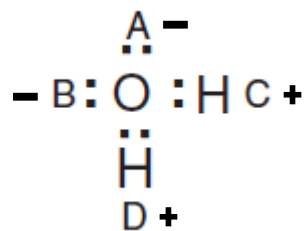
Antes mesmo da estimativa dos parâmetros de associação, uma etapa crucial é determinar o esquema associativo adequado para cada composto associativo, já que esta escolha irá influenciar na equação de fração de sítios associativos. Ela deve ser feita, primeiramente, com base na natureza física do composto e na forma de auto associação esperada, o que não impede de se utilizarem dados experimentais de misturas para auxiliar na seleção final. Álcoois e aminas são melhores modelados utilizando-se um esquema 2B, para água e glicóis sugere-se um esquema 4C e, por fim para ácidos considera-se o esquema 1A (KONTOGEOORGIS et al., 2010).

### 3.3.1 Esquema Associativo Para a Água

Para exemplificar o esquema associativo foi escolhida a água, componente polar e presente nos reservatórios de petróleo.

Conforme sugerido por Kontogeorgis et al. (2010), será adotado o esquema 4C, representado na Figura 2, para sua modelagem.

**Figura 2 - Esquema associativo da água**



Fonte: Adaptado de Kontogeorgis et al. (2010, p. 203)

Como é possível observar a partir da Figura 2, a molécula de água exibe quatro sítios associativos (A, B, C e D), sendo dois sítios positivos e dois negativos. Os sítios positivos se associam apenas com os negativos e vice-versa. Ao aplicar o modelo na Eq. (25) é gerado o seguinte sistema de equações:

$$X_{A_1} = \left[ 1 + \frac{1}{\nu} (X_{C_1} \Delta^{A_1 C_1} + X_{D_1} \Delta^{A_1 D_1}) \right]^{-1} \quad (30)$$

$$X_{B_1} = \left[ 1 + \frac{1}{\nu} (X_{C_1} \Delta^{B_1 C_1} + X_{D_1} \Delta^{B_1 D_1}) \right]^{-1} \quad (31)$$

$$X_{C_1} = \left[ 1 + \frac{1}{\nu} (X_{A_1} \Delta^{A_1 C_1} + X_{B_1} \Delta^{B_1 C_1}) \right]^{-1} \quad (32)$$

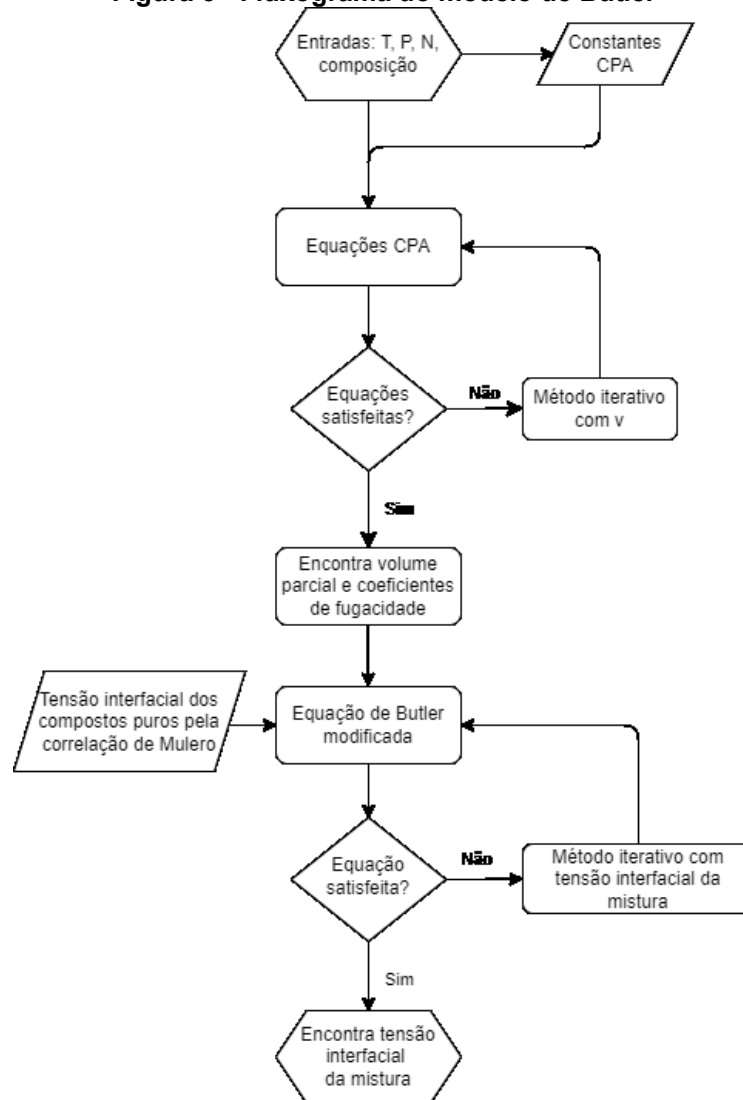
$$X_{D_1} = \left[ 1 + \frac{1}{\nu} (X_{A_1} \Delta^{A_1 D_1} + X_{B_1} \Delta^{B_1 D_1}) \right]^{-1} \quad (33)$$

O sistema de equações deve ser resolvido numericamente e os resultados alimentam a EdE CPA. Simplificações podem ser aplicadas, porém o equacionamento foi apresentado de maneira genérica com o objetivo de demonstrar a aplicação do modelo.

### 3.4 Implementação computacional dos modelos

Para a implementação dos modelos, optou-se pelo Python<sup>®</sup> como linguagem de programação. A Figura 3 apresenta um fluxograma no qual são resumidas as principais etapas do modelo de Butler.

**Figura 3 - Fluxograma do modelo de Butler**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

A variável  $T$  é a temperatura,  $P$  é a pressão,  $v$  é o volume específico molar e  $N$  é o número de compostos na mistura.

Conforme representado no fluxograma, o desenvolvimento numérico pressupõe o conhecimento das condições termodinâmicas de pressão e temperatura do sistema, bem como dos compostos que constituem a mistura e sua composição global. Com esses dados, são definidos os coeficientes da CPA e, na sequência, é realizado o cálculo iterativo, através da utilização do método numérico de Newton Raphson, até que se obtenha o volume parcial molar e os coeficientes de fugacidades. Tais valores, juntamente com as tensões interfaciais dos compostos puros obtidas através da correlação proposta por Mulero et al. (2012) são as variáveis de entrada para a equação de Butler modificada, a qual será resolvida iterativamente através do método da bissecção com o objetivo de resolver o sistema de equações não lineares

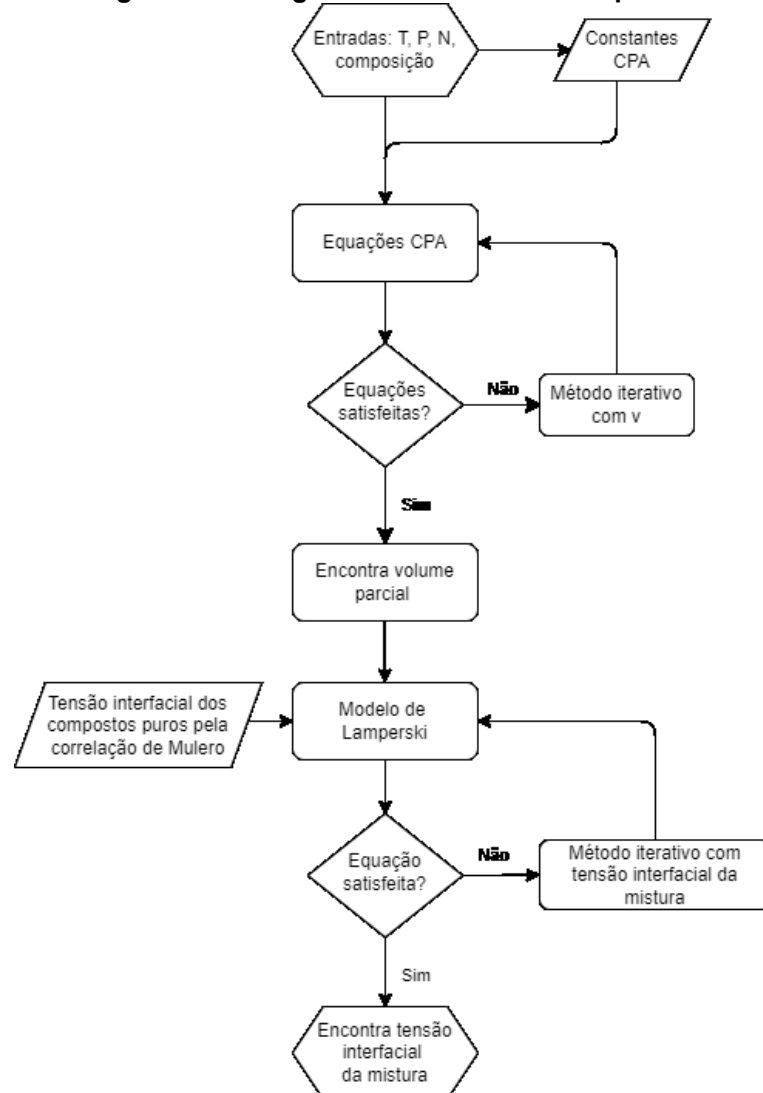
formados pelas equações (1) e (2), representadas novamente na sequência, e determinar a tensão interfacial da mistura:

$$\sigma^M = \frac{1}{\bar{A}_l} \left[ A_i \sigma_i + RT \ln \left( \frac{x_{iS} \phi_{iS}^M}{x_{iB} \phi_{iB}^M} \right) \right] \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^N x_{iS} = 1 \quad (2)$$

A Figura 4 apresenta um fluxograma no qual são resumidas as principais etapas do modelo de Lamperski.

**Figura 4 - Fluxograma do modelo de Lamperski**



Fonte: Autoria própria (2022)

Igualmente ao modelo de Butler, a implementação numérica implica o conhecimento das condições termodinâmicas de pressão e temperatura do sistema, bem como dos compostos que constituem a mistura e sua composição global. Com esses dados, são definidos os coeficientes da CPA e, na sequência, é realizado o cálculo iterativo até que se obtenha o volume parcial molar. Este valor juntamente com as tensões interfaciais dos compostos puros obtidas através da correlação proposta por Mulero et al. (2012) alimentam o sistema de equações do modelo de Lamperski, o qual será resolvido iterativamente através do método da bissecção com o objetivo de resolver o sistema de equações não lineares formados pelas equações (11) e (12), representadas novamente na sequência, e determinar as frações molares interfaciais e as tensões interfaciais dos componentes que compõem a mistura:

$$x_{1s} + \bar{V}_2 \left( \frac{x_{1s}}{x_{iB}} \right)^{r_{12}} \exp \left( \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{n_2 RT} + r_{12} - 1 \right) = 1 \quad (11)$$

$$x_{1s} + x_{2s} = 1 \quad (12)$$

Os valores de fração molar e tensão interfacial individual são então substituídos na equação (10) para calcular a tensão interfacial da mistura:

$$\sigma^M = x_{1s}\sigma_1 + x_{2s}\sigma_2 + RT \left( n_1 x_{1s} \ln \frac{x_{1s}}{\bar{V}_1} - n_2 x_{2s} \ln \frac{x_{2s}}{\bar{V}_2} \right) \quad (10)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo foi dividido em duas seções. Na primeira delas, os resultados obtidos para a tensão interfacial individual dos componentes puros, selecionados para compor as misturas, foram comparados com dados experimentais retirados da literatura, bem como com os valores fornecidos pelo *software* REFPROP®.

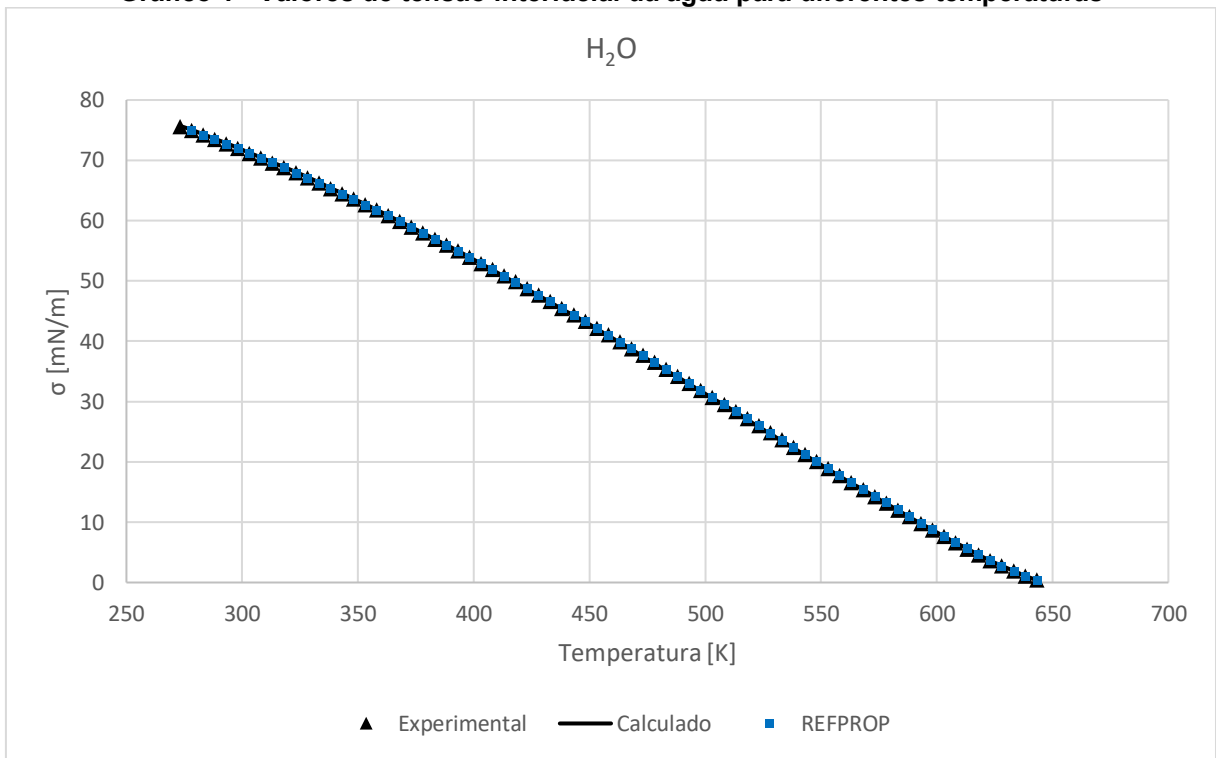
Na segunda seção, subdividida em três partes, são apresentados os resultados de tensão interfacial encontrados para misturas binárias formadas com a combinação dos componentes puros listados na seção precedente. Na primeira parte constam os resultados obtidos para as misturas binárias contendo apenas compostos não associativos. Na sequência, são exibidos os resultados para misturas binárias nas quais um dos compostos apresenta caráter associativo. Por fim, os resultados de duas misturas não associativas obtidos com a implementação dos modelos termodinâmicos propostos foram confrontados com os dados retirados do programa REFPROP®.

### 4.1 Tensão interfacial individual de compostos puros

Conforme mencionado previamente neste trabalho, como parte da implementação da metodologia apresentada, foi empregada uma correlação proposta por Mulero et al. (2012) para o cálculo da tensão interfacial individual dos componentes puros. Os componentes escolhidos foram aqueles utilizados para as misturas estudadas: água, etanol, metano, etano, propano, n-butano, hexano, benzeno, dióxido de carbono e nitrogênio.

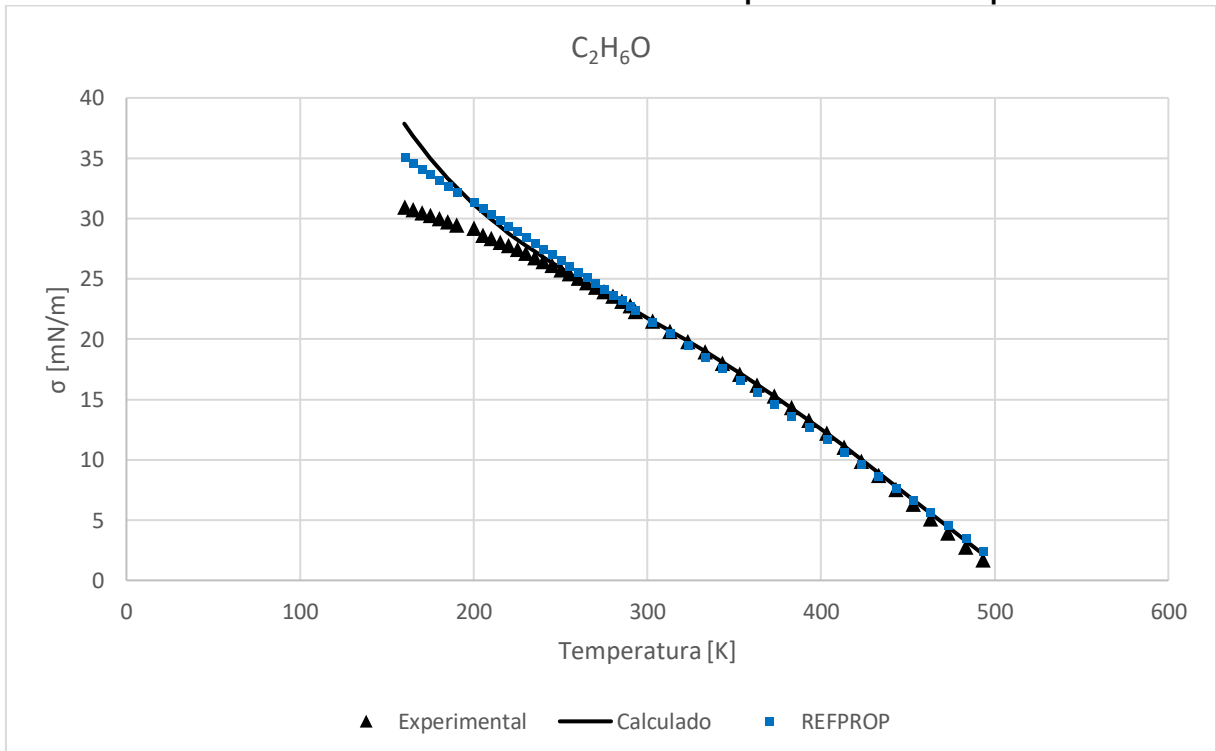
Os Gráficos 1 a 10 exibem os valores obtidos através da correlação comparados com dados experimentais e retirados do programa REFPROP®.

Gráfico 1 - Valores de tensão interfacial da água para diferentes temperaturas



Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (IAPWS, 2014) e dados do REFPROP® (NIST, 2013)

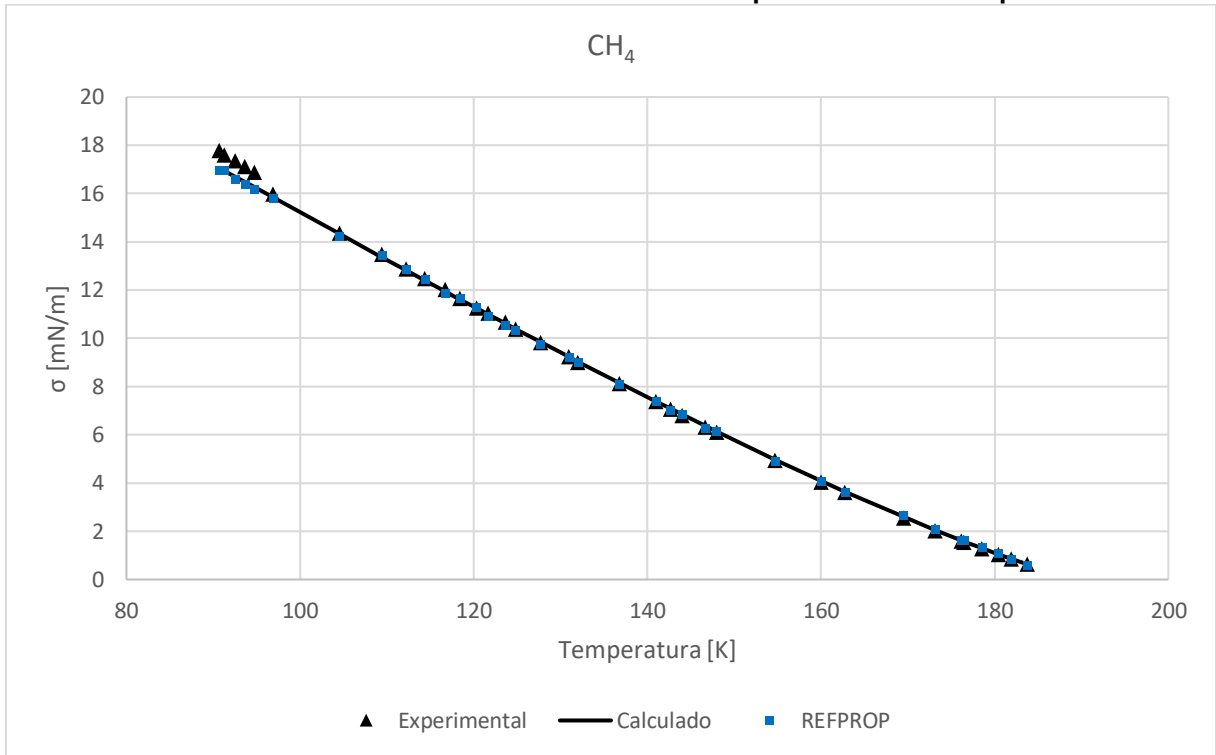
Gráfico 2 - Valores de tensão interfacial do etanol para diferentes temperaturas



Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (STEPHAN; HILDWEIN, 1987; MURATOV; KHIM, 1980) e dados do REFPROP® (NIST, 2013)

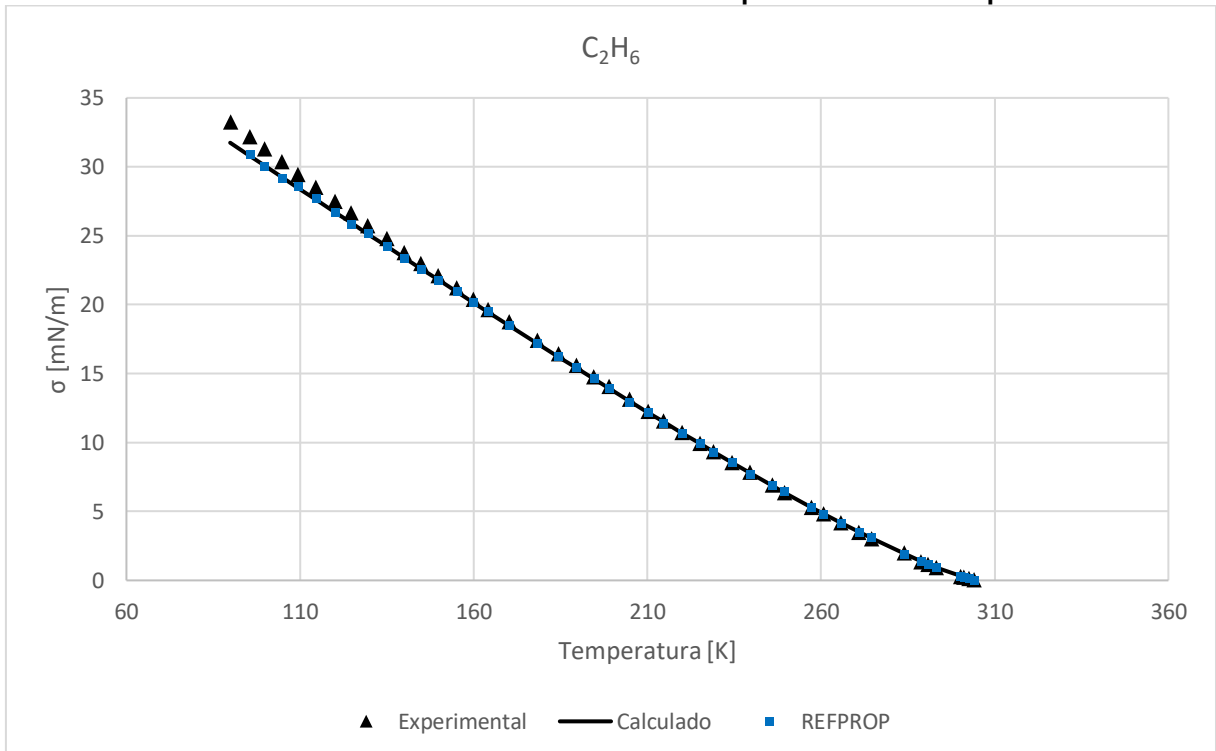


Gráfico 3 - Valores de tensão interfacial do metano para diferentes temperaturas



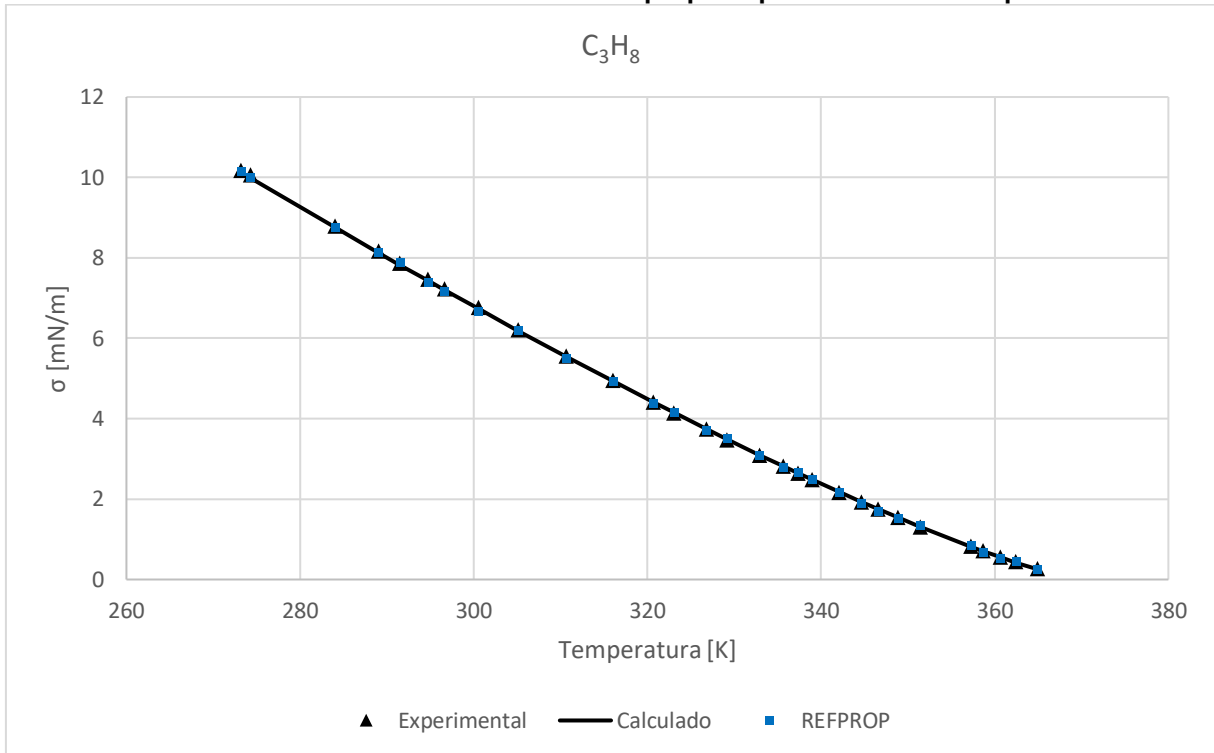
Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (SPROW; PRAUSNITZ, 1966; BAIDAKOV; KHVOSTOV; MURATOV, 1982) e dados do REFPROP® (NIST, 2013)

Gráfico 4 - Valores de tensão interfacial do etano para diferentes temperaturas



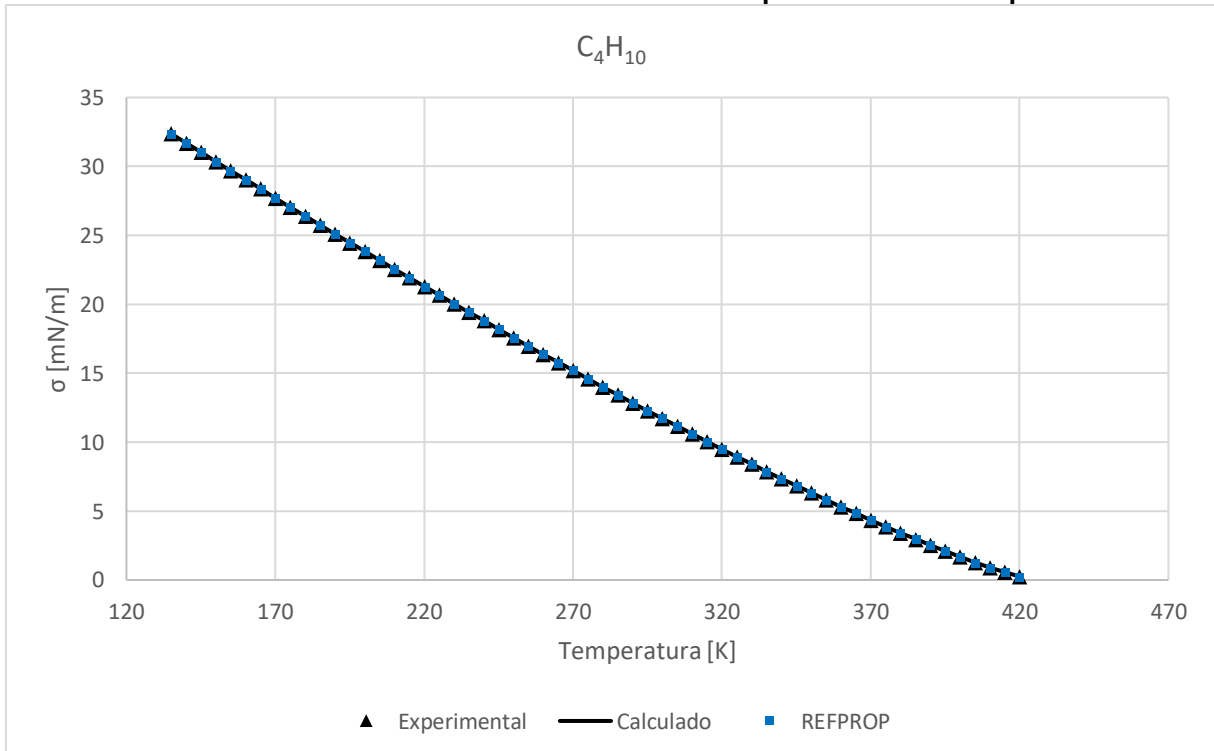
Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (BAIDAKOV; SULLA, 1987) e dados do REFPROP® (NIST, 2013)

**Gráfico 5 - Valores de tensão interfacial do propano para diferentes temperaturas**



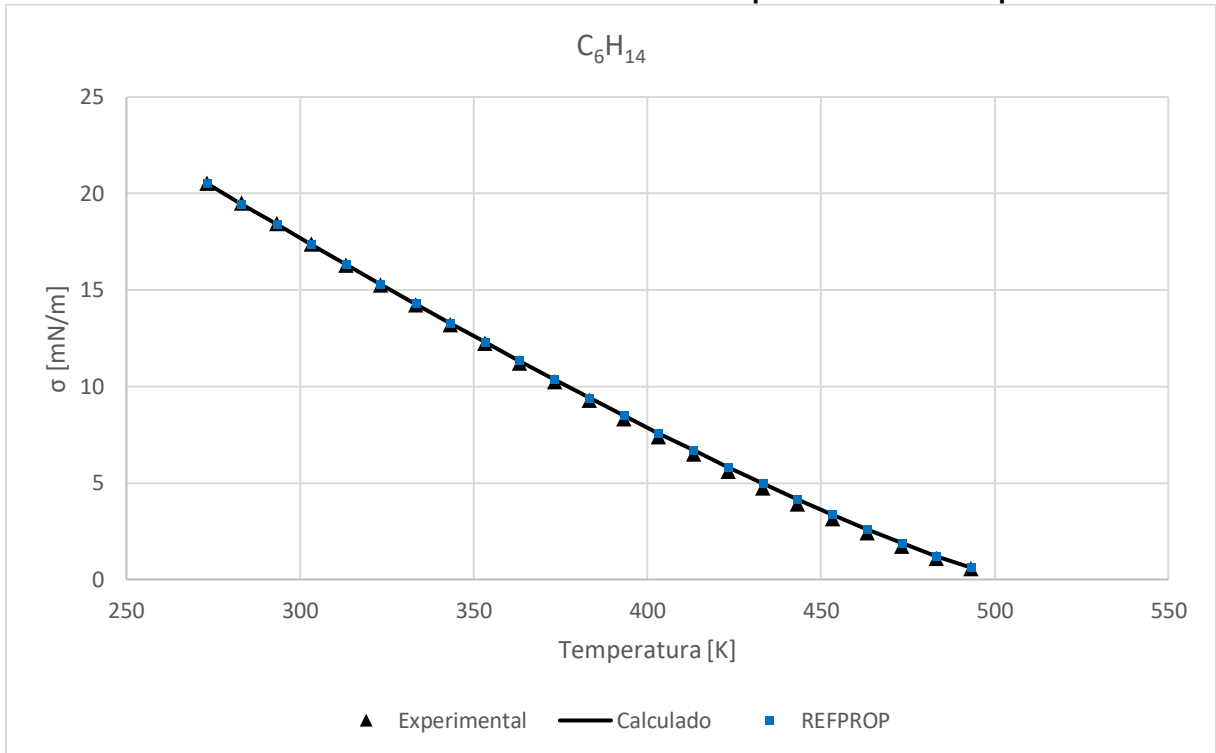
Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (BAIDAKOV; SULLA, 1985) e dados do REFPROP® (NIST, 2013)

**Gráfico 6 - Valores de tensão interfacial do n-butano para diferentes temperaturas**



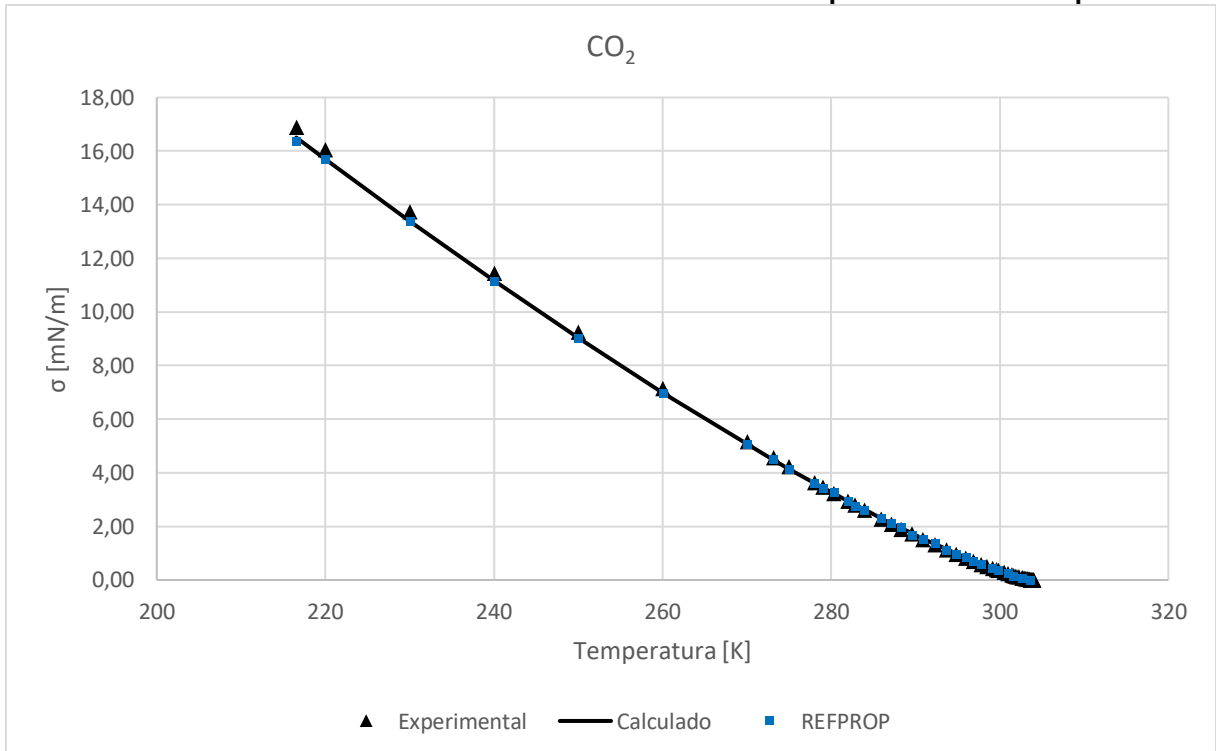
Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (STEPHAN; HILDWEIN, 1987) e dados do REFPROP® (NIST, 2013)

**Gráfico 7 - Valores de tensão interfacial do hexano para diferentes temperaturas**



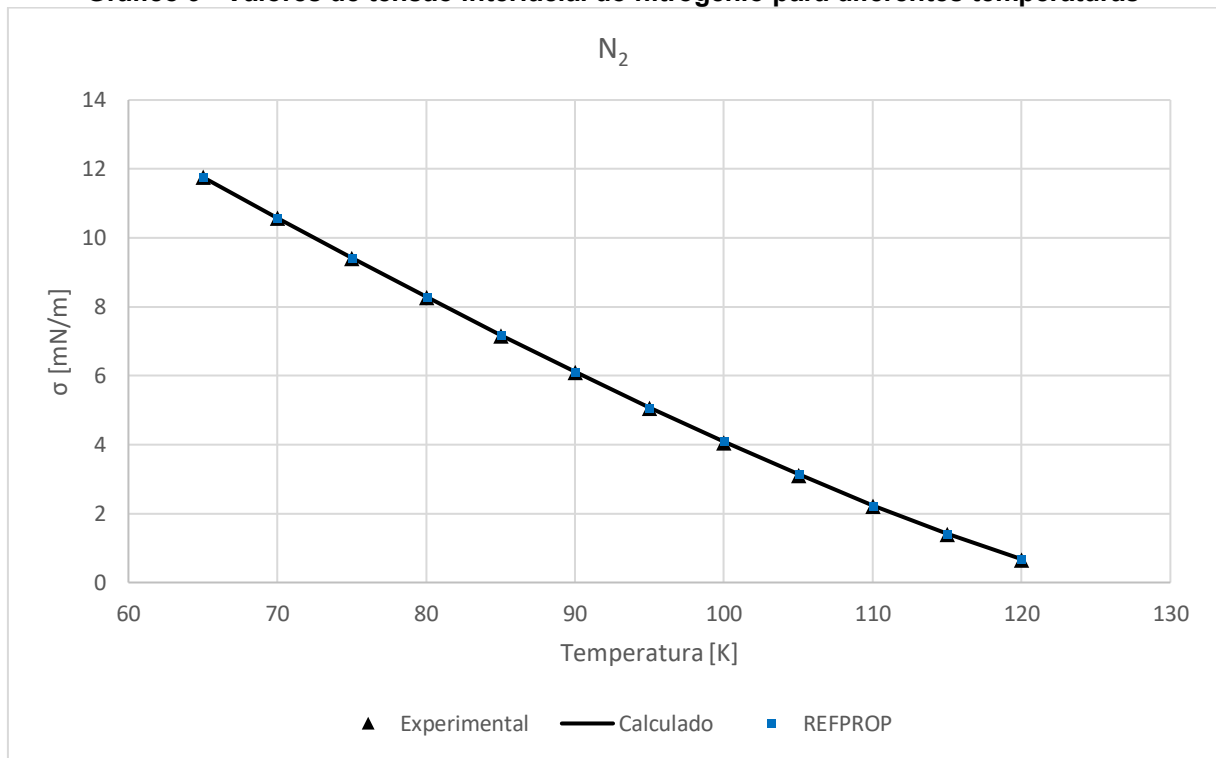
Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (VARGAFTIK, 1975) e dados do REFPROP® (NIST, 2013)

**Gráfico 8 - Valores de tensão interfacial do dióxido de carbono para diferentes temperaturas**



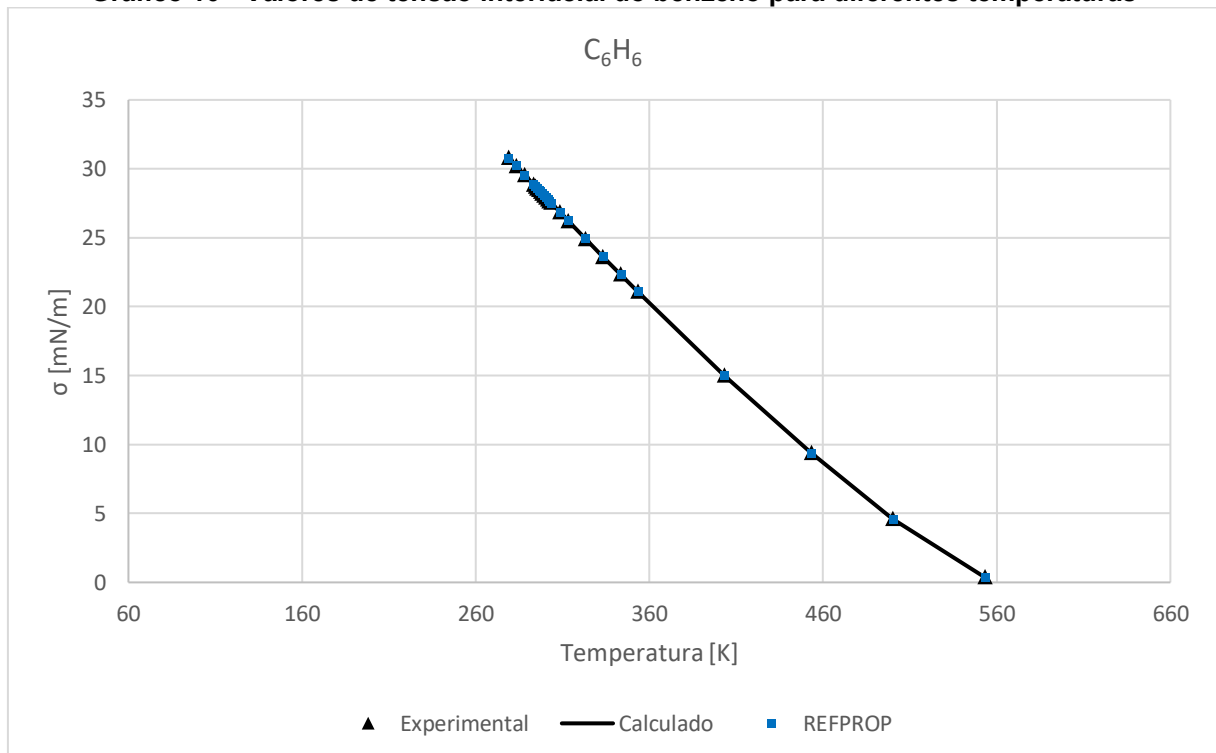
Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (MURATOV; SKRIPOV, 1982; RATHJEN; STRAUB, 1977) e dados do REFPROP® (NIST, 2013)

**Gráfico 9 - Valores de tensão interfacial do nitrogênio para diferentes temperaturas**



Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (STANSFIELD, 1958) e dados do REFPROP® (NIST, 2013)

**Gráfico 10 - Valores de tensão interfacial do benzeno para diferentes temperaturas**



Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (SOUČKOVÁ; KLOMFAR; PÁTEK, 2013) e dados do REFPROP® (NIST, 2013)

A partir da observação dos gráficos e da análise dos resultados obtidos que, com exceção do etanol para a faixa de temperaturas de 160 a 230 K, a correlação proposta resulta em valores de tensão interfacial em boa concordância com a literatura e com o REFPROP®.

Ainda, verificou-se que, em geral, os erros associados aos valores de tensão interfacial estimados pela correlação são ligeiramente menores do que aqueles fornecidos pelo REFPROP®, conforme resumido na Tabela 2. Tal resultado era esperado, pois, segundo Mulero et al. (2012), a correlação consiste na otimização do modelo utilizado no próprio REFPROP®.

**Tabela 2 - Erros associados aos valores de tensão interfacial estimados pela correlação proposta por Mulero et al. (2012) e pelo *software* REFPROP® quando comparados com dados experimentais**

Componente		Erro (%)	
		Correlação	REFPROP®
Água	H <sub>2</sub> O	0,41	1,73
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	5,19	6,15
Metano	CH <sub>4</sub>	1,09	1,88
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,18	2,70
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,85	1,60
N-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,85	3,10
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,10	0,03
Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,66	0,49
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	3,77	5,48
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	0,82	0,82

Fonte: Autoria própria (2022)

Outro aspecto possível de evidenciar, e que corrobora com o mencionado por Poling et al. (2000), é a diminuição da tensão interfacial com o aumento da temperatura tendendo ao valor zero quando se aproxima do ponto crítico.

## 4.2 Tensão interfacial de misturas binárias

Nesta etapa, optou-se por implementar misturas para as quais foram encontrados dados experimentais que permitissem comparação. Neste contexto, na Tabela 3 são listadas as misturas estudadas, bem como os erros médios associados aos valores de tensão interfacial obtidos através da implementação dos modelos propostos:

**Tabela 3 - Misturas implementadas e erros percentuais e absolutos dos valores de tensão interfacial obtidos através dos modelos em comparação com dados experimentais**

Sistema	Componente	Número de pontos experimentais	Erros médios				
			%		Absolutos (mN/m)		
			BT	LM	BT	LM	
Não associativo	Metano + Etano	CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	57	21	18	0,94	0,74
	Metano + Propano	CH <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	41	54	118	0,80	1,59
	Dióxido de carbono + N-Butano	CO <sub>2</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	42	842	434	1,82	1,29
	Nitrogênio + Metano	N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	58	76	20	2,09	0,35
	Nitrogênio + Etano	N <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	71	13	26	1,23	3,09
Associativo	Etanol + Hexano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O + C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	77	3	3	0,57	0,56
	Etanol + Benzeno	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	16	11	3	2,54	0,63
	Água + Metano	H <sub>2</sub> O + CH <sub>4</sub>	21	16	17	8,85	9,45

Fonte: Autoria própria (2022)

A partir da análise da Tabela 3 observa-se que os erros médios percentuais, principalmente dos sistemas não associativos, apresentaram desvios consideráveis. Porém, como será visto graficamente adiante, os métodos implementados foram capazes de capturar o comportamento físico da propriedade exibindo resultados em boa concordância com os dados experimentais.

Com base em um estudo mais cuidadoso dos dados experimentais observa-se que quanto menores os valores de tensão interfacial, mais pronunciados serão os erros percentuais associados, elevando a média global do conjunto de dados. Além disso, ao traduzir esses números para valores absolutos, percebe-se que tais desvios não foram tão expressivos. Isto é, conforme os valores de tensão ficam menores e mais próximos de zero o valor dos desvios percentuais cresce acentuadamente, enquanto que o valor dos desvios absolutos se mantém similar para todos os casos.

Assim, os elevados erros médios percentuais apresentados não implicam necessariamente em resultados não satisfatórios. É o que se observa, por exemplo, para a mistura dióxido de carbono/n-butano para a qual os valores de erros médios absolutos se mostraram melhores do que aqueles exibidos para o sistema água/metano, embora o erro médio percentual deste sistema estivesse dentro de uma margem aceitável.

Particularmente para o caso da mistura dióxido de carbono/n-butano, o erro percentual associado à correlação empregada para o cálculo da tensão interfacial dos componentes puros, exibido na Tabela 2, ajuda a explicar, em partes, um pior desempenho dos resultados obtidos para esse sistema.

Em geral, os erros médios absolutos revelam que dentre os modelos implementados o de Lamperski é o que apresentou melhores resultados. Isto pode ser explicado com base no equacionamento de cada um dos modelos. Ambos envolvem o cálculo de uma propriedade obtida diretamente através EdE CPA, o volume parcial molar. No entanto, o modelo de Butler depende ainda dos valores de coeficiente de fugacidade da interface e do meio. Ao contrário do volume parcial molar, tais propriedades são calculadas de maneira indireta pela CPA e, portanto, seus valores estão sujeitos a erros propagados. Ademais, como pode ser evidenciado na equação (1), no cálculo da tensão interfacial da mistura pelo modelo de Butler tais coeficientes de fugacidade são inseridos em uma função logaritmo natural, o que potencializa eventuais erros que, porventura, estejam embutidos em seus valores.

Outro aspecto a ser observado e que pode contribuir para a maior estabilidade verificada para o modelo de Lamperski está associado ao seu sistema de equações não lineares formado pelas equações (11) e (12). Ao contrário do verificado para o modelo de Butler, a resolução desse sistema não envolve a tensão interfacial da mistura. São calculados os valores de fração molar e tensão interfacial individual dos componentes que formam a mistura para, então, ser calculada a tensão interfacial da mistura.

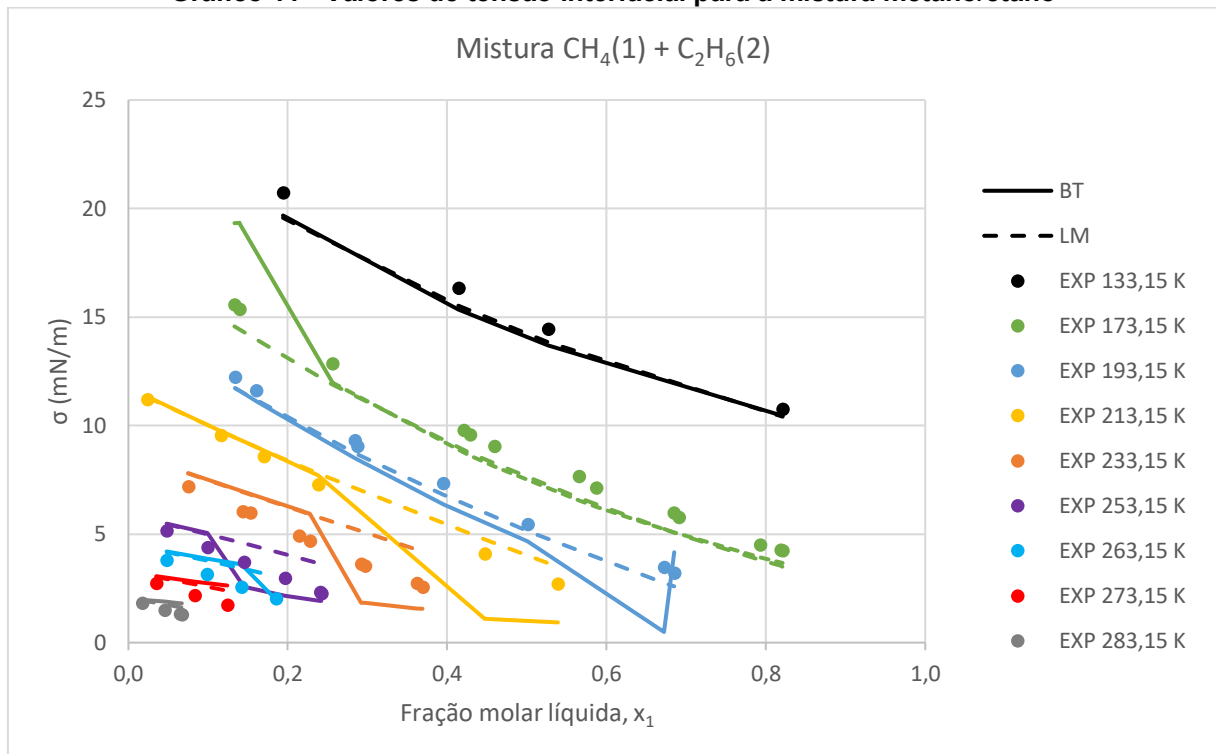
Comparando-se os sistemas estudados, percebe-se que tanto para as misturas não associativas quanto associativas os erros médios absolutos foram baixos, sendo a maioria inferior a 2 mN/m e alguns inferiores a 1 mN/m, o que valida um comportamento satisfatório dos modelos propostos.

#### 4.2.1 Sistemas contendo apenas componentes não associativos

Em um primeiro momento, foram implementadas misturas binárias formadas apenas por componentes não associativos, uma vez que este tipo de sistema é bem modelado pela CPA, que se reduz a uma EdE clássica já consagrada nas indústrias química e de petróleo, a SRK.

Na sequência são apresentados os gráficos obtidos para as misturas metano/etano, metano/propano, dióxido de carbono/n-butano, nitrogênio/metano e nitrogênio/etano, todas contendo em sua composição hidrocarbonetos e impurezas comumente presentes nos produtos da indústria de óleo e gás.

Gráfico 11 - Valores de tensão interfacial para a mistura metano/etano

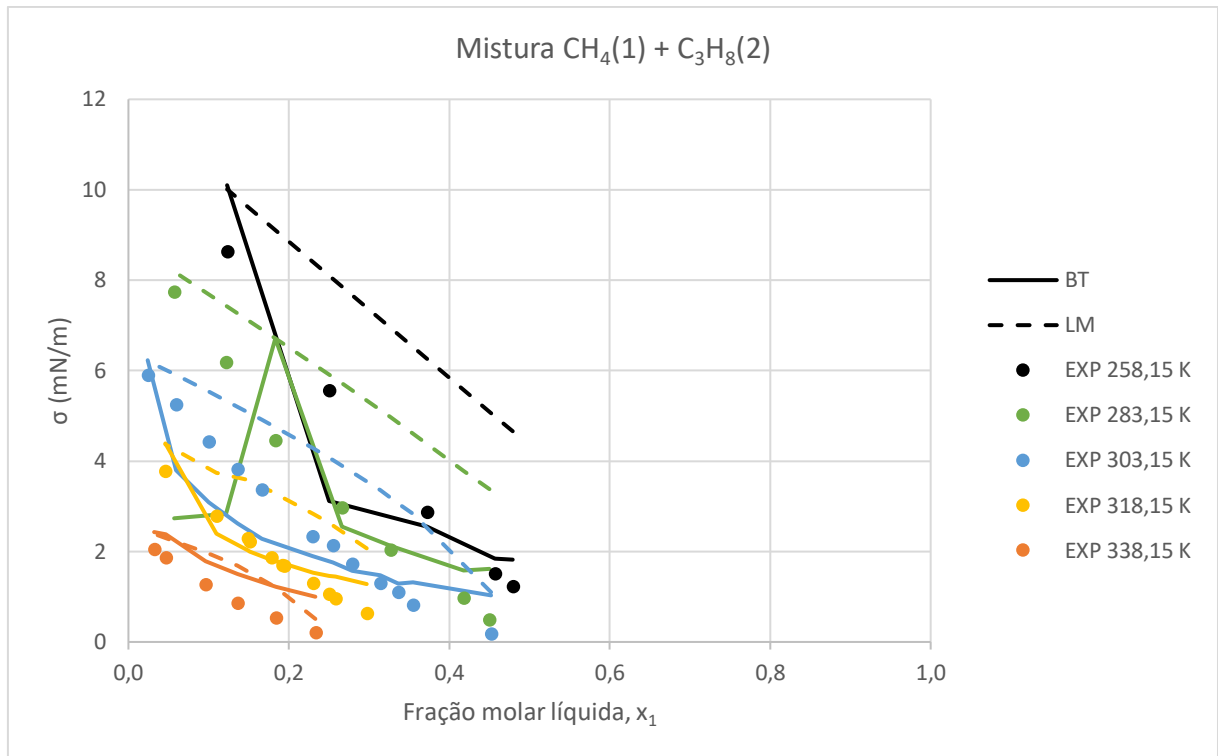


Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (BAIDAKOV; KAVERIN; KHOTIENKOVA, 2013)

Para a mistura metano/etano, Gráfico 11, observa-se que ambos os modelos apresentam comportamento similar e seus erros absolutos são próximos, sendo o modelo LM ligeiramente melhor, 0,74 mN/m. Para temperaturas acima da temperatura crítica do metano, 190,56 K, a curva do modelo BT descola da do LM para maiores valores de fração molar do metano para cada temperatura considerada.



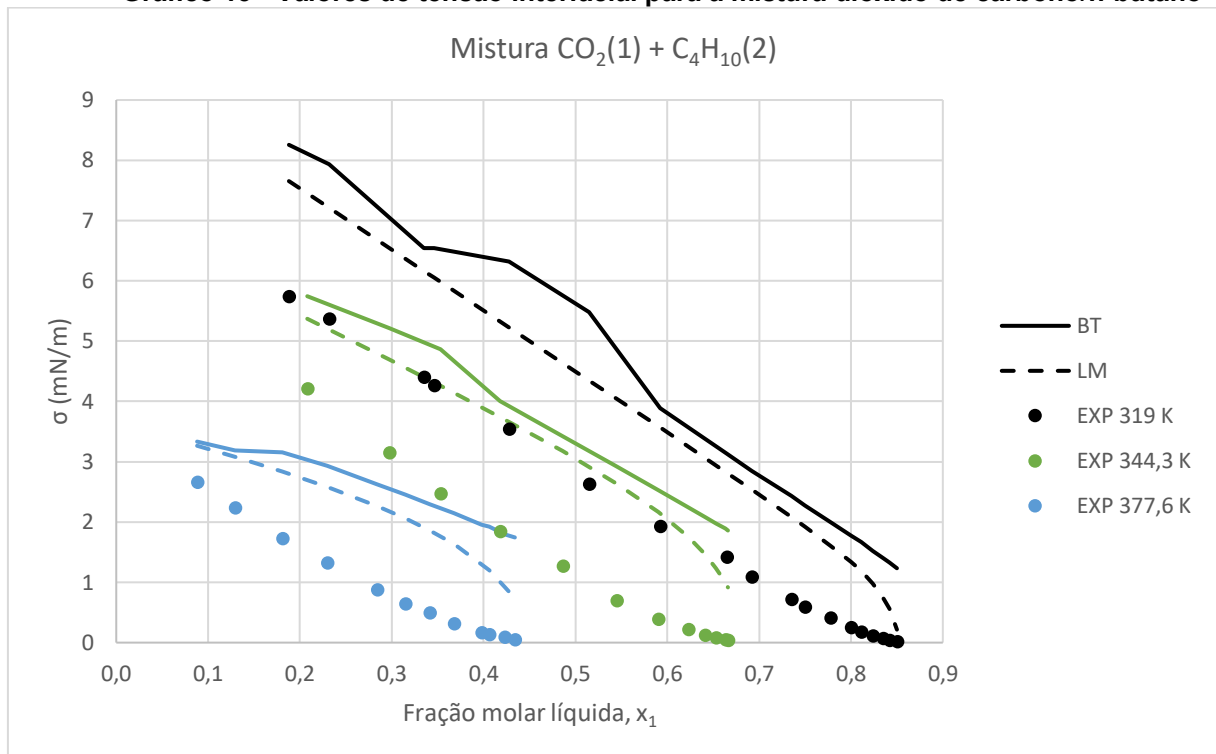
Gráfico 12 - Valores de tensão interfacial para a mistura metano/propano



Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (WEINAUG, C.F.; KATZ, D.L., 1943)

Para a mistura metano/propano, Gráfico 12, o comportamento dos modelos difere entre si. Nota-se que os valores de tensão interfacial são subestimados pelo modelo BT e superestimados pelo modelo LM. Neste caso, o erro absoluto associado ao modelo LM, embora inferior a 2 mN/m, corresponde ao dobro daquele exibido para o modelo BT. Além disso, dentre as misturas não associativas esta foi aquela na qual o modelo BT apresentou o melhor desempenho com um erro absoluto de 0,8 mN/m.

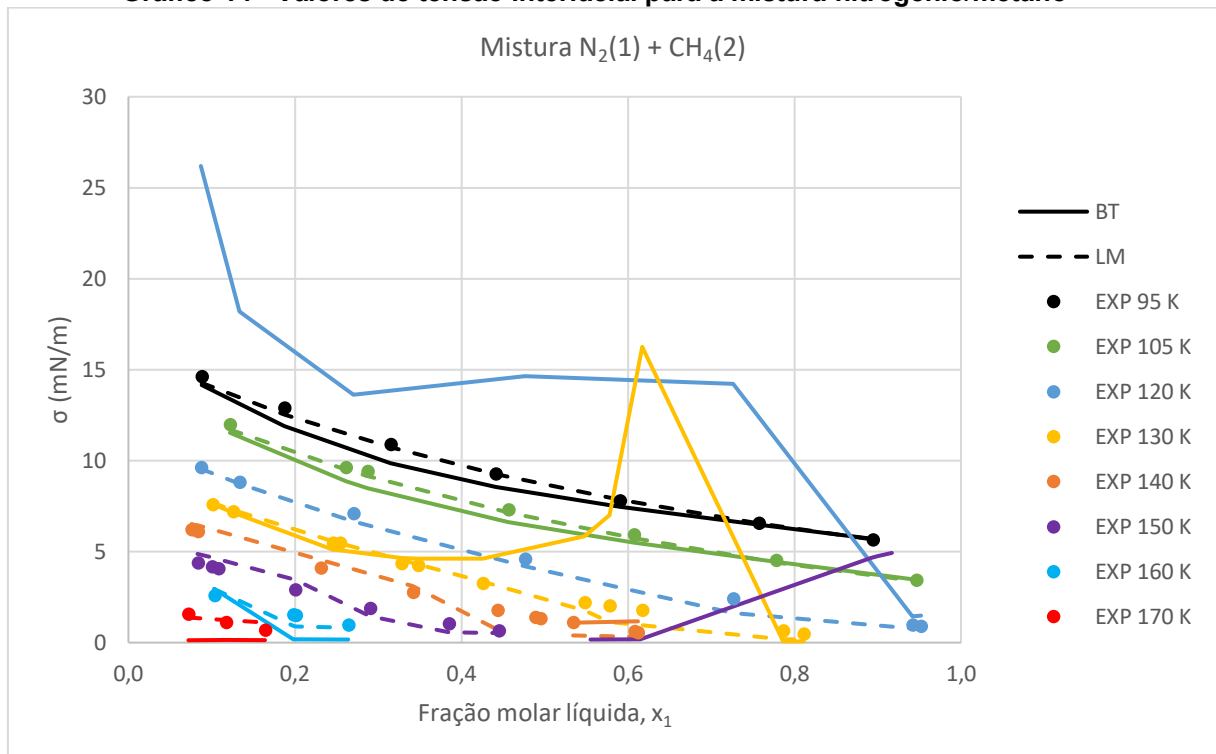
Gráfico 13 - Valores de tensão interfacial para a mistura dióxido de carbono/n-butano



Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (HSU; NAGARAJAN; ROBINSON JUNIOR, 1985)

Para a mistura dióxido de carbono/n-butano, Gráfico 13, o comportamento de ambos os modelos é semelhante e o padrão se repete para as diferentes temperaturas, gerando resultados superestimados em relação aos dados experimentais. O erro absoluto dos dois modelos foi inferior a 2 mN/m, sendo o LM o que ofereceu melhor ajuste.

Gráfico 14 - Valores de tensão interfacial para a mistura nitrogênio/metano

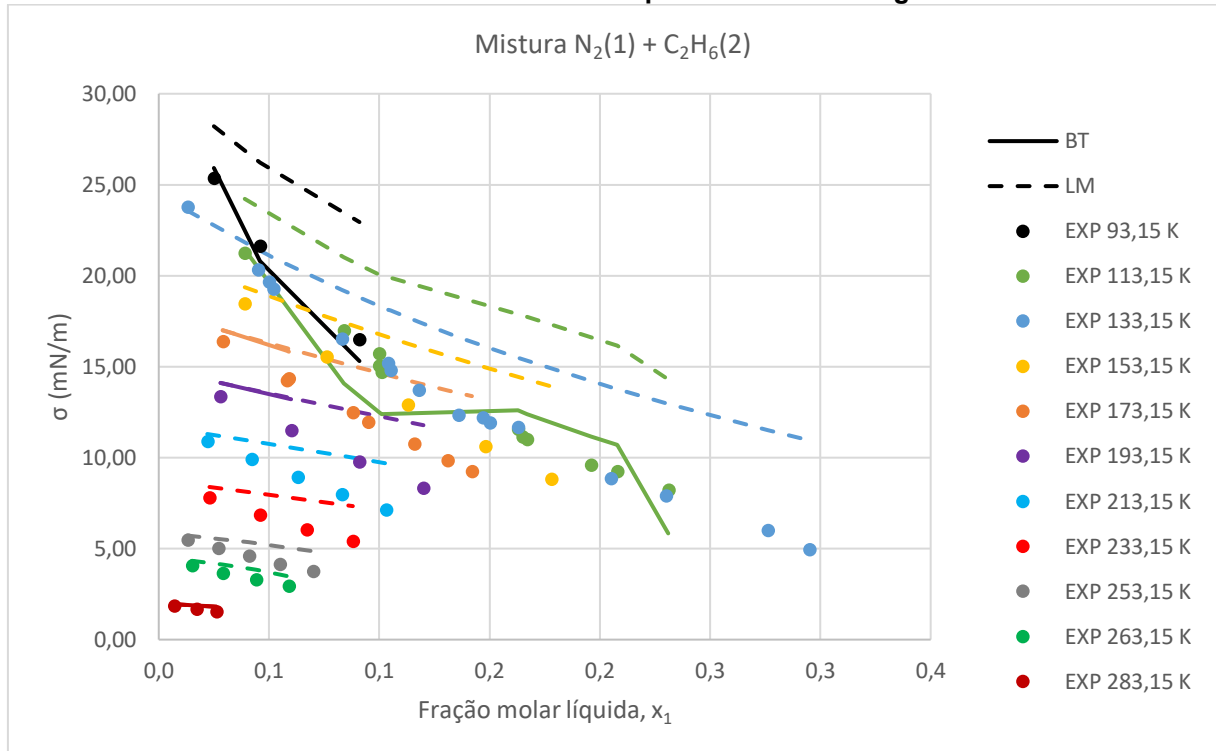


Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (BAIDAKOV; KHOTIENKOVA; ANDBAEVA; KAVERIN, 2011)

Para a mistura nitrogênio/metano, Gráfico 14, verifica-se que o comportamento do modelo BT apresenta instabilidade para temperaturas acima da temperatura crítica do nitrogênio, 126,19 K. Como consequência, o erro absoluto verificado para este modelo foi consideravelmente mais elevado comparando com o apresentado pelo modelo LM, sendo o maior dentre os sistemas não associativos, 2,09 mN/m. Entretanto, os picos das curvas resultantes do modelo BT são resultado de problemas com a convergência do método iterativo.

Ademais, cabe ressaltar que, ao contrário do modelo BT, dentre os sistemas não associativos, este foi aquele para o qual o modelo LM exibiu o menor erro absoluto, 0,35 mN/m, o que pode ser visualmente comprovado pela excelente concordância dos resultados com os dados experimentais para todas as temperaturas.

**Gráfico 15 - Valores de tensão interfacial para a mistura nitrogênio/etano**



**Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (BAIDAKOV; KAVERIN; KHOTIENKOVA; ANDBAEVA, 2012)**

Para a mistura nitrogênio/etano, Gráfico 15, é possível notar que para temperaturas acima da temperatura crítica do nitrogênio, 126,19 K, são poucos ou ausentes os resultados para o modelo BT. Isto ocorreu porque o programa não convergiu para valores físicos.

Ademais, cabe ressaltar que dentre os sistemas não associativos, este foi aquele para o qual o modelo LM exibiu o maior erro absoluto, 3,09 mN/m.

Em geral, os resultados observados para as misturas de componentes não associativos revelam que, conforme o aumento da temperatura, ocorre um estreitamento do intervalo de abrangência de frações molares. Além disso, nota-se que o conjunto de dados se dirige para a região de maior concentração do componente que exibe a maior temperatura crítica.

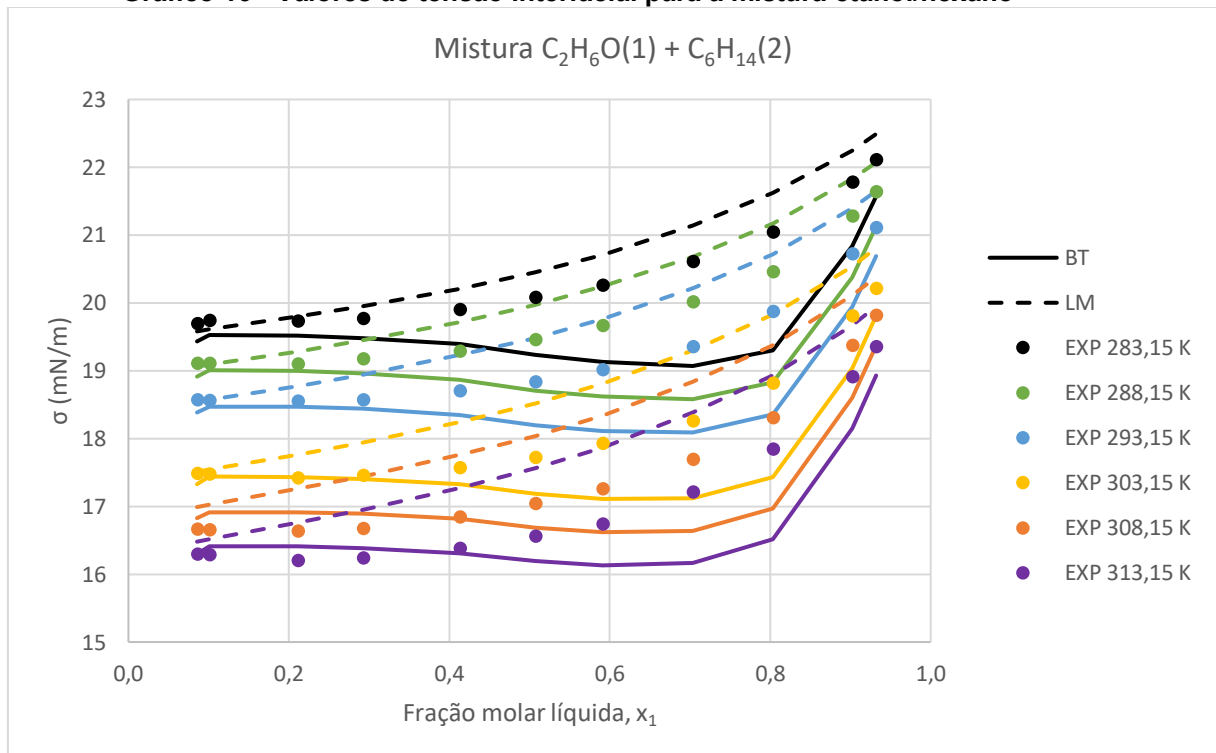
Este comportamento, que pode ser evidenciado de forma mais pronunciada para as misturas metano/etano e nitrogênio/metano - Gráficos 11 e 14, respectivamente, reflete a diminuição de condições que possibilitam a ocorrência de equilíbrios bifásicos a partir do momento em que a temperatura do sistema ultrapassa a temperatura crítica de um dos componentes e continua aumentando até se aproximar da temperatura crítica do segundo componente. Dessa forma, ambos os modelos conseguiram reproduzir este fenômeno de maneira satisfatória.

Ainda, dentre os modelos implementados, nota-se que o de Lamperski apresenta um padrão mais estável, gerando curvas que acompanham os dados experimentais de maneira mais uniforme sem a exibição de picos. Tal comportamento era esperado uma vez que, ao contrário do modelo de Butler, seu equacionamento é dependente de apenas uma propriedade direta proveniente da CPA, o volume parcial molar. Entretanto, como já comentado anteriormente, os pontos dissonantes verificados nas curvas geradas pelo modelo de Butler são consequência de limitações do método iterativo.

#### 4.2.2 Sistemas contendo um componente associativo

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para misturas binárias nas quais um dos componentes apresenta caráter associativo de forma a demonstrar a aplicabilidade da CPA também nesses casos.

**Gráfico 16 - Valores de tensão interfacial para a mistura etanol/hexano**

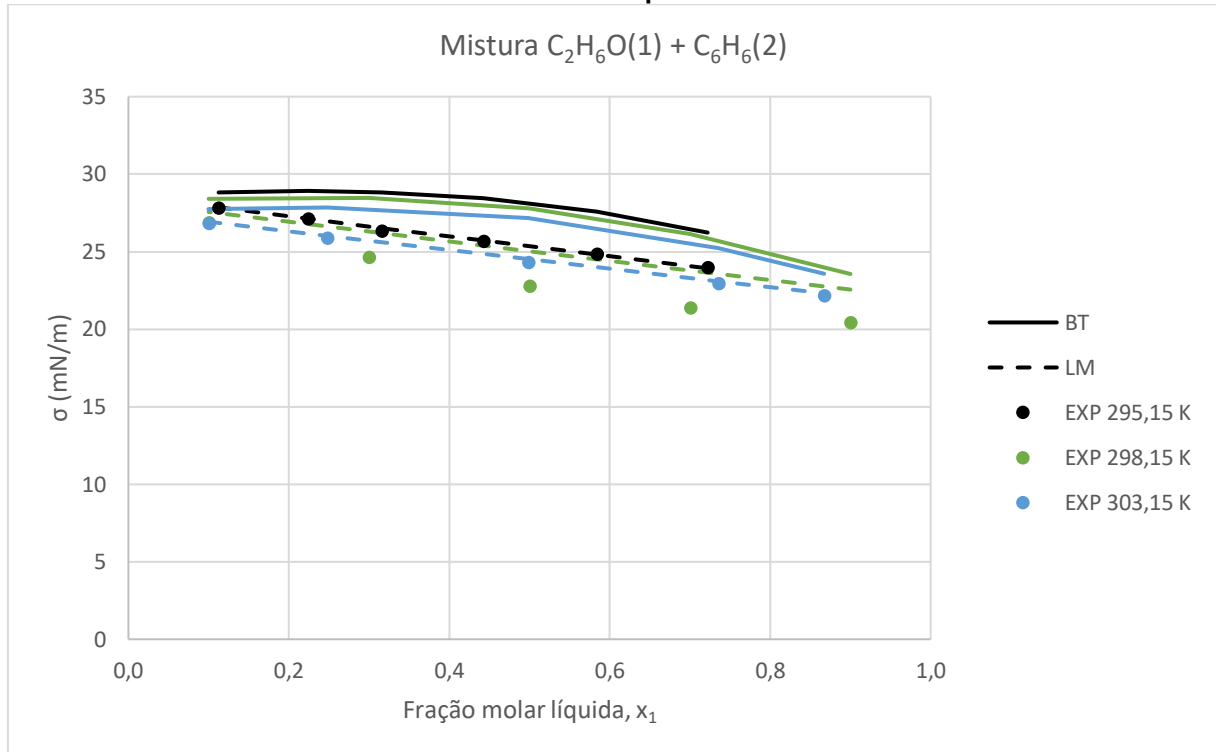


Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (GINER; VILLARES; MARTÍN; ARTIGAS; LAFUENTE, 2007)

Para a mistura etanol/hexano, Gráfico 16, os modelos exibiram os menores valores de erros absolutos dentre os sistemas associativos, 0,57 mN/m para BT e 0,56 mN/m para LM. Quanto ao comportamento deles, observa-se que o modelo LM gera

resultados que superestimam os valores de tensão interfacial enquanto o modelo BT os subestima com esse padrão se repetindo para as diferentes temperaturas.

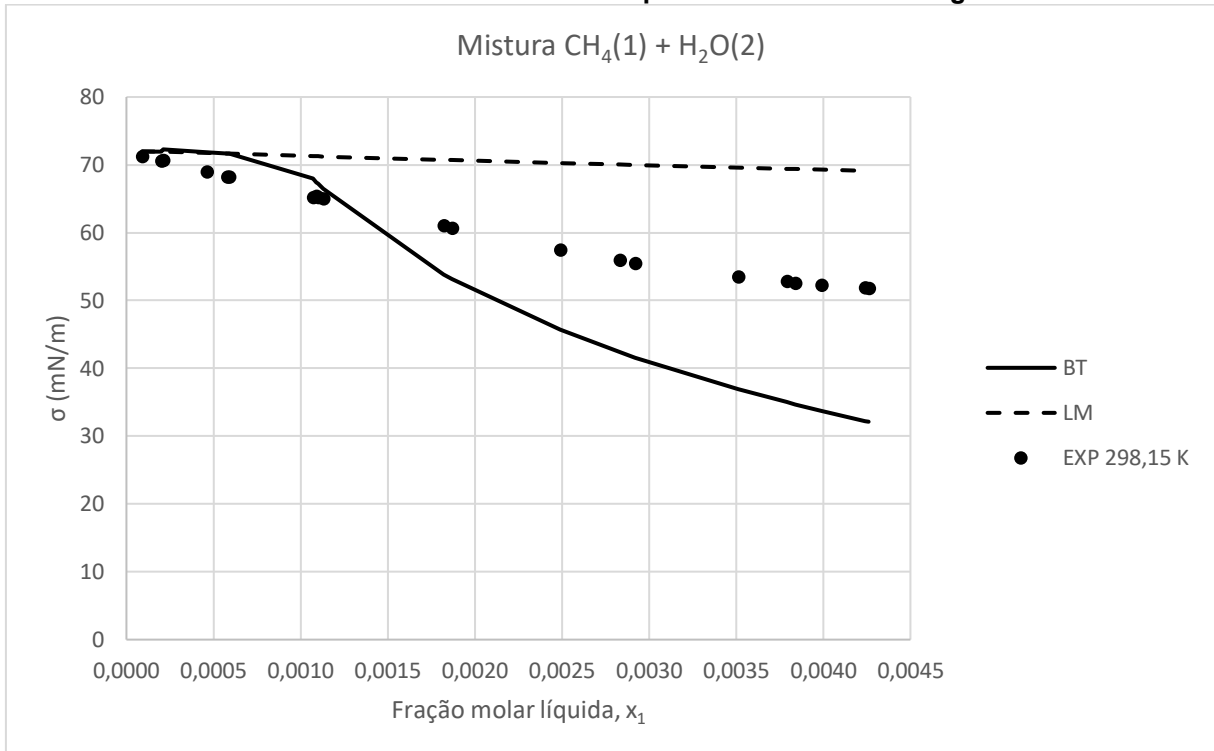
**Gráfico 17 - Valores de tensão interfacial para a mistura etanol/benzeno**



**Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (MYERS; CLEVER, 1974; SHASTRI; MUKHERJEE; DAS, 1993; TIMMERMANS; HENNAUT-ROLAND, 1935)**

Para a mistura etanol/benzeno, Gráfico 17, nota-se que o modelo LM consegue captar de forma excelente o comportamento dos dados experimentais para as temperaturas de 295,15 K e 303,15 K. Já o modelo BT superestima os valores de tensão interfacial para todas as temperaturas, o que se reflete no erro médio absoluto, 2,54 mN/m, que, apesar de satisfatório, é cerca de quatro vezes superior ao do modelo LM para esse sistema.

Gráfico 18 - Valores de tensão interfacial para a mistura metano/água



Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (SACHS; MEYN, 1995)

Para a mistura metano/água, Gráfico 18, apesar dos resultados apresentados por ambos os modelos coincidirem nos valores de fração molar mais baixos, eles começam a divergir a partir de um determinado ponto. A partir desse momento o modelo BT fornece resultados de tensão interfacial inferiores aos dados experimentais enquanto o modelo LM gera resultados com valores maiores que os experimentais.

Este comportamento pode ser explicado com base no cálculo da área superficial parcial molar. Conforme mencionado em seção precedente, Khosharay et al. (2020) empregaram um parâmetro ajustável,  $\alpha'$ , de forma a melhor modelar sistemas binários formados por água e líquidos apolares. Entretanto, não era objetivo deste trabalho investigar o uso desse parâmetro e, portanto, os resultados apresentados não o levam em consideração.

Dentre os sistemas associativos estudados este foi o que apresentou os maiores valores de erros absolutos que, no entanto, são aceitáveis, 8,85 mN/m para o modelo BT e 9,45 mN/m para o modelo LM.

O que se conclui analisando todos os sistemas apresentados é que os modelos implementados associados a EdE CPA conseguem captar o comportamento dos dados experimentais de forma qualitativa para sistemas não associativos e

quantitativa e qualitativamente para misturas mais complexas que apresentam em sua composição compostos polares.

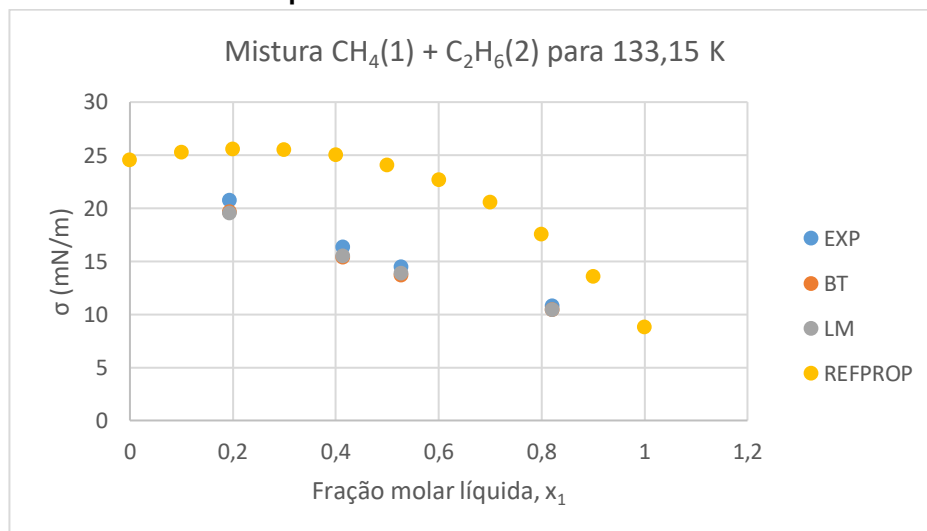
Além disso, foi verificado que a tensão interfacial das misturas era inferior à média das frações molares das tensões interfaciais dos componentes puros da mistura que, de acordo com Poling et al. (2000), é resultado da maior concentração na interface do componente com menor tensão interfacial.

#### 4.2.3 Comparação com resultados do REFPROP®

Após feitas as comparações com os dados experimentais, os resultados de tensão interfacial de duas misturas não associativas, metano/etano e dióxido de carbono/n-butano, foram confrontados com os valores fornecidos pelo REFPROP®.

Os gráficos a seguir ilustram os resultados obtidos.

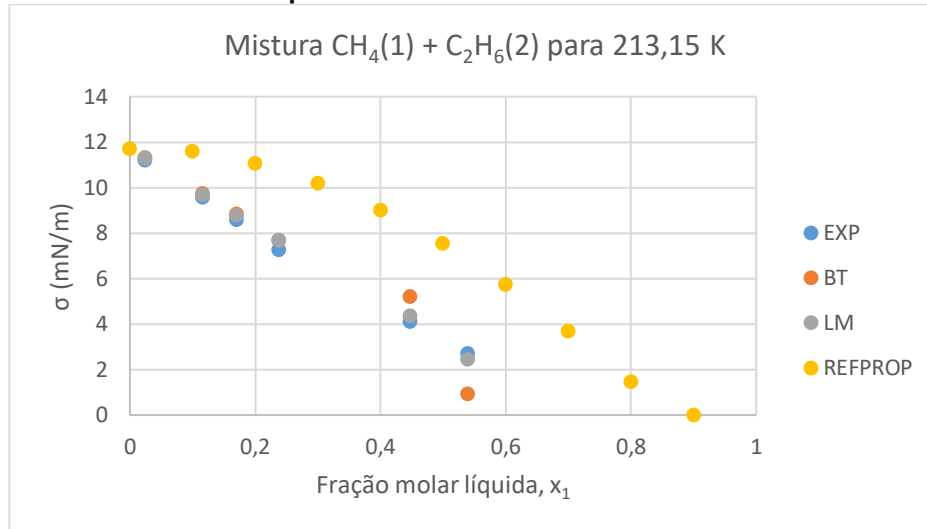
**Gráfico 19 - Valores de tensão interfacial da mistura metano/etano para 133,15 K comparados com os dados do REFPROP®**



**Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (BAIDAKOV; KAVERIN; KHOTIENKOVA, 2013) e do REFPROP® (NIST, 2013)**



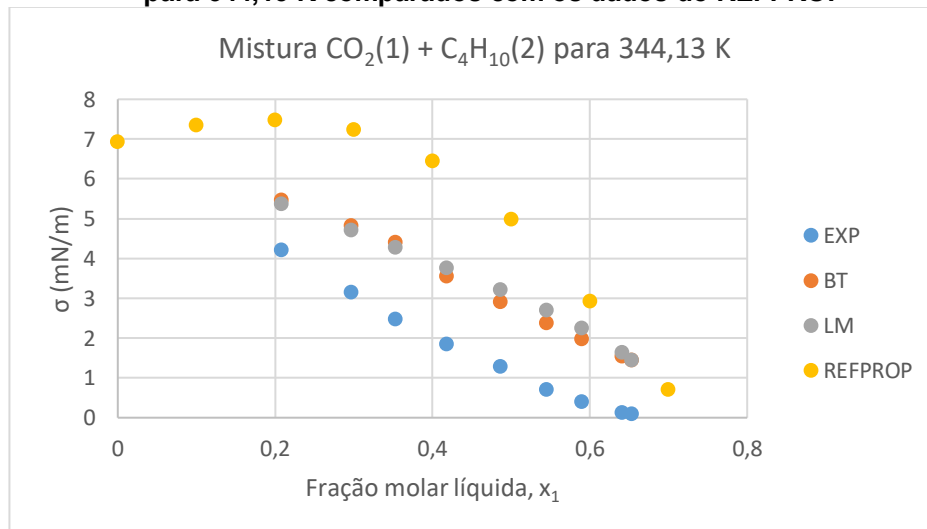
**Gráfico 20 - Valores de tensão interfacial da mistura metano/etano para 213,15 K comparados com os dados do REFPROP®**



Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (BAIDAKOV; KAVERIN; KHOTIENKOVA, 2013) e do REFPROP® (NIST, 2013)

Para a mistura metano/etano, Gráficos 19 e 20, percebe-se que os resultados dos dois modelos apresentam uma ótima concordância com os dados experimentais e que tal predição é bem superior àquela fornecida pelo *software* referência REFPROP®.

**Gráfico 21 - Valores de tensão interfacial da mistura dióxido de carbono/n-butano para 344,13 K comparados com os dados do REFPROP®**



Fonte: Autoria própria (2022). Comparação com dados experimentais (HSU; NAGARAJAN; ROBINSON JUNIOR, 1985) e do REFPROP® (NIST, 2013)

Para a mistura dióxido de carbono/n-butano, Gráfico 21, o ajuste dos resultados com os dados experimentais não exibe a mesma qualidade que é

observada para o sistema metano/etano. Entretanto, ambos os modelos geraram valores mais próximos dos experimentais se comparados com os fornecidos pelo REFPROP®.

Neste ponto cabe retomar que esta mistura foi a que apresentou os maiores erros médios percentuais, o que comprova que estes valores não representam o real desempenho dos modelos e não implicam resultados não satisfatórios.

Nos casos apresentados, os modelos demonstraram sua capacidade em capturar o comportamento qualitativo dos dados experimentais, inclusive com desempenho superior ao oferecido pelo REFPROP®.

É importante frisar que o REFPROP® trata-se de um *software* comercial utilizado para predição precisa de propriedades termofísicas para diversos setores, dentre eles a indústria de petróleo, e é considerado como uma ferramenta de referência. Isto se deve aos modelos matemáticos empregados que, além de precisos, são criticamente avaliados com o propósito de representar as propriedades dentro da incerteza dos dados experimentais utilizados em seu desenvolvimento (NIST, 2022). Apesar disso, o padrão exibido pelos resultados extraídos do REFPROP® nos gráficos previamente apresentados sugere que o modelo utilizado pelo programa utiliza uma correlação quadrática com a combinação das tensões individuais dos componentes que formam a mistura, não sendo capaz de capturar qualitativamente o comportamento dos dados experimentais.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como evidenciado a partir do exposto na motivação e contribuição do trabalho, a determinação da tensão interfacial é tema de interesse na indústria de óleo e gás. Pela dificuldade de medir essa propriedade experimentalmente, recorre-se às metodologias de modelagem termodinâmicas.

Na revisão bibliográfica levantada, é notória a existência de diversos modelos e EdEs que são empregados com essa finalidade. Entretanto, a maioria das EdEs cúbicas clássicas falha ao descrever misturas complexas como o petróleo, que além dos hidrocarbonetos é constituído por compostos polares. Ademais, percebe-se que existe uma carência de estudos voltados para a modelagem de tais sistemas utilizando a EdE CPA.

Nesse contexto, com a implementação dos dois modelos propostos, Butler e Lamperski, associados à EdE CPA foi possível obter resultados para a tensão interfacial de misturas binárias não associativas e associativas e compará-los com dados experimentais e com valores fornecidos pelo *software* comercial REFPROP®.

Foram observados erros médios percentuais com desvios consideráveis, principalmente para as tensões interfaciais de sistemas não associativos. Entretanto, os métodos implementados foram capazes de reproduzir de maneira qualitativa o comportamento físico da propriedade, gerando resultados em boa concordância com os dados experimentais.

Comparando-se os sistemas estudados, percebe-se que tanto para as misturas não associativas quanto associativas os erros médios absolutos foram baixos, sendo a maioria inferior a 2 mN/m e alguns inferiores a 1 mN/m, o que valida a metodologia proposta e a aplicabilidade da CPA para modelar sistemas contendo compostos polares. Com base nos erros médios absolutos, dentre os modelos implementados o de Lamperski é o que apresentou melhores resultados.

Por fim, ao serem confrontados com os dados fornecidos pelo REFPROP®, os valores de tensão interfacial calculados para as misturas metano/etano e dióxido de carbono/n-butano demonstraram a capacidade dos modelos em prever os dados experimentais de maneira satisfatória, inclusive com desempenho superior ao oferecido pelo *software*, altamente aceito e utilizado como referência para a obtenção de propriedades termofísicas.

Deixa-se como sugestão para trabalhos futuros, a inclusão de esquemas associativos que permitam a predição de tensões interfaciais para misturas binárias formadas somente por componentes de caráter associativo. Além disso, podem ser implementadas melhorias no equacionamento dos modelos como a utilização de outro método numérico ou então adotando critérios para refinar os resultados como, por exemplo, a regressão do parâmetro de ajuste  $\alpha'$  para o cálculo da área superficial parcial molar de misturas binárias compostas por água e líquidos apolares. Outras possibilidades que podem ser testadas consistem na implementação de misturas formadas por mais de dois componentes e também com a inclusão de sal em sua composição.

## REFERÊNCIAS

- ABBASI, Alireza; GITIFAR, Vahid; SETOODEH, Payam. QSPR strategy to model and analyze surface tension of binary-liquid mixtures: A large-data-set case. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. [S. L.], p. 36-45. jul. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169743916300545>. Acesso em: 10 jul. 2021.
- ABDUL-MAJEED, Ghassan H; AL-SOOF, Nimat B Abu. Estimation of gas–oil surface tension. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. [S. L.], p. 197-200. set. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410500000589>. Acesso em: 27 jun. 2021.
- ASSAEL, Marc J.; TRUSLER, J. P. Martin; TSOLAKIS, Thomas F.. **Thermophysical Properties of Fluids**. Danvers: Imperial College Press, 1996.
- BAIDAKOV, Vladimir G.; KAVERIN, Aleksey M.; KHOTIENKOVA, Maria N.. Surface tension of ethane–methane solutions: 1. Experiment and thermodynamic analysis of the results. **Fluid Phase Equilibria**. [S.L.], p. 90-95. out. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381213003476>. Acesso em: 04 maio 2022.
- BAIDAKOV, Vladimir G.; KAVERIN, Aleksey M.; KHOTIENKOVA, Maria N.; ANDBAEVA, Valentina N.. Surface tension of an ethane–nitrogen solution. 1: Experiment and thermodynamic analysis of the results. **Fluid Phase Equilibria**. [S.L.], p. 13-20. ago. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381212001951>. Acesso em: 04 maio 2022.
- BAIDAKOV, V. G.; KHOTIENKOVA, M. N.; ANDBAEVA, V. N.; KAVERIN, A. M.. Capillary constant and surface tension of methane–nitrogen solutions: 1. Experiment. **Fluid Phase Equilibria**. [S.L.], p. 67-72. fev. 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381210005790>. Acesso em: 04 maio 2022.
- BAYUDAKOV, V. G.; KHVOSTOV, K. V.; MURATOV, G. N.. Surface tension of nitrogen, oxygen, and methane over a wide range of temperatures. **Zh. Fiz. Khim.** [S.L.], p. 814-817. abr. 1982. Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/6633832>. Acesso em: 04 maio 2022.
- BAIDAKOV, V. G.; SULLA, I. I.. Surface Tension of Propane and Isobutane at Near Critical Temperatures. **Zh. Fiz. Khim.** [S.L.], p. 955-957. out. 1985.
- BAIDAKOV, V. G.; SULLA, I. I.. Surface tension of ethane. **Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal**. [S.L.], p. 885-887. mar. 1987.
- BARKER, Colin. Origin, Composition and Properties of Petroleum. **Developments in Petroleum Science**, v. 17, n. PA, p. 11–45, 1985. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376736108705648#:~:text=P>

etroleum%20is%20a%20naturally%20occurring,nickel%2C%20vanadium%20and%20other%20elements.. Acesso em: 26 jun. 2021.

BRADLEY, Howard B.. **Petroleum Engineering Handbook**. 3. ed. Texas: Society Of Petroleum Engineers, 1992.

BUTLER, John Alfred Valentine. The thermodynamics of the surfaces of solutions. **Royal Society's Physical Sciences Research**. [S. L.], p. 348-375. mar. 1932. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa.1932.0040>. Acesso em: 20 jul. 2021.

CAHN, John W.; HILLIARD, John E.. Free Energy of a Non-uniform System in Interfacial Free Energy. **The Journal of Chemical Physics**. [S. L.], p. 258-267. ago. 1958. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1744102>. Acesso em: 20 jul. 2021.

DANESH, Ali. Equations of State. In: DANESH, Ali. **Developments in Petroleum Science**. [S. L.]: Elsevier, 1998. p. 129-166. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376736198800265>. Acesso em: 11 jul. 2021.

DANESH, Ali. Interfacial tension. In: DANESH, Ali. **Developments in Petroleum Science**. [S. L.]: Elsevier, 1998. p. 281-299. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376736198800307>. Acesso em: 26 jun. 2021.

DANESH, Ali. Phase equilibria. In: DANESH, Ali. **Developments in Petroleum Science**. [S. L.]: Elsevier, 1998. p. 105-128. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376736198800253>. Acesso em: 26 jun. 2021.

DREXLER, Santiago; L. CORREIA, Elton; JERDY, Ana Carolina; CAVADAS, Leandro A.; PAULOCOUTO. Effect of CO<sub>2</sub> on the dynamic and equilibrium interfacial tension between crude oil and formation brine for a deepwater Pre-salt field. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. Rio de Janeiro, p. 107095-107095. jul. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092041052030187X#:~:text=The%20impact%20of%20CO2,time%20under%20Pre%2Dsalt%20conditions.&text=CO2%20injection%20increased%20the,surface%20activity%20in%20this%20oil..> Acesso em: 01 jul. 2021.

FLORY, Paul J.. Thermodynamics of High Polymer Solutions. **The Journal Of Chemical Physics**. [S.L.], p. 51-61. out. 1941. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1723621>. Acesso em: 10 maio 2022.

GINER, Beatriz; VILLARES, Ana; MARTÍN, Santiago; ARTIGAS, Héctor; LAFUENTE, Carlos. Study of the Temperature Dependence of Surface Tensions of Some Alkanol + Hexane Mixtures. **Journal Of Chemical & Engineering Data**. [S.L.], p. 1904-1907. jul. 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jc700215z>. Acesso em: 04 maio 2022.

HAMAD, Mohammed Al; SAUERER, Bastian; OKASHA, Taha; ABDALLAH, Wael. Prediction of live reservoir fluid interfacial tension from dead oil

measurements. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. [S.L.], p. 108000-108000. fev. 2021. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092041052031055X>. Acesso em: 20 jun. 2021.

HEKAYATI, Javad; RAEISSI, Sona. Prediction of the surface tension of binary liquid mixtures of associating compounds using the Cubic Plus Association (CPA) equation of state. **Journal of Molecular Liquids**. [S. L.], p. 451-461. abr. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732216331282>. Acesso em: 28 abr. 2021.

HSU, Jack J. C.; NAGARAJAN, N.; ROBINSON JUNIOR, R. L.. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 1. Carbon dioxide + n-butane. **Journal Of Chemical And Engineering Data**. [S.L.], p. 485-491. out. 1985. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/je00042a036>. Acesso em: 04 maio 2022.

INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR THE PROPERTIES OF WATER AND STEAM (IAPWS). **Thermophysical Properties of Water and Steam**. 2014. Disponível em: <http://www.iapws.org/relguide/Surf-H2O.html>. Acesso em: 04 maio 2022.

KHOSHARAY, Shahin; VARAMINIAN, Farshad. Modeling interfacial tension of (CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>)+H<sub>2</sub>O and (N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)+H<sub>2</sub>O systems using linear gradient theory. **Korean Journal of Chemical Engineering**. [S. L.], p. 724-732. fev. 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-012-0187-9#citeas>. Acesso em: 10 jul. 2021.

KHOSHARAY, Shahin. Linear gradient theory for modeling investigation on the surface tension of (CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O), (N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) and (CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>)+H<sub>2</sub>O systems. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. [S. L.], p. 474-480. mar. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1875510015000876>. Acesso em: 10 jul. 2021.

KHOSHARAY, Shahin; TOURANG, Sedigheh; TAJFAR, Farhad. Modeling surface tension and interface of (water+methanol), (water+ethanol), (water+1-propanol), and (water+MEG) mixtures. **Fluid Phase Equilibria**. [S. L.], p. 99-110. dez. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381217303552>. Acesso em: 11 jul. 2021.

KHOSHARAY, Shahin; FEYZI, Parivash; TOURANG, Sedigheh; TAJFAR, Farhad. A model based on the equality of chemical potentials for describing the liquid-liquid interfaces of water-hydrocarbons up to high pressures. **Journal of Molecular Liquids**. [S. L.], p. 113931. nov. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732220332608>. Acesso em: 07 abr. 2021.

KONTOGEORGIS, Georgios M.; MICHELSEN, Michael L.; FOLAS, Georgios K.; DERAWI, Samer; VON SOLMS, Nicolas; STENBY, Erling H.. Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. [S. L.], p.

4855-4868. jun. 2006. Disponível em:  
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie051305v>. Acesso em: 10 jul. 2021.

KONTOGEOGRIS, Georgios M.; FOLAS, Georgios K.. **Thermodynamic Models for Industrial Applications**: from classical and advanced mixing rules to association theories. [S. L.]: Wiley, 2010.

LAMPERSKI, Stanisław. Surface tension and adsorption from a multicomponent solution. **Journal Of Colloid And Interface Science**. [S.L.], p. 153-158. jun. 1991. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0021979791902454>. Acesso em: 10 maio 2022.

LI, Hailong; JAKOBSEN, Jana P.; WILHELMSEN, Øivind; YAN, Jinyue. PVTxy properties of CO<sub>2</sub> mixtures relevant for CO<sub>2</sub> capture, transport and storage: Review of available experimental data and theoretical models. **Applied Energy**. [S. L.], p. 3567-3579. nov. 2011. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261911002224>. Acesso em: 09 jul. 2021.

LI, Zhidong; FIROOZABADI, Abbas. Interfacial tension of nonassociating pure substances and binary mixtures by density functional theory combined with Peng–Robinson equation of state. **The Journal of Chemical Physics**. [S. L.], p. 154108. abr. 2009. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3100237>. Acesso em: 20 jul. 2021.

LUO, Hu; SUN, Chang-Yu; HUANG, Qiang; PENG, Bao-Zi; CHEN, Guang-Jin. Interfacial tension of ethylene and aqueous solution of sodium dodecyl sulfate (SDS) in or near hydrate formation region. **Journal of Colloid and Interface Science**. [S. L.], p. 266-270. jun. 2006. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979705010581>. Acesso em: 10 jul. 2021.

MAGALHÃES, Aline Souza; DOMINGUES, Edson Paulo. Blessing or curse: Impacts of the Brazilian Pre-Salt oil exploration. **Economia**. [S. L.], p. 343-362. dez. 2014. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1517758014000356>. Acesso em: 06 jul. 2021.

MOHANRAJ, M.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C.. Applications of artificial neural networks for thermal analysis of heat exchangers – A review. **International Journal of Thermal Sciences**. [S. L.], p. 150-172. abr. 2015. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1290072914003433>. Acesso em: 10 jul. 2021.

MOVAGHARNEJAD, Kamyar. Correlation and prediction of surface tension of highly non-ideal hydrous binary mixtures using artificial neural network. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. [S. L.], p. 124474-124474. abr. 2020. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775720300662>. Acesso em: 10 jul. 2021.



MULERO, A.; CACHADIÑA, I.. Recommended Correlations for the Surface Tension of Common Fluids. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**. Badajoz, p. 043105-1-043105-13. dez. 2012. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4768782>. Acesso em: 20 jun. 2021.

MULERO, A.; CACHADIÑA, I.. Surface Tension of Alcohols. Data Selection and Recommended Correlations. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**. Badajoz, p. 03310401-03310418. ago. 2015. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4927858>. Acesso em: 20 jun. 2021.

MURATOV, G. N.. Surface tension of benzene and ethanol. **Zh. Fiz. Khim.** [S.L], p. 2088-2089. maio 1980.

MURATOV, G. N.; SKRIPOV, V. P.. Surface tension of carbon dioxide. **Teplofiz. Vys. Temp.** [S.L], p. 596-598. jun. 1982. Disponível em: [http://www.dbst.com/en/EED/PCP/SFT\\_C1050.php](http://www.dbst.com/en/EED/PCP/SFT_C1050.php). Acesso em: 04 maio 2022.

MYERS, Drew. **Surfaces, Interfaces and Colloids: principles and applications**. 2. ed. Nova Iorque: Wiley, 1999. Acesso em: 26 jun. 2021.

MYERS, Richard S.; CLEVER, H. Lawrence. The surface tension and density of some hydrocarbon + alcohol mixtures at 303,15 K. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**. [S.L], p. 949-955. out. 1974. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/002196147490216X>. Acesso em: 04 maio 2022.

NIST. **Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP)**. Disponível em: <https://www.nist.gov/programs-projects/reference-fluid-thermodynamic-and-transport-properties-database-refprop>. Acesso em: 06 jun. 2022.

NIST, 2013. **REFPROP - Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties**. Version 9.1.

OLIVEIRA, M. B.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A. P.; QUEIMADA, A. J.. Surface tension of chain molecules through a combination of the gradient theory with the CPA EoS. **Fluid Phase Equilibria**. [S. L.], p. 83-91. maio 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381208000861>. Acesso em: 10 jul. 2021.

OLIVEIRA, M. B.; COUTINHO, J. A. P.; QUEIMADA, A. J.. Surface tensions of esters from a combination of the gradient theory with the CPA EoS. **Fluid Phase Equilibria**. [S. L.], p. 56-61. abr. 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381211000203>. Acesso em: 10 jul. 2021.

POLING, Bruce E.; PRAUSNITZ, John M.; O'CONNELL, John P.. **The Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. [S.L.]: McGraw-Hill Education, 2000.

QUEIMADA, António J.; MIQUEU, Christelle; MARRUCHO, Isabel M.; KONTOGEORGIS, Georgios M.; COUTINHO, João A. P.. Modeling vapor-liquid interfaces with the gradient theory in combination with the CPA equation of state. **Fluid Phase Equilibria**. [S. L.], p. 479-485. fev. 2005. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381204003802>. Acesso em: 10 jul. 2021.

RATHJEN, W.; STRAUB, J.. Temperature dependence of surface tension, coexistence curve, and vapor pressure of CO<sub>2</sub>, CClF<sub>3</sub>, CBrF<sub>3</sub>, and SF<sub>6</sub>. In: HAHNE, E.; GRIGULL, U.. **Heat Transfer in Boiling**. New York: Taylor & Francis Inc., 1977. p. 425-451.

REFPROP. Disponível em: <https://refprop-docs.readthedocs.io/en/latest/GUI/General%20Information/aboutrefprop.html>. Acesso em: 25 maio 2022.

ROSA, Adalberto Jose; CARVALHO, Renato de Souza; XAVIER, Jose Augusto Daniel. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. [S. L.]: Interciência, 2006.

SACHS, Werner; MEYN, Volker. Pressure and temperature dependence of the surface tension in the system natural gas/water principles of investigation and the first precise experimental data for pure methane/water at 25°C up to 46,8 MPa. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects**. [S.L.], p. 291-301. jan. 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775794030081>. Acesso em: 04 maio 2022.

SANTOS, B.M.S; FERREIRA, A.G.M; FONSECA, I.M.A. Surface and interfacial tensions of the systems water + n-butyl acetate + methanol and water + n-pentyl acetate + methanol at 303.15 K. **Fluid Phase Equilibria**. [S. L.], p. 1-21. jun. 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381202003205>. Acesso em: 09 jul. 2021.

SEITMAGANBETOV, Nurzhan; REZAEI, Nima; SHAFIEI, Ali. Characterization of crude oils and asphaltenes using the PC-SAFT EoS: A systematic review. **Fuel**. [S. L.], p. 120180-120180. jun. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236121000569>. Acesso em: 09 jul. 2021.

SHASTRI, S. Srinivas; MUKHERJEE, Ashok K.; DAS, Tarun R.. Surface tension of some binary organic solutions of alkylbenzenes and 1-alkanols. **Journal Of Chemical And Engineering Data**. [S.L.], p. 399-400. jul. 1993. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je00011a017>. Acesso em: 04 maio 2022.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. [S. L.]: Ltc, 2007.

SOAVE, Giorgio. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**. [S. L.], p. 1197-1203. jun. 1972. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250972800964>. Acesso em: 11 jul. 2021.

SOUČKOVÁ, Monika; KLOMFAR, Jaroslav; PÁTEK, Jaroslav. Standard reference data for the air–liquid and vapor–liquid surface tension of benzene. **Fluid Phase Equilibria**. [S.L.], p. 329-337. out. 2013. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381213004196>. Acesso em: 04 maio 2022.

SOUZA, Leonardo S.; BORGES, Ernesto P.; PESSOA, Fernando L.P.. Q-Quadratic mixing rule for cubic equations of state. **Chemical Engineering Science**. [S. L.], p. 150-158. ago. 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250915002833>. Acesso em: 11 jul. 2021.

SPROW, F. B.; PRAUSNITZ, J. M.. Surface tensions of simple liquid mixtures. **Transactions Of The Faraday Society**. [S.L], p. 1105-1111. set. 1966. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1966/ft/ft9666201105/unauth>. Acesso em: 04 maio 2022.

STANSFIELD, D.. The Surface Tensions of Liquid Argon and Nitrogen. **Proceedings Of The Physical Society**. [S.L.], p. 854-866. nov. 1958. Disponível em:

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0370-1328/72/5/321>. Acesso em: 04 maio 2022.

STEPHAN, K.; HILDWEIN, H.. **Recommended data of selected compounds and binary mixtures**. Frankfurt Am Main: Scholium Intl, 1987.

TIMMERMANS, J.; HENNAUT-ROLAND, M.. Physical constants of 20 organic compounds. **J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.**. [S.L], p. 501. nov. 1935.

VARGAFTIK, N. B.. **Thermophysical Properties of Gases and Liquids, a Reference Book**. Moscou: Hemisphere Publishing Corporation, 1975.

VEGA, L. F.; LLOVELL, F.. Review and new insights into the application of molecular-based equations of state to water and aqueous solutions. **Fluid Phase Equilibria**. [S. L.], p. 150-173. maio 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381216300243>. Acesso em: 10 jul. 2021.

VELHO, Pedro; LIANG, Xiaodong; MACEDO, Eugénia A.; GÓMEZ, Elena; KONTOGEORGIS, Georgios M.. Towards a predictive Cubic Plus Association equation of state. **Fluid Phase Equilibria**. [S. L.], p. 113045-113045. jul. 2021. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381221001072>. Acesso em: 10 jul. 2021.

WEINAUG, C.F.; KATZ, D.L.. Surface Tension of Methane-Propane Mixtures. **Ind. Eng. Chem.**[S.L.], p. 239. 1943.