

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MATHEUS VITOR ROCHA PEREIRA

**CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE MISTURAS RICAS EM  
DIÓXIDO DE CARBONO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA

2022

MATHEUS VITOR ROCHA PEREIRA

**CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE MISTURAS RICAS EM  
DIÓXIDO DE CARBONO**

Thermodynamic characterization of carbon dioxide rich mixtures

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para a obtenção do título de “Mestre em Engenharia” – Área de Concentração: Engenharia Térmica.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto

CURITIBA

2022



**4.0 Internacional**

Esta licença permite que outros façam download dos trabalhos e os compartilhem desde que atribuam crédito aos autores, mas sem que possam alterá-los de nenhuma forma ou utilizá-los para fins comerciais. O link sobre a imagem dá acesso a todos os termos da licença.



---

MATHEUS VITOR ROCHA PEREIRA

**CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE MISTURAS RICAS EM DIÓXIDO DE CARBONO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Térmica.

Data de aprovação: 21 de Junho de 2022

Dr. Moises Alves Marcelino Neto, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Osvaldo Chivone Filho, Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Ufrn)

Dr. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 21/06/2022.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e capacidade de finalizar essa etapa na minha vida.

Aos meus pais Ruth e José Roberto por todo amor e suporte.

Ao meu orientador Moisés pela amizade, apoio e instrução durante todos esses anos.

Aos meus professores pelo conhecimento passado ao longo da minha formação.

Aos meus familiares, amigos e colegas de laboratório pelo apoio e incentivo.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem avaliar o trabalho.

A UTFPR, ao PPGEM e ao NUEM.

À PETROBRAS pelo incentivo à pesquisa e apoio financeiro destinado ao projeto através do convênio Petrobras/UTFPR/FUNTEF.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

“Todos os modelos estão errados, mas alguns são úteis”

George Box

## RESUMO

PEREIRA, Matheus Vitor Rocha. CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE MISTURAS RICAS EM DIÓXIDO DE CARBONO. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

O processo de injeção e de reinjeção de dióxido de carbono supercrítico é de grande interesse para a indústria de petróleo e gás bem como para aplicações em CCS (*Carbon Capture and Storage*), especialmente para aplicações nos poços do pré-sal. Para que este processo possa ser projetado e executado de forma eficiente, é necessário o conhecimento de algumas propriedades termodinâmicas e de transporte dos fluidos envolvidos. Neste trabalho, será apresentada uma metodologia experimental para coleta de pontos de equilíbrio e calibração de uma equação de estado (*Cubic Plus Association* - CPA), além de uma metodologia termodinâmica que usa a CPA associada a funções residuais para predição das principais propriedades de estado e de transporte para misturas ricas em CO<sub>2</sub>. Além do dióxido de carbono, as misturas conterão ao menos um dos seguintes componentes: água, nitrogênio, metano, propano e hexano, dentre outros. As propriedades serão avaliadas dentro das condições termodinâmicas condizentes com a aplicação apresentada acima (aproximadamente entre 100 e 700 bar, e entre 280 e 500 K). Os resultados foram comparados com dados experimentais e valores obtidos com softwares comerciais de referência para propriedades termodinâmicas, em ambos os casos foi observado que a metodologia proposta foi capaz de apresentar resultados satisfatórios, com desvios médios inferiores a 10% para a maior parte das propriedades, e em todos os casos capturando o comportamento físico de cada propriedade avaliada.

**Palavras-chave:** Dióxido de carbono, Supercrítico, Equilíbrio de Fases, *Cubic Plus Association*, Propriedades de transporte e estado

## ABSTRACT

PEREIRA, Matheus Vitor Rocha. THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION OF MIXTURES RICH IN CARBON DIOXIDE. Master's Dissertation – Postgraduate Program in Mechanical and Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2021.

The process of injection and reinjection of supercritical carbon dioxide is of great interest for the oil and gas industry as well as for CCS (Carbon Capture and Storage) applications, particularly in pré-salt wells. For this process to be designed and executed efficiently, it is necessary to know some thermodynamic properties of state and transport for the fluids applied. In this work, an experimental methodology for collecting equilibrium points and calibrating an equation of state (Cubic Plus Association - CPA) will be presented, as well as a thermodynamic methodology that uses CPA associated with departure functions to predict the main state and transport properties for CO<sub>2</sub>-rich mixtures. In addition to carbon dioxide, the mixtures will contain at least one of the following components: water, nitrogen, methane, propane and hexane, among others. The properties will be evaluated within the thermodynamic conditions consistent with the application presented above (approximately between 100 and 700 bar, and between 280 and 500 K). The results were compared with experimental data and values from commercial packages, in both cases it was observed that the proposed methodology presented satisfactory results, with average deviations inferior to 10% for most of the properties, and in all cases capturing the physical behavior of each property evaluated.

**Keywords:** Carbon Dioxide, Supercritical, Phase Equilibrium, Cubic Plus Association, Transport and State Properties

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Processo de reinjeção de CO <sub>2</sub> .....   | 21 |
| Figura 2 - Ilustração do equilíbrio de fases do ponto de visto microscópico .....   | 25 |
| Figura 3 - Curva P vs T do dióxido de carbono.....  | 26 |
| Figura 4 - Ilustração do envelope de fases .....  | 28 |
| Figura 5 - Curva P vs x,y e T vs x,y .....  | 28 |
| Figura 6 - Curva P vs T .....   | 29 |
| Figura 7 - Determinação da composição de fases com base na análise do diagrama P-x,y .....  | 30 |
| Figura 8 - Trabalhos experimentais envolvendo sistemas de interesse para o presente projeto. A) organizados por data de publicação e B) por sistemas estudado .....   | 31 |
| Figura 9 - Abrangência dos estudos experimentais publicados. Pontos em azul representam os principais pontos coletados nos estudos. O perímetro em vermelho representa a zona de interesse do presente trabalho .....   | 32 |
| Figura 10 - Curvas isotérmicas para o sistema CO <sub>2</sub> + água. (◆) pontos de bolha experimentais e (*) pontos de orvalho. Linha contínua: curvas calculadas com a CPA EdE. T1= 348 K (azul), T2=398 K (rosa), T3= 473 K (laranja), T4= 523 K (ciano), T5= 543 K (vermelho), T6= 573 K (verde) and T7= 598 K (roxo) ..... | 39 |
| Figura 11 – Visualização 3D e Corte transversal da célula de equilíbrio.....  | 43 |
| Figura 12 - Esquema completo da bancada experimental .....  | 46 |
| Figura 13 - Foto da bancada experimental .....  | 47 |
| Figura 14 – Nucleação de nova fase vapor. Aparecimento da primeira bolha de vapor indicado pela flecha vermelha .....   | 48 |
| Figura 15 - Medições de pressão em relação aos respectivos volumes internos da bomba seringa para CO <sub>2</sub> + Água. Observa-se a mudança de comportamento dos pontos após a nucleação de uma nova fase .....  | 49 |
| Figura 16 - Esquema do sistema de detecção de mudança de fase por ultrassom.....  | 50 |
| Figura 17 - Exemplo de sinal de retorno captado pelo receptor para uma onda unitária 50   |    |
| Figura 18 – Energia recebida vs tempo .....   | 51 |
| Figura 19 - Processo experimental sintético e isotérmico para determinação do equilíbrio de fases .....   | 53 |
| Figura 20 – Fluxograma de cálculo da metodologia termodinâmica proposta.....  | 55 |



|  |    |
|--|----|
| Figura 21 – Curva de validação. Pontos de mudança de fase de CO <sub>2</sub> puro.....   | 72 |
| Figura 22 –Comparação de resultados de pontos experimentais com diferentes técnicas de detecção para a mistura CO <sub>2</sub> e água com foco na região rica em água (288 K). Pontos experimentais de Valtz (2004)..... | 73 |
| Figura 23 –Pontos de bolha da mistura CO <sub>2</sub> e água com foca na região rica em água. .  | 74 |
| Figura 24 –Pontos de bolha da mistura CO <sub>2</sub> e água na região rica em CO <sub>2</sub> .....   | 75 |
| Figura 25 –Diagrama ilustrativo do equilíbrio de fases para uma mistura de CO <sub>2</sub> e água dentro das faixas de temperatura e pressão abrangidas neste estudo .....   | 78 |
| Figura 26 –Detalhe do diagrama de fases de CO <sub>2</sub> e Água na região rica em CO <sub>2</sub> .....  | 79 |
| Figura 27 – Proporção de água para CO <sub>2</sub> nos pontos ricos em CO <sub>2</sub> .....   | 79 |
| Figura 28 – Ilustração do caminho realizado no experimento da Figura 29 .....  | 80 |
| Figura 29 – a) aparecimento da fase líquida rica em H <sub>2</sub> O. b) aparecimento da fase vapor rica em CO <sub>2</sub> . .....  | 80 |
| Figura 30 –Pontos de bolha experimentais para 20°C e resultados para equilíbrio obtidos com a CPA para diferentes modelos.....   | 82 |
| Figura 31 –Pontos de bolha experimentais e resultados para equilíbrio obtidos com a CPA considerando apenas parâmetro de iteração binário constante. Região rica em H <sub>2</sub> O.....                                | 83 |
| Figura 32 –Pontos de bolha experimentais e resultados para equilíbrio obtidos com a CPA considerando apenas parâmetro de iteração binário constante. Região rica em CO <sub>2</sub> .....                                | 83 |
| Figura 33 – Pontos de bolha experimentais para região rica em água e temperatura de 20°C comparados com resultados para equilíbrio obtidos com a CPA para diferentes modelos.....  | 84 |
| Figura 33 – Comparação das principais EdE's para predição de massa específica de CO <sub>2</sub> puro para pressão de 40 bar .....   | 86 |
| Figura 34 – Comparação das principais EdE's para predição de massa específica de H <sub>2</sub> O puro para pressão de 40 bar .....  | 86 |
| Figura 35 –Massa específica calculada via CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> .....   | 87 |
| Figura 36 –Massa específica calculada via CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 80% + CH <sub>4</sub> 20% (frações molares) .....   | 88 |
| Figura 37 –Volume específico molar calculada via CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 99,9% + H <sub>2</sub> O 0.1% (frações molares) .....  | 88 |
| Figura 38 –Massa específica calculada via CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 80% + CH <sub>4</sub> 10% + H <sub>2</sub> O 10% (frações molares).....   | 89 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 39 – Massa específica calculada via CPA com parâmetros de interação binária sugeridos pela literatura, sem parâmetros de interação binária e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 80% + CH <sub>4</sub> 20% (frações molares) ..... | 90  |
| Figura 40 – Massa específica calculada via CPA de CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> (frações molares de CO <sub>2</sub> variáveis) para temperatura de 300 K.....   | 90  |
| Figura 41 – Massa específica calculada via CPA de CO <sub>2</sub> 50% + CH <sub>4</sub> 50% para pressão de 60 bar. Pontos destacados em verde representam pontos bifásicos.....   | 91  |
| Figura 42 – Entalpia específica calculada via CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 80% + CH <sub>4</sub> 20% (frações molares).....  | 92  |
| Figura 43 – Entropia específica calculada via CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 80% + N <sub>2</sub> 20% (frações molares).....   | 92  |
| Figura 44 – Calor específico a pressão constante calculada via CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 80% + CH <sub>4</sub> 20% (frações molares).....   | 93  |
| Figura 45 – Calor específico a pressão constante calculada via CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 99,9% + H <sub>2</sub> O 0.1% (frações molares).....   | 94  |
| Figura 46 – Velocidade do som (SS) calculada via CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 80% + N <sub>2</sub> 20% (frações molares) .....   | 94  |
| Figura 47 – Coeficiente de Joule-Thomson calculada via CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 80% + CH <sub>4</sub> 20% (frações molares).....   | 95  |
| Figura 48 – Coeficiente de Joule-Thomson calculada via CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 99,9% + H <sub>2</sub> O 0.1% (frações molares). .....   | 95  |
| Figura 49 – Viscosidade dinâmica calculada via teoria F + CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> .....   | 96  |
| Figura 50 – Viscosidade dinâmica calculada via teoria F + CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 80% + CH <sub>4</sub> 20% (frações molares).....  | 97  |
| Figura 51 – Viscosidade dinâmica calculada via teoria F + CPA e dados REFPROP de CO <sub>2</sub> 99,9% + H <sub>2</sub> O 0.1% (frações molares) .....   | 97  |
| Figura 52 – Tensão Superficial calculada via método de Butler e Lamperski + CPA e dados REFPROP para misturas com CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> (frações molares).....  | 98  |
| Figura 53 – Tensão Superficial calculada via método de Butler e Lamperski + CPA para CO <sub>2</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> . Pontos experimentais de Hsu (1985) .....   | 99  |
| Figura 54 – Tensão Superficial calculada via método de Butler e Lamperski + CPA para CO <sub>2</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> para 344 K. Pontos experimentais de Hsu (1985) .....   | 100 |
| Figura 55 – Tela inicial do programa de propriedades termodinâmicas .....  | 101 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 56 – Caso 1: Simulação de substância pura - tela inicial .....   | 102 |
| Figura 57 – Caso 1: Simulação de substância pura – resultados .....   | 102 |
| Figura 58 – Caso 2: Simulação de mistura binária - tela inicial.....  | 103 |
| Figura 59 – Caso 2: Simulação de mistura binária – janela de resultados para volume específico .....            | 104 |
| Figura 60 – Caso 2: Simulação de mistura binária – janela de resultados para calor específico .....             | 104 |
| Figura 61 – Caso 2: Simulação de mistura binária – janela de resultados para Coeficiente de Joule-Thomson ..... | 105 |
| Figura 62 – Caso 3: Simulação de mistura ternária – tela inicial .....  | 105 |
| Figura 63 – Caso 3: Simulação de mistura ternária – janela de resultados para expansividade volumétrica .....   | 106 |
| Figura 64 – Caso 3: Simulação de mistura ternária – relatório em Excel .....                                    | 106 |

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 1 – Especificações dos equipamentos utilizados na bancada experimental .....   | 44  |
| Tabela 2 – Pontos experimentais de mudança de fase para CO <sub>2</sub> puro comparados com REFPROP.....                      | 71  |
| Tabela 3 – Pontos experimentais de mudança de fase para CO <sub>2</sub> puro comparados com Multiflash (KBC, 2017).....       | 72  |
| Tabela 4 – Pontos experimentais de bolha para a mistura CO <sub>2</sub> e água. ....  | 75  |
| Tabela 5 – Coeficientes de interação binária para CO <sub>2</sub> e água regredidos para temperaturas de 284 K até 307 K..... | 81  |
| Tabela 6 –Parâmetros da CPA utilizados no modelo termodinâmico .....  | 85  |
| Tabela 7 – Coeficientes de interação binária para outras misturas.....  | 85  |
| Tabela 8 – Incertezas de medição da temperatura.....  | 119 |
| Tabela 9 – Incertezas de medição da pressão .....   | 119 |
| Tabela 10 – Incertezas de medição da composição .....   | 121 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                         |   |
|-------------------------|---|
| $p$                     | Pressão   |
| $T$                     | Temperatura   |
| $v$                     | Volume específico molar                                     |
| $R$                     | Constante universal dos gases                               |
| $b$                     | Parâmetro repulsivo CPA                                     |
| $a(T)$                  | Parâmetro atrativo CPA para mistura                         |
| $g$                     | Distribuição radial CPA                                     |
| $X_{A_i}$               | Fração de sítios associativos livres                        |
| $a_0$                   | Parâmetro não associativo atrativo CPA para componente puro |
| $c_1$                   | Parâmetro não associativo CPA                               |
| $T_r$                   | Temperatura reduzida  |
| $T_c$                   | Temperatura crítica   |
| $p_c$                   | Pressão crítica   |
| $\omega_i$              | Fator acêntrico do componente i                             |
| $a_m$                   | Parâmetro atrativo CPA da mistura                           |
| $b_m$                   | Parâmetro repulsivo CPA da mistura                          |
| $\rho$                  | Massa específica  |
| $\Delta^{A_i B_i}$      | Força associativa   |
| $\varepsilon^{A_i B_i}$ | Energia associativa   |

|                   |  |
|-------------------|--|
| $\beta^{A_i B_i}$ | Volume associativo   |
| $b_{ij}$          | Parâmetro repulsivo CPA binário                                  |
| $A^R$             | Energia livre de Helmholtz residual                              |
| $A^{R-SRK}$       | Energia livre de Helmholtz residual não associativa adimensional |
| $A^{R-ASS}$       | Energia livre de Helmholtz residual associativa adimensional     |
| $F$               | Parcela não associativa da energia livre de Helmholtz residual   |
| $Q$               | Parcela associativa da energia livre de Helmholtz residual       |
| $n_i$             | Número de mols da substância i                                   |
| $C_v^R$           | Calor específico residual a volume constante                     |
| $C_p^R$           | Calor específico residual a pressão constante                    |
| $h^R$             | Entalpia residual  |
| $s^R$             | Entropia residual  |
| $SS$              | Velocidade do som  |
| $C_v$             | Calor específico a volume constante                              |
| $C_p$             | Calor específico a pressão constante                             |
| $\mu_{JT}$        | Coefficiente Joule-Thomson                                       |
| $M_i$             | Massa molar do componente i                                      |
| $\eta$            | Viscosidade dinâmica   |
| $\eta_0$          | Parcela de viscosidade para fluido de densidade nula             |
| $\eta_f$          | Parcela de viscosidade referente ao atrito                       |
| $v_c$             | Volume específico crítico  |

|                         |   |
|-------------------------|---|
| $\Omega^*$              | Fator integral de colisões  |
| $F_c$                   | Fator empírico de viscosidade de densidade nula                   |
| $\mu_r$                 | Momento de dipolo adimensional                                    |
| $\kappa$                | Fator de correção relativo as pontes de hidrogênio                |
| $\eta_c$                | Viscosidade característica  |
| $\hat{\kappa}_r$        | Fator adimensional da teoria F das forças repulsivas de 1ª ordem  |
| $\hat{\kappa}_{rr}$     | Fator adimensional da teoria F das forças repulsivas de 2ª ordem  |
| $\hat{\kappa}_a$        | Fator adimensional da teoria F das forças atrativas               |
| $p_r$                   | Parcela repulsiva da pressão                                      |
| $p_a$                   | Parcela atrativa da pressão                                       |
| $\hat{\kappa}_{r,i,j}$  | Coefficiente da teoria F para forças repulsivas de 1ª ordem       |
| $\hat{\kappa}_{rr,i,j}$ | Coefficiente da teoria F para forças repulsivas de 2ª ordem       |
| $\hat{\kappa}_{a,i,j}$  | Coefficiente da teoria F para forças atrativas                    |
| $\Gamma$                | Adimensional de temperatura da teoria F                           |
| $\psi$                  | Fator de escala volumétrico da teoria F                           |
| $\eta_m$                | Viscosidade dinâmica da mistura                                   |
| $\eta_{0,m}$            | Parcela de viscosidade para fluido de densidade nula para mistura |
| $\eta_{f,m}$            | Parcela de viscosidade referente ao atrito para mistura           |
| $\hat{\kappa}_{r,m}$    | Adimensional da teoria F das forças repulsivas para mistura       |
| $\hat{\kappa}_{rr,m}$   | Adimensional da teoria F das forças repulsivas para mistura       |

|                  |  |
|------------------|--|
| $\hat{K}_{a,m}$  | Adimensional da teoria F das forças atrativas para mistura   |
| $G$              | Energia livre de Gibbs                                       |
| $\mu_i^\alpha$   | Potencial químico da espécie $i$ na fase $\alpha$            |
| $\Gamma(T)$      | Fator de integração  |
| $\hat{f}_i$      | Fugacidade do componente $i$ na mistura                      |
| $\bar{G}_i^{id}$ | Energia livre de Gibbs ideal do componente $i$ na mistura    |
| $\bar{G}_i^R$    | Energia livre de Gibbs residual do componente $i$ na mistura |
| $\bar{G}_i$      | Energia livre de Gibbs do componente $i$ na mistura          |
| $\hat{\phi}_i$   | Coefficiente de fugacidade do componente $i$ na mistura      |
| $y_i$            | Fração molar do componente $i$ na fase vapor                 |
| $x_i$            | Fração molar do componente $i$ na fase líquida               |
| $z_i$            | Fração molar global do componente $i$                        |
| $L$              | Fração de líquido  |
| $V$              | Fração de vapor  |
| $\sigma$         | Tensão superficial da mistura                                |
| $\sigma_i$       | Tensão superficial de componente puro                        |
| $A_i$            | Area superficial molar de componente puro                    |
| $\bar{A}_i$      | Area superficial parcial molar                               |
| $N_0$            | Número de Avogadro   |
| $\bar{v}$        | Volume específico parcial molar                              |



|                |  |
|----------------|--|
| $n_{LMi}$      | Número de mols por unidade de área na sup. para a substância i |
| $\sigma_j$     | Coefficiente da equação de Mulero                              |
| $n_{Mi}$       | Coefficiente da equação de Mulero                              |
| $\bar{X}_i$    | Valor final de uma propriedade qualquer medida                 |
| $\delta X_i$   | Incerteza do valor medido                                      |
| $\bar{m}$      | Quantidade de moles da espécie i                               |
| $\bar{\rho}_i$ | Massa especifica molar da substância i                         |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>20</b> |
| 1.1    Objetivos.....  | 23        |
| 1.2    Estrutura da dissertação .....                              | 24        |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                              | <b>25</b> |
| 2.1    Conceitos fundamentais do equilíbrio de fases .....         | 25        |
| 2.2    Estudos experimentais de equilíbrio.....                    | 30        |
| 2.3    Estudos numéricos do equilíbrio .....                       | 36        |
| 2.4    Fechamento da revisão bibliográfica.....                    | 40        |
| <b>3. METODOLOGIA.....</b>   | <b>42</b> |
| 3.1    Metodologia Experimental .....                              | 42        |
| 3.1.1    Célula de equilíbrio de fases e bancada experimental..... | 42        |
| 3.1.2    Sistemas de detecção da mudança de fase.....              | 47        |
| 3.1.3    Procedimento experimental .....                           | 51        |
| 3.2    Metodologia Termodinâmica .....                             | 53        |
| 3.2.1    Cálculo da EdE Cubic Plus Association.....                | 56        |
| 3.2.2    Cálculo de propriedades de estado .....                   | 59        |
| 3.2.3    Cálculo da viscosidade .....                              | 61        |
| 3.2.4    Modelos para tensão superficial .....                     | 64        |
| 3.2.5    Modelos para misturas bifásicas.....                      | 66        |
| <b>4. RESULTADOS .....</b>   | <b>70</b> |
| 4.1    Resultados experimentais .....                              | 70        |
| 4.1.1    Curva de validação .....                                  | 71        |
| 4.1.2    Pontos de equilíbrio .....                                | 73        |
| 4.1.3    Comportamento da mistura .....                            | 77        |
| 4.1.4    Coeficientes de interação binária.....                    | 81        |
| 4.2    Resultados da modelagem termodinâmica .....                 | 84        |

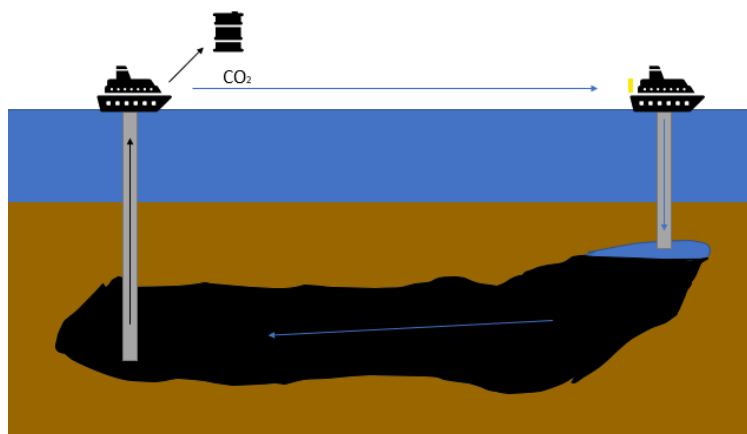
|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 4.2.1     | Resultados para massa específica e volume específico ..... | 85         |
| 4.2.2     | Resultados para propriedades de estado .....               | 91         |
| 4.2.3     | Resultados para viscosidade .....                          | 96         |
| 4.2.4     | Resultados para tensão superficial.....                    | 98         |
| 4.3       | Aplicativo de predição de propriedades termodinâmicas..... | 100        |
| <b>5.</b> | <b>CONCLUSÃO.....</b>                                      | <b>107</b> |
|           | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                   | <b>111</b> |
|           | <b>APÊNDICE A - INCERTEZAS.....</b>                        | <b>118</b> |
| a.        | <b>Incertezas de temperatura .....</b>                     | <b>120</b> |
| b.        | <b>Incertezas de pressão.....</b>                          | <b>120</b> |
| c.        | <b>Incertezas de composição .....</b>                      | <b>122</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo se forma a partir de resíduos orgânicos que submetidos a altas pressões e grandes temperaturas se degradam formando hidrocarbonetos mais simples. Após sua formação o óleo fica contido em uma rocha reservatório. Dentro destes reservatórios se encontram não apenas o petróleo, mas também água, dióxido de carbono dentre outras impurezas (SILVA, 2007). Devido à alta pressão no reservatório, a elevação do óleo acaba por ocorrer inicialmente de forma espontânea em parte considerável dos casos (FILHO, 2011).

Após esgotada a força motriz natural de elevação do petróleo no reservatório (devida a alta pressão originalmente contida no reservatório) são empregados vários processos para dar continuidade a produção de óleo, sendo esses processos naturais ou artificiais (THOMAS, 2001).

Um dos processos utilizados na extração de petróleo é a injeção, ou em alguns casos reinjeção, de dióxido de carbono no reservatório, como ilustra a Figura 1. Essa operação auxilia na elevação de duas formas, uma mecânica e uma físico-química. Mecanicamente, a injeção do gás gera maior pressão no fundo do reservatório impelindo o seu conteúdo original para cima. O mecanismo físico-químico consiste na dissolução de parte do CO<sub>2</sub> no óleo, causando uma redução na viscosidade do óleo e assim facilitando o seu escoamento (FUJIEDA, 2016). Esse processo é de grande interesse para a indústria pois o gás injetado além de possuir baixo custo e baixa toxicidade é encontrado em grande quantidade dentro dos próprios poços de petróleo, isto é, em muitos casos durante a extração um dos subprodutos é o próprio dióxido de carbono, de forma que para realizar o processo de recuperação basta reinjetar o gás recém separado do óleo. Essa alta concentração de dióxido de carbono no óleo recém retirado do poço é em praticar acentuada nos poços do pré-sal.

Figura 1 – Processo de reinjeção de CO<sub>2</sub>

Fonte: Autoria própria

Além dos ganhos em termos de elevação de óleo, a reinjeção de CO<sub>2</sub> também representa uma alternativa para o descarte das grandes emissões deste gás por parte de outras indústrias, como por exemplo plantas termoeletricas (FUJIEDA, 2016). Uma vez que o dióxido de carbono é um gás causador de efeito estufa, deseja-se evitar o descarte do mesmo na atmosfera sendo preferível a infiltração deste em formações geológicas capazes de contê-lo. As principais formações geológicas que possuem características condizentes com essa aplicação são aquíferos e reservas petrolíferas. As tecnologias desenvolvidas para a captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> são comumente referidas como CCS (Carbon Capture and Storage) e estas têm fomentado um grande volume de estudos envolvendo as propriedades do dióxido de carbono e misturas ricas no mesmo (LI, 2011).

Atualmente, a injeção ou reinjeção de CO<sub>2</sub> é realizado com a compressão do mesmo antes de ser infiltrado no reservatório. Essa compressão é essencial, pois tem como objetivo fornecer a força motriz para o gás adentrar o poço. Esse processo, porém, acarreta dois inconvenientes. O primeiro vem do fato que o gás produzido no poço tem que ser elevado até a superfície para passar pelo compressor, normalmente instalado em uma plataforma. Após a compressão o gás retorna até o fundo do oceano e então reentra no reservatório. Sendo assim, tem-se um gasto com a energia de elevação e também com a tubulação necessária para a transporte do gás por esse percurso. O segundo inconveniente é que compressores para esta aplicação são, em geral, consideravelmente maiores em comparação com bombas. Como o espaço em plataformas de extração é limitado, isso se torna um fator de grande importância.

Considerando as explanações acima, algumas alternativas têm sido levantadas para a injeção do CO<sub>2</sub>. Dentre elas, destaca-se a troca do processo de compressão por um processo de bombeamento de CO<sub>2</sub>. Essa troca possibilita a substituição dos compressores por bombas hidráulicas de tamanho relativamente inferior e ainda permite que toda a operação seja inteiramente realizada no leito oceânico, evitando a logística de elevar o gás até a plataforma. Em geral esses processos ocorrem em campo com faixas de operação de cerca de 80 bar até 700 bar e temperaturas de 280 K até 450 K

É preciso notar que o bombeamento de fluidos no estado gasoso possui baixa eficiência uma vez que a alta compressibilidade associada a esse estado da matéria faz com que a energia transmitida pelos rotores ao fluido seja em grande parte dissipada e apenas uma fração desta seja efetivamente convertida em força motriz. Felizmente, nas condições de operação de injeção o CO<sub>2</sub> se encontra no estado denominado supercrítico. Neste estado, o fluido apresenta propriedades ora similares a líquidos e ora similares a gases. Para a aplicação proposta, o dióxido de carbono apresenta alta densidade e baixa compressibilidade, comparando com o mesmo fluido no estado gasoso. Desta forma, o processo se torna viável, porém estudos são necessários para avaliar as condições de operação, a eficiência e o impacto da presença de outros componentes que constituem misturas ricas em CO<sub>2</sub>.

Dentro do contexto apresentado, muitos países têm investido consideravelmente em pesquisa e desenvolvimento com o objetivo de gerar conhecimento que viabilize o projeto e construção de sistemas de reinjeção de CO<sub>2</sub>. Particularmente no caso do Brasil, as características de suas reservas, marítimas e em grandes profundidades, geram uma demanda por desenvolvimento científico e tecnológico para superar os desafios desse tipo de atividade (ORTIZ NETO, 2007).

Uma das áreas mais requeridas é a predição de propriedades termodinâmicas e de transporte, uma vez que estas são imprescindíveis para o projeto e simulação dos sistemas mencionados. Naturalmente, essas propriedades precisam ser obtidas de forma a cobrir completamente as faixas de temperaturas e pressões compatíveis com a aplicação apresentada.

Segundo Li et al. (2011), as principais propriedades termofísicas são fortemente dependentes da composição do fluido em questão, sendo que a presença, ainda que em pequenas quantidades, pode afetar significativamente o valor destas propriedades. Como

comentado anteriormente, tanto o petróleo quanto o dióxido de carbono que se deseja reinjetar no reservatório não são substâncias puras, mas sim misturas e portanto se faz necessário encontrar uma forma viável de se determinar as propriedades termodinâmicas a partir das variáveis conhecidas: pressão, temperatura e composição, sendo que para atender essa demanda uma das melhores alternativas é o emprego de uma equação de estado (método termodinâmico) em conjunto com uma caracterização experimental das misturas envolvidas de forma a calibrar a equação de estado, como será discutido em detalhes nos próximos capítulos.

Várias metodologias já foram e estão sendo empregadas para a modelagem termodinâmica de propriedades de fluidos ricos em dióxido de carbono, porém existe uma constante demanda por metodologias mais eficientes, seja essa eficiência caracterizada por desvios menores de resultados comparado com o experimental, ou caracterizada por um processo de otimização e cálculo menos complexo e menos custoso.

### ***1.1 Objetivos***

Considerando a aplicação apresentada acima, bem como os desafios e demandas associados à mesma, este trabalho busca contribuir apresentando detalhadamente uma metodologia experimental e teórica para determinar propriedades termodinâmicas para misturas ricas em CO<sub>2</sub>. Apresentando uma metodologia desde a coleta de dados experimentais para a otimização do modelo termodinâmico, até a avaliação dos resultados finais obtidos para as propriedades e a comparação com outras metodologias disponíveis na literatura e na indústria. Além disso, busca-se contrastar pontos positivos e negativos de sua aplicação, bem como explorar suas limitações.

Como objetivos específicos, serão coletados pontos experimentais para diversas condições de temperatura (278 K até 313 K) e pressão (1 a 100 bar) para a mistura de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Será também apresentada uma metodologia capaz de calcular as principais propriedades termodinâmicas (massa específica, entalpia, entropia, calores específicos, coeficiente de Joule-Thomson, viscosidade e tensão superficial) e propriedades relacionadas ao equilíbrio de fases a partir de variáveis de entrada usualmente conhecidas em aplicações práticas, como temperatura, pressão e composição do fluido. A metodologia será testada para condições termodinâmicas compatíveis com a aplicação descrita anteriormente, contemplando faixas de pressão de 80 bar até 700 bar e

temperaturas de 280 K até 450 K, para misturas contendo pelo menos 60% molar de CO<sub>2</sub> e outra substância dentre água, nitrogênio, metano, etano, propano e hexano. Por fim, a metodologia será implementada em forma de aplicativo, permitindo que um usuário possa acessar todas as propriedades a partir dos dados de entrada de pressão, temperatura e composição.

## ***1.2 Estrutura da dissertação***

Este documento contém um capítulo de revisão bibliográfica apresentando os principais conceitos concernentes ao presente estudo, bem como os principais trabalhos encontrados na literatura até o momento. Na sequência, é apresentada a metodologia adotada para abordar os objetivos propostos. No capítulo seguinte, serão mostrados os resultados obtidos experimentalmente e com a metodologia termodinâmica proposta. Por fim, serão apresentados as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

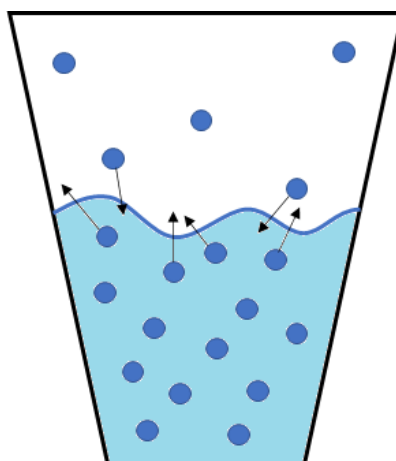
Neste capítulo, serão apresentados brevemente os principais conceitos e estudos encontrados na literatura com escopo similar ou complementar ao da presente dissertação. Será demonstrado a evolução histórica do tema, as principais vertentes e abordagens aceitas na literatura e os desdobramentos mais recentes no tema. Também serão apresentados os principais dados já disponíveis.

O capítulo foi dividido entre os conceitos fundamentais de equilíbrio de fases, os estudos de caráter experimental e por fim estudos de predição numérica de equilíbrio de fases e propriedades termofísicas para os sistemas de interesse.

### 2.1 *Conceitos fundamentais do equilíbrio de fases*

Na natureza, as substâncias podem se encontrar em um dos três estados termodinâmicos básicos dependendo da temperatura e pressão nas quais as mesmas se encontram. Conforme a temperatura aumenta ou a pressão diminui a tendência é que a matéria migre para um estado de maior liberdade, do sólido em direção ao líquido e do líquido em direção ao gasoso.

Figura 2 - Ilustração do equilíbrio de fases do ponto de vista microscópico



Fonte: Autoria própria

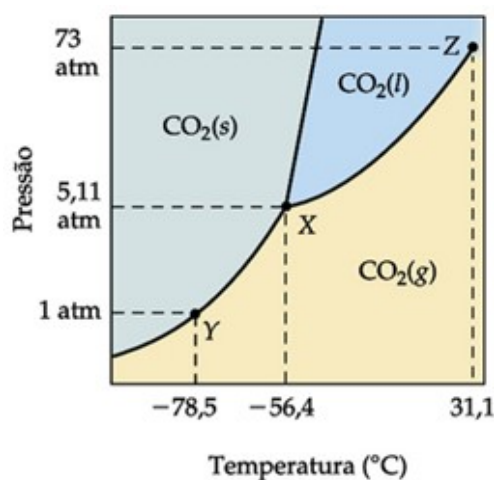
A nível microscópico, pode-se observar que a temperatura está relacionada ao nível de agitação das moléculas e, no caso dos fluidos, a pressão está ligada às colisões das

moléculas contra as paredes do recipiente em que um determinado fluido está contido (ELLIOTT ET. AL., 2012). Nas condições exatas onde existe mudança de fase, observa-se que na interface entre as fases algumas moléculas se desprendem de uma fase e migram para a outra, conforme ilustra a Figura 2. Normalmente, este processo ocorre nas duas direções. Por exemplo, se o fluido estiver em processo de ebulição a taxa de moléculas migrando da fase líquida para a fase vapor será maior do que a taxa de transferência da fase vapor para a líquida. Quando as taxas de transferência entre as fases se igualam para todas as fases tem-se o que se chama de equilíbrio de fases (SMITH ET. AL. 2007).

A nível macro, se define o equilíbrio de fases como a condição para que não sejam observadas variações nas propriedades macros com o decorrer do tempo. Isto é, tanto as massas quanto as propriedades de volume e composição de cada das fases permanecem constantes com o decorrer do tempo (SMITH ET. AL. 2007).

Para substâncias puras, existe apenas uma temperatura para cada nível de pressão onde ocorre a mudança de fase (ELLIOT, 2012). Se, por exemplo, uma determinada substância no estado líquido estiver recebendo calor ao atingir o ponto de mudança de fase toda a energia absorvida será utilizada para que as moléculas migrem para a fase vapor, e, portanto, mesmo recebendo energia, a temperatura e pressão permanecerão constantes até que totalidade do fluido sofra a mudança de fase. A Figura 3 mostra o digrama de mudança de fase do  $\text{CO}_2$ . Pode-se observar que para cada pressão existe apenas uma temperatura na qual ocorrerá a mudança de fase.

Figura 3 - Curva P vs T do dióxido de carbono



Fonte: Brown, 2005

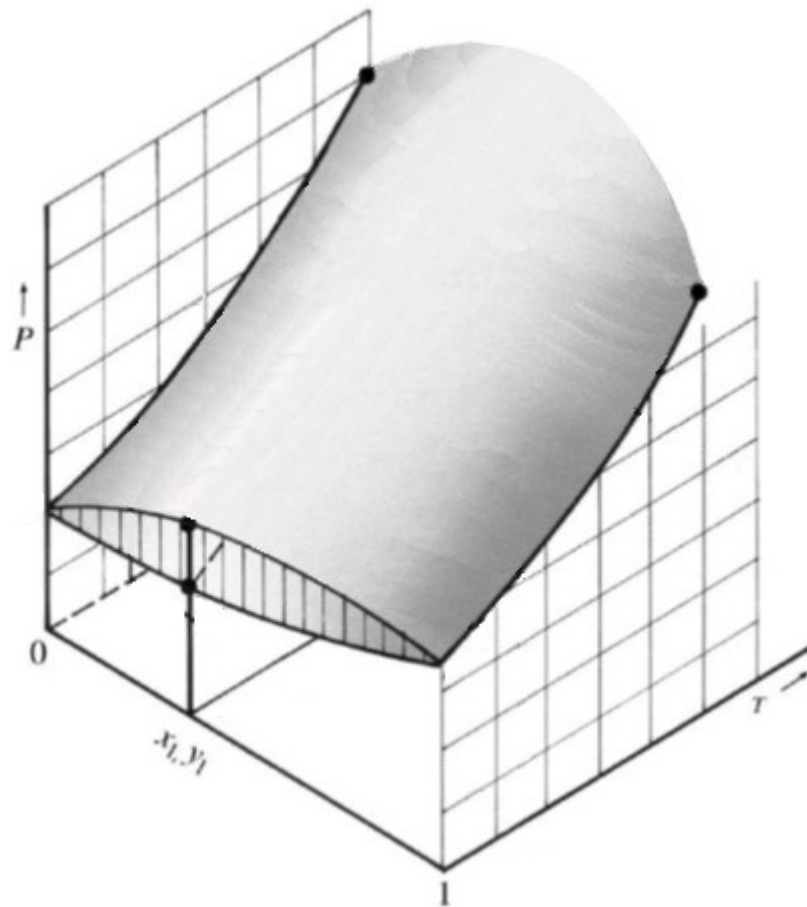
No caso de equilíbrio de fases para misturas, observa-se uma maior complexidade. Microscopicamente existem pelo menos duas espécies, isto é, duas moléculas diferentes, com características diferentes.

Uma consequência da afirmação anterior é que as fases apresentam composições diferentes durante o processo de mudança de fase. Por exemplo, ao se adicionar calor a uma mistura que inicialmente se encontra no estado líquido tem-se que as moléculas da espécie mais volátil irão migrar para o estado gasoso com maior facilidade. Isto, no entanto, não significa que a fase vapor será composta apenas da espécie mais volátil, mesmo que consideravelmente em menor quantidade algumas moléculas das espécies mais pesadas também serão arrastadas para a nova fase. O processo segue ocorrendo até que todo o fluido tenha evaporado.

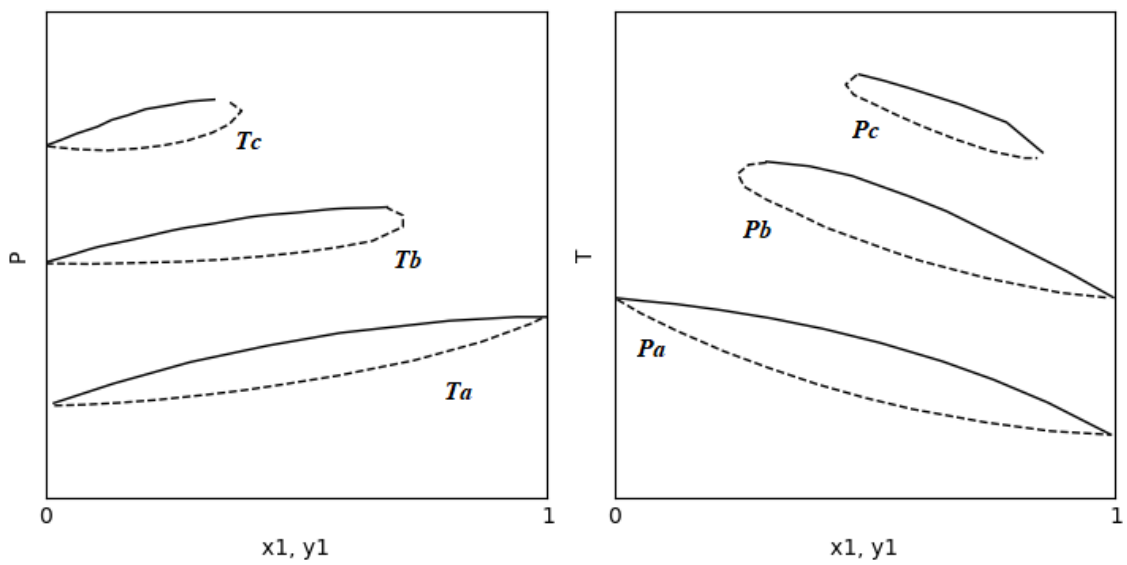
Desta forma, para cada nível de pressão existem duas temperaturas que marcam a mudança de fase (no caso do equilíbrio líquido-vapor), a primeira é a temperatura para a qual inicia-se a evaporação, essa condição é denominada ponto de bolha (*bubble point*). A segunda temperatura corresponde a condição quando todo o fluido se transformou em vapor, ou se o processo estiver ocorrendo com o sentido oposto, o ponto onde inicia-se a condensação, este estado é chamado de ponto de orvalho (*dew point*). Para as temperaturas entre estes estados, existe um equilíbrio entre as fases, sendo que a composição de cada fase depende da temperatura e pressão. Este intervalo de pressões e temperaturas onde as fases coexistem é denominado envelope de fases. A Figura 4 ilustra esse envelope como o volume em cinza. Nota-se que foi adicionado um novo eixo ao diagrama para representar a composição do fluido nas fases líquida ( $x_1$ ) e vapor ( $y_1$ ) (ELLIOT ET. AL., 2012).

Como demonstra a Figura 4, a região de mudança de fase compreende um volume e, portanto, se torna difícil para análise. Sendo assim, frequentemente se utilizam gráficos do tipo P-x,y ou T-x,y como ilustrados na Figura 5. Nestes gráficos, se mantem uma das variáveis (temperatura e pressão) constante enquanto o eixo das ordenadas representa a outra. O eixo das abcissas representa a composição nas fases líquida (x) e vapor (y) (SMITH ET. AL. 2007).

Figura 4 - Ilustração do envelope de fases



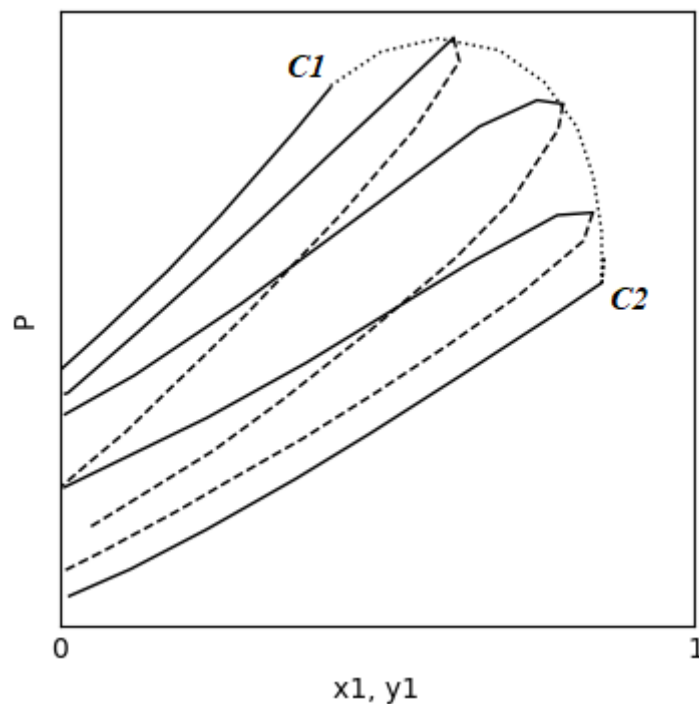
Fonte: Adaptado de Smith, 2007

Figura 5 - Curva  $P$  vs  $x, y$  e  $T$  vs  $x, y$ 

Fonte: Autoria própria

Outra possibilidade é a visualização de um diagrama do tipo P vs T. Neste diagrama, observa-se o envelope de mudança de fases para uma composição fixa. A Figura 6 apresenta este diagrama.

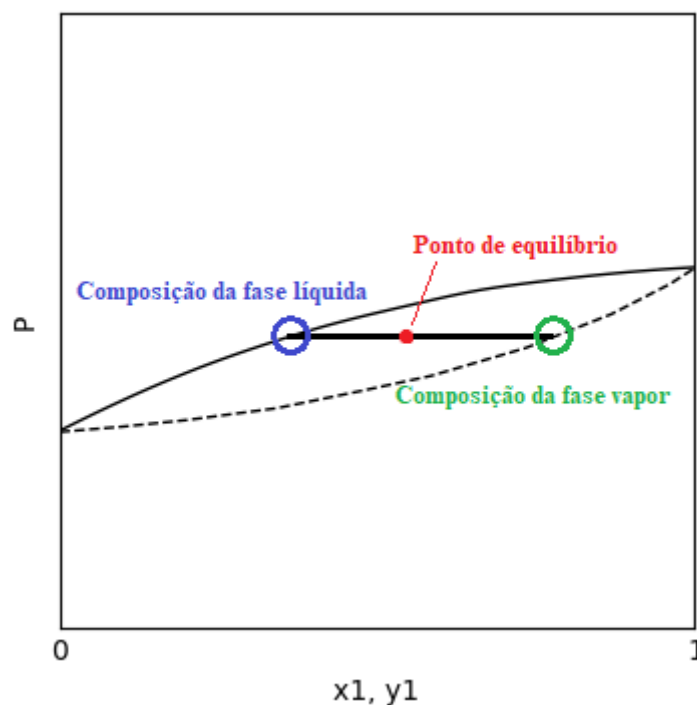
Figura 6 - Curva P vs T



Fonte: Autoria Própria

Conforme ilustra a Figura 7, para qualquer ponto dentro da região bifásica pode-se determinar a composição das fases observando que a composição da fase vapor corresponderá a composição no ponto de orvalho para a condição de pressão e temperatura desejados e da mesma forma a composição da fase líquida corresponde a composição no ponto de bolha para a mesma temperatura e pressão. Naturalmente, estes diagramas possuem a desvantagem de serem capazes de representar apenas o equilíbrio de sistemas binários (SMITH ET. AL. 2007).

Figura 7 - Determinação da composição de fases com base na análise do diagrama P-x,y



Fonte: Autoria própria

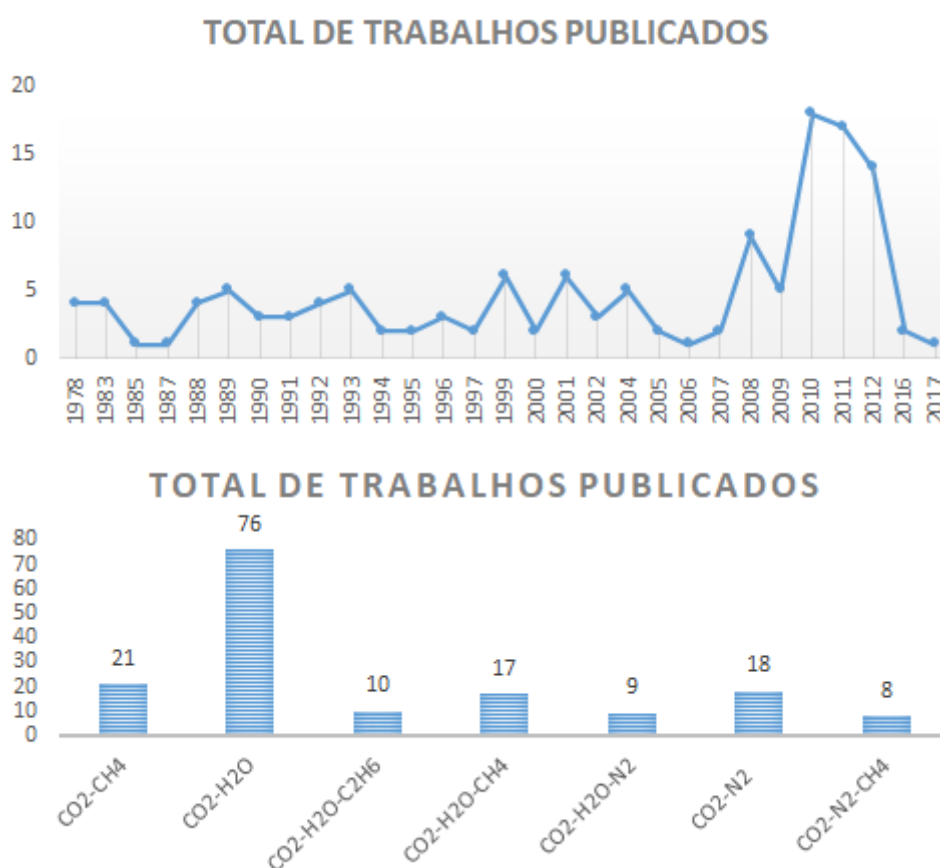
## 2.2 Estudos experimentais de equilíbrio

De acordo com Dohrn (2012), investigações experimentais de equilíbrio de fases têm sido conduzidas a séculos. Em 1822, Charles Cagniard de la Tour observou alguns compostos atingirem a zona supercrítica através de um experimento envolvendo um vaso de pressão fechado e uma partícula dentro do vaso. Após um determinado aquecimento, Cagniard observou que o som da partícula ao circular o vaso de pressão não apresentava mais a descontinuidade característica de mudança de fase.

Em 1869, Thomas Andrews reportou que a partir de uma determinada temperatura o ácido carbônico deixava de apresentar duas fases distintas, não apresentando liquefação mesmo a pressões da ordem de dezenas de megapascais. Resultados similares foram encontrados para ácidos nitrosos. Essas descobertas contribuíram como um dos primeiros indícios da existência de uma zona supercrítica, onde um fluido não apresentaria distinção entre as fases líquidas e gasosas. O estudo também marcou uma das primeiras experiências com equilíbrio de fases a grandes pressões. O método em si era simples, e consistia apenas na observação da interface entre as fases de um fluido contido em um tubo pressurizado translúcido.

Devido à grande demanda da indústria por dados experimentais de equilíbrio para os mais diversos sistemas e condições, conforme exposto no capítulo anterior, uma grande quantidade de trabalhos tem sido publicada nas últimas décadas buscando atender essas demandas, cobrindo uma vasta gama de substâncias, misturas e regiões termodinâmicas. Naturalmente, com a evolução de tecnologias de medição bem como o aparecimento de particularidades para a realização de certos estudos, novas técnicas têm sido propostas fazendo uso de diversos aparatos e formas diretas e indiretas de se determinar as variáveis de interesse.

Figura 8 - Trabalhos experimentais envolvendo sistemas de interesse para o presente projeto. A) organizados por data de publicação e B) por sistemas estudado



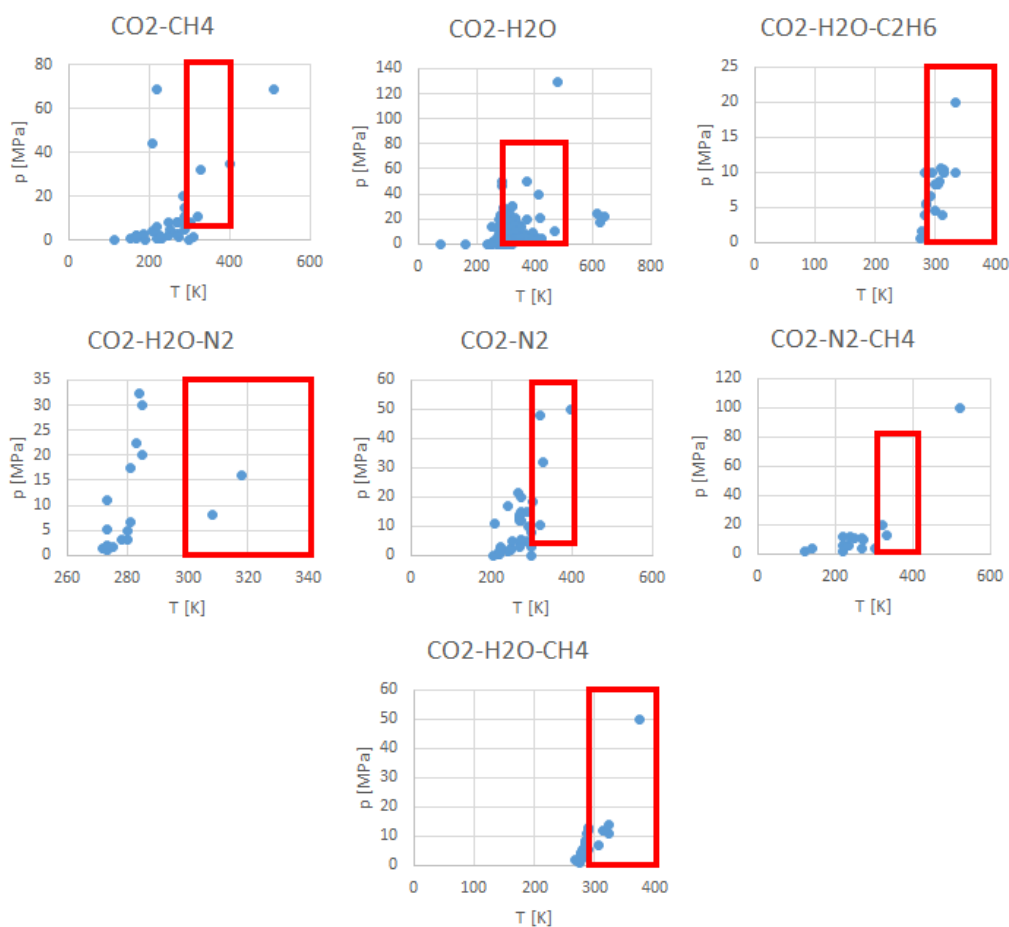
Fonte: Autoria própria

Em um esforço de sumarizar o conhecimento presente neste tema e classificar os principais métodos, Ralf Dohrn e alguns colaboradores publicaram uma série de artigos compilando trabalhos experimentais de equilíbrio de fases dividindo por período e tipo

de técnica experimental empregada. Fornari et al. (1990), Dohrn et al. (1995), Christov et al. (2002), Dohrn et al. (2010), Fonseca et al. (2011) e Peper et al. (2019) juntos reuniram mais de 3500 artigos publicados. Destes estudos, aproximadamente 130 possuíam dados experimentais com sistemas de interesse para o presente trabalho conforme mostra a Figura 8.

Com base nesse histórico de trabalhos experimentais publicados foram plotados os gráficos da Figura 9, onde estão expressos pelos círculos em azul os principais pontos abrangidos por cada trabalho. Os perímetros em vermelho representam a área de interesse do presente projeto. Pode-se observar que o sistema água-dióxido de carbono foi o mais abrangido.

Figura 9 - Abrangência dos estudos experimentais publicados. Pontos em azul representam os principais pontos coletados nos estudos. O perímetro em vermelho representa a zona de interesse do presente trabalho



Fonte: Autoria própria



Uma das justificativas para a maior quantidade de estudos abrangendo o sistema CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em específico se dá pelo comportamento altamente não ideal do mesmo, tornado a modelagem do sistema complexa, e portanto a existência de grandes quantidades de dados experimentais se torna fundamental para regressão de coeficientes mais otimizados para os modelos termodinâmicos. Também é importante destacar que grande parte dos estudos focados neste sistema tem como interesse a formação de hidratos, e portanto são mais focados em temperaturas mais baixas do que as faixas de interesse para o presente estudo.

Uma classificação correntemente aceita pela comunidade científica divide as técnicas experimentais de equilíbrio de fases segundo as principais fontes de erro do método (DOHRN ET. AL., 2012). A partir desta ideia, foram criadas duas grandes categorias separando os métodos onde as composições das fases são obtidas de maneiras analíticas após o sistema atingir o equilíbrio nas condições desejadas (métodos analíticos) e outra categoria onde a composição global é estabelecida ao se preparar a amostra (métodos sintéticos). No primeiro caso, os erros decorrem da maneira escolhida para se determinar a composição das fases encontradas enquanto no segundo os erros ocorrem devido a impurezas ou imprecisões durante o preparo da amostra.

Os métodos analíticos consistem em experimentos que controlam as condições de temperatura e pressão de uma determinada amostra até que se estabeleça um equilíbrio de fases. Então são determinadas as composições de cada uma das fases, completando assim todas os dados importantes para o equilíbrio de fases.

Dentro desta categoria existem ainda várias subcategorias que se diferenciam pela forma com que as composições serão determinadas. Como por exemplo, existem técnicas que demandam a retirada de amostras de cada uma das fases e posterior análise em algum equipamento apropriado, geralmente um cromatógrafo. Outras técnicas incluem análises físico-químicas que sejam válidas para a determinação das composições. Esses métodos são vantajosos pois permitem a determinação das curvas de ponto de bolha e de orvalho simultaneamente, também são indicados para sistemas com mais de dois componentes, e para sistemas com forte dependência com a composição global. As desvantagens desses métodos surgem da dificuldade de obter amostras consecutivas das fases sem alterar as delicadas relações de equilíbrio, além do alto custo e complexidade de equipamentos como cromatógrafos. Nas técnicas que não realizam retiradas de amostras as dificuldades

surtem devido a necessidade de se realizar análises físico-químicas em condições severas de pressão e temperatura.

Os métodos sintéticos trocam a complexidade da amostragem em condições severas e da demanda de técnicas avançadas na determinação da composição pela necessidade de se conhecer com precisão a composição global no início do experimento. Em ensaios sintéticos, a amostra de composição conhecida é colocada em uma em uma célula em condições em que apenas uma fase seja forma. Então uma das variáveis, como por exemplo a temperatura, é gradualmente alterada até que se constate a nucleação de uma nova fase.

Através desses métodos, é possível se levantar apenas uma das curvas (de bolha ou orvalho) por vez. As vantagens, além da dispensa de equipamentos de análise de composição, vêm da simplicidade das bancadas, que não precisam abrigar grande quantidade de amostra, e de não ser necessário retirar amostras das fases nucleadas. Devido a essas vantagens, é possível analisar o equilíbrio em condições mais severas (pois a simplicidade da bancada permite que a mesma seja construída de forma mais robusta) e condições em que as fases nucleadas sejam muito próximas ou mesmo coincidentes com os pontos críticos da mistura (já que ao contrário dos métodos analíticos não será necessário retirar amostras das duas fases, então não é necessário visualizar ou ter um volume considerável constituído apenas de uma das fases).

Dentre as principais desvantagens, destaca-se que não se pode levantar ambas as curvas de ponto de bolha e orvalho ao mesmo tempo, em caso de sistemas ternários ou com mais componentes as linhas de amarração não podem ser completamente determinadas por apenas um ensaio e por fim um dos maiores desafios é a determinação precisa do momento exato em que uma nova fase foi nucleada.

Os métodos sintéticos são subdivididos baseado na técnica utilizada para determinar o ponto de nucleação. Principalmente destacam-se métodos visuais, onde o operador ou algum software analisa a imagem e observa a nucleação da nova fase, e os métodos não visuais, que consistem na monitoração de outras propriedades da mistura que variam abruptamente com a nucleação da nova fase. Essas propriedades podem ser o volume específico, velocidade do som ou outras propriedades eletromagnéticas.

Li et al. (2011) realizaram um apanhado de trabalhos semelhante aos de Dohrn porém focando apenas em estudos envolvendo CO<sub>2</sub> e misturas com aplicação em CCS. Ele

também reúne os principais trabalhos numéricos com mesmo foco, o que será apresentado a seguir. Como uma das alternativas de estocagem de CO<sub>2</sub> mais exploradas é justamente a aplicação em recuperação terciária, os estudos realizados com foco em CCS se aproximam muito do presente trabalho coincidindo tanto em condições termodinâmicas quanto em misturas de interesse.

Li (2008) discute a importância de se possuir dados experimentais confiáveis para equilíbrio de fases para CO<sub>2</sub> e misturas ricas no mesmo a uma faixa de temperaturas de 218.15 K a 1620 K e uma pressão de 0 a 50 MPa. As misturas devem compreender, além do dióxido de carbono, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> entre outras.

Observou-se que apesar de boa parte da região de interesse para CSS possuir estudos experimentais, existem algumas condições pouco exploradas para algumas misturas e condições termodinâmicas. Muitas dessas condições concentram-se em misturas e condições de difícil simulação em laboratório onde os métodos convencionais são falhos ou demasiadamente complexos. Também se encontrou que boa parte dos trabalhos publicados possuem inconsistência entre si indicando possíveis falhas nos métodos de medição, esse fato é mais frequente em publicações mais antigas como anteriores as décadas de 80, quando as tecnologias de medição ainda possuíam menor precisão.

Ainda voltado para a aplicação em CCS, o laboratório SINTEF desenvolveu uma bancada experimental com o objetivo de levantar dados experimentais de grande confiabilidade. O motivador de tal empreitada foi a observação de vastas lacunas de dados para alguns sistemas e condições bem como a identificação de uma grande quantidade de estudos com resultados inconsistentes. A bancada segue o modelo de método analítico com volume de célula variável para compensar a perda de pressão pela retirada de amostras. Os últimos trabalhos trouxeram dados experimentais para sistemas de CO<sub>2</sub> com N<sub>2</sub> e metano, dentre outros sistemas diferentes fora do escopo deste trabalho (LØVSETH, 2016 e WESTMAN ET. AL., 2016).

Cavalcanti et. al (2020) também apresentaram resultados experimentais obtidos via uma metodologia sintética para sistemas com metano e dióxido de carbono entre outras misturas ricas em CO<sub>2</sub>. O foco deste estudo, no entanto foi na região de formação de hidrato.

Em suma vários métodos, tanto analíticos quanto sintéticos foram utilizados para obtenção de pontos de equilíbrio para misturas envolvendo CO<sub>2</sub>, água, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Com

base nas condições de interesse do presente estudo e da disponibilidade ferramental, optou-se pelo emprego de uma metodologia sintética próximo ao descrito por Cavalcanti et. al (2020), porém com foco em temperaturas um pouco mais elevadas, fora da região de formação de hidratos.

Estudos experimentais para o sistema CO<sub>2</sub> e água que abrangem faixas de pressão e temperatura similares as de interesse do presente trabalho são mais escassos e com maior foco em pontos com maior concentração de água e não na região rica em dióxido de carbono, como Valtz et al (2004) e Hou et al. (2013). Ambos aplicam um método analítico com o auxílio de um cromatógrafo.

### **2.3 Estudos numéricos do equilíbrio**

Como comentado anteriormente, somente o emprego de métodos experimentais para a obtenção de dados de equilíbrio necessários para projetos é inviável por causa do volume de pontos em condições diferentes e por causa das condições severas que os experimentos teriam de simular. Sendo assim, é usual o emprego de uma EdE para prever as propriedades de um determinado sistema. As EdEs normalmente possuem forte fundamentação física aliada a parâmetros ajustáveis que são regredidos dos dados experimentais disponíveis. As EdEs são normalmente classificadas de acordo com a linha de estudos que a originou.

Uma de EdE que se destaca por apresentar resultados com erros consideravelmente baixos são as equações do tipo Virial. Entre os trabalhos publicados abrangendo EdEs dessa categoria e os sistemas de interesse para este trabalho temos Li et. al. (2007) que obtiveram resultados para volume específico com erro inferior a 3%. Outras variantes dessa equação inclui a EdE de Lee-Kesler estudada por Lee (1975), Al-Sahhaf et. al. (1983) e Thiery et. al. (1994). Apesar de apresentar resultados satisfatórios, as equações que variam da EdE do virial possuem a desvantagem de serem dependentes de vários coeficientes ajustáveis, que por sua vez são dependentes de dados experimentais.

Outra classe de EdE são as equações do tipo GERG (que recebe o nome do grupo de pesquisa que a desenvolveu: *Groupe Européen de Recherches Gazières*). Estas EdEs foram originalmente desenvolvidas para aplicações com gás natural, porém já foram feitas modificações para misturas com CO<sub>2</sub> (WESTMAN ET. AL., 2016). Apesar da

equação original ter se mostrada inata para aplicação de misturas ricas em  $\text{CO}_2$  (LI ET AL., 2011), as modificações propostas por Westman et. al. (2016) conferiram a EdE grande precisão. Novamente, a desvantagem destas EdEs é a necessidade de grande base de dados experimentais para a obtenção dos muitos coeficientes envolvidos.

Uma das classes de EdEs mais bem estabelecidas são as cúbicas. Elas têm origem na equação de van der Waals proposta em 1873 que leva em consideração dois parâmetros representando forças de atração e repulsão entre as moléculas. A partir desta equação, muitas modificações foram propostas gerando novas EdEs como Redlich–Kwong (RK), Soave-Redlich–Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR). Essas equações são relativamente simples e dependem normalmente apenas de dois termos que podem ser regredidos das propriedades críticas das substâncias. Essa simplicidade faz com que essa classe de equações seja uma das mais utilizadas para aplicações de engenharia (LI ET AL., 2011). Particularmente, para aplicações na indústria do petróleo são muito utilizadas as EdEs PR e SRK, pois ambas possuem boa capacidade de predição para hidrocarbonetos. Para condições específicas mais próximas aos pontos críticos, a equação PR produz resultados melhores (ASSAEL ET AL., 1996).

Vários estudos foram realizados envolvendo equações cúbicas e os sistemas de interesse para o presente trabalho. Al-Sahhaf (1990) testou as EdE PR e uma variante (PT) com o sistema ternário  $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , bem como as combinações binárias entre esses sistemas. Para todas as EdEs, os erros encontrados foram baixos e compatíveis com aplicação na indústria. Foi observado também que para esses sistemas as modificações a equação de PR não acrescentaram precisão apreciável ao método.

Thiery et. al. (1994) realizaram um estudo semelhante, com os mesmos sistemas, porém para a EdE SRK. Novamente foi encontrado que a equação produz resultados adequados para aplicação na indústria com erros inferiores a 5%.

Duan et. al. (1996) realizaram uma série de modificações, criando uma EdE dependente de uma série de parâmetros ajustáveis que possui uma precisão muito boa para uma grande faixa de temperaturas e pressões e especialmente possui a capacidade de simular substâncias polares, como por exemplo a água, ponto onde as EdEs cúbicas geralmente falham. A desvantagem dessa metodologia é o caráter menos teórico e mais numérico, dependendo de uma série de parâmetros que por sua vez deverão ser regredidos de uma base de dados experimentais.

Austegard et. al. (2006) avaliaram o equilíbrio para sistemas com  $H_2O/CO_2/CH_4$  com as equações SRK-HV (Huron-Vidal) e com a equação CPA (*Cubic Plus Association*). Foi encontrado que a SRK-HV produz resultados mais adequados com a aplicação industrial enquanto a CPA em alguns pontos gerou erros da ordem de 35%.

Vários outros trabalhos foram realizados avaliando o uso de EdEs cúbicas para aplicações com os sistemas abrangidos pela presente dissertação (Li et. al., 2009a; LI ET. AL., 2009b; YU ET. AL., 1987; MATHIAS ET. AL., 1989; PENELOUX ET. AL., 1982; JI ET. AL., 1997). Vários destes estudos realizaram a regressão dos coeficientes, especialmente dos coeficientes de interação intermolecular, a partir de bases de dados experimentais disponíveis. Em geral, os resultados obtidos se mostraram satisfatórios corroborando o uso dessa classe de EdE como base para predição numérica do equilíbrio de fases para sistemas de interesse para CCS.

Uma das limitações das EdEs cúbicas mais utilizadas (RK, SRK e PR) é a modelagem de sistemas com componentes polares, em especial, componentes que realizem associação (como por exemplo a água). Para modelar esses sistemas são utilizados geralmente equações baseadas em mecânica estatísticas, dentre os quais se destaca a *Statistical Associating Fluid Theory* (SAFT), que possui forte base teórica combinada aos conceitos de mecânica estatística. Estudos mostraram que a aplicação desta EdE gera resultados de boa precisão comparados a outros métodos utilizados (CHAPMAN ET. AL., 1990; HUANG ET. AL., 1991). Islam et. al. (2011) utilizaram a SAFT para predição de equilíbrio de água e dióxido de carbono obtendo resultados bastante satisfatórios para uma vasta faixa de pressões e temperaturas. Outros estudos também demonstraram o potencial de predição desta EdE para sistemas associativos contendo  $CO_2$  (HOLDERBAUM ET. AL., 1991; BELKADI ET. AL., 2008). Chi et al. 2020 também aplicaram uma variante da equação SAFT para a predição de densidade para misturas ricas em  $CO_2$  com hidrocarbonetos pesados, foi mostrado que com parâmetros binários calibrados é possível obter resultados de densidade com desvio percentual inferior a 1%.

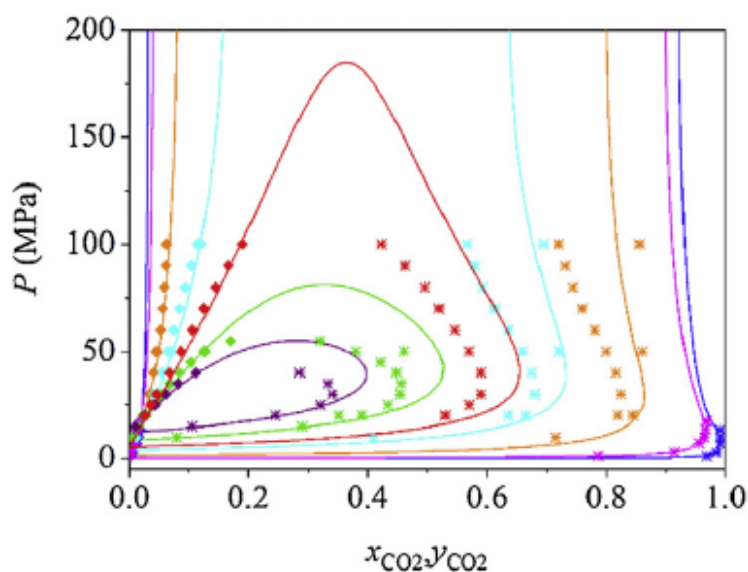
Um dos problemas com o emprego da SAFT é sua complexidade, sendo uma das alternativas o emprego de uma equação cúbica acrescida de um termo associativo (CPA). A CPA é uma EdE muito utilizada em aplicações na indústria do petróleo por ser derivada de outra EdE, a SRK (Soave-Redlich-Kwong), que é simples e eficiente para modelagem de sistemas com hidrocarbonetos, porém falha ao ser aplicada a sistemas com substâncias associativas, como a água. A CPA, por outro lado, tem capacidade de trabalhar com

sistemas associativos, e tem a vantagem de se resumir a SRK quando trabalhando sem componentes associativos (KONTOGEORGIS ET. AL., 2012).

Monteiro et al. (2020) estudaram a aplicação da EdE CPA para sistemas ricos em dióxido de carbono e água e etanol. Foram levantados dados de equilíbrio líquido vapor e densidade para esses sistemas. Os resultados foram comparados com dados experimentais e resultados obtidos com a EdE PR com o intuito de demonstrar a melhor capacidade da CPA para trabalhar com componentes associativos. Em geral os resultados obtidos demonstraram boa aproximação com o experimental.

Outra contribuição importante encontrada em Monteiro et al. (2020) foi a capacidade da CPA em capturar regiões de imiscibilidade encontradas na mistura de água e dióxido de carbono, como demonstrado na Figura 10. Devido as características polares da água e apolares do dióxido de carbono essas regiões de imiscibilidade (conhecidas também como *gaps* de miscibilidade) são muito pronunciados fazendo com que para muitas condições seja formado um equilíbrio de duas fases líquidos, sendo uma rica em água e outra em CO<sub>2</sub>. Esse comportamento será observado mais a diante no capítulo de resultados, porém no presente trabalho o foco será em temperaturas inferiores as cobertas por Monteiro (2020).

Figura 10 - Curvas isotérmicas para o sistema CO<sub>2</sub> + água. (◆) pontos de bolha experimentais e (\*) pontos de orvalho. Linha contínua: curvas calculadas com a CPA EdE. T1= 348 K (azul), T2=398 K (rosa), T3= 473 K (laranja), T4= 523 K (ciano), T5= 543 K (vermelho), T6= 573 K (verde) and T7= 598 K (roxo)



Fonte: Monteiro, 2020

Cavalcanti (2020) também aplicou a equação CPA para predição de equilíbrio de fases para mistura ricas em CO<sub>2</sub>, porém com foco em baixas temperaturas e regiões com formação de hidratos. Os resultados se mostraram satisfatórios para a avaliação das concentrações de cada composto em cada fase em equilíbrio, apresentando desvios inferiores a 10%.

Em resumo, muitos métodos numéricos se mostraram adequados para a predição do equilíbrio de fases de misturas ricas em CO<sub>2</sub>, dentre eles os métodos envolvendo equações cúbicas, em especial a CPA, se destacaram por apresentar bons resultados, simplicidade e por demandarem um volume de dados experimentais para seu aprimoramento compatível com o a parte experimental deste projeto.

#### ***2.4 Fechamento da revisão bibliográfica***

O objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia para se obter propriedades termodinâmicas para misturas ricas em CO<sub>2</sub> de forma simples e com confiabilidade. Com base na revisão bibliográfica, verificou-se que a modelagem das propriedades via uma EdE calibrada a partir de dados experimentais de equilíbrio é uma solução desejável.

No âmbito experimental, foi escolhido o sistema CO<sub>2</sub> e água para a aplicação da metodologia por se tratar de um sistema altamente não ideal, e que também possui um composto associativo. Esse sistema, muito embora já explorado na literatura, possui grande parte dos estudos focados em temperaturas dentro da região de formação de hidrato ou temperaturas bem acima da temperatura crítica do CO<sub>2</sub>. Dentre os artigos que abrangem a mesma região do presente trabalho, a maioria dos pontos obtidos abrangem a região rica em água, permitindo que este estudo contribua para a literatura cobrindo uma faixa de temperatura menos abordada na literatura e também apresentando pontos experimentais para a região rica em CO<sub>2</sub>, menos explorada na literatura.

Já no âmbito de modelagem termodinâmica, os estudos apresentados possuem focos em propriedades individuais, enquanto neste trabalho será apresentado uma metodologia que aplica a equação de estado CPA como base para uma caracterização completa, desde a coleta de dados experimentais para calibração da EdE até o cálculo de todas essas



propriedades, e avaliando especificamente a capacidade preditiva desta abordagem para misturas ricas em CO<sub>2</sub>.

### 3. METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a metodologia empregada no desenvolvimento deste estudo. O capítulo foi dividido em duas partes abordando, respectivamente, a metodologia experimental e termodinâmica. Na primeira parte será apresentada a bancada experimental e seus sistemas auxiliares bem como o procedimento adotado para a coleta de pontos de equilíbrio. Na segunda parte serão apresentados os modelos termodinâmicos utilizados para o cálculo das propriedades termodinâmicas de estado e transporte.

#### 3.1 *Metodologia Experimental*

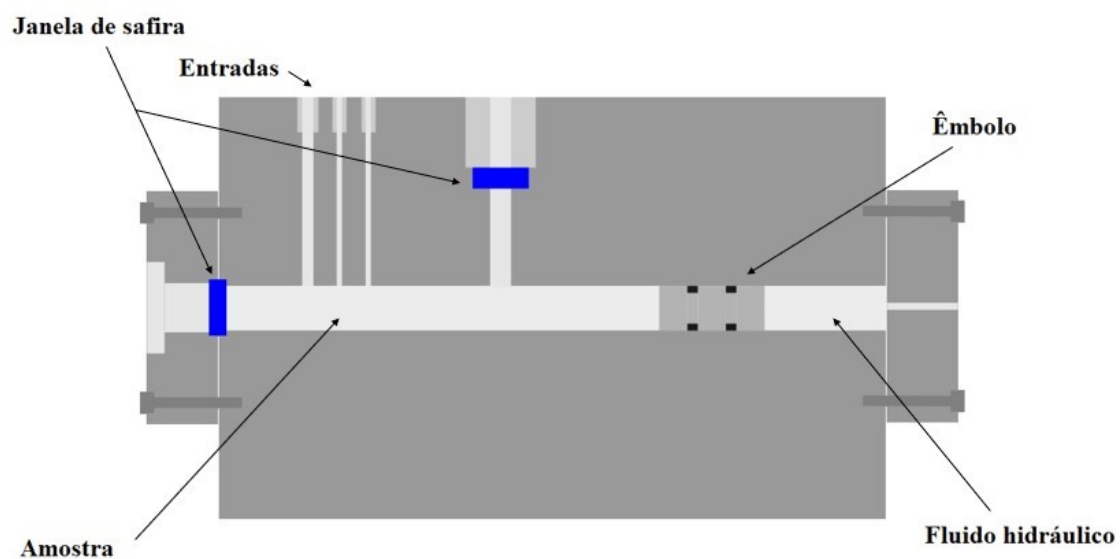
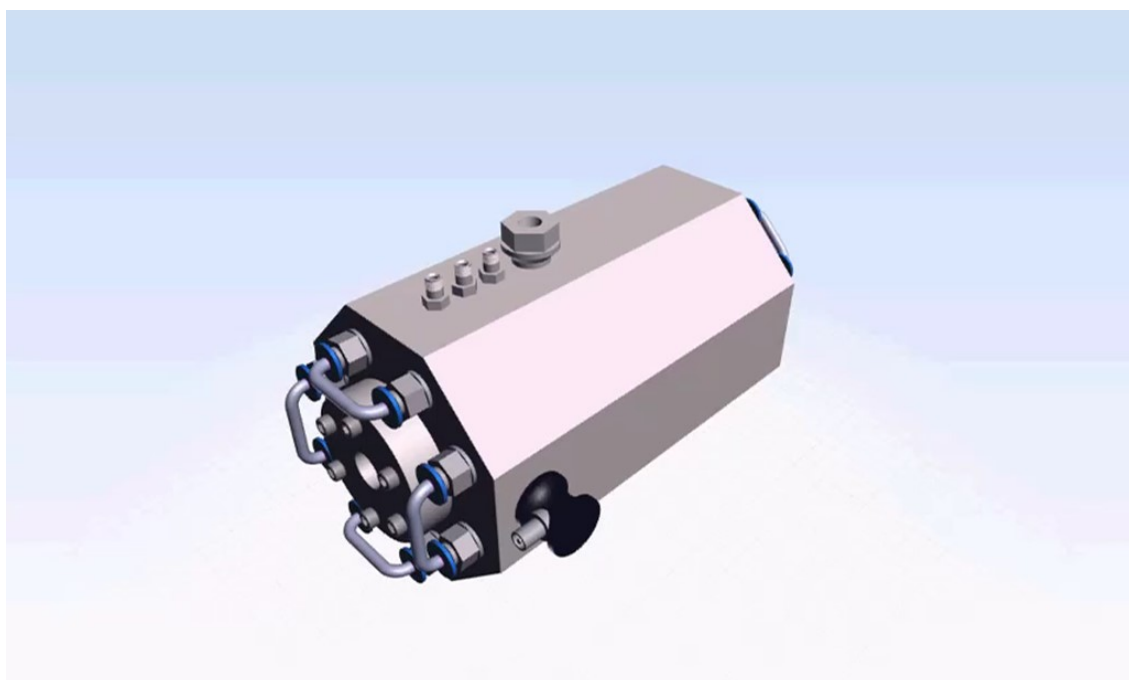
Para a realização da caracterização experimental das misturas ricas em dióxido de carbono, particularmente sob a ótica de equilíbrio de fases, foi escolhida uma metodologia experimental do tipo sintética, conforme a classificação apresentada na revisão bibliográfica. Será utilizada uma bancada experimental já utilizada anteriormente por Miguel (2020) e Lino (2021).

A subseção 3.1.1 apresenta em detalhes a célula de equilíbrio bem como outros equipamentos que constituem a bancada experimental, enquanto as subseções 3.1.2 e 3.1.3 apresentam respectivamente os sistemas de detecção de mudança de fase e o procedimento experimental que será adotado. O **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta em detalhes a análise de incerteza de todos os sistemas componentes da bancada experimental.

##### 3.1.1 *Célula de equilíbrio de fases e bancada experimental*

A célula de equilíbrio utilizada é constituída basicamente de um vaso de pressão cilíndrico conforme demonstrado na Figura 11. Dentro do vaso de pressão é colocado um pistão (êmbolo) que divide o volume do vaso em duas câmaras, a da esquerda (seguindo a orientação da Figura 11) onde fica confinada a amostra e da direita onde é injetado um fluido hidráulico. O pistão desloca-se axialmente conforme a injeção ou subtração de fluido hidráulico na câmara direita. O pistão é envolto por um anel de vedação o-ring de forma a impedir o fluxo de fluido entre as câmaras.

Figura 11 – Visualização 3D e Corte transversal da célula de equilíbrio



Fonte: Autoria própria

Na câmara esquerda, há duas janelas fabricadas em safira para permitirem a entrada de luz (janela perpendicular) e a visualização do interior da célula (janela axial). Também existem três entradas perpendiculares ao vaso, duas dessas entradas são utilizadas para a injeção das substâncias componentes da amostra e a outra para inserção do instrumento de medição de temperatura.

Na câmara direita existe apenas uma entrada, presente na flange, por onde é feita a injeção do fluido hidráulico.

O vaso de pressão é envolto por uma jaqueta de aço inox que é aquecida ou resfriada por um banho térmico, permitindo assim o controle da temperatura do experimento.

Através da manipulação da posição do pistão pode-se controlar o volume ocupado pela amostra dentro da câmara esquerda. Como durante o procedimento experimental a amostra permanece confinada dentro do vaso, o movimento do pistão acarreta uma mudança de pressão interna. Sendo assim, controla-se a pressão da amostra pela injeção e subtração de fluido hidráulico.

Acoplado a entrada do gás componente foi instalado um transdutor de pressão de forma a conhecer a pressão interna da amostra. Naturalmente o transdutor de pressão foi instalando entre a válvula que bloqueia a entrada das substâncias componentes e a entrada da célula, de forma que durante todo o experimento o instrumento mede a pressão interna da amostra.

Tabela 1 – Especificações dos equipamentos utilizados na bancada experimental

| <b>Equipamento</b>           | <b>Especificação</b>               | <b>Obs.</b>  |
|------------------------------|------------------------------------|--|
| <b>Bombas seringas</b>       | 260D Teledyne Isco                 | armazenamento de 266ml e pressões máximas de 517,24 bar    |
| <b>Banho térmico</b>         | Polyscience PP15R-40-A11B          | temperaturas de - 40 até 200 °C                            |
| <b>Transdutor de pressão</b> | EJX610A-C Yokogawa                 | pressões de 0 a 11 MPa com precisão de 0,04%               |
| <b>Sonda PT100</b>           | P-M-1/10-1/8-6-0-P-3–<br>RTD Omega | temperaturas de - 100 até 400 °C, com exatidão de 1/10 DIN |
| <b>Ultrassom</b>             | A603S-RB Olympus                   | frequência de operação de 1MHz                             |
| <b>Agitador magnético</b>    | C-MAG HS 7 Package<br>IKA          | velocidades entre 100 e 1500 RPM                           |
| <b>Câmera</b>                | Webcam BRIO Logitech               | resolução 4K   |

Fonte: Autoria própria

A Figura 12 apresenta os outros equipamentos e sistemas que compõem a bancada experimental. A Tabela 1 lista as especificações dos equipamentos presentes na bancada experimental.

Destacam-se a presença de duas bombas seringas que atuam ora na injeção das substâncias componentes ora na manipulação do pistão via fluido hidráulico. Com a operação dessas bombas é possível conhecer o volume de substância injetada ou subtraída em cada passo de operação realizado.

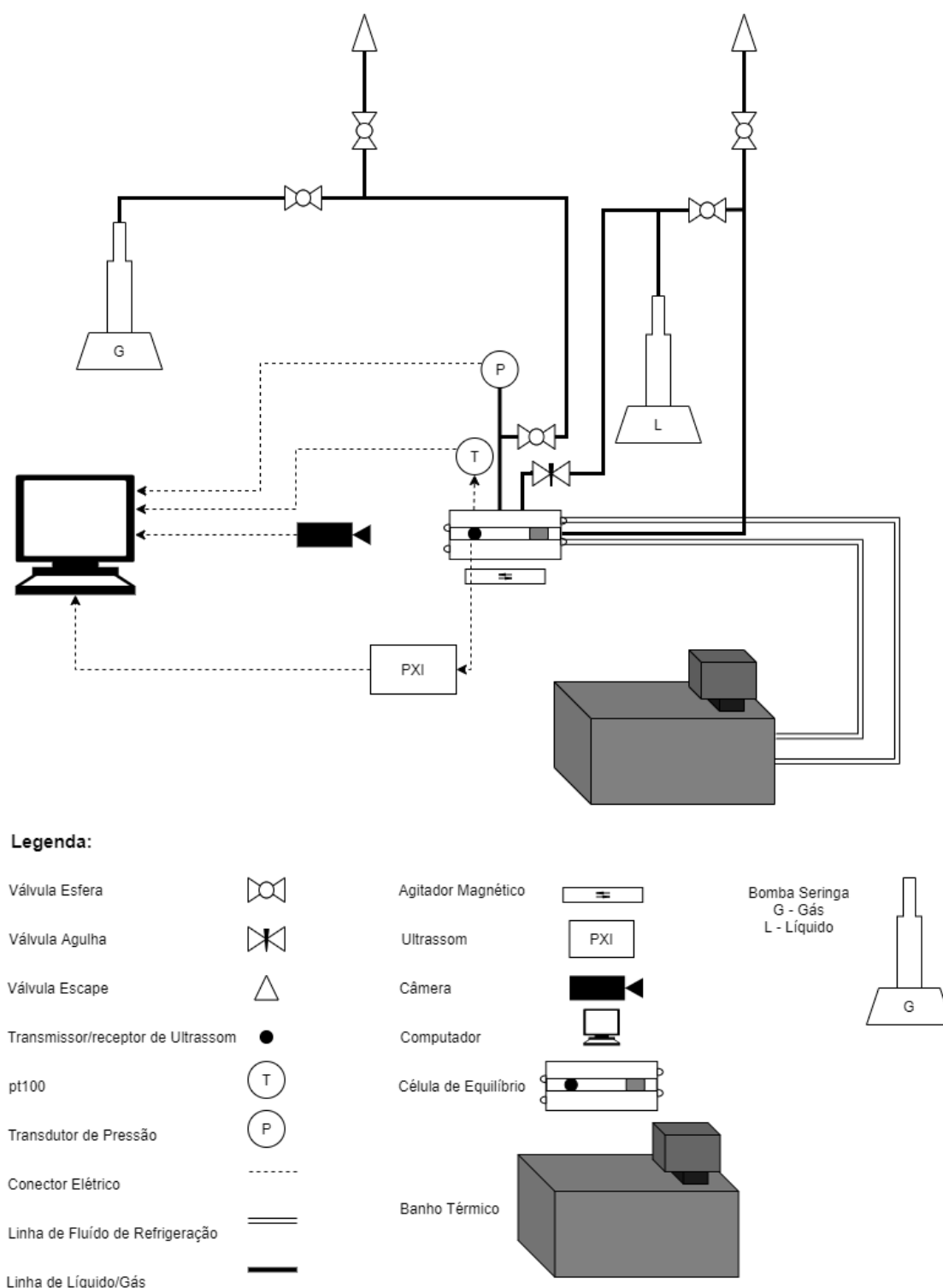
Conectado a jaqueta metálica que envolve a célula encontra-se o banho térmico que permite o controle da temperatura durante o experimento. A bancada também conta com um agitador magnético que por sua vez faz pulsar uma barra magnética depositada dentro da câmara esquerda da célula, com o objetivo de garantir uma maior homogeneidade da amostra durante o experimento.

Ao lado da janela de safira axial existe uma câmara de forma a monitorar visualmente a amostra durante o experimento. A câmara é ligada ao computador central da bancada. Este computador também recebe os dados dos transdutores de pressão e temperatura.

Por fim, a bancada possui um emissor/receptor de ultrassom acoplado a um processador de dados PXI. Ambos os sistemas estão conectados ao computador central da bancada.

A bancada foi ajustada para operar entre a pressão atmosférica e 110 bar e em temperaturas de 278 K a 313 K. Estas limitações vêm principalmente das calibrações de instrumentos de medição, sendo que a célula em si pode suportar pressões mais elevadas.

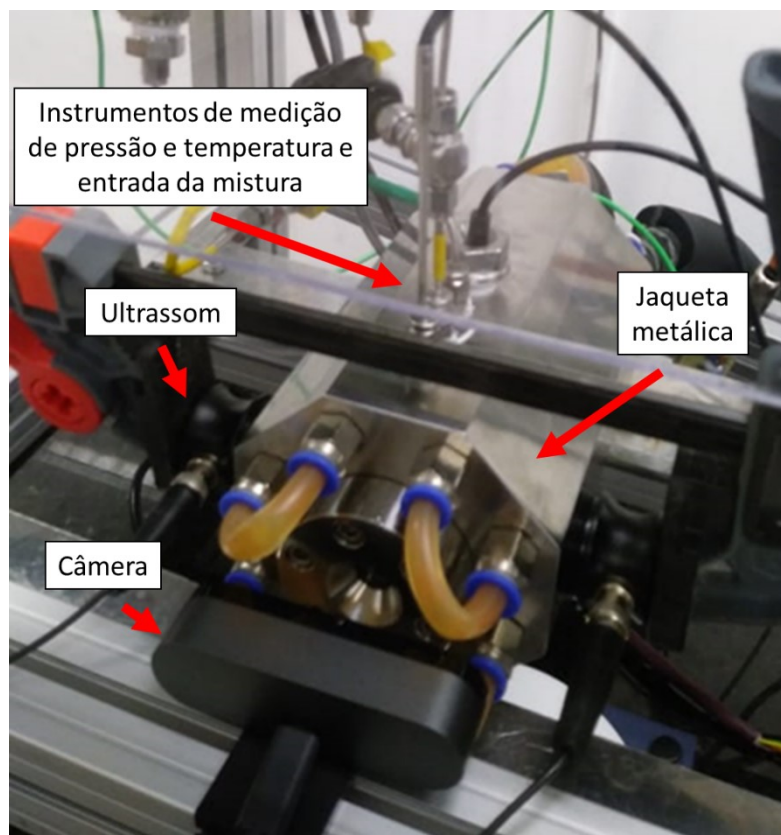
Figura 12 - Esquema completo da bancada experimental



Fonte: Autoria própria

A Figura 13 apresenta uma foto real da bancada utilizada para a coleta de dados de equilíbrio.

Figura 13 - Foto da bancada experimental



Fonte: A autoria própria

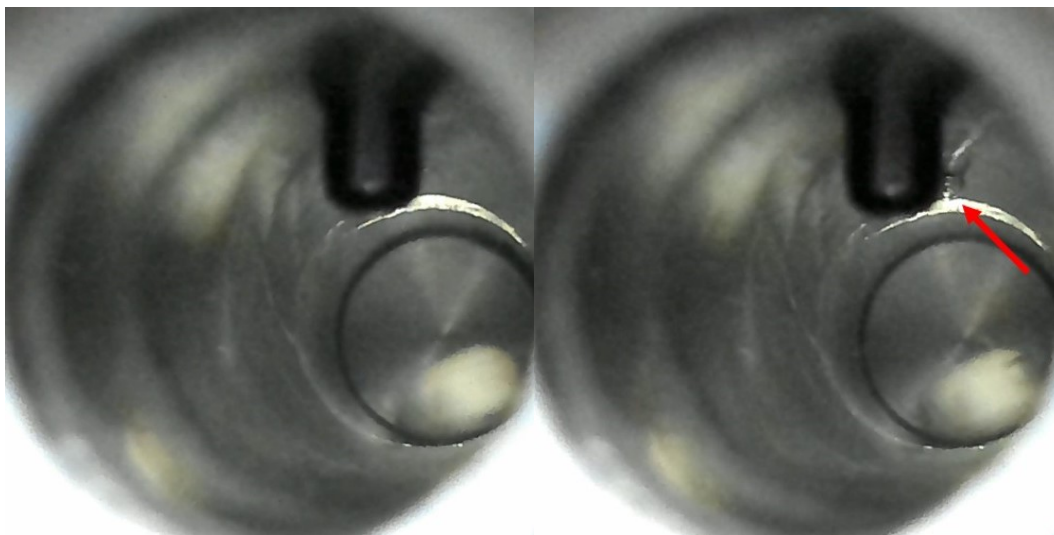
### 3.1.2 *Sistemas de detecção da mudança de fase*

Um dos pontos cruciais para os métodos sintéticos de caracterização do equilíbrio de fases é a determinação do momento exato em que ocorre a nucleação de uma nova fase. Para tanto, serão utilizados três diferentes métodos de detecção de fase. Os métodos são independentes uns dos outros e serão comparados de forma a aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos.

O primeiro método é a visualização da formação da nova fase através de uma câmera direcionada à janela de visualização. Os dados de pressão, temperatura bem como os frames capturados pela câmera são todos indexados a um referencial absoluto de tempo. Observando os frames capturados pela câmera, é possível determinar o tempo do aparecimento da primeira bolha. Cruzando esse dado de tempo, pode-se determinar a

pressão e temperatura do ponto de bolha. A Figura 14 ilustra o observado durante a nucleação da nova fase.

Figura 14 – Nucleação de nova fase vapor. Aparecimento da primeira bolha de vapor indicado pela flecha vermelha

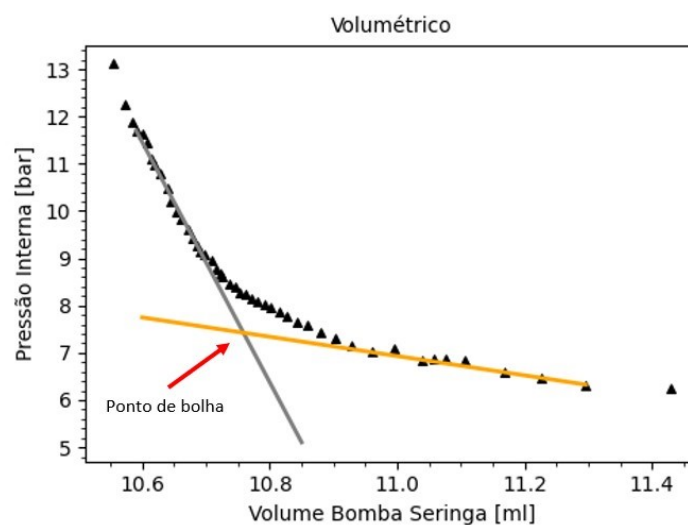


Fonte: Autorial própria

O segundo método consiste no monitoramento do volume interno da célula comparando os dados com as respectivas medições de temperatura e pressão. Sabe-se que a compressibilidade dos gases é consideravelmente maior do que a dos líquidos, portanto, ao se nuclear uma nova fase de vapor observa-se que o volume interno da célula começa a apresentar maiores variações para degraus de pressão constantes. Fazendo a medição de alguns pontos (pressão vs volume ocupado pela amostra) antes da mudança de fase e alguns depois da mudança de comportamento pode-se regredir duas linhas de tendência, a primeira da região puramente líquida e a segunda da região bifásica como mostra a Figura 15, onde observa-se uma mudança de comportamento dos pontos gerada pela nucleação de uma nova fase. Através das equações regredidas para ambas as retas, pode-se encontrar o ponto de intercessão entre elas, sendo este considerando o ponto de bolha. Destaca-se que o volume interno da célula é monitorado através do volume deslocado pela bomba seringa que injeta fluido hidráulico para movimento do pistão. Como o fluido hidráulico pode ser considerado incompressível, o mesmo volume deslocado para dentro da bomba hidráulica é o volume deslocado dentro da célula.



Figura 15 - Medições de pressão em relação aos respectivos volumes internos da bomba seringa para CO<sub>2</sub> + Água. Observa-se a mudança de comportamento dos pontos após a nucleação de uma nova fase

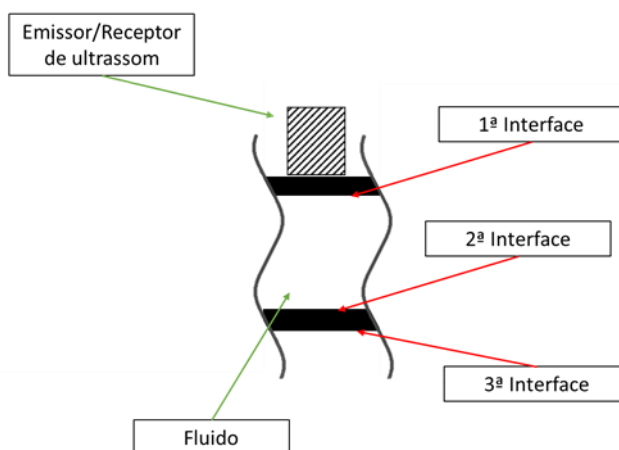


Fonte: Autoria própria

O emprego deste método de detecção permite a determinação dos pontos de bolha para misturas com precisão adequada conforme descrito por Sato (2010). A utilização em paralelo do método visual confere maior confiabilidade ao experimento permitindo validação entre ambas as metodologias.

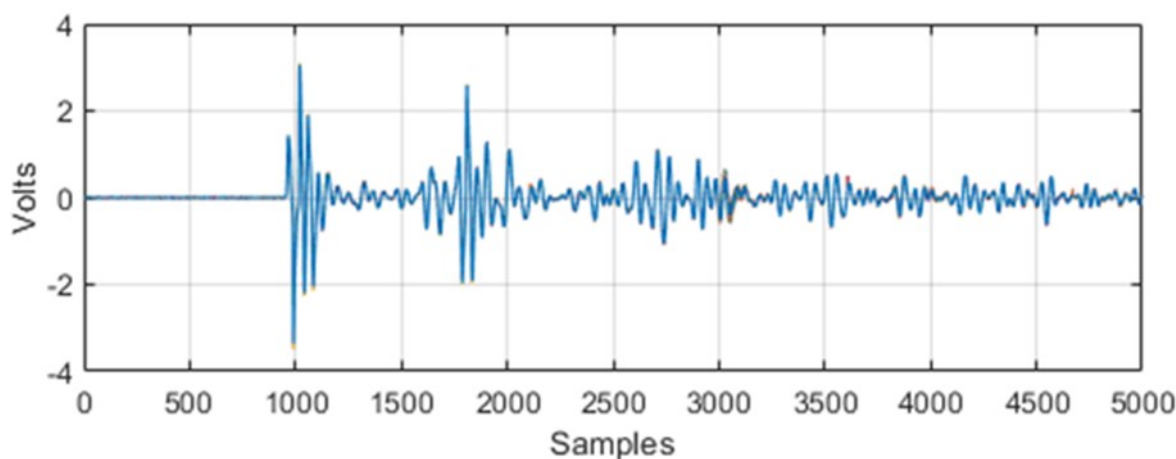
O terceiro método utiliza ondas de ultrassom para a detecção da nucleação de nova fase. Esse sistema consiste em um emissor e receptor de ondas de ultrassom posicionado perpendicularmente às paredes da célula. Ao se emitir um sinal, a onda viaja através da parede metálica da célula até atingir a interface entre a parede metálica e a mistura. Nesse ponto, parte do sinal é refletido e parte atravessa para viajar pelo fluido. O mesmo ocorre na outra interface fluido/parede e na outra extremidade da célula. As ondas refletidas em cada uma das interfaces produzem um sinal que é captado pelo receptor. A Figura 16 demonstra o caminho percorrido pelas ondas sonoras bem como as interfaces que estas atravessarão.

Figura 16 - Esquema do sistema de detecção de mudança de fase por ultrassom



Fonte: Autoria própria

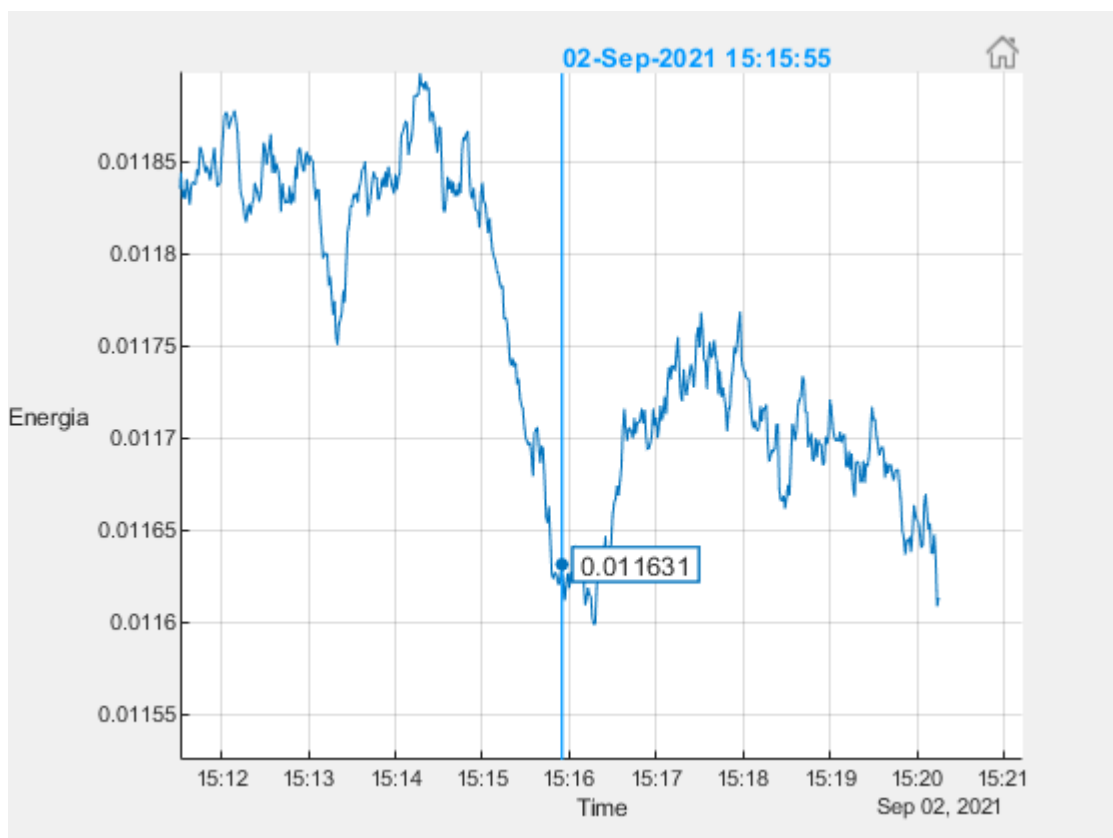
Figura 17 - Exemplo de sinal de retorno captado pelo receptor para uma onda unitária



Fonte: Autoria própria

No exemplo de resposta de onda da Figura 17, pode-se perceber picos de sinal que irão corresponder à reflexão em cada uma das interfaces. Pode-se determinar qual a interface corresponde a cada pico conhecendo-se as distâncias percorridas pelo sinal (que são obtidas do projeto da célula) e da velocidade do som em cada um dos meios pelos quais a onda passa.

Figura 18 – Energia recebida vs tempo



Fonte: Autoria própria

Quando ocorre a nucleação de uma nova fase, observa-se que o tempo de resposta entre o sinal da primeira interface e a segunda muda abruptamente. Essa mudança de velocidade impacta diretamente a impedância do meio a passagem da onda, causando assim uma mudança na dissipação de energia da onda. Uma vez que o receptor é capaz de captar a intensidade de energia recebida, é possível determinar o momento em que houve uma mudança significativa de comportamento.

Na Figura 18, é possível observar a resposta obtida em um experimento, sendo que o eixo correspondente ao tempo de ensaio permite o cruzamento de dados com as medições de pressão. Observa-se a descontinuidade resultante do surgimento de uma nova fase.

### 3.1.3 Procedimento experimental

Conforme descrito na revisão bibliográfica, os métodos sintéticos consistem em técnicas onde a composição inicial da amostra é conhecida com precisão. Então, procura-

se a condição de pressão e temperatura para qual se nucleia uma nova fase. A Figura 19 ilustra o processo empregado pela grande maioria das técnicas sintéticas.

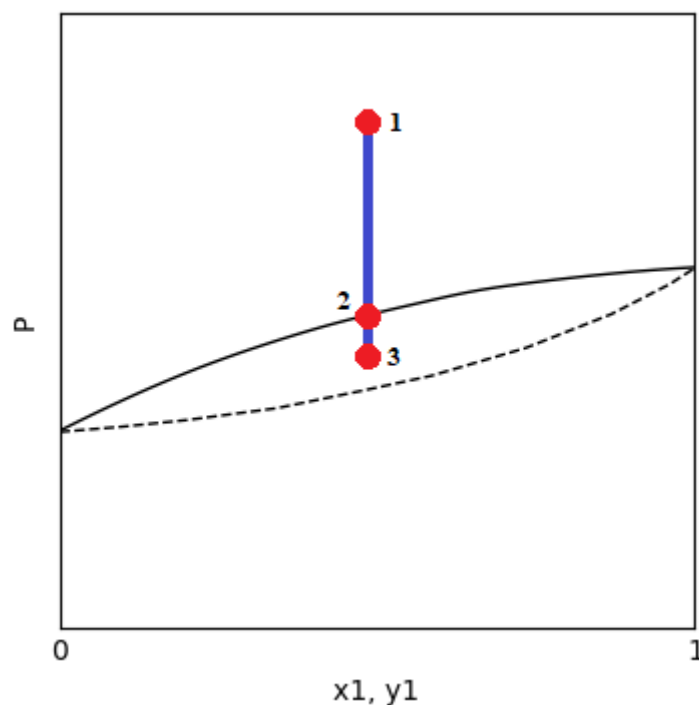
Primeiramente, a célula é esvaziada com uma bomba de vácuo. Então cada componente da mistura deverá ser bombeado para dentro da célula experimental, um por vez, com o auxílio de uma bomba seringa para cada componente. Antes da injeção de cada componente, se aguarda até que o mesmo esteja em equilíbrio termodinâmico dentro da bomba seringa, isto é até que a temperatura medida no sistema estabilize. É tomado nota da temperatura, pressão e volume inicial da substância componente no interior da bomba seringa. Então, abre-se a válvula e com a bomba seringa injeta-se o componente na célula. Após a injeção de certa quantidade de fluido, a válvula é fechada e a bomba seringa é programada para comprimir o fluido restante dentro da mesma até que a pressão inicial seja atingida novamente. Toma-se nota do volume final da substância na bomba. Com a informação de temperatura e pressão, determina-se o volume específico do fluido componente. Com a variação do volume interno da bomba, determina-se o volume de fluido que foi inserido na célula. A razão entre o volume inserido na célula e o volume específico do fluido é a massa daquela substância inserida na célula.

O processo é repetido para todas as substâncias da amostra de forma que no final se conhece a massa de cada um dos componentes da amostra e, por consequência, a composição da mesma.

Após todos os componentes terem sido injetados na célula, a mesma é selada de forma que a composição global da amostra é conhecida e invariável durante todo o experimento. A célula tem sua temperatura ajustada pelo usuário e mantida constante com o emprego do banho térmico. O volume interno da célula é controlado pela ação do pistão.

Com a temperatura ajustada para o desejado, se manipula a pressão no interior da célula através da mudança do volume interno, isto é, atuando o pistão com o auxílio de uma bomba seringa que injeta e subtrai fluido hidráulico da câmara direita da célula. Nota-se que, como a massa no interior da célula, bem como a temperatura do fluido se mantêm constantes durante todo o experimento (processo descrito pelos pontos 1, 2 e 3 na Figura 19), a pressão interna torna-se função apenas do volume da célula, e assim manipulável.

Figura 19 - Processo experimental sintético e isotérmico para determinação do equilíbrio de fases



Fonte: Autoria própria

Após todos os componentes da amostra terem sido injetados e a temperatura do experimento ser atingida, eleva-se a pressão interna através do acionamento do pistão interno até que apenas uma fase, no caso líquida ou supercrítica, seja observada no interior da célula. Isso constitui o ponto 1 da Figura 19. Então inicia-se o processo de lenta decompressão em pequenos degraus de pressão até que seja nucleada a segunda fase, o que é representado pelo ponto 2. Neste ponto, serão conhecidos a pressão, temperatura e composição da fase líquida, todas as variáveis de interesse para a caracterização termodinâmica da mistura. O processo de decompressão continua por mais algum tempo até o ponto 3.

Depois, reinicia-se o processo podendo ser alterada a temperatura do experimento, ou a composição inicial da mistura.

### 3.2 Metodologia Termodinâmica

Para as atividades de projeto e otimização de sistemas de bombeamento de  $\text{CO}_2$  supercrítico, bem como de qualquer fluido, é essencial que se conheçam as propriedades

de estado e de transporte do fluido em questão. Essas propriedades termofísicas são função da pressão, da temperatura e da composição do fluido.

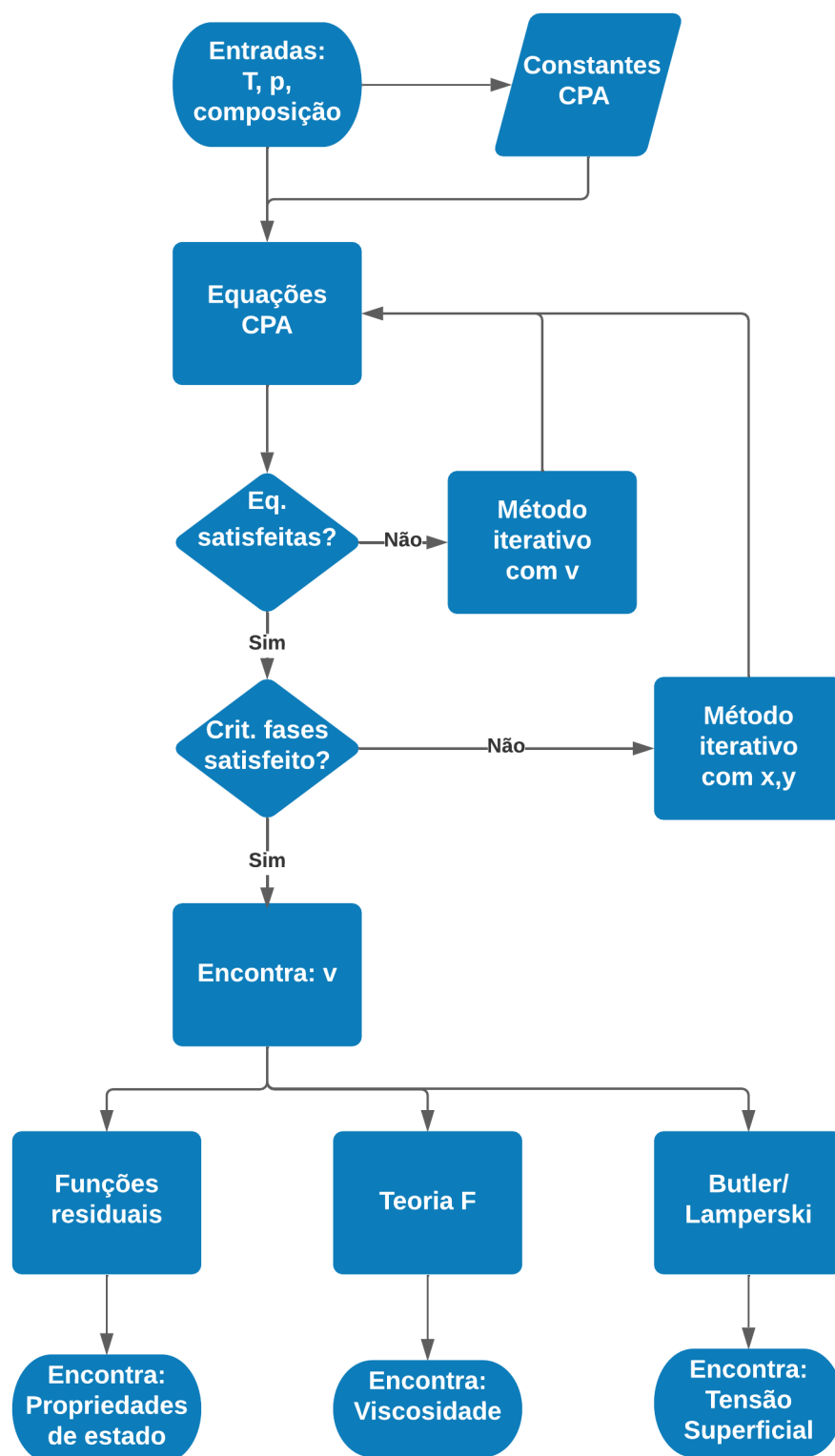
Muitos dos métodos numéricos que compõem os softwares de simulação termodinâmica comerciais de referência são baseados na aplicação de uma ou mais equações de estado que determinam a tríade temperatura, pressão e volume específico para qualquer mistura, dada sua composição. Esses métodos possuem sólido fundamento teórico e geram resultados com boa confiabilidade. A confiabilidade desses métodos depende apenas de coeficientes que são obtidos através de dados experimentais, demonstrando a importância de se trabalhar com métodos numéricos e experimentais em paralelo.

Neste trabalho foi escolhida a equação de estado CPA como base para a metodologia termodinâmica. Os dados de entrada da metodologia são a composição global do fluido e as condições de pressão e temperatura de operação (ou seja, o estado termodinâmico). Da EdE CPA é possível extrair dados de fase ou equilíbrio de fases e volume específico. Esses dados posteriormente são utilizados para alimentar outros modelos como as funções residuais (que permitem o cálculo de entalpia, entropia, calores específicos, dentre outras propriedades de estado), teoria F (que permite o cálculo da viscosidade) e outros modelos de tensão superficial, conforme ilustra o fluxograma da Figura 20. As propriedades calculadas serão importantes para alimentar os balanços de primeira lei que atendem os projetos de sistemas de bombeamento e poderão ser utilizadas para avaliar o comportamento das misturas ricas em CO<sub>2</sub> nas condições de bombeio, gerar tabelas RGP (tabelas de propriedades que alimentam simulações CFD) e alimentar metodologias práticas de predição de aumento de temperatura em bombas, ganho ou perda de eficiência devido a mudanças de massa específica, entre outros.

Também será possível determinar condições em que ocorra a nucleação de mais de uma fase e como essa nova fase afetará as propriedades globais do fluido, além de determinar a composição de cada fase formada.

A metodologia proposta pode ser implementada em qualquer linguagem de programação. Para os fins deste trabalho, a metodologia foi implementada na linguagem Python. A Figura 20 apresenta um fluxograma mostrando de maneira global os passos adotados pela metodologia termodinâmica proposta, em seguida as subseções 3.2.1 a 3.2.5 apresentam em detalhes o equacionamento de cada etapa do cálculo.

Figura 20 – Fluxograma de cálculo da metodologia termodinâmica proposta



Fonte: Autoria própria

Onde  $p$  é a pressão,  $T$  é a temperatura,  $v$  é o volume específico molar do fluido e  $x$  e  $y$  são as frações molares nas fases líquida e vapor respectivamente. Primeiramente, deve-se informar as condições de temperatura e pressão bem como a composição do fluido sendo avaliado. Então são consultados os coeficientes da CPA, ora estes presentes na literatura ou regredidos através dos dados experimentais do presente trabalho. Após é calculado a CPA, iterando o valor de volume específico até que todo o equacionamento seja satisfeito. Então se confere o critério de equilíbrio que será apresentado na subseção 3.2.5, caso o critério não seja atendido são iteradas as frações molares dos componentes nas fases presentes (naturalmente essa etapa só ocorre nos casos em que o fluido se encontra em estado bifásico). Por fim, o valor de volume específico encontrado é aplicado tanto as funções residuais como as equações da teoria F, como resultado obtém-se as propriedades de estado mencionadas anteriormente, a tensão superficial e a viscosidade do fluido nas condições informadas.

### 3.2.1 Cálculo da EdE Cubic Plus Association

O primeiro passo do desenvolvimento numérico é a aplicação de uma equação de estado que será resolvida de forma a encontrar o volume específico molar do fluido. Pode-se obter a massa específica dividindo a massa molar do fluido pelo volume específico molar.

A equação de estado escolhida para aplicação no presente estudo foi a *Cubic Plus Association*, ou simplesmente CPA.

A equação CPA é constituída principalmente de três termos, sendo que os dois primeiros apresentam basicamente a mesma formulação que a SRK. Esses termos representam a parcela ideal, vinda da teoria dos gases perfeitos, e as correções devido às forças de van der Waals de atração e repulsão. O último termo vem da termodinâmica estatística, e descreve as ligações associativas das substâncias (Kontogeorgis et. al., 2012).

A CPA pode ser escrita conforme a equação a seguir. Esta equação é explícita na pressão. Para se obter o volume específico, deve-se realizar o cálculo iterativo (método de Newton-Raphson) desta até que haja convergência:

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



Onde  $R$  é a constante dos gases ideais,  $g$  é o parâmetro de distribuição radial e  $X_A$  é a fração de sítios associativos não ligados. O parâmetro de atração  $a(T)$  é calculado conforme a equação a seguir:

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

Os parâmetros  $a_0$ ,  $b$  e  $c_1$  são constantes da CPA, normalmente regredidos de dados experimentais, ou na ausência dos mesmos, retirados da literatura.  $T_r$  é a temperatura reduzida do fluido. Para algumas substâncias, não é possível encontrar esses parâmetros nem mesmo na literatura. Nesses casos, utilizam-se os valores encontrados para as constantes equivalentes da equação SRK conforme expresso a seguir (Soave, 1972). Esses parâmetros são calculados com base nas condições críticas de cada substância.

$$a_0 = 0,42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (3)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

$$c_1 = 0,48508 + 1,5517\omega_i - 0,15613\omega_i^2 \quad (5)$$

Onde  $\omega$  é o fator acêntrico da substância e  $T_c$  e  $p_c$  são respectivamente a temperatura e pressão crítica da substância.

Além das constantes da CPA, também devem ser aplicadas regras de mistura para que o sistema como um todo seja modelado pela equação. Nessas regras de mistura, surge o parâmetro  $k_{ij}$  que corrige a força de atração entre moléculas de substâncias diferentes. Novamente, esses parâmetros devem ser obtidos de regressões de dados experimentais, e na ausência destes, devem ser retirados da literatura.

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (6)$$

$$b_m = \sum_i b_i x_i \quad (7)$$

onde  $x$  representa a fração molar de cada substância. O parâmetro de distribuição radial  $g$  é calculado da seguinte forma:

$$g = \frac{4v}{4v-1,9b} \quad (8)$$

A fração de sítios associativos não ligados,  $X_{A_i}$ , é calculada da seguinte forma:

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (9)$$

A força de associação  $\Delta^{A_i B_j}$  é dada pela equação a seguir:

$$\Delta^{A_i B_j} = g \left[ e^{\left( \frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT} \right)} - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (10)$$

onde a energia de associação  $\varepsilon^{A_i B_j}$ , o volume de associação  $\beta_{ij}$  e o parâmetro binário de volume  $b_{ij}$  são dados por:

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2} \quad (11)$$

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \quad (12)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (13)$$

A partir da equação (9), gera-se um sistema de equações não linear, que também deverá ser resolvido iterativamente. Para cada sistema que apresente ao menos um componente associativo, deve-se avaliar a equação (9) analisando os esquemas associativos que serão considerados.

Algumas moléculas, em especial as moléculas apolares, apresentam forças de interação intermoleculares diferentes e mais fortes do que as forças de van der Waals. Essas interações surgem da atração entre regiões predominantemente negativas e positivas das moléculas. Ao aplicar a equação (9) às misturas, deve-se considerar dois tipos diferentes de associação: as associações entre moléculas da mesma espécie, denominadas *self-association* e as interações entre espécies, denominada *cross-association*.

### 3.2.2 Cálculo de propriedades de estado

Para modelar as demais propriedades, é utilizado o conceito de propriedades ideais e residuais. Por essa metodologia, divide-se o valor real de cada propriedade em duas parcelas, uma ideal e uma correção da não idealidade denominada propriedade residual (SMITH ET. AL., 2007).

A parcela ideal é formulada segundo o conceito de gás ideal, desconsiderando-se os efeitos das forças intermoleculares. Essa consideração faz com que as propriedades sejam menos dependentes da pressão e, portanto, mais simples de serem modeladas via correlações. Outra consequência de desconsiderar as forças intermoleculares é a possibilidade de obter propriedades da mistura através de uma ponderação nas frações molares dos componentes.

Para os fins do presente trabalho, as parcelas ideais das propriedades de calor específico, entalpia e entropia de substância puras foram obtidas via correlações com coeficientes documentados na literatura (LEMMON ET. AL., 2007). Para misturas, conforme indicado, os valores foram obtidos via ponderação nas frações molares.

As parcelas residuais podem ser modeladas através das derivadas da energia residual de Helmholtz (MICHELSEN ET. AL., 2007) de acordo com o equacionamento proposto a seguir. É conveniente escrever a energia de Helmholtz residual ( $A^R$ ) na forma adimensional, isto é dividida pela temperatura e pela constante dos gases. Escrevendo em termos da CPA, tem-se que a energia é dada pela soma de duas equações,  $F$  (referente aos termos ideais e das forças de van der Waals) e  $Q$  (referente ao termo associativo), conforme demonstrado a seguir.

$$\frac{A^R}{RT} = \frac{A^R_{SRK}}{RT} + \frac{A^R_{Association}}{RT} = F + Q \quad (14)$$

$$F = -\ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) - \frac{a(T)}{RTb} \ln\left(1 + \frac{b}{v}\right) \quad (15)$$

$$Q = \sum_i n_i \sum_{A_i} \left( \ln X_{A_i} - \frac{1}{2} X_{A_i} + \frac{1}{2} \right) \quad (16)$$

Onde  $n$  é o número de mols da substância e  $A^R_{SRK}$  e  $A^R_{Association}$  são respectivamente a energia de Helmholtz residual devido a parte não associativa e associativa do modelo. A partir das derivadas das equações (15) e (16), pode-se calcular as parcelas residuais das seguintes propriedades:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,n} = -RT \left( \frac{\partial^2 F}{\partial v^2} + \frac{\partial^2 Q}{\partial v^2} \right)_{T,n} - \frac{nRT}{v^2} \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,n} = -RT \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial v} + \frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial v} \right)_n + \frac{p}{T} \quad (18)$$

$$C_v^R = -RT^2 \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 Q}{\partial T^2} \right)_{v,n} - 2RT \left( \frac{\partial F}{\partial T} + \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{v,n} \quad (19)$$

$$C_p^R = C_v^R - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,n}^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{v,n}} - Rn \quad (20)$$

$$h^R = RT^2 \left( \frac{\partial F}{\partial T} + \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{v,n} + pv - nRT \quad (21)$$

$$s^R = -RT \left( \frac{\partial F}{\partial T} + \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{v,n} - RF + nR \ln \left( \frac{pv}{RT} \right) \quad (22)$$

$$SS = \left( -\frac{v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,n} C_p}{C_v \sum_i n_i M_i} \right)^{0.5} \quad (23)$$

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left[ v + T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,n}}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,n}} \right] \quad (24)$$

Onde  $c_v^R$  e  $c_p^R$  são respectivamente os calores específicos residuais a volume e pressão constantes,  $h^R$  é a entalpia residual,  $s^R$  é a entropia residual,  $SS$  é a velocidade do som na mistura,  $M_i$  é a massa molar do componente  $i$  e  $\mu_{JT}$  é o coeficiente de Joule-Thomson do fluido.

Somando as parcelas ideal e residual, tem-se o valor real para cada uma dessas propriedades. Resultados dessa metodologia comparados com dados experimentais da literatura e valores obtidos com softwares comerciais de referência para propriedades termodinâmicas serão apresentados no capítulo de resultados do presente trabalho.

### 3.2.3 Cálculo da viscosidade

A viscosidade dinâmica é outra propriedade de grande importância para estudos de turbomáquinas e de forte dependência da composição e condições termodinâmica do fluido. Para o cálculo da viscosidades será empregada a teoria F geral com um parâmetro ajustável conforme proposto por Cisneros (2001) e aplicado em vários outros trabalhos na literatura (CISNEROS, 2002; CISNEROS, 2006; HABIBI, 2016). Essa metodologia utiliza os resultados obtidos com uma EdE e, aplicando um parâmetro de similaridade denominado viscosidade característica, calculam-se os valores de viscosidade para as condições desejadas.

Primeiramente, a teoria parte da divisão do valor absoluto de viscosidade em duas parcelas, uma correspondente a um fluido de densidade nula e um desvio de idealidade associada a interação entre as moléculas.

$$\eta = \eta_0 + \eta_f \quad (25)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade dinâmica,  $\eta_0$  é a viscosidade para fluido de densidade nula e  $\eta_f$  é a viscosidade de atrito.

A parcela do fluido de densidade nula corresponde a viscosidade que o fluido teria em um cenário onde as moléculas não apresentassem nenhuma interação umas com as outras, muito similar ao conceito de fluido ideal. Naturalmente, na natureza não se encontra tal situação. Casos que mais se aproximam do fluido de densidade nula normalmente estão associados a baixas pressões e altas temperaturas. Numericamente, se

calcula essa parcela através do proposto por Chung et. al (1988), conforme o equacionamento a seguir.

$$\eta_0 = 40,785 \frac{\sqrt{M_i T}}{v_c^{2/3} \Omega^*} F_c \quad (26)$$

$$\Omega^* = \frac{1,16145}{T^{*0,14874}} + \frac{0,524887}{\exp(0,7732T^*)} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787T^*)} - 6,435 \times 10^{-4} T^{*0,14874} \times \text{sen}(18,0323T^{*-0,7683} - 7,27371) \quad (27)$$

$$T^* = \frac{1,2593T}{T_c} \quad (28)$$

$$F_c = 1 - 0,2756\omega + 0,0590354\mu_r^4 + \kappa \quad (29)$$

onde  $v_c$  é o volume específico molar crítico,  $\mu_r$  é o momento de dipolo adimensional e  $\kappa$  é o parâmetro relacionado as pontes de hidrogênio e ajustado experimentalmente.  $T^*$  é uma adimensionalização de temperatura,  $\Omega^*$  é o fator integral de colisão reduzido e  $F_c$  é um fator que leva em consideração o fator de correção de não idealidades.

A outra parcela corresponde a interação entre as moléculas. Microscopicamente, o que existem são forças de atração e repulsão que respectivamente dificultam o escoamento ou o facilitam. Sendo assim, a teoria F divide essa segunda parcela em uma soma de termos que levam em consideração as respectivas parcelas de pressão correspondentes a influência das forças de repulsão ( $p_r$ ) e atração ( $p_a$ ) propostas por van der Waals, que para a aplicação no presente trabalho correspondem respectivamente aos dois termos da EdE SRK. Através de vários testes, Cisneros (2001) observou que uma relação linear com a parcela de pressão atrativa e uma relação de segunda ordem com a repulsiva captava melhor o comportamento físico da viscosidade e, portanto, este será o formato adotado pelo presente estudo. Essa segunda parcela, também chamada de parcela de atrito pode ser obtida pela equação (30).

$$\eta_f = \eta_c \left[ \hat{\kappa}_r \left( \frac{p_r}{p_c} \right) + \hat{\kappa}_{rr} \left( \frac{p_r}{p_c} \right)^2 + \hat{\kappa}_a \left( \frac{p_a}{p_c} \right) \right] \quad (30)$$

onde  $\eta_c$  é a viscosidade característica regredida experimentalmente e os parâmetros  $\hat{\kappa}$  são adimensionais e relacionados as características críticas de cada substância, eles podem ser obtidos através do equacionamento a seguir. As constantes presentes neste equacionamento são gerais para todos os fluidos e foram regredidas de pontos experimentais para uma vasta gama de fluidos e condições termodinâmicas.

$$\begin{aligned}
\hat{\kappa}_r &= \hat{\kappa}_{r,c} + \kappa_{r,0,0} (\Gamma - 1) + (\kappa_{r,1,0} + \kappa_{r,1,1}\psi) (\exp(\Gamma - 1) - 1) \\
&\quad + (\kappa_{r,2,0} + \kappa_{r,2,1}\psi + \kappa_{r,2,2}\psi^2) (\exp(2\Gamma - 2) - 1) \\
\hat{\kappa}_{rr} &= \hat{\kappa}_{rr,c} + \kappa_{rr,2,1}\psi (\exp(2\Gamma - 2) - 1) (\Gamma - 1)^2 \\
\hat{\kappa}_a &= \hat{\kappa}_{a,c} + \kappa_{a,0,0} (\Gamma - 1) + (\kappa_{a,1,0} + \kappa_{a,1,1}\psi) (\exp(\Gamma - 1) - 1) \\
&\quad + (\kappa_{a,2,0} + \kappa_{a,2,1}\psi + \kappa_{a,2,2}\psi^2) (\exp(2\Gamma - 2) - 1)
\end{aligned} \tag{31}$$

$$\Gamma = \frac{T_c}{T}$$

$$\psi = \frac{RT_c}{p_c}$$

onde  $\Gamma$  e  $\psi$  são fatores de similaridade propostos para a teoria F. Para se trabalhar com misturas é necessário aplicar regras de mistura que capturem corretamente o comportamento do fluido composto, portanto são empregadas as seguintes regras propostas por Cisneros (2001):

$$\eta_m = \eta_{0,m} + \eta_{f,m} \tag{32}$$

$$\eta_{0,m} = \exp \left[ \sum_{i=1}^n x_i \ln(\eta_{0,i}) \right] \tag{33}$$

$$\eta_{f,m} = \hat{\kappa}_{r,m} p_r + \hat{\kappa}_{rr,m} p_r^2 + \hat{\kappa}_{a,m} p_a \tag{34}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\kappa}_{r,m} &= \sum_{i=1}^n x_i \frac{\eta_{c,i} \hat{\kappa}_{r,i}}{p_{c,i}} \\
\hat{\kappa}_{rr,m} &= \sum_{i=1}^n x_i \frac{\eta_{c,i} \hat{\kappa}_{rr,i}}{p_{c,i}^2} \\
\hat{\kappa}_{a,m} &= \sum_{i=1}^n x_i \frac{\eta_{c,i} \hat{\kappa}_{a,i}}{p_{c,i}}
\end{aligned} \tag{35}$$

Todos os parâmetros utilizados neste presente trabalho são provenientes de Cisneros (2001).

### 3.2.4 Modelos para tensão superficial

A predição de tensão superficial é complexa, muitas vezes dependendo de uma grande variedade de parâmetros ajustáveis. Neste trabalho, foram aplicados dois métodos diferentes para o cálculo desta propriedade para misturas, sendo que ambos foram escolhidos por utilizarem parâmetros vindos de uma equação de estado (sendo que neste estudo utilizou-se a CPA) e um número pequeno de parâmetros ajustáveis. Ambos os métodos consideram um desbalanço entre a concentração de cada substância componente no meio líquido (*bulk*) e na interface gás-líquido, e como consequência o primeiro passo no cálculo da tensão superficial é determinar a composição encontrada na superfície. Essa heterogeneidade ocorre pois cada substância componente possui uma tensão superficial diferente e as substâncias com menor tensão superficial se acumulam na superfície (RAEISSI, 2017).

O primeiro método é derivado da equação de Butler onde a tensão superficial de uma mistura é dada por (KHOSHARAY, 2020):

$$\sigma \bar{A}_i = \sigma_i A_i + RT \ln \left( \frac{x_{is} \hat{\phi}_{is}}{x_{iB} \hat{\phi}_{iB}} \right) \quad (36)$$

onde  $\sigma$  representa a tensão superficial da mistura, enquanto que  $\sigma_i$  refere-se a tensão superficial de componente puro. Os subíndices  $is$  e  $ib$  respectivamente referem-se a variável observada na interface e no *bulk*.  $A_i$  e  $\bar{A}_i$  são as áreas superficiais molares de componente puro e do componente na mistura, respectivamente. Essas áreas podem ser calculadas por:

$$\bar{A}_i = \bar{v}_i^{\frac{2}{3}} N_0^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

$$A_i = v_i^{\frac{2}{3}} N_0^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$



onde  $N_0$  é o número de Avogadro, e  $\bar{v}_i$  é o volume parcial do componente  $i$  no bulk (KHOSHARAY, 2020).

A Equação (36) deve ser escrita para todos os componentes de forma a gerar um sistema não linear de equações que deverá ser resolvido. As propriedades de volume e coeficientes de fugacidade são obtidas via CPA, e a soma das frações molares deve sempre ser igual a um, o que deve ser utilizado como relação de fechamento para o sistema. Como resultado do sistema não linear, se obtém a composição na superfície e a tensão superficial da mistura.

O segundo método é chamado método de Lamperski (LAMPERSKI, 1991). Neste trabalho, esse método foi utilizado apenas para misturas binárias com equacionamento semelhante ao exposto por Hernández (2022). A tensão superficial é calculada como:

$$\sigma = x_{1s}\sigma_1 + x_{2s}\sigma_2 + RT \ln \left[ n_{LM1}x_{1s} \ln \left( \frac{x_{1s}}{x_{1s}} \right) + n_{LM2}x_{2s} \ln \left( \frac{x_{2s}}{x_{2s}} \right) \right] \quad (39)$$

onde os parâmetros  $n_{LMi}$  são calculados como

$$n_{LMi} = \frac{1}{\bar{v}_i} \left[ 3^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{4\bar{v}_i}{N_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (40)$$

A composição na superfície é dada pela resolução do seguinte sistema:

$$x_{1s} + x_{2s} \left( \frac{x_{1s}}{x_{1B}} \right)^{\frac{n_1}{n_2}} \exp \left( \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{n_{LM2}RT} + \frac{n_1}{n_2} - 1 \right) = 1 \quad (41)$$

$$x_{1s} + x_{2s} = 1$$

Para ambos os métodos as tensões de componentes puros podem ser obtidas via correlações dependentes da temperatura. Neste trabalho, foi utilizada a correlação conforme proposta por Mulero (2012), que define a tensão como:

$$\sigma_i = \sum_j \sigma_j \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{n_{Mj}} \quad (42)$$

onde  $\sigma_j$  e  $n_{Mj}$  são coeficientes ajustáveis para cada componente puro.

### 3.2.5 Modelos para misturas bifásicas

Para modelar numericamente o equilíbrio de fases, é utilizada a energia livre de Gibbs. Isso porque a mesma pode ser obtida através de uma relação funcional da pressão e da temperatura, ambas variáveis facilmente mensuráveis (SMITH, 2007). Além disso, pode-se escrever a variação infinitesimal da energia de Gibbs conforme a seguir:

$$dG = vdp - sdT \quad (43)$$

onde  $G$  é a energia livre de Gibbs e  $s$  é a entropia. Sabe-se que, para um componente puro, o processo de mudança de fase ocorre à temperatura e à pressão constante e, portanto, a variação da energia de Gibbs será nula. Expandindo para modelar misturas, tem-se uma situação em que todas as espécies apresentam moléculas transacionando de fases na interface. O equilíbrio se dá quando o fluxo entrando e saindo de cada fase para cada espécie é igual, fazendo com que a nível macro as propriedades de todas as fases permaneçam constantes. Sendo assim, tem-se que, para cada espécie, existe a condição de conservação da energia parcial de Gibbs, isto é a parcela da energia de Gibbs do sistema associada à espécie. Escrevendo em forma de equação, tem-se que:

$$\left[ \frac{\partial(n^L G^{\alpha L})}{\partial n_i^L} \right]_{P,T,n_j} dn_i^L = \left[ \frac{\partial(n^V G^V)}{\partial n_i^V} \right]_{P,T,n_j} dn_i^V \quad (44)$$

onde os sobrescritos L e V indicam respectivamente as fases líquido e vapor. A derivada parcial da energia de Gibbs em relação à variação molar da espécie  $i$  na fase  $\alpha$  é denominada potencial químico, representada pela letra grega  $\mu$ . Portanto, o critério para equilíbrio de fases fica:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (45)$$

Trabalhar com o potencial químico em muitos casos é demasiadamente complexo. Por essa razão, utiliza-se como critério de equilíbrio outra propriedade chamada de fugacidade. Partindo da equação (43) e realizando uma integração, tem-se que:

$$\left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \bar{G}_i = \Gamma(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (46)$$

onde  $\Gamma(T)$  representa uma função vinda da integração e  $\hat{f}_i$  é, por definição, a fugacidade da espécie  $i$  na mistura e  $\bar{G}_i$  é denominada energia livre de Gibbs parcial. Sabendo que em um estado de equilíbrio todas as fases estarão a uma mesma temperatura, pode-se inferir que um critério apropriado para determinar o equilíbrio de fases é dado por:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (47)$$

Considerando-se um fluido ideal, a equação (46) fica:

$$\bar{G}_i^{id} = \Gamma(T) + RT \ln(px_i) \quad (48)$$

Onde  $\bar{G}_i^{id}$  é a parcela ideal da energia de Gibbs parcial na mistura. Portanto, a parcela residual ( $\bar{G}_i^R$ ) pode ser escrita como:

$$\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{px_i} \right) = RT \ln \hat{\phi}_i \quad (49)$$

onde  $\hat{\phi}_i$  é chamado de coeficiente de fugacidade da espécie  $i$  na mistura e pode ser calculado conforme a equação a seguir:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,x} - \ln \left( \frac{pv}{RT} \right) \quad (50)$$

Da equação (49) aplicado à equação (47) tem-se que o critério de equilíbrio deve ser escrito como:

$$\hat{\phi}_i^L x_i = \hat{\phi}_i^V y_i \quad (51)$$

Para se determinar o equilíbrio de fases e a composição de cada fase, aplica-se a equação (50) variando-se as composições de cada componente nas fases líquida e vapor até que o critério (51) seja atendido, sempre respeitando a composição global do fluido conforme a equação a seguir:

$$z_i = Lx_i + Vy_i \quad (52)$$

onde  $L$  e  $V$  representam respectivamente a proporção de líquido e de vapor do fluido. O procedimento detalhado de como realizar esses cálculos de equilíbrio, bem como sugestões de como arranjar o equacionamento apresentado de forma a aplicar um processo iterativo para resolvê-los, são encontrados em várias referências da literatura, como proposto por Hartono e Kim (2004). Basicamente combinando as equações (51) e (52) e lembrando que a soma de todas as frações molares sempre devem ser igual a unidade podemos obter a seguinte igualdade:

$$\sum_i \frac{\left( 1 - \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \right) z_i}{L \left( 1 - \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \right) + \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}} = 0 \quad (53)$$

Iterando os valores de  $L$  até que a equação (53) seja satisfeita é possível estabelecer todas as frações de interesse para o cálculo da mistura bifásica. Os valores atualizados das composições da fase líquida e vapor podem ser obtidos respectivamente por:

$$x_i = \frac{z_i}{L + V \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}} \quad (54)$$

$$y_i = \frac{\frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} z_i}{L + V \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}} \quad (55)$$

## 4. RESULTADOS

A partir da metodologia apresentada no capítulo anterior, foi dado prosseguimento tanto às etapas experimentais quanto de modelagem termodinâmica do presente estudo. Os resultados obtidos em ambas as etapas estão divididos neste capítulo em duas secções, uma contemplando a etapa experimental e outra de modelagem.

### 4.1 *Resultados experimentais*

Conforme comentado nos capítulos anteriores, a etapa experimental do presente estudo possui dois objetivos. O primeiro é a avaliação das características de mistura, permitindo o conhecimento da quantidade de fases esperadas para cada condição de composição, temperatura e pressão da mistura em estudo. A segunda é a coleta de pontos de equilíbrio para a otimização de parâmetros da equação de estado que será utilizada na etapa de modelagem termodinâmica. Para um ajuste correto da equação de estado é interessante que os pontos representem uma faixa de temperaturas e composições abrangentes dentro do âmbito da aplicação descrita no capítulo de introdução. Os resultados obtidos foram também comparados com dados de dois softwares comerciais de equilíbrio de fases, REFPROP (LEMMON, 2007) e Multiflash (KBC, 2017). Foi escolhida a mistura de CO<sub>2</sub> e água pelo comportamento altamente não ideal da mesma, e pela faixa de interesse do presente estudo compreender temperaturas pouco superiores às condições de formação de hidrato, que são mais comumente encontradas em outros trabalhos na literatura.

Este subcapítulo foi dividido em quatro partes. A secção 4.1.1 apresenta os resultados obtidos para a curva de validação da metodologia experimental com CO<sub>2</sub> puro. A secção 4.1.2 apresenta os resultados finais para pontos de equilíbrio obtidos através dos três métodos de detecção empregados, e apresenta também comparações com valores obtidos em alguns softwares comerciais de referência para propriedades termodinâmicas. A secção 4.1.3 descreve o comportamento de fases encontrado nos pontos experimentais. Por fim o capítulo 4.1.4 apresenta os coeficientes regredidos a partir dos dados experimentais.

### 4.1.1 Curva de validação

Conforme discutido no capítulo de metodologia, foi levantada uma curva para CO<sub>2</sub> puro de forma a validar a metodologia experimental proposta. Para isso foram retirados 6 pontos experimentais da curva de mudança de fase do dióxido de carbono e mais uma duplicata de um ponto intermediário, usando as três metodologias de identificação de mudança de fases (visual, ultrassom e volume). Os resultados foram apresentados na Tabela 2 e na Figura 21. As comparações foram realizadas com dados obtidos do software comercial REFPROP (LEMMON, 2007). Uma comparação similar foi feita com o software MULTIFLASH (KBC, 2017) na Tabela 3.

Para fins de comparação todos os desvios calculados no presente documento seguem a seguinte formulação expressa na equação (56).

$$DEV\% = 100 \frac{\varphi_{Aval.} - \varphi_{REF}}{\varphi_{REF}} \quad (56)$$

onde  $DEV\%$  é o desvio percentual,  $\varphi$  representa uma propriedade qualquer e os sub-índices Aval. e REF significam o valor sendo avaliado (valor medido experimentalmente ou calculado) e valor de referência (experimental da literatura ou obtido via software comercial), respectivamente.

Tabela 2 – Pontos experimentais de mudança de fase para CO<sub>2</sub> puro comparados com REFPROP.

| $T [K]$ | $p_{visual}$<br>[bar] | $p_{us}$<br>[bar] | $p_{vol.}$<br>[bar] | $p_{REFPROP.}$<br>[bar] | DEV% (Visual-<br>REFPROP) | DEV% (US-<br>REFPROP) | DEV% (Vol.-<br>REFPROP) |
|---------|-----------------------|-------------------|---------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|
| 302,53  | 71,09                 | 70,96             | 71,02               | 71,16                   | 0,1%                      | 0,3%                  | 0,2%                    |
| 297,76  | 63,68                 | 63,86             | 63,24               | 63,75                   | 0,1%                      | 0,2%                  | 0,8%                    |
| 293,12  | 57,58                 | 57,69             | 57,49               | 57,29                   | 0,5%                      | 0,7%                  | 0,3%                    |
| 288,53  | 51,41                 | 51,30             | 51,55               | 51,36                   | 0,1%                      | 0,1%                  | 0,4%                    |
| *288,33 | 51,31                 | 51,31             | 51,12               | 51,12                   | 0,4%                      | 0,4%                  | 0,0%                    |
| 284,14  | 46,41                 | 46,45             | 46,35               | 46,15                   | 0,6%                      | 0,6%                  | 0,4%                    |
| *284,15 | 46,23                 | 46,37             | 46,15               | 46,15                   | 0,2%                      | 0,5%                  | 0,0%                    |
| 279,89  | 41,04                 | 41,43             | 41,02               | 41,45                   | 1,0%                      | 0,1%                  | 1,0%                    |

\*Duplicata

Fonte: Autoria própria

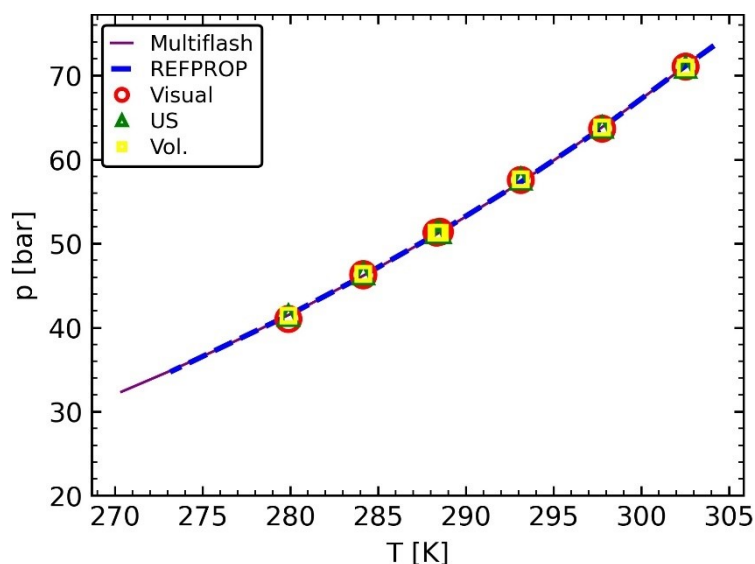
Tabela 3 – Pontos experimentais de mudança de fase para CO<sub>2</sub> puro comparados com Multiflash (KBC, 2017).

| $T [K]$ | $p_{\text{visual}}$<br>[bar] | $p_{\text{us}}$<br>[bar] | $p_{\text{vol.}}$<br>[bar] | $p_{\text{Multiflash}}$<br>[bar] | DEV% (Visual-<br>Multiflash) | DEV% (US-<br>Multiflash) | DEV% (Vol.-<br>Multiflash) |
|---------|------------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 302,53  | 71,09                        | 70,96                    | 71,02                      | 71,17                            | 0,1%                         | 0,3%                     | 0,2%                       |
| 297,76  | 63,68                        | 63,86                    | 63,24                      | 63,84                            | 0,2%                         | 0,0%                     | 0,9%                       |
| 293,12  | 57,58                        | 57,69                    | 57,49                      | 57,29                            | 0,5%                         | 0,7%                     | 0,3%                       |
| 288,53  | 51,41                        | 51,30                    | 51,55                      | 51,35                            | 0,1%                         | 0,1%                     | 0,4%                       |
| *288,33 | 51,31                        | 51,31                    | 51,12                      | 51,11                            | 0,4%                         | 0,4%                     | 0,0%                       |
| 284,14  | 46,41                        | 46,45                    | 46,35                      | 46,13                            | 0,6%                         | 0,7%                     | 0,5%                       |
| *284,15 | 46,23                        | 46,37                    | 46,15                      | 46,14                            | 0,2%                         | 0,5%                     | 0,0%                       |
| 279,89  | 41,04                        | 41,43                    | 41,02                      | 41,475                           | 1,1%                         | 0,1%                     | 1,1%                       |

\*Duplicata

Fonte: Autoria própria

Figura 21 – Curva de validação. Pontos de mudança de fase de CO<sub>2</sub> puro



Fonte: Autoria própria

Observa-se que os pontos experimentais obtidos ficaram em boa concordância com os valores esperados de acordo com as referências. O desvio médio dentro os valores de referência e os valores encontrados ficou em 0,4%, sendo o máximo de desvio 1%, quando comparado com o REFPROP e 0,4% médio com máximo de 1,1% quando comparado com Multiflash.

Destaque-se também que os pontos feitos em duplicata apresentaram desvio médio de 0,3% em relação ao valor obtido originalmente. Sendo esse desvio considerado satisfatório para os fins do presente estudo.

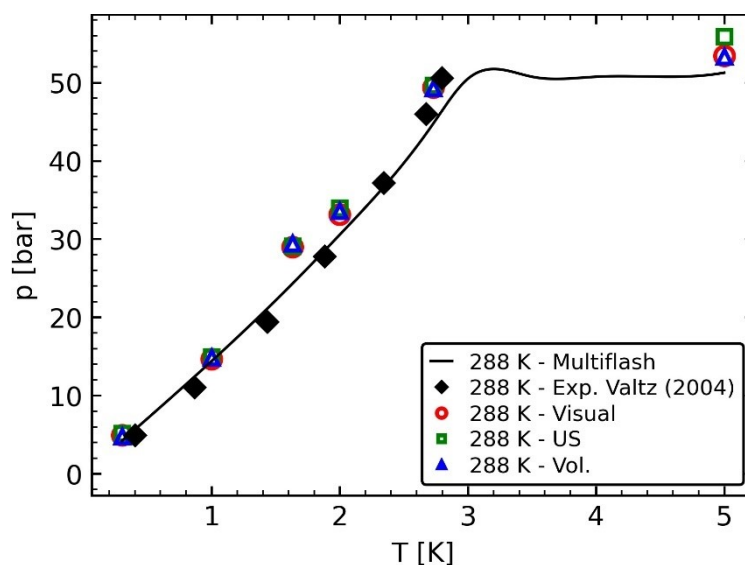


Por fim, comparando-se os resultados obtidos com os diferentes métodos de detecção para o mesmo ponto pode-se observar que os três apresentaram boa correlação entre eles. Uma vez que cada método de detecção opera em paralelo, isso confere ainda maior confiabilidade aos pontos experimentais obtidos.

#### 4.1.2 Pontos de equilíbrio

A Figura 22 apresenta os pontos experimentais obtidos com os diferentes métodos de detecção para 288 K e para misturas com maior concentração de água, sendo que a linha sólida une as médias encontradas. Observa-se que os pontos obtidos com diferentes métodos de detecção possuem fortíssima correlação, sendo que os desvios encontrados entre as metodologias foram bem inferiores a 1%.

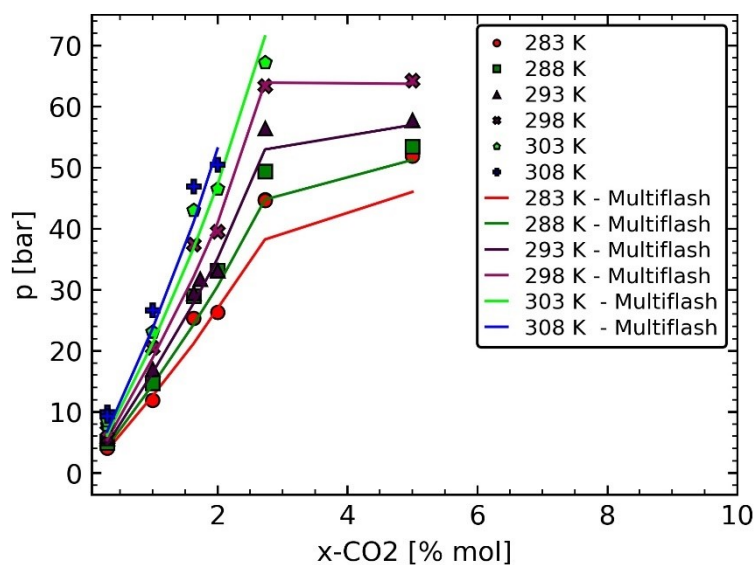
Figura 22 – Comparação de resultados de pontos experimentais com diferentes técnicas de detecção para a mistura CO<sub>2</sub> e água com foco na região rica em água (288 K). Pontos experimentais de Valtz (2004).



Fonte: Autoria própria

A Figura 23 apresenta os pontos coletados para as temperaturas de 283, 288, 293, 298, 303 e 308 K respectivamente. Os pontos também foram comparados com resultados obtidos com o software Multiflash. Estes pontos serão fundamentais para a otimização de coeficientes da EdE realizada a seguir.

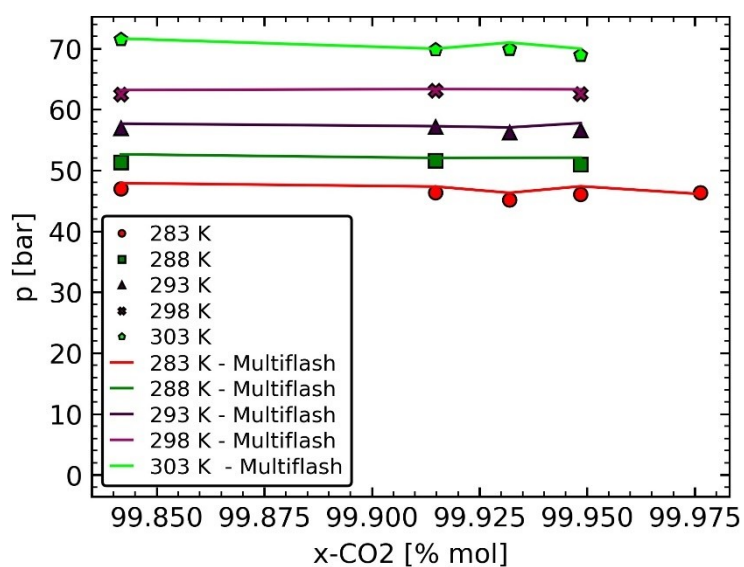
Figura 23 –Pontos de bolha da mistura CO<sub>2</sub> e água com foca na região rica em água.



Os pontos encontrados condizem em boa aproximação com o esperado considerando as informações levantadas na literatura durante a revisão bibliográfica do presente trabalho.

Foram coletados também pontos experimentais nas regiões de maior concentração de CO<sub>2</sub>. Verificou-se que mesmo para concentrações com até 99% de CO<sub>2</sub> ainda não existe completa absorção da água presente. Para concentrações superiores a 99,85% foi alcançado o equilíbrio termodinâmico com um única fase líquida. O tempo para a completa dissolução da água injetada no sistema chegou a ser superior a 8 horas, mais uma vez devido à alta imiscibilidade de ambos os fluidos. A Figura 24 apresenta os pontos experimentais encontrados para essa região.

A Tabela 4 apresenta de forma sumarizada os pontos experimentais coletados, detalhando os valores de pressão de bolha obtidos para cada condição com cada um dos meios de detecção. Observou-se novamente uma boa relação entre os valores obtidos com cada um dos métodos dando maior confiabilidade aos valores obtidos. Também foram coletadas 8 duplicatas, sendo que o desvio médio entre as réplicas e os pontos coletado foi de 6%. Destacando-se que os pontos escolhidos para serem replicados compreendem condições diferentes de temperatura e composição de forma a demonstrar a replicabilidade em diferentes condições.

Figura 24 –Pontos de bolha da mistura CO<sub>2</sub> e água na região rica em CO<sub>2</sub>Tabela 4 – Pontos experimentais de bolha para a mistura CO<sub>2</sub> e água.

| x-CO <sub>2</sub> | T [K]  | p <sub>visual</sub> [bar] | p <sub>us</sub> [bar] | p <sub>vol.</sub> [bar] | p <sub>Multiflash</sub> [bar] | p <sub>REFPROP</sub> [bar] | DEV% (Multiflesh-Visual) | DEV% (Visual-REFPROP) |
|-------------------|--------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 0,0030            | 283,99 | 4,39                      | 4,05                  | 4,15                    | 3,67                          | -                          | 19,47%                   | -                     |
| 0,0030            | 288,56 | 4,93                      | 5,15                  | 4,76                    | 4,21                          | -                          | 17,21%                   | -                     |
| 0,0030            | 293,20 | 5,70                      | 5,67                  | 5,62                    | 4,79                          | -                          | 18,93%                   | -                     |
| 0,0030            | 297,82 | 6,84                      | 6,86                  | 6,53                    | 5,42                          | -                          | 26,17%                   | -                     |
| 0,0030            | 302,48 | 7,85                      | 7,96                  | 7,77                    | 6,11                          | -                          | 28,50%                   | -                     |
| 0,0030            | 307,19 | 9,93                      | 10,07                 | 9,51                    | 6,78                          | -                          | 46,60%                   | -                     |
| *0,0030           | 284,14 | 4,10                      | 4,03                  | 4,40                    | 3,69                          | -                          | 11,09%                   | -                     |
| *0,0030           | 303,24 | 8,53                      | 8,52                  | 8,40                    | 6,22                          | -                          | 37,13%                   | -                     |
| *0,0030           | 307,32 | 9,34                      | 9,38                  | 9,63                    | 6,79                          | -                          | 37,57%                   | -                     |
| *0,0030           | 292,35 | 6,08                      | 6,25                  | 6,07                    | 4,68                          | -                          | 29,95%                   | -                     |
| 0,0100            | 284,14 | 11,89                     | 12,30                 | 11,82                   | 12,60                         | -                          | 5,70%                    | -                     |
| 0,0100            | 288,54 | 14,69                     | 14,93                 | 14,84                   | 14,40                         | -                          | 2,03%                    | -                     |
| 0,0100            | 293,02 | 17,04                     | 17,04                 | 17,00                   | 16,39                         | -                          | 3,96%                    | -                     |
| 0,0100            | 297,98 | 20,47                     | 20,52                 | 20,48                   | 18,80                         | -                          | 8,89%                    | -                     |
| 0,0100            | 302,56 | 23,07                     | 23,29                 | 23,29                   | 21,21                         | -                          | 8,81%                    | -                     |
| 0,0100            | 307,34 | 26,63                     | 26,74                 | 26,57                   | 23,65                         | -                          | 12,61%                   | -                     |
| 0,0163            | 284,14 | 25,35                     | 25,20                 | 25,89                   | 21,15                         | -                          | 19,83%                   | -                     |
| 0,0163            | 292,99 | 29,46                     | 29,67                 | 31,62                   | 27,77                         | -                          | 6,07%                    | -                     |
| 0,0163            | 288,54 | 28,99                     | 29,09                 | 29,40                   | 24,28                         | -                          | 19,39%                   | -                     |
| 0,0163            | 297,96 | 37,40                     | 37,34                 | 37,59                   | 32,09                         | -                          | 16,53%                   | -                     |
| 0,0163            | 302,81 | 42,98                     | 43,24                 | 42,78                   | 36,76                         | -                          | 16,91%                   | -                     |
| 0,0163            | 307,34 | 46,93                     | 47,68                 | 47,33                   | 41,02                         | -                          | 14,41%                   | -                     |
| 0,0173            | 293,00 | 31,72                     | 31,18                 | 31,82                   | 29,71                         | -                          | 6,77%                    | -                     |

|         |        |       |       |       |       |        |        |        |
|---------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 0,0200  | 284,62 | 26,30 | 26,16 | 26,38 | 26,92 | -      | 2,32%  | -      |
| 0,0200  | 288,55 | 33,13 | 33,96 | 33,59 | 30,55 | -      | 8,42%  | -      |
| 0,0200  | 293,15 | 31,72 | 32,51 | 32,48 | 35,30 | -      | 10,14% | -      |
| *0,0200 | 292,99 | 33,13 | 33,14 | 33,00 | 35,12 | -      | 5,67%  | -      |
| 0,0200  | 297,98 | 39,55 | 38,92 | 39,11 | 40,91 | -      | 3,34%  | -      |
| 0,0200  | 302,78 | 46,52 | 47,88 | 48,06 | 47,18 | -      | 1,39%  | -      |
| 0,0200  | 307,34 | 50,48 | 50,98 | 51,51 | 53,10 | -      | 4,94%  | -      |
| 0,0200  | 288,54 | 27,19 | 27,58 | 27,77 | 30,55 | -      | 10,99% | -      |
| 0,0273  | 284,15 | 44,77 | 44,66 | 45,05 | 38,22 | -      | 17,13% | -      |
| *0,0273 | 284,15 | 44,63 | 44,52 | 44,48 | 38,22 | -      | 16,75% | -      |
| 0,0273  | 288,54 | 49,38 | 49,67 | 49,27 | 44,76 | -      | 10,31% | -      |
| 0,0273  | 293,16 | 56,45 | 56,57 | 56,03 | 52,97 | -      | 6,57%  | -      |
| 0,0273  | 297,98 | 63,37 | 64,35 | 64,69 | 63,90 | -      | 0,84%  | -      |
| 0,0273  | 302,85 | 67,22 | 70,28 | 71,60 | 71,46 | -      | 5,93%  | -      |
| 0,0500  | 284,14 | 51,87 | 55,42 | 54,82 | 46,02 | -      | 12,73% | -      |
| 0,0500  | 288,57 | 53,43 | 55,88 | 53,33 | 51,26 | -      | 4,25%  | -      |
| 0,0500  | 293,01 | 57,76 | 57,78 | 58,52 | 56,98 | -      | 1,36%  | -      |
| 0,0500  | 297,81 | 64,24 | 64,49 | 64,46 | 63,72 | -      | 0,82%  | -      |
| 0,9984  | 285,76 | 46,99 | 47,04 | 46,80 | 47,91 | 417,16 | 1,90%  | 88,73% |
| 0,9984  | 289,65 | 51,33 | -     | 51,71 | 52,64 | 517,01 | 2,48%  | 90,07% |
| 0,9984  | 293,50 | 56,94 | 56,92 | 56,97 | 57,66 | 616,63 | 1,26%  | 90,77% |
| 0,9984  | 297,43 | 62,50 | 62,29 | 62,59 | 63,18 | 691,27 | 1,09%  | 90,96% |
| 0,9984  | 302,96 | 71,49 | 71,64 | 71,56 | 71,64 | 71,69  | 0,22%  | 0,29%  |
| 0,9995  | 285,25 | 46,07 | 46,50 | 46,27 | 47,38 | 47,09  | 2,77%  | 2,16%  |
| 0,9995  | 289,15 | 50,99 | 51,03 | 50,95 | 52,09 | 51,88  | 2,11%  | 1,73%  |
| 0,9995  | 293,50 | 56,58 | 56,71 | 56,66 | 57,76 | 58,40  | 2,03%  | 3,10%  |
| *0,9995 | 293,50 | 56,56 | 57,02 | 58,74 | 57,76 | 58,40  | 2,07%  | 3,14%  |
| 0,9995  | 297,43 | 62,52 | 62,47 | 62,48 | 63,29 | 62,61  | 1,23%  | 0,15%  |
| 0,9995  | 301,82 | 68,89 | 70,11 | 69,33 | 69,98 | 70,20  | 1,55%  | 1,87%  |
| 0,9998  | 284,14 | 46,32 | -     | 46,30 | 46,12 | 45,96  | 0,43%  | 0,78%  |
| *0,9993 | 284,34 | 45,13 | 44,88 | 45,48 | 46,32 | 45,94  | 2,57%  | 1,75%  |
| 0,9993  | 292,99 | 56,26 | 56,33 | 56,20 | 57,05 | 57,03  | 1,39%  | 1,35%  |
| 0,9993  | 302,47 | 69,89 | 70,88 | 70,05 | 70,98 | 71,80  | 1,53%  | 2,65%  |
| 0,9991  | 285,23 | 46,36 | -     | 45,95 | 47,34 | 47,07  | 2,06%  | 1,50%  |
| 0,9991  | 289,13 | 51,60 | 52,53 | 51,76 | 52,04 | 51,86  | 0,84%  | 0,50%  |
| 0,9991  | 293,14 | 57,11 | 56,86 | 56,69 | 57,25 | 57,02  | 0,25%  | 0,16%  |
| 0,9991  | 297,48 | 63,13 | 63,40 | 63,42 | 63,34 | 64,03  | 0,34%  | 1,41%  |
| 0,9991  | 301,85 | 69,81 | 70,19 | 69,83 | 69,97 | 70,16  | 0,24%  | 0,50%  |

\*Duplicata

Fonte: Autoria própria

Por fim, foram comparados os valores encontrados com dados obtidos pelos softwares REFPROP e Multiflash. Foi encontrado uma boa correlação com Multiflash, sendo que o software capturou bem o comportamento físico e apresentou um desvio médio na

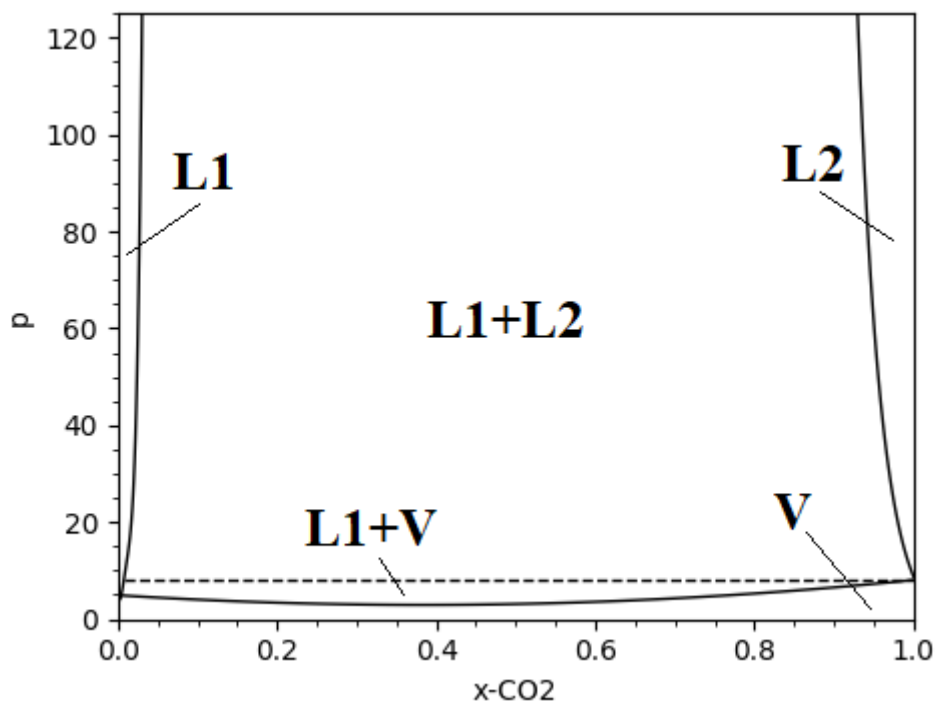
pressão de 9,4%, sendo o desvio médio para pontos de composição rica em água 13,2 % e pontos de composição rica em CO<sub>2</sub> 1,3 %. Por outro lado, o software REFPROP apresentou desvios elevados na ordem de 18%. Os resultados obtidos com REFPROP apresentaram desvios bem elevados para alguns pontos de composição 99,84% de CO<sub>2</sub> e temperaturas abaixo de 300K, esses pontos foram os principais responsáveis pelo alto desvio médio, sendo que considerando apenas estes pontos foi obtido um desvio médio de 90%, enquanto que desconsiderando estes pontos temos um desvio médio de 1%, estando em igualdade com os valores encontrados com o software Multiflash. Uma das possíveis explicações para esse fenômeno é que o software REFPROP pode ter considerado a formação de uma terceira fase para esta composição em específico e assim a pressão necessária para equilíbrio monofásico foi consideravelmente superior. Essa aparição de uma terceira fase para essa composição e temperatura não foi observada nem nos pontos experimentais nem nos valores calculados pelo software Multiflash.

#### **4.1.3 Comportamento da mistura**

Seguindo Monteiro (2020) e o observado com os pontos experimentais coletados, o dióxido de carbono e água apresentam um comportamento de equilíbrio de fases altamente não ideal. Isso se dá devido à alta imiscibilidade de ambas as substâncias. Como resultado, foi observado uma região de imiscibilidade abrangendo uma vasta faixa de composições possíveis. Essas regiões de imiscibilidade representam condições de temperatura, pressão e composição para o qual não é possível obter uma única fase líquida, sendo que o equilíbrio então se dá na aparição de duas fases líquidas, cada uma rica em uma das substâncias componentes.

O diagrama esquemático da Figura 25 ilustra o comportamento encontrado. No diagrama é mostrado a pressão para o equilíbrio variando a composição global do fluido e considerando uma temperatura constante. Sabe-se que esse comportamento de equilíbrio é dependente da temperatura, porém foi observado nos experimentos do presente estudo que o mesmo se mantém similar para temperaturas de 283 K a 309 K. Esse resultado condiz com o encontrado na literatura onde estudos indicam que esse comportamento deve apresentar pouca variação para temperaturas tão altas quanto 400 K (MONTEIRO, 2020), e apenas para temperaturas superiores a esse começa a se observar uma diminuição considerável da região de imiscibilidade, sendo que apenas para temperaturas da ordem de 570 K não é mais esperado a existência de imiscibilidade.

Figura 25 –Diagrama ilustrativo do equilíbrio de fases para uma mistura de CO<sub>2</sub> e água dentro das faixas de temperatura e pressão abrangidas neste estudo



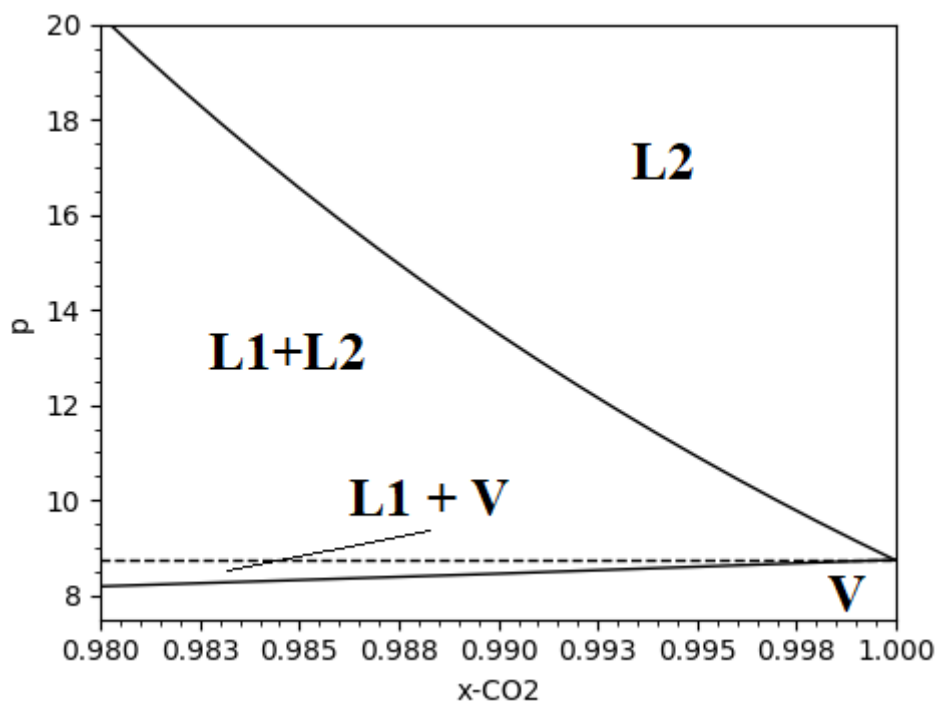
Fonte: Autoria própria

No diagrama podem-se ver cinco regiões distintas sendo elas:

- L1: Onde toda o fluido se encontra em equilíbrio no estado líquido, sendo está rico em H<sub>2</sub>O.
- L2: Onde toda o fluido se encontra em equilíbrio no estado líquido, sendo está rico em CO<sub>2</sub>.
- L1+L2: Região de imiscibilidade, o equilíbrio existe com a ocorrência de duas fases líquidas, cada uma rica em uma das substâncias. A proporção de cada uma das fazes depende da composição global da amostra.
- L1+V: O equilíbrio se dá entre uma fase vapor rica em CO<sub>2</sub> e uma fase líquida rica em H<sub>2</sub>O.
- V: O fluido se encontra inteiramente na forma de vapor.

A Figura 26 mostra em detalhes a região de alta concentração de CO<sub>2</sub>. Ressalta-se a baixa solubilidade da água em dióxido de carbono, sendo que concentrações superiores a 0,15% já podem gerar regiões de imiscibilidade.

Figura 26 – Detalhe do diagrama de fases de CO<sub>2</sub> e Água na região rica em CO<sub>2</sub>



Fonte: Autoria própria

A proporção entre água e dióxido de carbono presente em cada ponto dessa região (também demonstrado pelos pontos experimentais na Figura 24) pode ser compreendida mais claramente pela

Figura 27. Esta imagem mostra o estado inicial de um ponto experimental desta região, sendo a gota composta de água e o restante preenchido por CO<sub>2</sub> líquido. Após um período longo de estabilização a gota foi absorvida pelo CO<sub>2</sub> líquido.

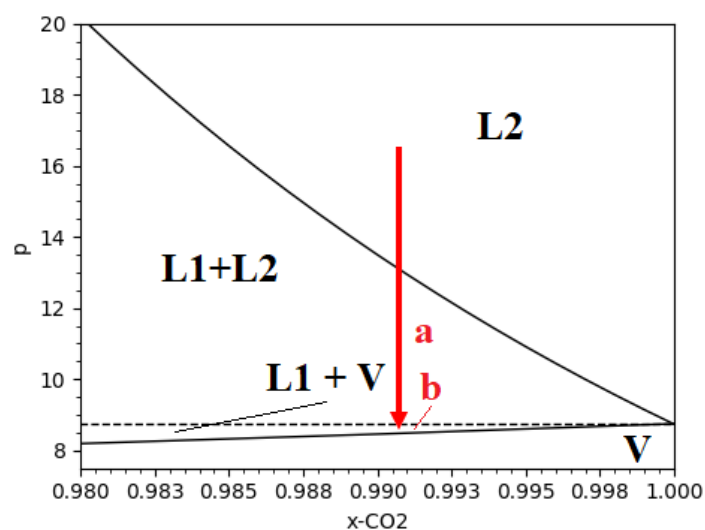
Figura 27 – Proporção de água para CO<sub>2</sub> nos pontos ricos em CO<sub>2</sub>



Fonte: Autoria própria

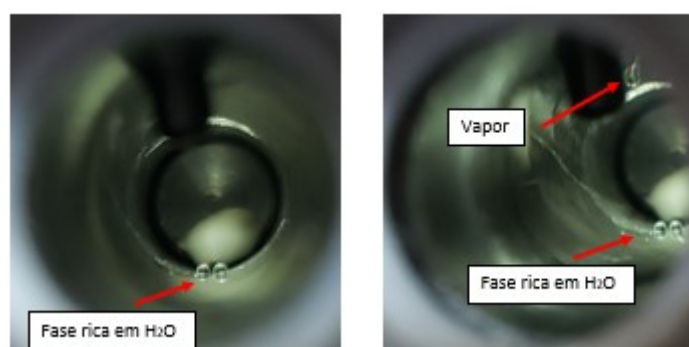
Por fim, ao se medir um ponto de bolha para estas composições ricas em  $\text{CO}_2$  foi observado o comportamento similar ao apresentado na Figura 28. Partindo de uma alta pressão na qual a amostra se encontra homogênea e com uma única fase foi sendo reduzida a pressão em pequenos degraus. Devido à alta imiscibilidade entre as substâncias observou-se que primeiro foi nucleado uma segunda fase líquida, e só após mais descompressão foi observada a primeira gota de vapor, como mostra a Figura 29.

Figura 28 – Ilustração do caminho realizado no experimento da Figura 29



Fonte: Autoria própria

Figura 29 – a) aparecimento da fase líquida rica em  $\text{H}_2\text{O}$ . b) aparecimento da fase vapor rica em  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Autoria própria

Ressalta-se a ordem de grandeza associada a concentração do  $\text{CO}_2$  na Figura 28, sendo que para concentrações ligeiramente maiores de água já não é possível obter equilíbrio



monofásico da amostra dentro de uma faixa de pressões possível de ser reproduzida em laboratório.

#### 4.1.4 Coeficientes de interação binária

A partir dos pontos de equilíbrio medidos, foram regredidos coeficientes de interação binária para a mistura água e dióxido de carbono.

Esse regressão foi feita de forma a determinar o valor de  $k_{ij}$  que minimiza a soma dos desvios quadrados entre o valor de composição do ponto de bolha encontrado experimentalmente e o calculado via CPA. Foram considerados três modelos simples possíveis para o coeficiente de interação binária, o primeiro o considerando constante, o segundo considerando que o coeficiente varia linearmente com a temperatura e o terceiro considerando uma variação inversamente proporcional a temperatura. Os resultados obtidos foram os expressos na Tabela 5. Naturalmente os coeficientes regredidos são de alta confiabilidade para as temperaturas contempladas pelos pontos experimentais obtidos, isto é, de 284 K até 307 K.

Tabela 5 – Coeficientes de interação binária para CO<sub>2</sub> e água regredidos para temperaturas de 284 K até 307 K.

| Modelo                     | $k_{ij}$                     | $\sum \left( \frac{x_{\text{exp},\text{CO}_2} - x_{\text{calc},\text{CO}_2}}{x_{\text{exp},\text{CO}_2}} \right)^2$ |
|----------------------------|------------------------------|---|
| $k_{ij} = 0$               | 0                            | 21.76   |
| $k_{ij} = a$               | -0.3738                      | 3.35  |
| $k_{ij} = aT + b$          | $0.0056T - 2.0234$           | 2.33  |
| $k_{ij} = \frac{a}{T} + b$ | $\frac{-0.01}{T} - 0.373743$ | 3.35  |

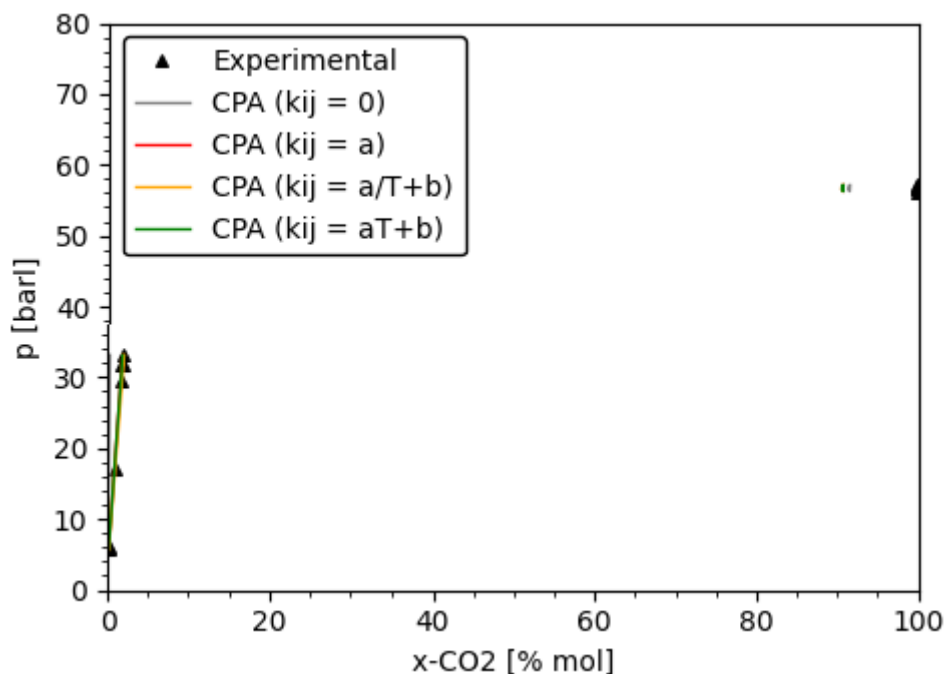
Fonte: Autoria própria

Com esses valores, foi plotada a Figura 30 que mostra os valores de equilíbrio obtidos com cada um dos modelos acima para a temperatura de 20°C. O mesmo gráfico pode ser plotado para as outras temperaturas (como demonstrado na Figura 31 e Figura 32), porém foi escolhido apresentar apenas uma temperatura para facilitar a comparação entre os

métodos. A Figura 33 apresenta em mais detalhes a região rica em água, demonstrando visualmente como os modelos que consideram os coeficientes regredidos foram muito mais efetivos em capturar o comportamento experimental de equilíbrio. Também foi observado que os modelos considerando o coeficiente constante ou variando inversamente proporcional a temperatura apresentaram resultados muito próximos, enquanto que os coeficiente obtidos com o modelo linear foram capazes de capturar melhor a curvatura encontrada nos dados experimentais de maneira satisfatória.

No geral, foi observada uma queda de cerca de 80% na soma de desvios quadrados comparando o modelo com fator de iteração binário nulo e constante. Dentre os modelos não nulos, foi observado que o modelo linear apresentou o menor desvio, sendo quase 50% inferior ao modelo constante, podendo em alguns casos justificar sua utilização, porém ainda assim o modelo constante já foi capaz de melhorar consideravelmente a performasse da predição de equilíbrio de fases. O modelo considerando o coeficiente variando inversamente com a temperatura não apresentou melhora significativa nos resultados, não justificando sua aplicação frente as outras opções.

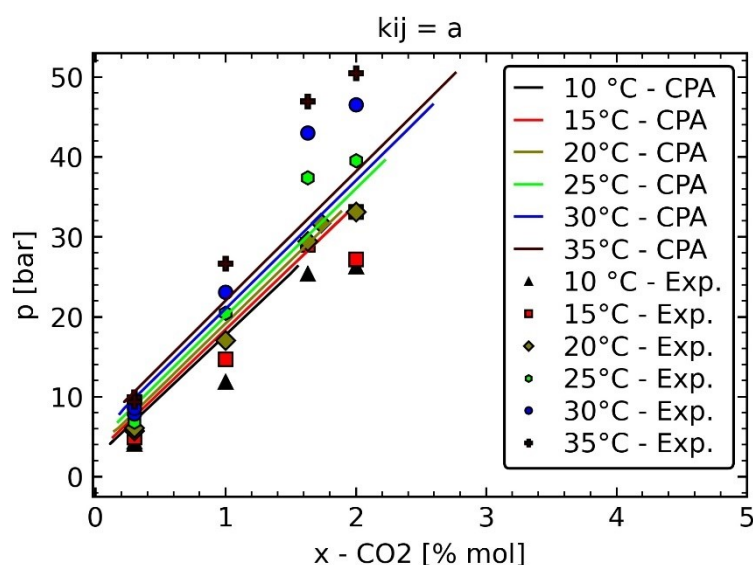
Figura 30 –Pontos de bolha experimentais para 20°C e resultados para equilíbrio obtidos com a CPA para diferentes modelos



Fonte: Autoria própria

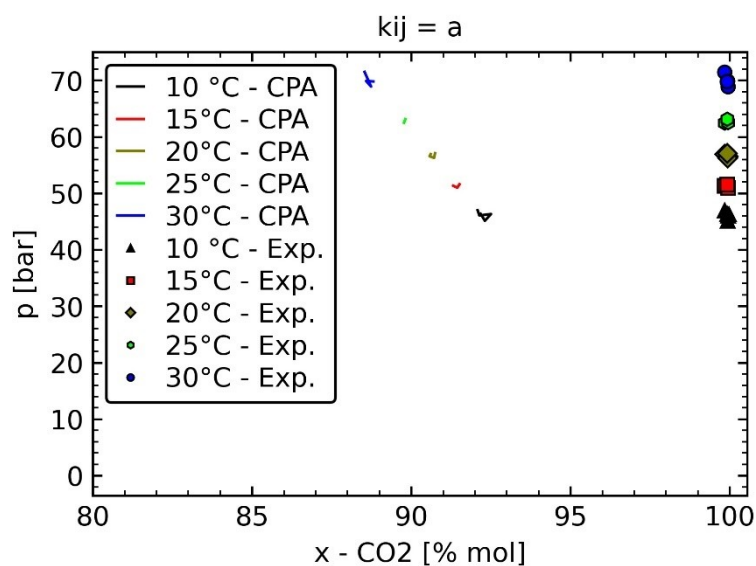
Ressalta-se que esses valores são referentes a propriedades obtidas diretamente via equação de estado, sendo que erros obtidos para essas propriedades se propagam para todas as demais propriedades que serão calculadas, de forma que cada ganho de precisão obtido nessa etapa de modelagem deve gerar um ganho considerável nas demais propriedades.

Figura 31 –Pontos de bolha experimentais e resultados para equilíbrio obtidos com a CPA considerando apenas parâmetro de iteração binário constante. Região rica em H<sub>2</sub>O



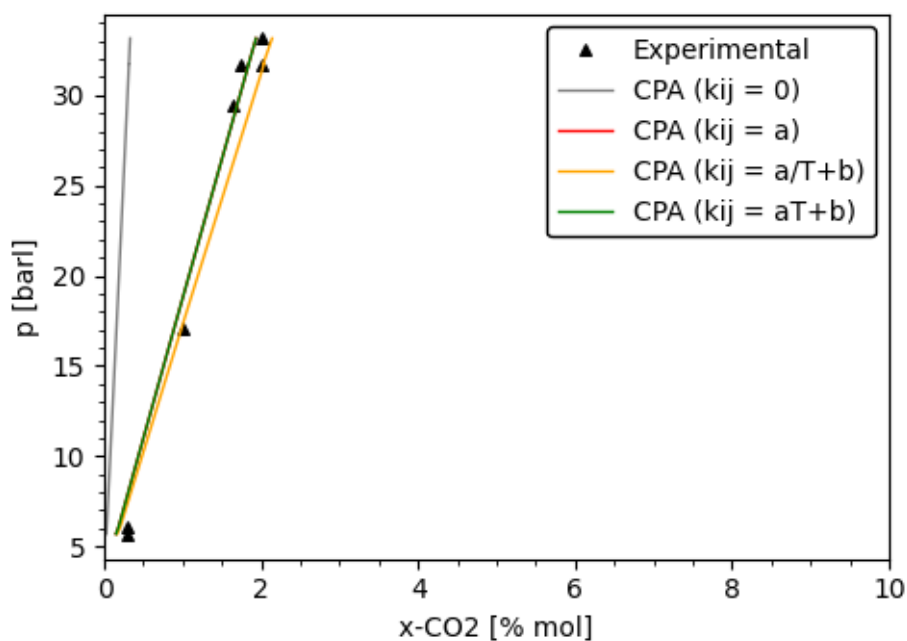
Fonte: Autoria própria

Figura 32 –Pontos de bolha experimentais e resultados para equilíbrio obtidos com a CPA considerando apenas parâmetro de iteração binário constante. Região rica em CO<sub>2</sub>



Fonte: Autoria própria

Figura 33 – Pontos de bolha experimentais para região rica em água e temperatura de 20°C comparados com resultados para equilíbrio obtidos com a CPA para diferentes modelos



Fonte: Autoria própria

#### 4.2 Resultados da modelagem termodinâmica

A metodologia termodinâmica proposta no capítulo 3 foi implementada com coeficientes e parâmetros obtidos na literatura. Os resultados foram então comparados com dados experimentais encontrados na literatura e com dados obtidos via REFPROP (utilizando como modelo padrão a GERG-2008).

Foi utilizado o coeficiente de interação binário regredido anteriormente e para os outros coeficiente e parâmetros foram utilizados valores presentes na literatura conforme a Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6 –Parâmetros da CPA utilizados no modelo termodinâmico

| Substância                     | $a_0 [bar \times l^2 \times mol^{-2}]$ | $b [l \times mol^{-1}]$ | $c_1$  | $E [bar \times l \times mol^{-1}]$ | $\beta$ |
|--------------------------------|--|-------------------------|--------|------------------------------------|---------|
| CO <sub>2</sub>                | 1,1856                                 | 0,0284                  | 0,6600 | -                                  | -       |
| H <sub>2</sub> O               | 1,2277                                 | 0,0145                  | 0,6736 | 166,55                             | 0,069   |
| N <sub>2</sub>                 | 1,3660                                 | 0,0262                  | 0,5185 | -                                  | -       |
| CH <sub>4</sub>                | 2,3203                                 | 0,0291                  | 0,4472 | -                                  | -       |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 13,1427                                | 0,0721                  | 0,7077 | -                                  | -       |

Fonte: Tiuman (2021)

Tabela 7 – Coeficientes de interação binária para outras misturas.

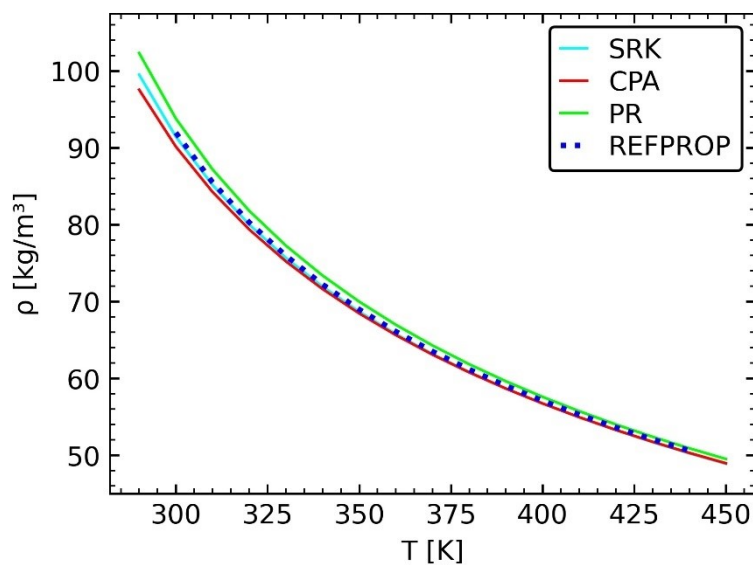
| Sistema                          | $k_{ij}$ |
|----------------------------------|----------|
| CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | 0,09827  |
| CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>  | -0,02800 |
| N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>  | 0,03770  |

Fonte: Tiuman (2021)

#### 4.2.1 Resultados para massa específica e volume específico

Como primeiro passo, foram levantadas curvas de massa específica e volume específico molar. Como comentado anteriormente, a principal vantagem da EdE escolhida é a sua similaridade com outras EdE's cúbicas e a adição de termos que modelam as forças de associação presentes em algumas misturas. Para demonstrar essa vantagem, os dois resultados a seguir foram plotados comparando as principais equações cúbicas com a CPA.

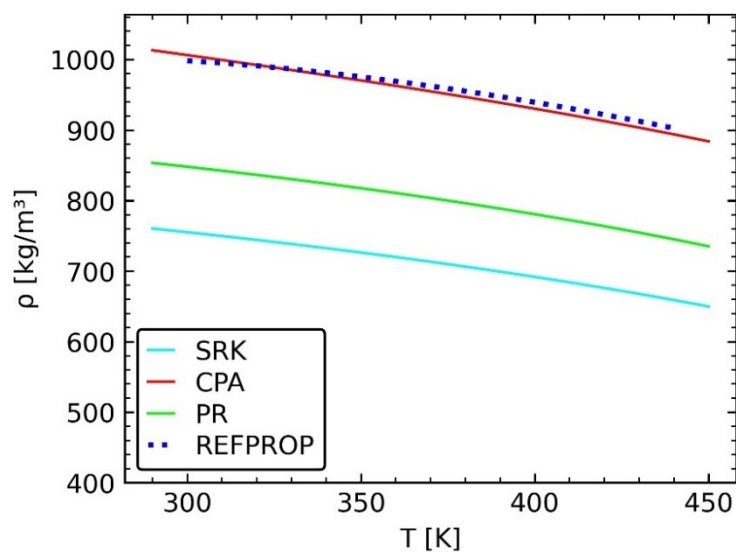
Figura 34 – Comparação das principais EdE's para predição de massa específica de CO<sub>2</sub> puro para pressão de 40 bar



Fonte: Autoria própria

Observa-se que, para compostos não associativos como o CO<sub>2</sub> ambas as equações apresentam resultados muito similares (Figura 34). Quando o mesmo diagrama é plotado para água, entretanto, pode-se observar um desvio significativo entre as EdE's (Figura 35). Naturalmente, para misturas envolvendo ao menos um componente associativo também serão observados esses desvios e, portanto, faz-se necessário o emprego de EdE's mais robustas como a CPA.

Figura 35 – Comparação das principais EdE's para predição de massa específica de H<sub>2</sub>O puro para pressão de 40 bar

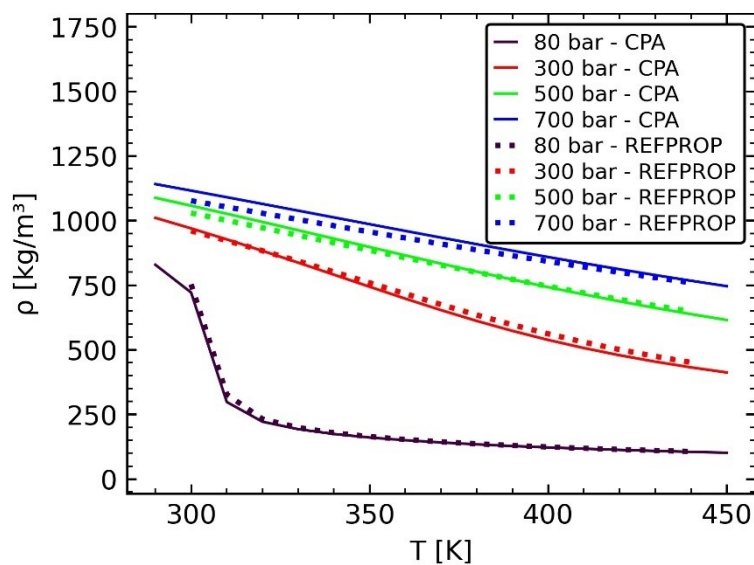


Fonte: Autoria própria

Os desvios médios encontrados entre os resultados de referência e o obtido com as EdE SRK e PR para água foram, respectivamente, 26% e 16% em contraste com os desvios obtidos para a CPA que foram de 1%, demonstrando uma redução considerável de erro na predição de massa específica. É importante lembrar que a massa específica é uma propriedade calculada diretamente com a equação de estado, as discrepâncias entre o emprego da CPA e uma EDE cúbica pura tendem a serem bem maiores para propriedades derivadas como entalpia e calor específico.

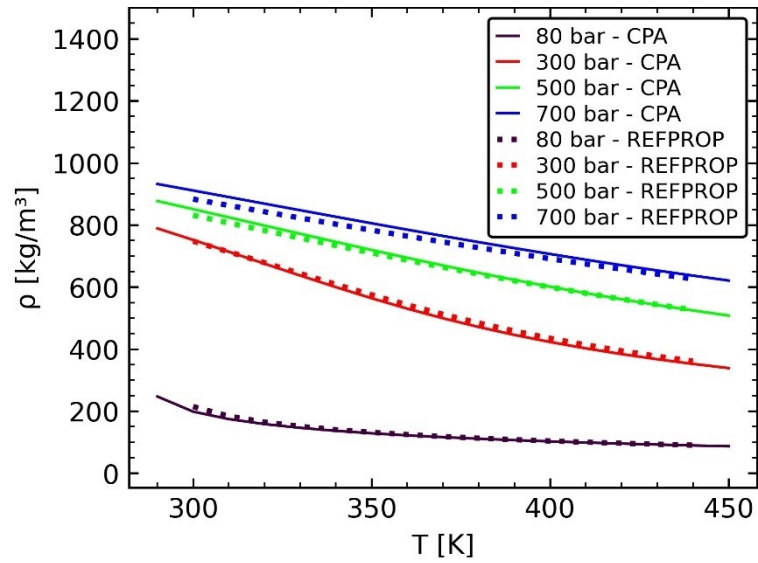
A Figura 36 apresenta curvas isobáricas com valores de massa específica para CO<sub>2</sub> puro comparados com dados do REFPROP. Observa-se que, para faixas bem representativas, os resultados obtidos com CPA são satisfatórios. Desvios um pouco maiores são observados a altas pressões e baixas temperaturas, esses desvios, no entanto, se mantêm abaixo dos 8% nos piores pontos avaliados.

Figura 36 – Massa específica calculada via CPA e dados REFPROP de CO<sub>2</sub>



Fonte: Autoria própria

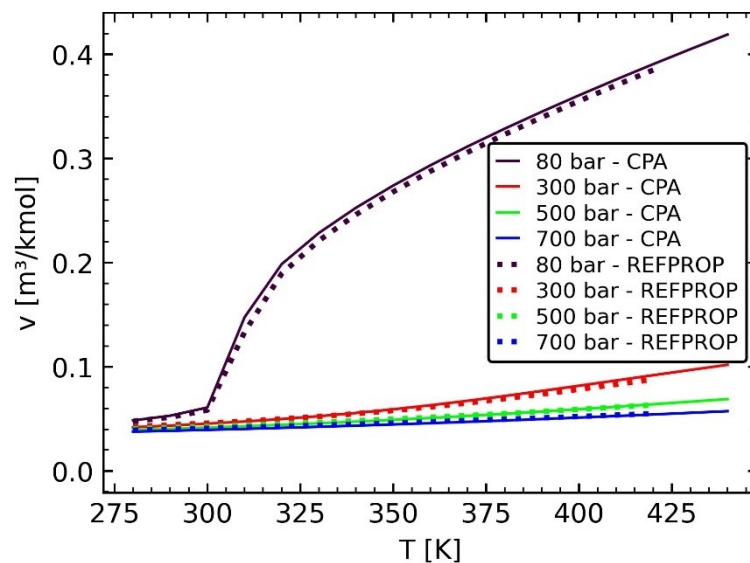
Figura 37 – Massa específica calculada via CPA e dados REFPROP de CO<sub>2</sub> 80% + CH<sub>4</sub> 20% (frações molares)



Fonte: Autoria própria

Um comportamento similar pode ser observado para o volume parcial molar, avaliando uma mistura rica em dióxido de carbono e água como demonstra a Figura 37. Foi levada em consideração uma mistura monofásica entre os dois componentes e o erro médio encontrado foi de 2%.

Figura 38 – Volume específico molar calculada via CPA e dados REFPROP de CO<sub>2</sub> 99,9% + H<sub>2</sub>O 0.1% (frações molares)



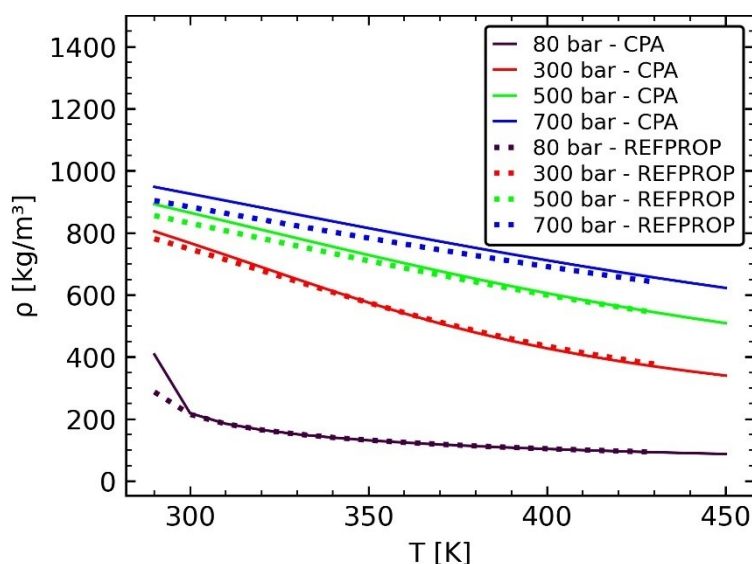
Fonte: Autoria própria



Também foram levantados gráficos de massa específica similares para misturas ricas em  $\text{CO}_2$  nas mesmas condições acima. Os resultados para uma mistura de dióxido de carbono e um hidrocarboneto são mostrados na Figura 37. Para todos os casos, observa-se que a metodologia proposta se mostrou satisfatória.

Os resultados para um sistema ternário com água, metano e  $\text{CO}_2$  são mostrados na Figura 39. Nesse caso, observou-se que, a pressões mais baixas, a metodologia proposta foi eficiente para o cálculo de massa específica. Para pressões mais altas, no entanto, foram observados desvios mais consideráveis. Isso ocorre porque parte da água se condensa, formando uma nova fase. Ressalta-se, porém, que mesmo com desvios um pouco mais elevados, a CPA foi capaz de captar qualitativamente bem o comportamento da propriedade, na faixa avaliada.

Figura 39 – Massa específica calculada via CPA e dados REFPROP de  $\text{CO}_2$  80% +  $\text{CH}_4$  10% +  $\text{H}_2\text{O}$  10% (frações molares)

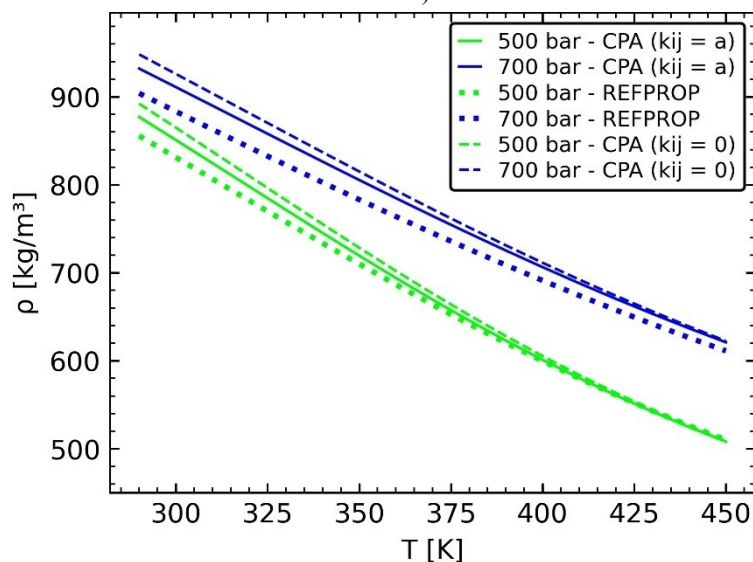


Fonte: Autoria própria

A Figura 40 exibe a influência dos parâmetros de interação binária no cálculo da CPA. São mostradas duas curvas isobáricas para a mistura  $\text{CO}_2$  e metano, e para cada uma delas mostradas, curvas com e sem a consideração do coeficiente de interação. Nota-se que o coeficiente é capaz de realizar um ajuste fino do método. Mais uma vez, enfatiza-se que a massa específica é uma propriedade que é calculada diretamente da EdE e, portanto, quanto melhor o ajuste da mesma, melhores serão os resultados para as propriedades derivadas.

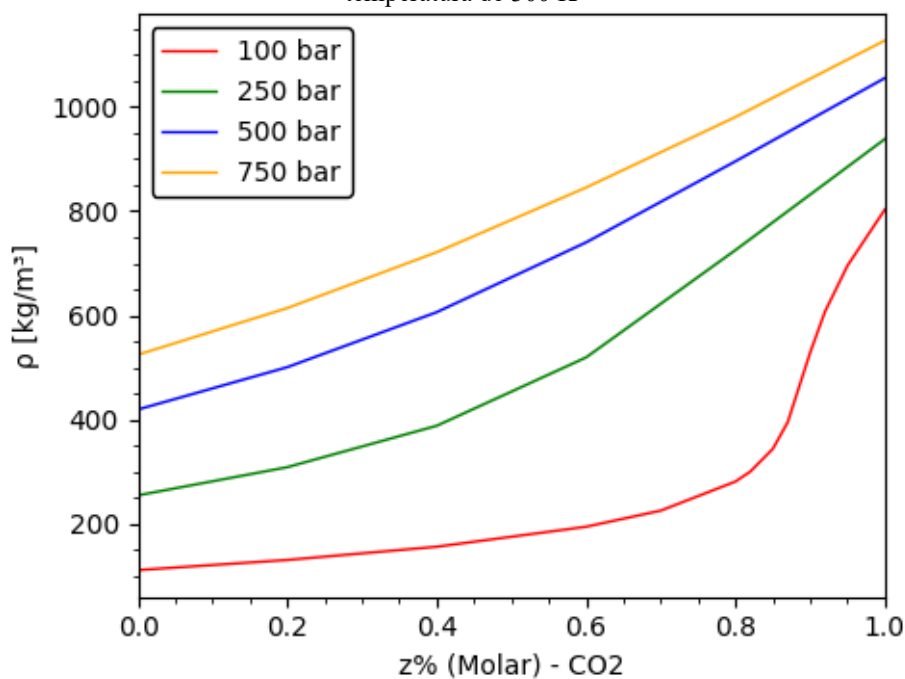
Uma análise que pode ser realizada com a metodologia proposta é avaliar a influência da composição em algumas propriedades. A Figura 41 demonstra uma análise nesse sentido, para um determinado estado de temperatura e pressão, para os quais se avalia a variação da massa específica em função da fração molar do componente indicado.

Figura 40 – Massa específica calculada via CPA com parâmetros de interação binária sugeridos pela literatura, sem parâmetros de interação binária e dados REFPROP de CO<sub>2</sub> 80% + CH<sub>4</sub> 20% (frações molares)



Fonte: Autoria própria

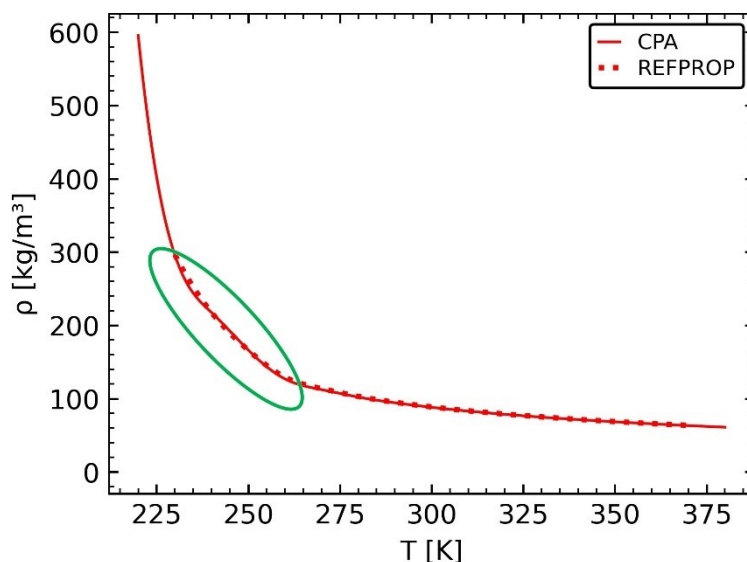
Figura 41 – Massa específica calculada via CPA de CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> (frações molares de CO<sub>2</sub> variáveis) para temperatura de 300 K



Fonte: Autoria própria

É possível observar que a influência da composição é considerável, especialmente na região de alto teor de CO<sub>2</sub>, área de maior interesse do presente estudo.

Figura 42 – Massa específica calculada via CPA de CO<sub>2</sub> 50% + CH<sub>4</sub> 50% para pressão de 60 bar. Pontos destacados em verde representam pontos bifásicos



Fonte: Autoria própria

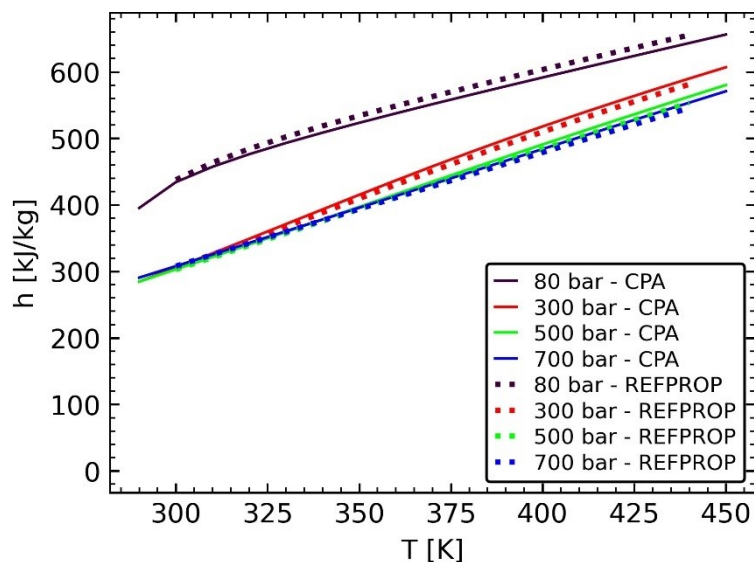
Por fim, a Figura 42 uma curva para uma mistura cruzando o envelope de mudança de fase. Observa-se que os pontos destacados em verde são pontos onde ambas as fases estão presentes, ou seja, a curva parte de uma região inteiramente líquida, passa pela mudança de fase com a composição de cada fase variando com a temperatura e termina em uma região de apenas gás. Os pontos bifásicos são obtidos através da rotina de flash proposta no capítulo anterior. Ao longo de toda a curva os desvios percentuais se mantiveram abaixo de 2%.

#### 4.2.2 Resultados para propriedades de estado

De modo similar ao procedimento anterior, foram implementadas as funções residuais para se obter outras propriedades desejadas. Os cálculos empregados podem ser utilizados para qualquer sistema de CO<sub>2</sub>, hidrocarbonetos e água. Nesta seção, as propriedades foram calculadas para misturas diferentes para demonstrar a abrangência em termos de distintas composições.

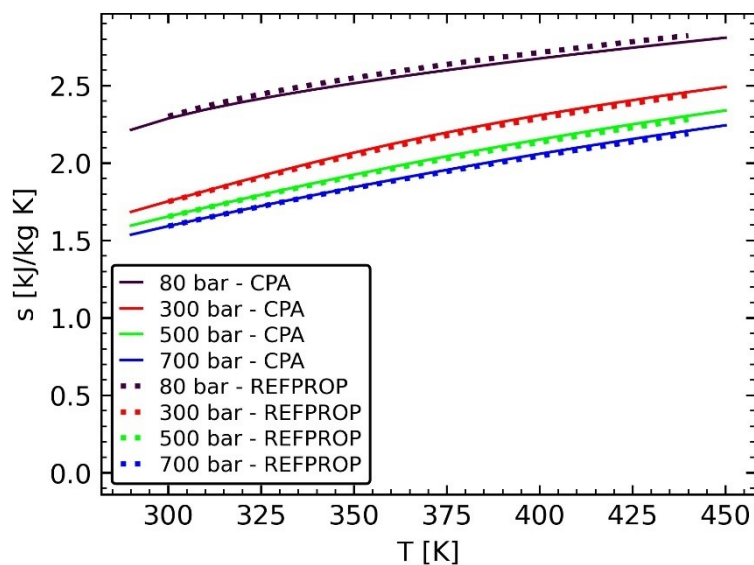
Em princípio, foram calculados as entalpias, entropias e calores específicos, como mostram respectivamente a Figura 43, Figura 44 e Figura 45.

Figura 43 – Entalpia específica calculada via CPA e dados REFPROP de  $\text{CO}_2$  80% +  $\text{CH}_4$  20% (frações molares)



Fonte: Autoria própria

Figura 44 – Entropia específica calculada via CPA e dados REFPROP de  $\text{CO}_2$  80% +  $\text{N}_2$  20% (frações molares)

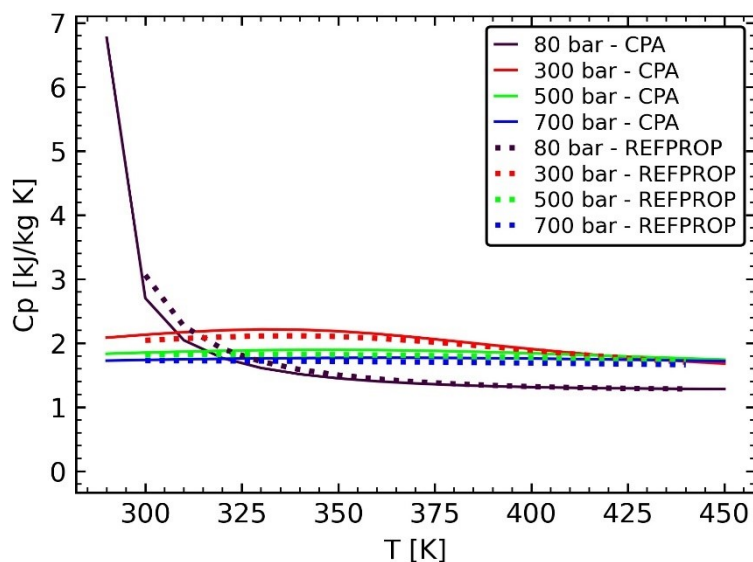


Fonte: Autoria própria

Pode-se observar uma ótima concordância entre os valores calculados e dados de referência, com o modelo captando inclusive uma leve inversão entre o comportamento

das curvas com a pressão para a temperatura de 300 K. Novamente o modelo apresentou resultados satisfatórios, com níveis de erro similares mesmo para misturas diferentes.

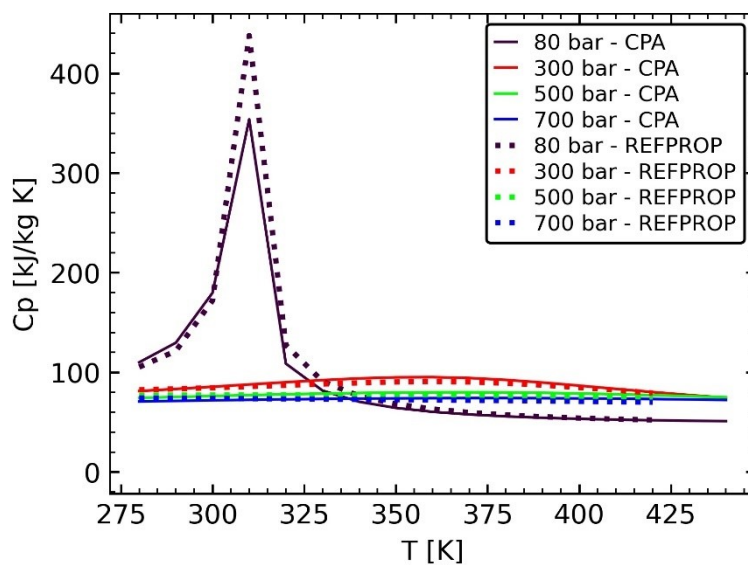
Figura 45 – Calor específico a pressão constante calculada via CPA e dados REFPROP de CO<sub>2</sub> 80% + CH<sub>4</sub> 20% (frações molares)



Fonte: Autoria própria

Para uma mistura contendo água e dióxido de carbono foi encontrado um comportamento semelhante como mostrado na Figura 46. O erro médio percentual encontrado foi de 3%. É interessante ressaltar que como a mistura monofásica é muito rica em CO<sub>2</sub>, o ponto crítico da mistura é similar a esse componente puro. Próximo a esse ponto foi observado uma abrupta mudança no comportamento dessa propriedade, essa mudança apresentou um desvio percentual maior em comparação com outros pontos, no entanto o modelo foi capaz de captar o comportamento da propriedade passando pelo ponto crítico.

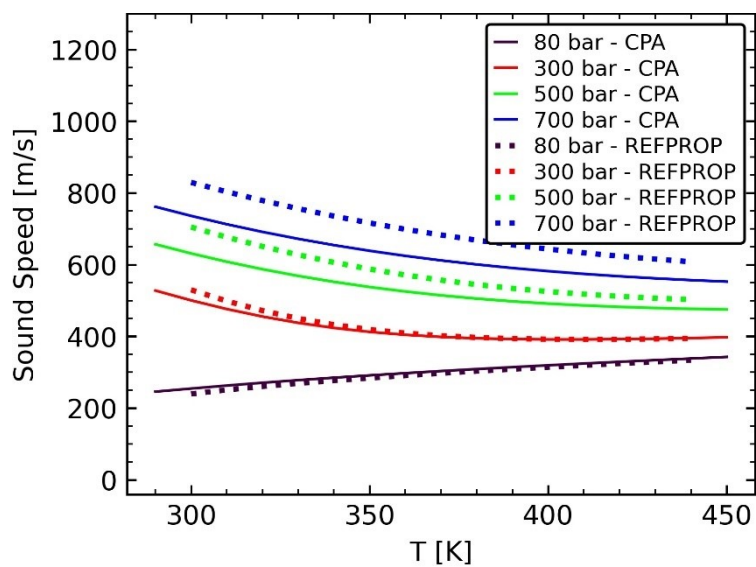
Figura 46 – Calor específico a pressão constante calculada via CPA e dados REFPROP de CO<sub>2</sub> 99,9% + H<sub>2</sub>O 0.1% (frações molares)



Fonte: Autoria própria

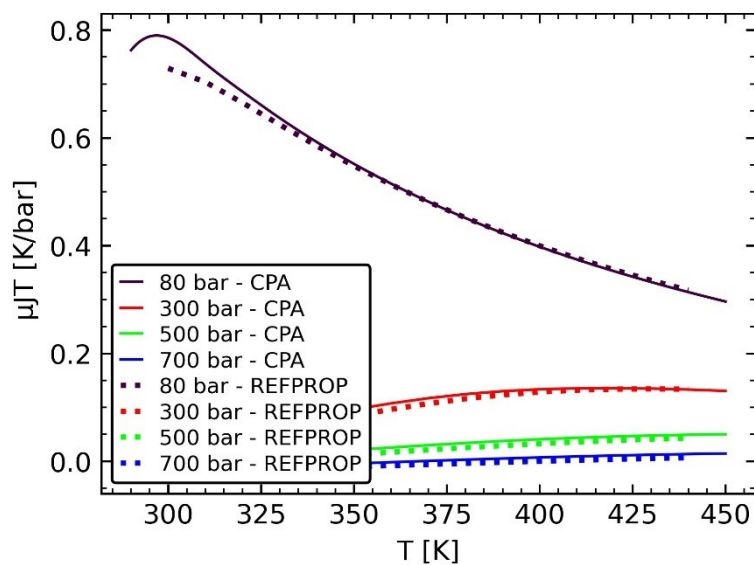
Por fim, foram calculadas as seguintes propriedades derivadas: velocidade do som, Figura 47; coeficiente de Joule-Thomson, Figura 48 e Figura 49.

Figura 47 – Velocidade do som (SS) calculada via CPA e dados REFPROP de CO<sub>2</sub> 80% + N<sub>2</sub> 20% (frações molares)



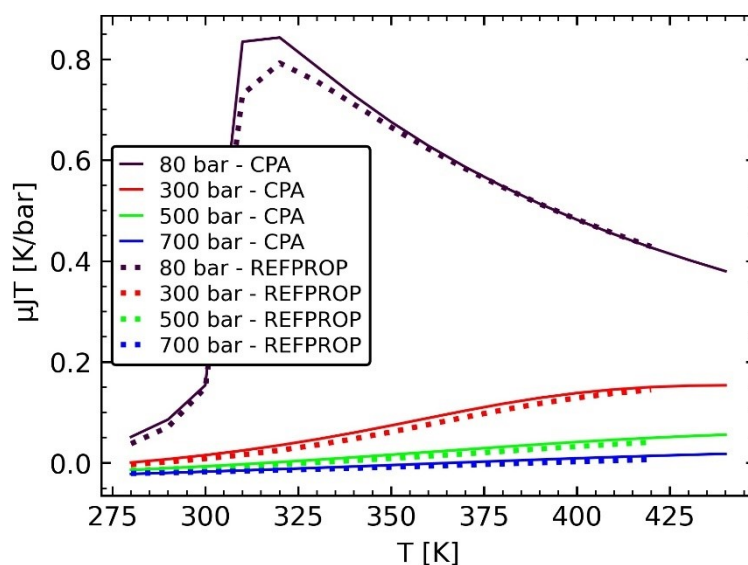
Fonte: Autoria própria

Figura 48 – Coeficiente de Joule-Thomson calculada via CPA e dados REFPROP de CO<sub>2</sub> 80% + CH<sub>4</sub> 20% (frações molares)



Fonte: Autoria própria

Figura 49 – Coeficiente de Joule-Thomson calculada via CPA e dados REFPROP de CO<sub>2</sub> 99,9% + H<sub>2</sub>O 0.1% (frações molares).



Fonte: Autoria própria

Apesar de apresentar desvios maiores do que outras propriedades, a comparação da velocidade do som resultou em desvios médios abaixo de 10% para as curvas isobáricas avaliadas. Já para o coeficiente de Joule-Thomson, os resultados calculados via CPA concordam bem com os resultados obtidos via REFPROP, apesar de apresentar desvios

percentuais maiores ao passar pelo ponto de inversão o modelo ainda captou o comportamento correto da propriedade para todas as isobáricas e misturas testadas. O coeficiente de Joule-Thomson está associado a expansões isoentalpicas e muitas vezes, devido a sua complexidade, é utilizado para verificar a capacidade de predição de uma EdE.

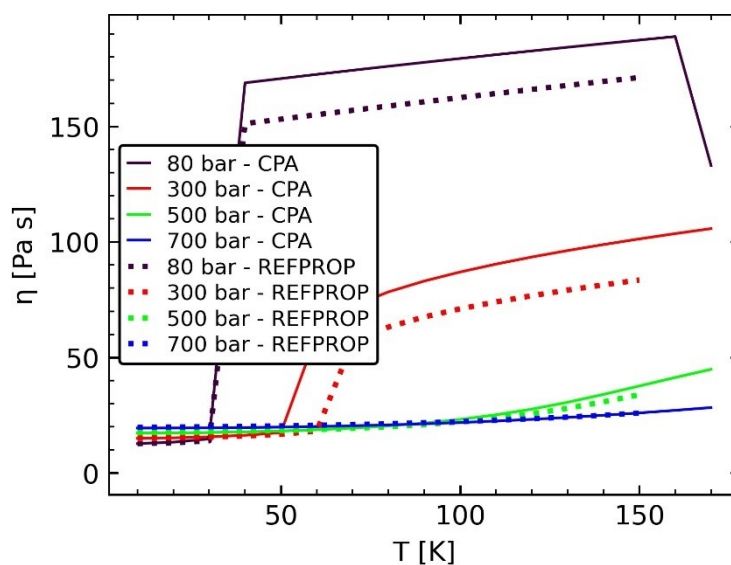
### 4.2.3 Resultados para viscosidade

Foram ainda calculados valores para viscosidades de CO<sub>2</sub> e misturas ricas no mesmo para diferentes faixas de pressão e temperatura através da metodologia proposta no capítulo anterior. A

Figura 50 apresenta curvas isotérmicas para CO<sub>2</sub> puro. Pode-se observar que a metodologia gerou resultados satisfatório para todas as condições. A metodologia também foi capaz de reproduzir o comportamento da propriedade variando com a fase termodinâmica em que a substância se encontrava, o que visualmente se traduz nas inflexões mostradas para as isobáricas de 80 e 300 bar.

A Figura 51 apresenta curvas isobáricas para uma mistura de dióxido de carbono e metano enquanto a Figura 52 apresenta uma mistura de CO<sub>2</sub> e água.

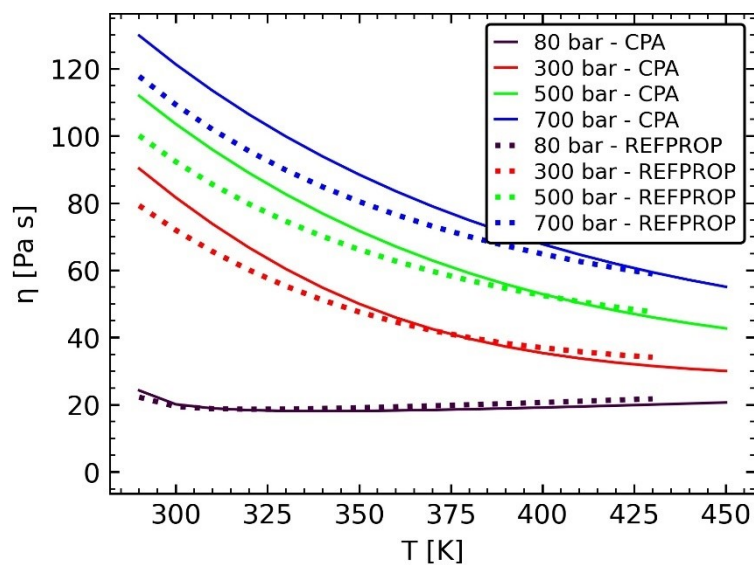
Figura 50 – Viscosidade dinâmica calculada via teoria F + CPA e dados REFPROP de CO<sub>2</sub>



Fonte: Autoria própria

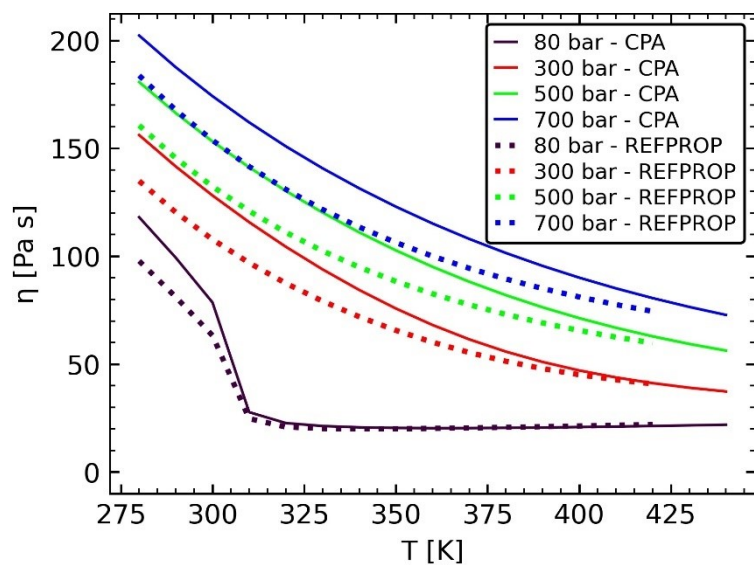


Figura 51 – Viscosidade dinâmica calculada via teoria F + CPA e dados REFPROP de CO<sub>2</sub> 80% + CH<sub>4</sub> 20% (frações molares)



Fonte: Autoria própria

Figura 52 – Viscosidade dinâmica calculada via teoria F + CPA e dados REFPROP de CO<sub>2</sub> 99,9% + H<sub>2</sub>O 0,1% (frações molares)



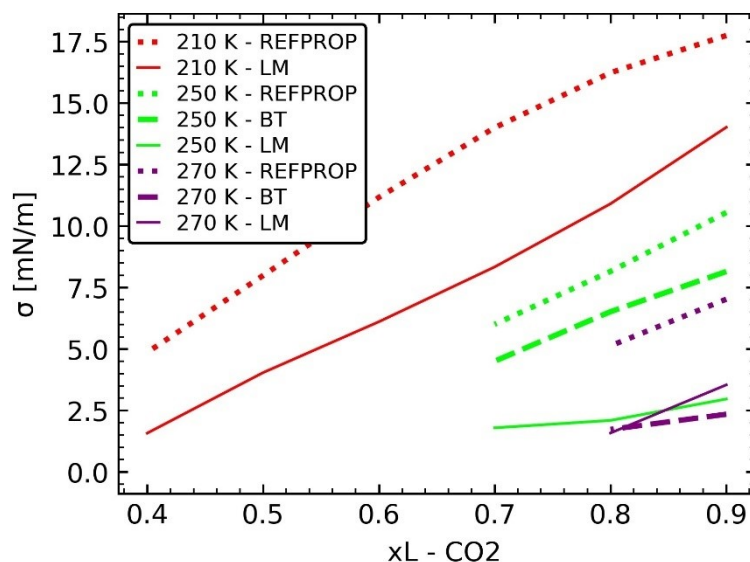
Fonte: Autoria própria

Novamente os resultados foram satisfatórios, mesmo havendo um aumento no desvio em relação as curvas de substância pura, todavia os desvios máximos se mantiveram abaixo de 14,5% mesmo nas condições extremas.

#### 4.2.4 Resultados para tensão superficial

A última propriedade considerada foi a tensão superficial. Para cada caso foram comparados ambos os modelos de Butler e Lamperski e dados experimentais ou correlatos. Primeiramente foi avaliado uma mistura contendo dióxido de carbono e nitrogênio como demonstrado na Figura 53. Ambos os métodos foram capazes de calcular a propriedade e reproduzir o comportamento físico da mesma, ainda que com desvios mais elevados comparado às propriedades de estado. Os maiores desvios são compatíveis com a maior complexidade do cálculo dessa propriedade, e não invalidam a capacidade de prever a mesma com erro controlado, ainda que pouco mais elevado.

Figura 53 – Tensão Superficial calculada via método de Butler e Lamperski + CPA e dados REFPROP para misturas com CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> (frações molares)



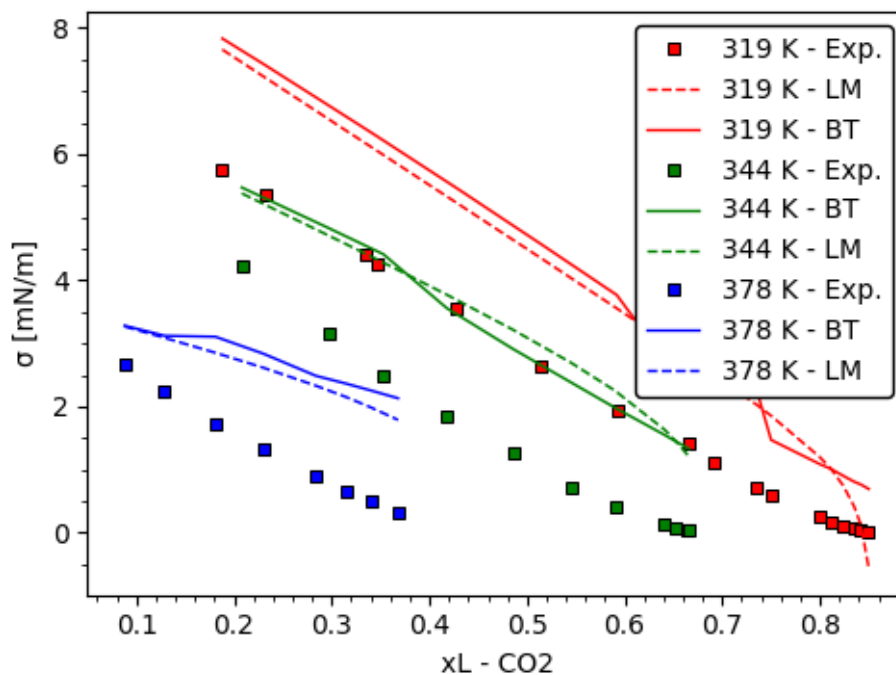
Fonte: Autoria própria

Também foi observado que o método de Lamperski na maioria dos casos se apresentou mais estável, com muitos pontos do método de Butler divergindo ou convergindo para resultados não físicos. Isso pode ser explicado pela dependência do mesmo apenas com o volume específico molar, enquanto que o método de Butler possui dependência com a fugacidade, que já é uma propriedade derivada, e também possui em sua formulação a presença de um logaritmo natural, o que potencializa os desvios, especialmente ao passar pelo método iterativo.

Foi também testado um sistema contendo CO<sub>2</sub> e n-butano como expresso na Figura 54. Novamente observa-se o comportamento descrito anteriormente, com a metodologia

prevendo a propriedade com um desvio apreciável, porém sendo capaz de reproduzir corretamente o comportamento da propriedade com a variação de composição. Novamente o método de Lamperski foi mais estável na predição.

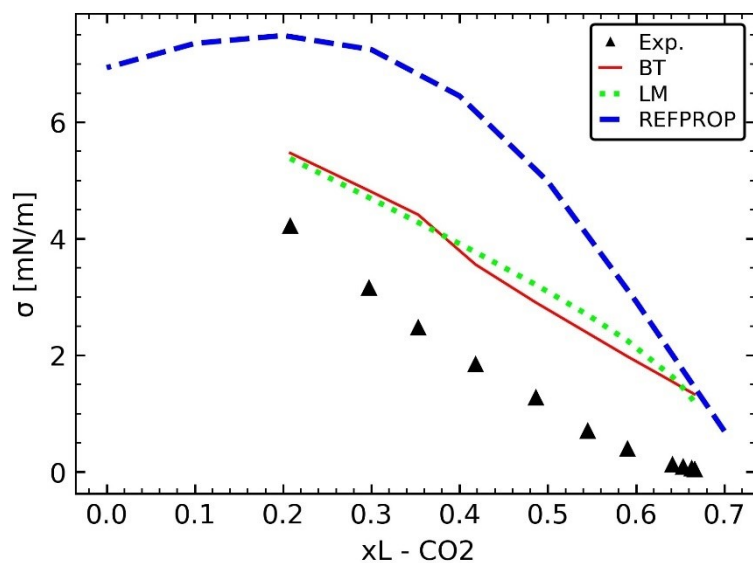
Figura 54 – Tensão Superficial calculada via método de Butler e Lamperski + CPA para  $\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ . Pontos experimentais de Hsu (1985)



Fonte: Autoria própria

Isolando os pontos para a temperatura de 344 K e adicionando pontos obtidos com o software REFPROP foi observado que os resultados obtidos por ambos os métodos de fato apresentam uma melhora significativa nos desvios comparando com o software comercial conforme mostrado na Figura 55. Isso demonstra que apesar dos desvios mais elevados as metodologias propostas utilizando a CPA como base ainda geram contribuição relevante.

Figura 55 – Tensão Superficial calculada via método de Butler e Lamperski + CPA para  $\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}$  para 344 K. Pontos experimentais de Hsu (1985)



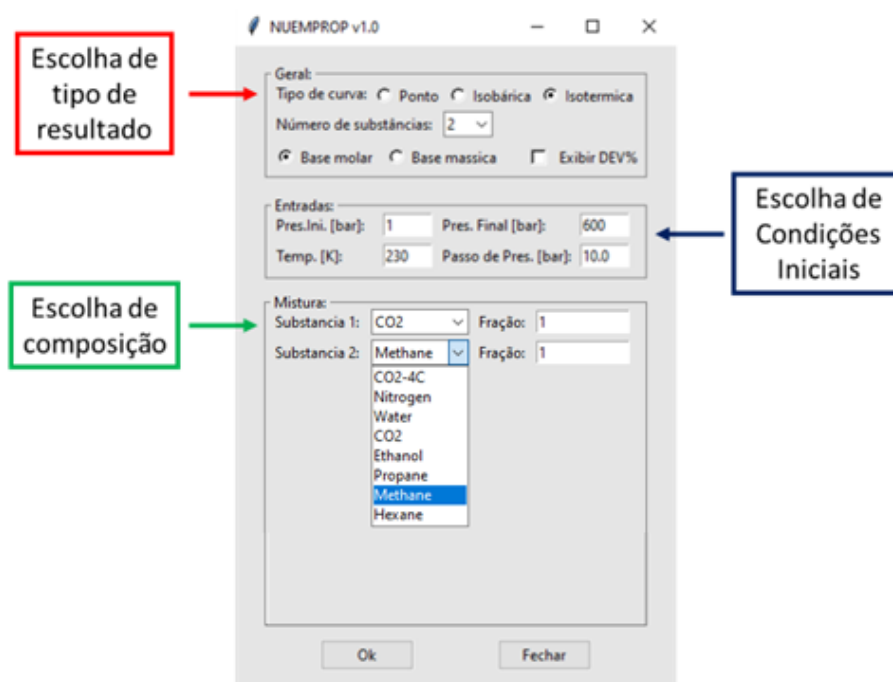
Fonte: Autoria própria

### 4.3 Aplicativo de predição de propriedades termodinâmicas

Por fim, a metodologia apresentada junto aos coeficientes regressados e obtidos na literatura foram implementados em forma de um aplicativo na linguagem de programação aberta Python. O objetivo do aplicativo é permitir que qualquer usuário possa a partir das condições de pressão temperatura e composição global simular as propriedades abordadas anteriormente.

Quando executado o programa gera uma tela inicial igual apresentado na Figura 56. nesta tela inicial o usuário define o tipo de curva desejada (ponto avulso, curva isobárica ou curva isotérmica). Também deve-se definir a quantidade de substâncias que compõem o fluido. O usuário também deverá informar as condições iniciais de pressão e temperatura desejados e, no caso de curvas, o passo de variação de ponto a ponto. Por fim deverá ser informada cada substância que compõem a mistura e sua respectiva fração de composição. Podem ser utilizadas frações molares ou mássicas, dependendo da opção escolhida pelo usuário. As substâncias disponíveis no programa aparecem em um menu acessado quando o usuário clica no quadro ao lado da indicação da substância conforme mostra a Figura 56.

Figura 56 – Tela inicial do programa de propriedades termodinâmicas



Fonte: Autoria própria

A seguir serão apresentados três exemplos simulados de consulta a propriedades termodinâmicas e seus respectivos resultados. Serão apresentados um caso de ponto avulso para substância pura, um caso de curva isobárica para mistura binária e um caso de curva isotérmica para substância ternária.

A Figura 57 mostra as configurações escolhidas para o primeiro caso, onde foi selecionado a opção de ponto avulso, frações molares, e apenas uma substância. Em seguida foi informada a temperatura de 300 K e a pressão de 100 bar para a simulação. Por fim foi selecionado CO<sub>2</sub> puro como substância para a simulação e a ele foi atribuída fração molar igual a um.

Figura 57 – Caso 1: Simulação de substância pura - tela inicial

Fonte: Autoria própria

Ao simular as propriedades deste fluido clicando o botão “Ok” é gerada uma tela mostrando cada uma das propriedades e suas respectivas unidades conforme mostrado na Figura 58.

Figura 58 – Caso 1: Simulação de substância pura – resultados

|                                  | CPA       |
|----------------------------------|-----------|
| T [K]                            | 300.0     |
| p[bar]                           | 100.0     |
| $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]      | 0.057     |
| h [kJ/kmol]                      | -746.244  |
| s [kJ/kmolK]                     | -178.8514 |
| Cv[kJ/kmolK]                     | 40.2803   |
| Cp[J/molK]                       | 140.8887  |
| Sound Speed [m/s]                | 410.2511  |
| CJT [K/bar]                      | 0.1122    |
| Fugacity [bar]                   | 0.0504    |
| Coef. Fug [-]                    | 0.5036    |
| dp/drho[barm <sup>3</sup> /kmol] | 21.1772   |
| dp/dT[bar/K]                     | 4.6786    |
| eta [mi_Pa s]                    | 86.9811   |

Fonte: Autoria própria

O segundo caso, como mostrado na Figura 59, foi montado escolhendo um curva isobárica, duas substâncias e o uso de frações mássicas na composição ao invés de molares. Foi então informado o range de temperatura de 300 K a 450 K, a pressão da curva como sendo 100 bar e o passo de temperatura de 10 K, isto é, a variação de temperatura entre cada ponto dentro do range estabelecido. Também foram selecionadas as substâncias dióxido de carbono e metano.

Figura 59 – Caso 2: Simulação de mistura binária - tela inicial

NUEMPROP v1.0

**Geral:**  
Tipo de curva:  Ponto  Isobárica  Isotermica  
Número de substâncias: 2  
 Base molar  Base massica  Exibir DEV%

**Entradas:**  
Temp. Ini. [K]: 300 Temp. Final [K]: 450  
Pressão [bar]: 100 Passo de Temp. [K]: 10

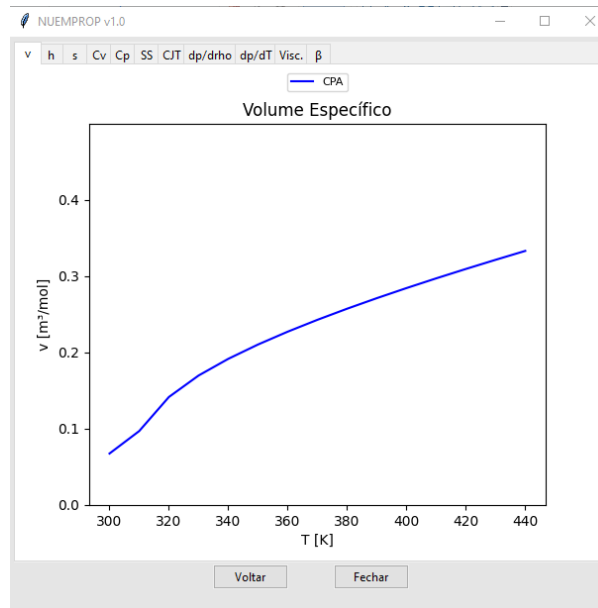
**Mistura:**  
Substancia 1: CO2 Fração: 0.8  
Substancia 2: Methane Fração: 0.2

Ok Fechar

Fonte: Autoria própria

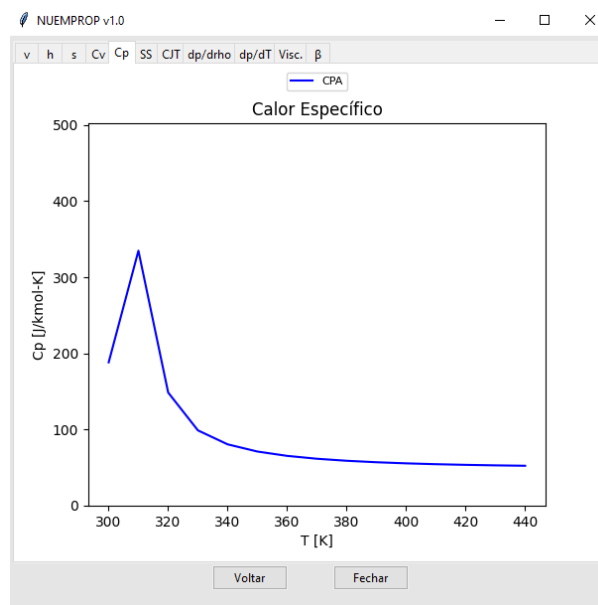
Ao simular as condições do caso dois, são construídas as curvas para todas as propriedades de estado e transporte conforme mostram os exemplos das Figura 60 a Figura 62. Cada gráfico com as diferentes propriedades pode ser acessado pelas abas no canto superior esquerdo da janela.

Figura 60 – Caso 2: Simulação de mistura binária – janela de resultados para volume específico



Fonte: Autoria própria

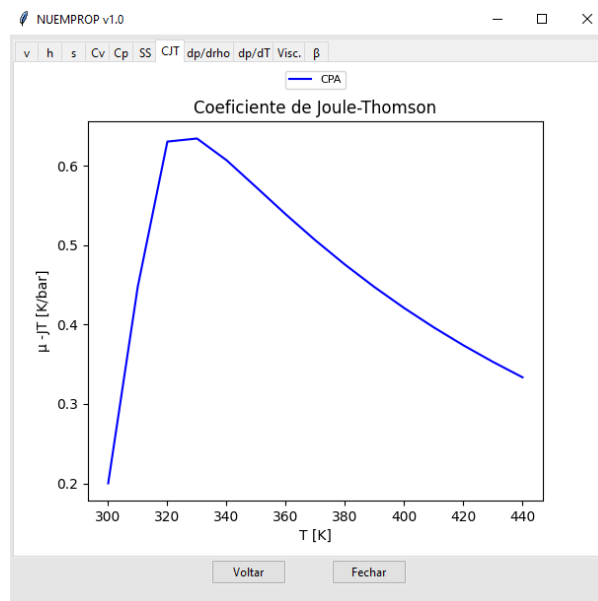
Figura 61 – Caso 2: Simulação de mistura binária – janela de resultados para calor específico



Fonte: Autoria própria



Figura 62 – Caso 2: Simulação de mistura binária – janela de resultados para Coeficiente de Joule-Thomson



Fonte: Autoria própria

Por fim foi simulado o caso três selecionando uma curva isotérmica, três substâncias e frações molares. Foi selecionado o range de pressão de 100 bar a 500 bar e a temperatura de 300 K com um passo de 10 K. A mistura ternária escolhida é composta de dióxido de carbono propano e água como mostra a Figura 63.

Figura 63 – Caso 3: Simulação de mistura ternária – tela inicial

NUEMPROP v1.0

Gerál:

Tipo de curva:  Ponto  Isobárica  Isotérmica

Número de substâncias: 3

Base molar  Base massica  Exibir DEV%

Entradas:

Pres.Ini. [bar]: 100 Pres. Final [bar]: 500

Temp. [K]: 300 Passo de Pres. [bar]: 10.0

Mistura:

Substancia 1: CO2 Fração: 0.8

Substancia 2: Propane Fração: 0.1

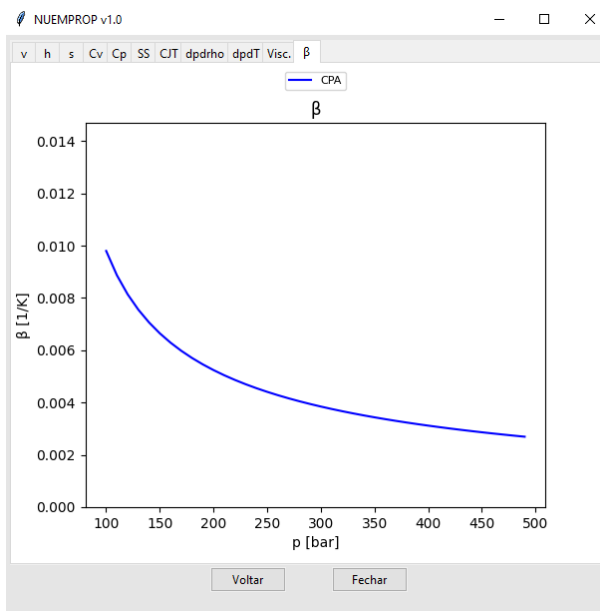
Substancia 3: Water Fração: 0.1

Ok Fechar

Fonte: Autoria própria

Como resultado uma janela similar a obtida para a curva isobárica é exibida como demonstra a Figura 64. Além dos resultados apresentados em forma de gráficos e tabelas exibidos diretamente a partir do programa, também são gerados relatórios em Excel como o demonstrado na Figura 65. Esses relatórios em Excel são gerados automaticamente para todos os casos apresentados.

Figura 64 – Caso 3: Simulação de mistura ternária – janela de resultados para expansividade volumétrica



Fonte: Autoria própria

Figura 65 – Caso 3: Simulação de mistura ternária – relatório em Excel

| T [K] | p [bar] | v [m <sup>3</sup> /kmol] | h [kJ/kmol]  | s [kJ/kmol]  | Cv [kJ/kmol] | Cp [kJ/mol] | Sound Speed [m/s] | CJT [K/bar] | Fugacity [bar] | Coef. Fug [-] | dp/drho [bar <sup>3</sup> /kmol] | dp/dT [bar/K] | eta [m.Pa.s] | beta [1/K]  |
|-------|---------|--------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------------|-------------|----------------|---------------|----------------------------------|---------------|--------------|-------------|
| 300   | 100     | 0.057424572              | -794.4479437 | -171.1875738 | 42.88158207  | 122.8262947 | 438.0572313       | 0.090696148 | 0.039175675    | 0.489695936   | 27.74864717                      | 4.735407826   | 88.84997482  | 0.009799713 |
| 300   | 110     | 0.05632625               | -986.4977849 | -171.7172771 | 43.05215759  | 116.6767991 | 451.7934575       | 0.080180161 | 0.040035615    | 0.454950172   | 31.19542798                      | 4.912308202   | 91.71568094  | 0.00886963  |
| 300   | 120     | 0.055376456              | -982.9302229 | -172.1915207 | 43.20417986  | 111.8523336 | 464.536169        | 0.071410572 | 0.040897497    | 0.426015596   | 34.52394704                      | 5.075617264   | 94.3566801   | 0.008141297 |
| 300   | 130     | 0.054540382              | -1057.182227 | -172.6221946 | 43.34161854  | 107.9408474 | 476.4851184       | 0.063943459 | 0.041762984    | 0.401567155   | 37.7588399                       | 5.228103581   | 96.81924973  | 0.007551682 |
| 300   | 140     | 0.053794261              | -1121.6391   | -173.0175859 | 43.4672455   | 104.6894171 | 487.7816167       | 0.057481499 | 0.042633556    | 0.380654968   | 40.91766416                      | 5.371718088   | 99.13599081  | 0.007062173 |
| 300   | 150     | 0.053121115              | -1178.029555 | -173.383728  | 43.58307236  | 101.9331602 | 498.5299379       | 0.051818181 | 0.043596939    | 0.362580324   | 44.01345973                      | 5.507895589   | 101.3308718  | 0.006647638 |
| 300   | 160     | 0.052508377              | -1227.650713 | -173.7251657 | 43.69062953  | 99.55944088 | 508.8095979       | 0.0467959   | 0.044392677    | 0.346817792   | 47.05622689                      | 5.637727043   | 103.4221107  | 0.00629094  |
| 300   | 170     | 0.051946479              | -1271.502609 | -174.0454171 | 43.79109111  | 97.48837936 | 518.6828515       | 0.042307175 | 0.045283188    | 0.33296462    | 50.05383445                      | 5.762064422   | 105.4239295  | 0.005979941 |
| 300   | 180     | 0.051427963              | -1310.737886 | -174.3472676 | 43.88539185  | 95.6615172  | 528.1995052       | 0.038262992 | 0.046181792    | 0.320706886   | 53.01260755                      | 5.881587809   | 107.3476764  | 0.005705777 |
| 300   | 190     | 0.0509469                | -1344.898328 | -174.6329642 | 43.97428544  | 94.03516409 | 537.4001325       | 0.034595274 | 0.047089033    | 0.309796272   | 55.93771226                      | 5.996850115   | 109.2025734  | 0.005461806 |
| 300   | 200     | 0.05049497               | -1375.593496 | -174.9043486 | 44.05838997  | 92.57558761 | 546.3182958       | 0.031249832 | 0.048005403    | 0.30003377    | 58.83344685                      | 6.108307891   | 110.9962327  | 0.005242942 |
| 300   | 210     | 0.050078825              | -1402.88792  | -175.1629514 | 44.13821924  | 91.25658849 | 554.9821259       | 0.028182888 | 0.048931345    | 0.291258008   | 61.70341893                      | 6.216343155   | 112.7350211  | 0.005045217 |
| 300   | 220     | 0.04968462               | -1427.140886 | -175.4100597 | 44.2142055   | 90.05733385 | 563.4154725       | 0.025358616 | 0.049867268    | 0.283336752   | 64.55069707                      | 6.321279472   | 114.4243266  | 0.004865484 |
| 300   | 230     | 0.049313143              | -1448.655884 | -175.6467673 | 44.28671616  | 88.96105015 | 571.6387592       | 0.022747355 | 0.050813552    | 0.276160607   | 67.37791557                      | 6.423393342   | 116.068755   | 0.00470121  |
| 300   | 240     | 0.048962072              | -1467.693436 | -175.8740124 | 44.3506644   | 87.95406207 | 579.6969317       | 0.020324303 | 0.051770551    | 0.269638288   | 70.1873554                       | 6.522923522   | 117.6722791  | 0.004550333 |
| 300   | 250     | 0.04862942               | -1484.477368 | -176.0926065 | 44.42252897  | 87.0250953  | 587.5234565       | 0.018068529 | 0.052758604    | 0.263693019   | 72.96100675                      | 6.620077668   | 119.2385351  | 0.004411555 |
| 300   | 260     | 0.048313477              | -1499.202214 | -176.3032564 | 44.48644136  | 86.16476172 | 595.2137102       | 0.015962226 | 0.05371803     | 0.25825976    | 75.76081804                      | 6.715037718   | 120.7700211  | 0.004282262 |
| 300   | 270     | 0.048012157              | -1512.038033 | -176.5065821 | 44.54771199  | 85.36517318 | 602.7522876       | 0.013990134 | 0.054709137    | 0.253283044   | 78.52773477                      | 6.807964116   | 122.2698924  | 0.004162467 |
| 300   | 280     | 0.047725962              | -1523.134406 | -176.7031309 | 44.60682479  | 84.6196476  | 610.1497484       | 0.012139083 | 0.055712223    | 0.248715279   | 81.28373078                      | 6.898999178   | 123.7403879  | 0.004050766 |
| 300   | 290     | 0.047451952              | -1532.632626 | -176.8933881 | 44.66384293  | 83.9248245  | 617.4155165       | 0.010397641 | 0.056727573    | 0.244515401   | 84.02983466                      | 6.988289815   | 125.1835598  | 0.003945301 |
| 300   | 300     | 0.04718972               | -1540.623302 | -177.0777866 | 44.71891196  | 83.268778   | 624.5580426       | 0.00875828  | 0.05755469     | 0.240647786   | 86.76714456                      | 7.075889755   | 126.6104031  | 0.003848338 |

Fonte: Autoria própria

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi apresentado o processo de reinjeção de dióxido de carbono na indústria do petróleo e discutido como este representa uma solução tanto para o descarte do CO<sub>2</sub> resultante do processamento primário em plataformas e navios FPSO, quanto para a realização de recuperação terciária, propiciando assim uma maior retirada de óleo dos reservatórios.

Nesse contexto, foi exposto que para fins de projeto, otimização e simulação é imperativo conhecer detalhadamente o comportamento termodinâmico dos fluidos envolvidos. Por comportamento termodinâmico entende-se tanto os valores das principais propriedades de estado e de transporte, bem como a determinação de condições de mudança de fase e ocorrência de fenômenos.

Para atender a demanda apresentada, foi proposta a aplicação de uma metodologia experimental e uma termodinâmica, com o objetivo de proporcionar uma maneira de se delimitar as regiões de cada fase termodinâmica, bem como calcular o valor das propriedades de massa específica, entalpia, entropia, calores específicos, velocidade do som, coeficiente Joule-Thompson e viscosidade dinâmica. Ambas as metodologias visam contribuir concomitantemente, sendo que a partir da primeira otimiza-se a segunda etapa proposta.

A metodologia experimental proposta consistiu em determinar pontos experimentais para a mistura de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, dado que esta é a que possui o comportamento mais distante da idealidade e portanto se torna mais difícil de determinar através da modelagem termodinâmica. A escolha desta mistura também teve como resultado descrever com mais detalhes o comportamento da mistura nas condições de reinjeção de CO<sub>2</sub>.

Durante a coleta de pontos experimentais foi observado que dentre os três sistemas de detecção de mudança de fase o sistema que apresentou resultados mais confiáveis foi o método volumétrico. Muito embora os três sistemas tenham apresentado resultados satisfatórios e concordantes uns com os outros, o método volumétrico foi o único que não apresenta dependência com a região dentro da célula onde a nova fase nucleou-se. No caso do método visual, foi necessário garantir que a bolha não surgisse em uma região não coberta pela câmera, já no caso do método de ultrassom a bolha precisava cruzar a região por onde a onda sonora cruza a célula, do contrário seria mais difícil obter um sinal de mudança de fase.

Diante dos pontos levantados na etapa experimental, ficou evidente a existência de grandes regiões de imiscibilidade presentes nas condições do processo de reinjeção de  $\text{CO}_2$ , de tal forma que nessas condições existem duas fases, uma rica em  $\text{CO}_2$  e outra em  $\text{H}_2\text{O}$ .

Os pontos experimentais foram então comparados com resultados obtidos com dois softwares comerciais. Foi observado que os resultados encontrados foram bem similares ao encontrado no software Multiflash, enquanto que o software REFPROP apresentou desvios consideráveis em relação ao comportamento encontrado para alguns pontos próximos a região onde inicia-se a imiscibilidade entre a água e o dióxido de carbono.

Na etapa de modelagem termodinâmica, foi escolhida a equação de estado CPA para cálculo das propriedades de estado e transporte. Foi apresentado o equacionamento detalhado empregado para cálculo de cada uma das propriedades.

Com os pontos experimentais, foram regredidos coeficientes de interação binária, de forma a otimizar os resultados obtidos com a CPA para o equilíbrio de fases da mistura. Comparando os resultados, desconsiderando esses coeficientes, foi observada uma queda de aproximadamente 80% nos desvios quadrados utilizando os modelos considerando o coeficiente de interação binária como constante ou linear.

A CPA e demais funções residuais foram aplicadas para cálculo das demais propriedades termodinâmicas. Foi observado que para as mais diversas condições, cada uma das propriedades gerou resultados satisfatórios, com desvios médios na ordem de 1% para massa específica, e erro máximo encontrado de 8%, erros médios de para propriedades mais complexas como coeficiente de Joule-Thompson e velocidade do som foram de 3% e 6%, respectivamente.

Também se observou que para cada propriedade o comportamento foi bem representado pela equação. Mesmo para propriedades mais complexas, como o coeficiente de Joule-Thomson.

Foi observado que apenas para condições de elevadas pressões e baixas temperaturas começa-se a observar desvios mais pronunciados nas propriedades em relação a valores de comparação. Isso também se dá em regiões próximas a mudança de fase, onde as propriedades tendem a ter mudanças de comportamento mais abruptas, o que pode ser

mais acentuado ou atenuado na modelagem termodinâmica gerando assim desvios mais elevados.

Considerando-se que, na região de interesse para processos de reinjeção, os resultados foram satisfatórios em comparação com valores de referência, conclui-se que o emprego da CPA é viável para aplicações com o fim estabelecido nos objetivos do presente trabalho.

Ressalta-se que existem equações mais complexas que geram resultados ainda mais precisos para essas propriedades avaliadas. Porém, essas equações, tal como a GERG-2008 e a SAFT, são de elevada complexidade e demandam a regressão de uma quantidade maior de parâmetros para sua aplicação. Essa maior quantidade de parâmetros ajustáveis implica em uma demanda maior de dados experimentais de equilíbrio. O que ficou demonstrado através do presente trabalho é a possibilidade de aplicar uma equação mais simples, com menos parâmetros ajustáveis, para se obter resultados ainda satisfatórios para as propriedades e condições contempladas no estudo. Cabe ao julgamento do usuário avaliar os ganhos da utilização de equações mais complexas para sua aplicação em específico.

Para trabalhos futuros, sugere-se a obtenção de dados experimentais de equilíbrio para outras misturas binárias envolvendo dióxido de carbono, de forma a regredir mais coeficientes de interação binária. Também, sugere-se a implementação de um critério de equilíbrio de fases mais adequado para emprego com múltiplas fases líquidas (como modelos que utilizem coeficientes de atividade para as fases líquidas), dado que ficou provado a existência das mesmas em várias condições testas no presente trabalho. Também se sugere um estudo mais aprofundado do uso da CPA associado a uma modelagem de isofugacidade para a predição de propriedades no equilíbrio líquido-líquido. Por fim, é possível a implementação de outras propriedades tais como: compressibilidade e condutividade térmica. Todas estas propriedades podem ser modeladas a partir das equações de estado já aplicadas e otimizadas no presente estudo.

**REFERÊNCIAS**

AL-SAHHAF, T. A. Vapor-liquid equilibria for the ternary system  $N_2 + CO_2 + CH_4$  at 230 and 250 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 55, n. 1–2, p. 159–172, 1990.

AL-SAHHAF, T. A.; KIDNAY, A. J.; SLOAN, E. D. Liquid + vapor equilibriums in the nitrogen + carbon dioxide + methane system. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 22, n. 4, p. 372–380, nov. 1983. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i100012a004>>.

ANDREWS, T. The Bakerian Lecture - On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter. Belfast: [s.n.], 1869.

ASSAEL, M. J.; TRUSLER, J. P. M.; TSOLAKIS, T. F. *Thermophysical Properties Of Fluids*. London: Imperial College Press, 1989.

AUSTEGARD, A. et al. Thermodynamic models for calculating mutual solubilities in  $H_2O-CO_2-CH_4$  mixtures. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 84, n. 9 A, p. 781–794, 2006.

BELKADI, A. et al. Modeling the vapor–liquid equilibrium and association of nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide and its mixtures with carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, v. 266, n. 1–2, p. 154–163, abr. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381208000459>>.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. *Química: A Ciência Central*. 9. ed. [S.l.]: Pearson Universidades, 2005.

JCGM - BUREAU INTERNATIONAL DE POIS ET MEASURE JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY, (BIPM/JCGM). Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. International Organization for Standardization Geneva ISBN, v. 50, n. September, p. 134, 2008. Disponível em: <<http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>>.

CHAPMAN, W. G. et al. New reference equation of state for associating liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 8, p. 1709–1721, ago. 1990. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00104a021>>.

CHI, Y. et al. The density characteristics of CO<sub>2</sub> and alkane mixtures using PC-SAFT EoS. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, v. 10, n. 5, p. 1063–1076, 2020.

CHRISTOV, M.; DOHRN, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999). [S.l: s.n.], 2002. v. 202.

CHUNG, T. H. et al. Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 27, n. 4, p. 671–679, abr. 1988. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00076a024>>.

DE OLIVEIRA CAVALCANTI FILHO, V.; CHAPOY, A.; BURGASS, R. On the water content in CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>-rich mixtures: Experimental and modelling evaluation at temperatures from 233.15 to 288.15 K and pressures up to 15 MPa. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 84, n. October, p. 103654, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103654>>.

DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993). *Fluid Phase Equilibria*, v. 106, n. 1–2, p. 213–282, 1995.

DOHRN, R.; FONSECA, J. M. S.; PEPER, S. Experimental methods for phase equilibria at high pressures. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 3, p. 343–367, 2012.

DOHRN, R.; PEPER, S.; FONSECA, J. M. S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004). *Fluid Phase Equilibria*, v. 288, n. 1–2, p. 1–54, 2010.

DUAN, Z.; MØLLER, N.; WEARE, J. H. A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, n. 7, p. 1209–1216, 1996.

ELLIOT, J. R.; LIRA, C. T. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. [S.l.]: Prentice Hall, 2012. v. 1. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2016.06.001>><http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.055>><https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.02.006>><https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.04.024>><https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127252>><http://dx.doi.org/>.

FILHO, H. DOS S. R. A Otimização De Gás Lift Na Produção De Petróleo: Avaliação Poço, Da Curva De Performance Do Poço. 2011. 2011.

FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R.; PEPPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005-2008). *Fluid Phase Equilibria*, v. 300, n. 1–2, p. 1–69, 2011.

FORNARI, R. E.; ALESSI, P.; KIKIC, I. High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987). *Fluid Phase Equilibria*, v. 57, n. 1–2, p. 1–33, 1990.

FUJIEDA, H.; IWAMOTO, M. Roles of CO<sub>2</sub> injection pump for EOR process. . [S.l.]: Ebara Engineering Review, No 252. , 2016

HABIBI, H. et al. Modeling viscosity of alcohols based on the CPA-EoS + f-theory. *Journal of Molecular Liquids*, v. 220, p. 558–565, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.052>>.

HARTONO, A; KIM, I. Calculation of Vapor-Liquid Equilibria for Methanol-Water Mixture using Cubic-Plus-Association Equation of State. Project work in the subject KP8108, Advanced ..., 2004. Disponível em: <[http://www.nt.ntnu.no/users/haugwarb/KP8108\\_Phase\\_Equilibria/Essays/ardi\\_hartono\\_and\\_inna\\_kim.pdf](http://www.nt.ntnu.no/users/haugwarb/KP8108_Phase_Equilibria/Essays/ardi_hartono_and_inna_kim.pdf)>.

HEKAYATI, J.; RAEISSI, S. 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*, v. 231, p. 451–461, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.087>>.

HERNÁNDEZ, A.; TAHERY, R. “Modeling of Surface Tension and Phase Equilibria for Water + Amine Mixtures from (298.15 to 323.15) K Using Different Thermodynamic Models”. *Journal of Solution Chemistry*, v. 51, n. 1, p. 31–57, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10953-021-01132-0>>.

HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, v. 70, n. 2–3, p. 251–265, dez. 1991. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037838129185038V>>.

HOU, S.-X.; MAITLAND, G. C.; TRUSLER, J. P. M. Measurement and modeling of the



phase behavior of the (carbon dioxide+water) mixture at temperatures from 298.15K to 448.15K. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 73, p. 87–96, jan. 2013. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844612003567>>.

HSU, J. J. C.; NAGARAJAN, N.; ROBINSON, R. L. Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities, and Interfacial Tensions for CO<sub>2</sub> + Hydrocarbon Systems. 1. CO<sub>2</sub> + n-Butane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 30, n. 4, p. 485–491, 1985.

HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 8, p. 1994–2005, ago. 1991. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00056a050>>.

ISLAM, A. W.; CARLSON, E. S. Application of SAFT equation for CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O phase equilibrium calculations over a wide temperature and pressure range. *Fluid Phase Equilibria*, v. 321, p. 17–24, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.02.016>>.

JI, W.-R.; LEMPE, D. . Density improvement of the SRK equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 130, n. 1–2, p. 49–63, abr. 1997. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381296031901>>.

KHOSHARAY, S. et al. 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*, v. 317, p. 113931, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113931>>.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*. [S.l.: s.n.], 2009.

LAMPERSKI, S. Surface tension and adsorption from a multicomponent solution. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 144(1), p. 153–158, 1991.

LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, v. 21, n. 3, p. 510–527, maio 1975. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690210313>>.

LEMMON, E. W.; HUBER, M. L.; MCLINDEN, M. O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 8.0. . [S.l: s.n.] , 2007

LI, H. et al. Evaluation of existing methods for the thermodynamic properties calculation of CO<sub>2</sub> mixtures. . [S.l: s.n.], 2007.

LI, H.; YAN, J. Evaluating cubic equations of state for calculation of vapor–liquid equilibrium of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-mixtures for CO<sub>2</sub> capture and storage processes. *Applied Energy*, v. 86, n. 6, p. 826–836, jun. 2009a. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261908001438>>.

LI, H.; YAN, J. Impacts of equations of state (EOS) and impurities on the volume calculation of CO<sub>2</sub> mixtures in the applications of CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS) processes. *Applied Energy*, v. 86, n. 12, p. 2760–2770, dez. 2009b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261909001615>>.

LI, HAILONG et al. 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*, v. 88, n. 11, p. 3567–3579, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.03.052>>.

LI, HAILONG. Thermodynamic properties of CO<sub>2</sub> mixtures and their applications in advanced power cycles with CO<sub>2</sub> capture processes. [S.l: s.n.], 2008. Disponível em: <<http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:15031/FULLTEXT01.pdf>>.

LØVSETH, S. W. et al. Measurements of CO<sub>2</sub>-rich mixture properties: Status and CCS needs. *Energy Procedia*, v. 86, n. 1876, p. 469–478, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.01.048>>.

MATHIAS, P. M.; NAHEIRI, T.; OH, E. M. A density correction for the Peng—Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 47, n. 1, p. 77–87, jul. 1989. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378381289800512>>.

MICHELSSEN, M.; MOLLERUP, J. Thermodynamic Modelling: Fundamentals and Computational Aspects. [S.l: s.n.], 2007. Disponível em: <[http://www.tie-tech.com/products/publications/more.php?id=32\\_0\\_1\\_0\\_M13](http://www.tie-tech.com/products/publications/more.php?id=32_0_1_0_M13)>.

MONTEIRO, M. F. MOURA-NETO, M.H., PEREIRA, C.G., CHIAVONE-FILHO, O. Description of phase equilibrium and volumetric properties for CO<sub>2</sub>+water and CO<sub>2</sub>+ethanol using the CPA equation of state. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 161, p. 104841, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104841>>.

MULERO, A.; CACHADIÑA, I.; PARRA, M. I. Recommended Correlations for the Surface Tension of Common Fluids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 41, n. 4, 2012.

ORTIZ NETO, J. B.; COSTA, A. J. D. A Petrobrás e a exploração de petróleo offshore no Brasil: um approach evolucionário. *Revista Brasileira de Economia*, v. 61, n. 1, p. 95–109, 2007.

PEDOTT, A. METROLOGIA E ENSAIOS Incerteza de Medição. . [S.l.]: UFRGS. , 2012

PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, v. 8, n. 1, p. 7–23, jan. 1982. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378381282800022>>.

PEPER, S.; FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R. High-pressure fluid-phase equilibria: Trends, recent developments, and systems investigated (2009–2012). *Fluid Phase Equilibria*, v. 484, p. 126–224, 2019.

QUIÑONES-CISNEROS, S. E.; DEITERS, U. K. Generalization of the friction theory for viscosity modeling. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 25, p. 12820–12834, 2006.

QUIÑONES-CISNEROS, S. E.; ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K.; STENBY, E. H. One parameter friction theory models for viscosity. *Fluid Phase Equilibria*, v. 178, n. 1–2, p. 1–16, 2001.

SATO, Y. et al. Compact apparatus for rapid measurement of high-pressure phase equilibria of carbon dioxide expanded liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 296, n. 1, p. 25–29, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2009.12.030>>.

SILVA, A. L. F. DA et al. Processamento Primário de Petróleo. 2007. Disponível em: <[https://web.archive.org/web/20150924113815/http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/engenheiro\\_do\\_petroleo/processamento\\_primario.pdf](https://web.archive.org/web/20150924113815/http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/engenheiro_do_petroleo/processamento_primario.pdf)>.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOT, M. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química. [S.l: s.n.], 2007.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, jun. 1972. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250972800964>>.

THIERY, R.; VIDAL, J.; DUBESSY, J. Phase equilibria modelling applied to fluid inclusions: Liquid-vapour equilibria and calculation of the molar volume in the CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub> system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, n. 3, p. 1073–1082, fev. 1994. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703794905738>>.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

TOUR, C. DE LA. Exposé de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée. 1822.

VALTZ, A. *et al.* Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 226, n. 1–2, p. 333–344, 2004.

WESTMAN, S. F. *et al.* Vapor-liquid equilibrium data for the carbon dioxide and nitrogen (CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) system at the temperatures 223, 270, 298 and 303 K and pressures up to 18 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 409, p. 207–241, 2016.

YU, J.-M.; LU, B. C.-Y.; IWAI, Y. Simultaneous calculations of VLE and saturated liquid and vapor volumes by means of a 3P1T cubic EOS. *Fluid Phase Equilibria*, v. 37, p. 207–222, jan. 1987. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378381287800523>>.

ZÉBERG-MIKKELSEN, K., C.; QUIJONES-CISNEROS, E., S.; STENBY, H., E. Viscosity modeling of associating fluids based on the friction theory: Pure alcohols. *Fluid Phase Equilibria*, v. 194–197, p. 1191–1203, 2002.

## APÊNDICE A - INCERTEZAS

Como todo procedimento experimental, o aparato experimental utilizada no presente trabalho possui limitações em termos de precisão, isto é, existe um erro agregado a cada valor medido. É impossível eliminar por completo a ocorrência de erros no procedimento experimental, porém é fundamental controlá-los e conhecê-los de forma a interpretar os resultados obtidos considerando as faixas de incerteza associados.

O principal resultado experimental obtido neste trabalho são pontos de equilíbrio, sendo estes definidos por três principais variáveis, a saber: pressão, temperatura e composição do fluido, medidas no momento em que se nucleia uma nova fase. Como consequência, as incertezas que devem ser consideradas estão associadas à medição de cada uma dessas variáveis e aos sinais recebidos pelos métodos de detecção de mudança de fase.

Existem dois tipos de incertezas denominados A e B. As incerteza do tipo A decorrem de variações em uma série de medições de uma mesma variável, possuindo um caráter mais estatístico. Já as incertezas do tipo B levam em consideração fatores que propiciam desvios entre o valor observado por um determinado sensor/sistema de medição e o valor real da propriedade. As análises de incerteza do presente trabalho se concentraram nas incertezas do tipo B.

Para avaliar a incerteza de cada uma das variáveis é necessário levar em consideração não apenas o valor final medido mas os desvios advindos de cada um dos sistemas conectados à medição da propriedade em questão. Para avaliar a soma de todos estes fatores é calculado o erro agregado da propriedade (JCGM, 2008 e Pedott, 2012) calculado pela equação (57).

$$X_i = X_{i(\text{medido})} \pm \delta X_i \quad (57)$$

Onde  $X_i$  refere-se ao valor final de uma propriedade qualquer,  $X_{i(\text{medido})}$  ao valor lido durante o experimento, e  $\delta X_i$  a incerteza do valor medido. O valor de  $X_i$  pode ser algumas

vezes obtido diretamente por um sensor, ou pode ser calculado com valores de outras propriedades recebidos via sensor, chamando cada propriedade medida de  $x$  temos que:

$$X = X(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (58)$$

Podemos calcular o erro agregado ou incerteza combinada da propriedade  $X$  pelo método RSS (*root-sum-square*), que pode ser obtido partir da relação:

$$\frac{\delta X}{X} = \left[ \sum_i \left( \frac{x_i}{X} \frac{\partial X}{\partial x_i} \frac{\delta x_i}{x_i} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (59)$$

Onde o desvio  $\delta X_i$  é a incerteza padrão da medição do valor  $x$ . Este valor pode ser informado diretamente pelo fornecedor do equipamento ou obtido através de uma calibração feita com o auxílio de um instrumento de medição padrão certificado. No caso da segunda alternativa o valor da incerteza é dado pela equação (60).

$$\delta X_i = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{REF})^2}{N}} \quad (60)$$

Onde o subíndice REF corresponde ao valor obtido com o instrumento de medição de referência e  $N$  é o número de amostras coletados.

Por fim, foi ainda calculada a incerteza expandida, que multiplica um coeficiente a incerteza combinada calculada, sendo este coeficiente (chamado fator de abrangência) definido conforme o grau de confiabilidade desejado para sua medição. O coeficiente utilizado pode ser obtido em tabelas padrões como em Pedott (2012). Por referência, foi adotado uma confiabilidade de 95,45% que corresponde, assumindo uma distribuição normal, a um fator de abrangência igual a dois.

A relação (59) foi aplicada para cada uma das propriedades listadas acima.

### a. Incertezas de temperatura

A temperatura do fluido foi medida via pt100 inserido diretamente no interior da célula e conectada a um transmissor de temperatura DIN TxRail-USB NOVUS (incerteza de 0,1% do span). Sendo assim foram considerados dois fatores de incerteza. Primeiramente, foi considerada a incerteza do pt100 medida e informada pelo fabricante e informada na Tabela 8 abaixo. Em segundo lugar, foi considerada a incerteza do sistema de aquisição. Para cálculo desta segunda incerteza foi realizada uma calibração com o auxílio de um termômetro de referência no qual foi comparado o valor medido pelo termômetro de referência e o valor medido pelo sistema de aquisição.

Tabela 8 – Incertezas de medição da temperatura

Fonte: Autoria própria

| <b>Incerteza padrão</b> | <b>Incerteza combinada</b> | <b>Incerteza expandida</b> |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0,0300 K (pt100)        | 0,0500 K                   | 0,1000 K                   |
| 0,0400 K (TxRail)       |                            |                            |

### b. Incertezas de pressão

A pressão foi obtida através de um transdutor de pressão conectado a célula. As incertezas associadas transcorrem diretamente do transdutor, informada pela empresa responsável pela última calibração realizada como 0,04% para uma faixa de medição de 0 a 100 bar, e os gerados pelo sistema de aquisição medidos como 0,15% para uma faixa de medição de 0 a 100 bar (Lino, 2021).

Tabela 9 – Incertezas de medição da pressão

Fonte: Autoria própria

| <b>Incerteza padrão</b> | <b>Incerteza combinada</b> | <b>Incerteza expandida</b> |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0,040 bar (transdutor)  | 0,155 bar                  | 0,310 bar                  |
| 0,150 bar (aquisição)   |                            |                            |

### c. Incertezas de composição

As incerteza na composição transcorrem de dois fatores, sendo estes a pureza das substâncias componentes inseridas na célula e as incertezas na massa introduzida na célula durante a preparação do experimento.

A pureza dos componentes é informada pelo fabricante e expressa na Tabela 10.

A massa de cada um dos componentes colocados na célula foi obtida medindo o volume injetado e calculando a massa. O volume foi medido pela bomba seringa e possui incerteza informada pelo fabricante. Para avaliar a propagação levou-se em consideração as equações (61) a (64).

$$x_i = \frac{\bar{m}_i}{\bar{m}_i + \bar{m}_j} = \frac{\Delta V_i \bar{\rho}_i}{\Delta V_i \bar{\rho}_i + \Delta V_j \bar{\rho}_j} \quad (61)$$

$$\delta x_i = \left[ \left( \delta \bar{m}_{i(fab.)} \frac{\partial x_i}{\partial \bar{m}_{i(fab.)}} \right)^2 + \left( \delta \bar{m}_{j(fab.)} \frac{\partial x_i}{\partial \bar{m}_{j(fab.)}} \right)^2 + \left( \delta \Delta V_i \frac{\partial x_i}{\partial V_i} \right)^2 + \left( \delta \Delta V_j \frac{\partial x_i}{\partial V_j} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (62)$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial \bar{m}_{i(fab.)}} = \frac{m_j}{(m_i + m_j)^2} \quad \frac{\partial x_i}{\partial \bar{m}_{j(fab.)}} = -\frac{m_i}{(m_i + m_j)^2} \quad (63)$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial V_i} = \frac{\bar{\rho}_i}{\Delta V_i \bar{\rho}_i + \Delta V_j \bar{\rho}_j} - \frac{\Delta V_i \bar{\rho}_i^2}{(\Delta V_i \bar{\rho}_i + \Delta V_j \bar{\rho}_j)^2} \quad \frac{\partial x_i}{\partial V_j} = -\frac{\Delta V_i \bar{\rho}_i \bar{\rho}_j}{(\Delta V_i \bar{\rho}_i + \Delta V_j \bar{\rho}_j)^2} \quad (64)$$

onde  $x_i$  é a composição do componente  $i$ ,  $\bar{m}$  é a quantidade de moles da espécie  $i$ ,  $\Delta V_i$  é a variação de volume observada na bomba (como a variação foi diferente para cada ponto, foi considerada a variação máxima),  $\bar{\rho}_i$  é a massa específica dividida pela massa molar da substância  $i$  naquela condição (como a massa específica foi diferente para cada ponto, foi considerada a massa específica que maximiza a incerteza), e  $\delta \bar{m}_{i(fab.)}$  é a incerteza de composição informada pelo fornecedor da substância. Como  $\bar{m}_i$  vai variar foi considerado a condição eu maximiza a incerteza, ou seja quando o mesmo assume a unidade.



Tabela 10 – Incertezas de medição da composição

| <b>Incerteza padrão</b>     | <b>Incerteza combinada</b> | <b>Incerteza expandida</b> |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub> O – 2,1e-4 % | 0,0014                     | 0,0028                     |
| CO <sub>2</sub> – 0,01 %    |                            |                            |
| Deslocamento – 0,5 %        |                            |                            |

Fonte: Aatoria própria