

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA ESTUDO
DO COMPORTAMENTO DE FASES EM ALTAS PRESSÕES
DE SISTEMAS CONTENDO PETRÓLEO E CO₂**

Autor: Gustavo Rodrigues Borges

Orientadores: Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

Prof. Elton Franceschi, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

MAIO DE 2014

Página reservada para as assinaturas da banca avaliadora.

B732d Borges, Gustavo Rodrigues

Desenvolvimento de metodologia para estudo do comportamento de fases em altas pressões de sistemas contendo petróleo e CO₂ / Gustavo Rodrigues Borges. orientação [de] Dr^o Claudio Dariva, Dr^o Elton Franceschi. – Aracaju : UNIT, 2014.

110 il.: 23cm

Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, 2014.

1. Petróleo. 2. Equilíbrio de fases. 3. Infravermelho próximo. I. Dariva, Claudio. II. Franceschi, Elton. III Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 66:622.276

Ficha catalográfica: Rosangela Soares de Jesus CRB/5 1701

Mas na profissão, além de amar tem de saber.

E o saber leva tempo pra crescer.

(Rubem Alves)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter permitido que mais esta etapa tenha sido concluída em minha vida.

À minha amada esposa Juliana pelo carinho, paciência apoio e companheirismo durante todas as etapas desse trabalho. Com certeza você foi a minha maior inspiração e incentivadora para termos vencido juntos todas as adversidades que encontramos nessa longa e recompensadora caminhada.

Aos meus orientadores Prof. Cláudio Dariva e Prof. Elton Franceschi. Agradeço por terem sido além de excelentes orientadores, grandes amigos e incentivadores. Agradeço pelas críticas construtivas sobre o trabalho as quais muito colaboraram para minha formação. Agradeço por terem sido, muitas vezes, a nossa própria família, nos acolhendo e até compartilhando conosco a própria casa. Sinto-me honrado por ter tido vocês como orientadores. Obrigado por tudo!

Ao professor Alexandre Santos, que embora não formalmente também desempenhou papel de orientador neste trabalho. Agradeço por todas as preciosas dicas e sugestões que muito enriqueceram este trabalho.

Ao professor Sandro da Rocha pelo apoio e conhecimento técnico repassado durante a realização do meu doutorado sanduíche na Wayne State University em Detroit e também aos colegas de laboratório Juliana Carneiro, Denise Conti, Lin Yang e Qian Zhong que tornaram minha estadia nos Estados Unidos muito mais proveitosa.

Aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos (PEP) que de uma forma ou de outra muito colaboraram com a minha formação, em especial à Silvia Egues, Giancarlo Banda, Katlin Eguiluz e César Santana.

Agradeço aos colegas de laboratório que despenderam parte do seu precioso tempo e o seu conhecimento para colaborar com a realização deste trabalho, em especial a Marcos Lucas, Monique Amaral, Rafael Barreto e Gabriela Farias.

Aos demais colegas do NUESC que tornaram o dia-a-dia do laboratório mais divertidos: Alexandre Junges, Reginaldo Vidal, Aline Leite, Fabiane Serpa, Inaura Rocha, Leila Medeiros, Joanna Santos, Wilson Linhares, Anderson Alles, César Oliveira, Walisson Souza, Denisson Santos, Douglas Alves entre tantos outros e também ao pessoal do LSINCROM, Prof. Laiza Krause, Kelvis Campos, Marília Oliveira e Ana Cristino.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) e *Department of Chemical Engineering and Material Science* da Wayne State University (Detroit, MI, EUA) pela disposição da estrutura física para realização deste trabalho.

Resumo da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES EM ALTAS PRESSÕES PARA SISTEMAS CONTENDO PETRÓLEO E CO₂

Gustavo Rodrigues Borges

Na indústria do petróleo, o conhecimento sobre o comportamento de fases dos fluidos de petróleo em condições tipicamente encontradas em reservatórios permanece um grande desafio para os cientistas, devido à complexidade destes sistemas e às limitações das técnicas analíticas atuais. Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como principal objetivo, o desenvolvimento de uma metodologia para o estudo do comportamento de fases de sistemas contendo frações de petróleo e/ou petróleo cru com dióxido de carbono (CO₂), empregando a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), acoplada à uma célula de equilíbrio de fases de alta pressão. As frações de petróleo foram obtidas por destilação fracionada e submetidas à caracterização físico-química. Realizaram-se estudos de equilíbrio de fases entre as frações+CO₂ e petróleo+CO₂ com fração mássica de CO₂ (W_{CO_2}) na faixa de 0,1 a 0,95, temperatura (T) entre 20 e 80 °C e pressões (P) de até 230 bar. Transições de fases do tipo líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor foram observadas e o comportamento desses sistemas foi simulado com a equação de estado de Peng-Robinson (EDE-PR). Condições específicas de P, T e W_{CO_2} foram selecionadas para avaliar o desempenho do aparato proposto em diferentes tipos de transições de fases. Após o tratamento matemático dos espectros NIR, tornou-se possível identificar as pressões de transição de fases com desvio médio de 1%, quando comparado aos valores obtidos visualmente e também discriminar ponto de bolha e ponto de orvalho nas transições líquido-vapor, mesmo em sistemas escuros formados por petróleo. Todos os resultados foram obtidos sem calibração prévia do espectrofotômetro. A metodologia proposta apresenta potencial para análise do comportamento de fases de diferentes tipos de sistemas em alta pressão.

Palavras-chave: petróleo, equilíbrio de fases, infravermelho próximo.

Abstract of thesis submitted to the Process Engineering Graduate Program of Tiradentes University as part of the requirements for the degree of Doctor of Engineering Processes.

DEVELOPMENT OF METHODOLOGY FOR HIGH-PRESSURE PHASE BEHAVIOR MEASUREMENTS IN SYSTEMS CONTAINING CRUDE OIL AND CO₂

Gustavo Rodrigues Borges

In the petroleum industry, the knowledge about petroleum fluids behavior, at typically reservoir conditions, remains a challenge for the scientists, due to the system complexity and actual limitations in analytical tools. In this context, this work has as main objective, develop a methodology for phase behavior studies in systems formed by real crude oil fractions and/or original crude oil in carbon dioxide (CO₂), employing near infrared spectroscopic (NIR), coupled to a high-pressure view-cell. Crude oil fractions were obtained by distillation and submitted to the physico-chemical characterization. High-pressure phase equilibria measurements for the systems formed by crude oil fractions + CO₂ and crude oil + CO₂ were performed in the CO₂ mass fraction range (W_{CO_2}) of 0.1-0.95, temperature range of 20-80 °C and up to 230 bar. Vapor-liquid equilibrium, liquid-liquid equilibrium and vapor-liquid-liquid equilibrium were observed and simulated with Peng-Robinson equation of state. Specific conditions regarding to P, T and W_{CO_2} were selected to test the proposed apparatus performance at different phase transitions. After mathematical NIR spectra treatment, it was possible to identify precisely the phase transition pressure, with a mean deviation of 1% when compared to those values visually obtained, and the type of equilibrium (bubble point or dew point) was too discriminated, even in dark crude oil systems. All the results were obtained without previously spectrophotometer calibration. The proposed methodology and experimental apparatus showed potential to be applied in other high-pressure systems.

Key-words: Petroleum, high-pressure phase equilibria, near infrared

Sumário

Índice de Figuras	x
Índice de tabelas	xii
1. Introdução.....	13
1.1. Objetivo Geral	17
1.2. Objetivos Específicos.....	17
1.3. Estrutura do trabalho	17
2. Caracterização de petróleo.....	19
2.1. Destilação fracionada de petróleo e caracterização das amostras	21
2.1.1 Aparato e procedimento experimental.....	21
2.1.2. Pontos de corte das frações destiladas	23
2.1.3. Caracterização das frações destiladas de petróleo	25
2.1.4. Determinação das propriedades críticas das frações destiladas.....	32
3. Equilíbrio de fases e modelagem termodinâmica	35
3.1. Principais métodos empregados para o estudo do comportamento de fases de sistemas pressurizados	35
3.1.1. Métodos sintéticos	37
3.1.2. Métodos analíticos.....	38
3.2. Aparato e procedimento experimental	40
3.3. Modelagem matemática	43
3.4. Resultados	46
3.4.1. Comportamento de fases para os sistemas pseudobinários (CO ₂ + Frações de petróleo).....	46
3.4.2. Medidas experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ (1) + Petróleo cru (2)	51
3.4.3. Predição do comportamento de fases para o sistema CO ₂ (1) + petróleo cru (2)...	53
4. Espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) aplicada para o estudo de equilíbrio de fases em altas pressões	57
4.1. Embasamento teórico sobre o método proposto.....	57
4.2. Desenvolvimento da unidade experimental.....	60
4.3. Procedimento experimental	63
4.4. Validação da metodologia proposta.....	64
4.4.1. Sensibilidade do espectro NIR para transições de fases em sistemas pressurizados	64

4.4.2. Identificação das pressões e do tipo de transição de fases utilizando espectros NIR	67
4.4.3. Espectroscopia NIR aplicada para o monitoramento das transições de fases em sistemas escuros a alta pressão	75
4.4.4. Comparação das pressões de transição de fases obtidas visualmente e por NIR ...	79
5. Conclusão e sugestões para trabalhos futuros.....	83
5.1. Conclusão	83
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	86
6. Anexos.....	88
Anexo 1. Tensiometria a alta pressão (VIT)	88
Anexo 2. Calibração multivariada aplicada aos espectros NIR	97
7. Referências	103

Índice de Figuras

Figura 1. Coluna de destilação modular empregada na destilação fracionada do petróleo.....	23
Figura 2. Imagem das frações de petróleo obtidas por destilação.	24
Figura 3. Medidas experimentais de ponto de bolha para as frações destiladas de petróleo (F1 a F4). Símbolos fechados correspondem à réplica do experimento.	26
Figura 4. Valores de densidade em função da temperatura para as frações F1 a F4 e para o petróleo.	28
Figura 5. Cromatogramas obtidos por GC/MS: (—) F1, (—) F2, (—) F3 e (—) F4.	29
Figura 6. Cromatograma obtido por GC/MS para a amostra de óleo cru.	29
Figura 7. Métodos experimentais para estudo de equilíbrio de fases de sistemas a alta pressão (adaptado de DOHRN <i>et al.</i> , 2010).	36
Figura 8. Diagrama esquemático da unidade de equilíbrio de fases a alta pressão baseada no método sintético.	41
Figura 9. Diagrama P-x para o sistema CO ₂ (1) + F1 (2) em diferentes temperaturas. Linhas denotam os valores calculados com EDE-PR.	49
Figura 10. Diagrama P-x para o sistema CO ₂ (1) + F2 (2) em diferentes temperaturas. Linhas denotam os valores calculados com EDE-PR.	49
Figura 11. Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ (1) + F3 (2) em diferentes temperaturas. Linhas denotam os valores calculados com EDE-PR.	50
Figura 12. Sequência de imagens capturadas com o microscópio digital durante a transição de fases do sistema CO ₂ (1) + petróleo cru (2), com x ₁ = 0,479 a 60 °C (ELV – PB, 56 bar).	52
Figura 13. Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ (1) + petróleo cru (2) a 40 °C. Linhas denotam os valores calculados com EDE-PR.	54
Figura 14. Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ (1) + petróleo cru (2), a 60 °C. Linhas denotam os valores calculados com EDE-PR.	55
Figura 15. Diagrama esquemático da unidade de equilíbrio de fases a alta pressão que emprega célula de equilíbrio de volume variável com sonda NIR acoplada.	61
Figura 16. Diagrama esquemático do dispositivo empregado para fixar a sonda NIR na célula de equilíbrio.	61
Figura 17. Detalhe da inserção da sonda NIR na célula de equilíbrio.	62
Figura 18. Espectro NIR coletado de um sistema homogêneo, contendo CO ₂ (80 % m.m ⁻¹) e fração destilada F2 a 40 °C e 90 bar.	65
Figura 19. Espectros NIR coletados durante a transição de fases do sistema composto por CO ₂ (80 % m.m ⁻¹) e F2, na temperatura de 40 °C.	66

Figura 20. Somatório das absorbâncias dos espectros NIR apresentados na Figura 19 em função da pressão a 40 °C.	68
Figura 21. Somatório da absorbância dos espectros NIR coletados durante a transição de fases do tipo ELV – PO para o sistema composto por CO ₂ (90 %m.m ⁻¹) + F2 em diferentes temperaturas.....	69
Figura 22. Somatório da absorbância dos espectros NIR coletados durante a transição de fases do tipo ELV – PB para o sistema composto por CO ₂ (15 %m.m ⁻¹) + F2 a 60 °C.....	69
Figura 23. Espectro NIR referente ao sistema CO ₂ (80 %m.m ⁻¹) + F2, com indicação dos picos característicos e linha base.	70
Figura 24. R_{Abs} em função da pressão para o sistema composto por CO ₂ (15 %m.m ⁻¹) + F2 a 60 °C (ELV –PB visual em 48,3 bar).	71
Figura 25. R_{Abs} em função da pressão para os espectros NIR coletados durante a transição de fases do tipo ELV – PO para o sistema composto por CO ₂ (70 %m.m ⁻¹) + mistura de frações, a 60°C.	72
Figura 26. R_{Abs} em função da pressão para os espectros NIR coletados durante as transições de fases do tipo ELV – PB e ELV – PO, para o sistema composto por CO ₂ (90 %m.m ⁻¹) + F2 em diferentes temperaturas.....	73
Figura 27. R_{Abs} em função da pressão para os espectros NIR coletados durante as transições de fases (ELV-PO) do sistema formado por CO ₂ + mistura das frações (MF), em diferentes composições e temperaturas.	74
Figura 28. R_{Abs} em função da pressão para os espectros coletados durante as transições líquido-líquido (ELL) e líquido-líquido-vapor (ELLV), do sistema composto por CO ₂ (70 %m.m ⁻¹) + MF, a 30 °C.	75
Figura 29. Espectros NIR coletados durante a transição de fases do sistema composto por CO ₂ (15 %m.m ⁻¹) + petróleo, na temperatura de 60 °C.	76
Figura 30. Somatório da absorbância em função da pressão para os espectros NIR coletados durante as transições de fases do sistema CO ₂ (10 %m.m ⁻¹) + petróleo, a 40 e 60 °C.....	78
Figura 31. Somatório da absorbância em função da pressão para os espectros NIR coletados durante as transições de fases do sistema CO ₂ (15 %m.m ⁻¹) + petróleo, a 40 e 60 °C.....	78
Figura 32. Somatório da absorbância em função da pressão para os espectros NIR coletados durante as transições de fases do sistema CO ₂ (20 %m.m ⁻¹) + petróleo, a 40 e 60 °C.....	79
Figura 33. Correlação entre as pressões de transição de fases obtidas visualmente e com NIR.	82

Índice de tabelas

Tabela 1. Caracterização SARA do petróleo empregado nos estudos de equilíbrio de fases a alta pressão.	22
Tabela 2. Faixas de temperatura e pressão empregadas no processo de destilação do petróleo e o rendimento obtido.	24
Tabela 3. Temperatura de ebulição (T_b) para as frações destiladas de petróleo.	26
Tabela 4. Valores de densidade em diferentes temperaturas para o petróleo original e para as frações destiladas (F1 a F4) e °API.	27
Tabela 5. Percentual de cada classe de compostos e massa molar média (g mol^{-1}) para as frações F1, F2 e F3.	30
Tabela 6. Teor de água e teor de asfaltenos para as frações (F1 a F4) e para o petróleo.	31
Tabela 7. Propriedades físicas das frações destiladas de petróleo e dos n -alcanos correspondentes.	34
Tabela 8. Resultados experimentais de equilíbrio de fases para os sistemas pseudobinários CO_2 (1) + F1 (2) e CO_2 (1) + F2 (2).	46
Tabela 9. Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema pseudobinário CO_2 (1) + F3 (2).	47
Tabela 10. Coeficientes de interação binária entre o dióxido de carbono (CO_2) e frações destiladas de petróleo.	50
Tabela 11. Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO_2 (1) + petróleo cru (2).	53
Tabela 12. Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO_2 (1) + petróleo cru (2).	77
Tabela 13. Comparação entre os dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos visualmente e com uso do NIR para o sistema CO_2 + F2 em diferentes composições e temperaturas.	80
Tabela 14. Comparação entre os dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos visualmente e com uso do NIR para o sistema CO_2 + mistura de frações (MF) em diferentes composições e temperaturas.	81

Capítulo 1

1. Introdução

O crescimento constante no número de processos que operam em condições de alta pressão, como por exemplo, extração supercrítica, formação de partículas, impregnação, tratamentos químicos, operações de secagem e de limpeza, fracionamento, entre outros, tem obrigado pesquisadores a incrementar o volume de estudos dedicados ao levantamento de dados experimentais de equilíbrio de fases. O aumento desta demanda se reflete no número de trabalhos, contendo dados experimentais, publicados anualmente em revistas especializadas, que partiu de uma média de 20 trabalhos por ano no início da década de 80, para mais de 260, no último levantamento realizado entre os anos de 2005 e 2008 (FONSECA *et al.*, 2011).

Os dados experimentais de equilíbrio de fases são essenciais para o projeto de equipamentos, otimização e estudos de viabilidade de processos que operam em condições de alta pressão. Além disso, essas informações são sempre importantes quando modelos termodinâmicos são usados para calcular o comportamento de fases de uma mistura. Os modelos podem ajudar a reduzir o número de informações experimentais necessárias para um projeto específico, porém, necessitam de dados experimentais confiáveis para que seus parâmetros possam ser ajustados e também para que estes modelos possam ser validados (DOHRN *et al.*, 2010, RICHON, 2009).

Existem diversos métodos que podem ser empregados para o estudo do comportamento de fases de sistemas pressurizados, porém, nenhum é robusto o suficiente para avaliar todos os fenômenos que ocorrem nesses sistemas. Um dispositivo ideal deveria fornecer o número de fases presentes no sistema, suas composições individuais, densidades, volumes além de outras propriedades físicas, de maneira precisa e simultânea, em uma vasta faixa de pressão, temperatura e composição em um único experimento (ABEDI *et al.*, 1999).

Os métodos atualmente disponíveis podem ser classificados em dois grandes grupos (métodos analíticos e métodos sintéticos), dependendo de como as composições das fases em equilíbrio são determinadas (analiticamente ou não), e se a mistura a ser investigada foi “sintetizada” com a composição precisamente conhecida ou não. Os métodos sintéticos são os

mais utilizados, devido à simplicidade de operação e por serem aplicados em condições onde os métodos analíticos falham, como por exemplo, em condições próximas ao ponto crítico da mistura. Já os métodos analíticos são mais indicados para sistemas onde mais de dois componentes estão presentes (DOHRN *et al.*, 2010).

À medida que a complexidade do sistema/processo em análise aumenta, seja por questões de natureza química (como o número de compostos envolvidos ou coloração de amostra), ou física (elevadas pressões e temperaturas), a aplicação dos métodos atualmente disponíveis torna-se limitada e exigem elevado esforço experimental (DÍAZ *et al.*, 2011). Neste cenário, a indústria do petróleo é a mais afetada por conta desta deficiência técnica, uma vez que os sistemas de interesse destas empresas são multicomponentes e ocorrem em condições extremas de pressão e temperatura.

Os fluidos de petróleo, e seus derivados, incluindo o gás natural, representam uma fonte de energia de importância no cenário nacional, pois respondem por 48,8% da oferta interna, além de uma grande variedade de produtos petroquímicos (MME, 2012). Estes fluidos são formados por diferentes famílias de hidrocarbonetos (parafinas, aromáticos, naftênicos, etc.); compostos orgânicos pesados com heteroátomos (organometálicos, resinas, asfaltenos, etc.), além de outros componentes inorgânicos (dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, água e sais, entre outros) (MANAFI *et al.*, 1999).

Devido a esta complexidade, e às condições drásticas de temperatura e pressão a que são submetidos durante sua exploração ou processamento, tais fluidos podem sofrer uma série de transições de fases, dentre as quais se destacam a líquido-líquido, líquido-vapor, sólido-líquido, sólido-líquido-vapor e líquido-líquido-vapor. Algumas dessas transições de fases são reversíveis e outras não, resultando em compostos dissociados ou agregados, os quais podem comprometer a eficiência do processo de produção e, conseqüentemente, elevar o custo operacional (SMITH e ARNOLD, 1992; MANAFI *et al.*, 1999).

Por isso, o mapeamento destas regiões de imiscibilidade (em função de pressão, composição e temperatura) e o entendimento dos fenômenos que ocorrem nesses sistemas em condições de alta pressão, são informações essenciais para que o processo seja mantido em condições otimizadas de produção. Além disso, o acesso a essas informações permitiria aprimorar os processos de simulação de reservatórios, captura e aprisionamento de carbono, transporte e armazenamento de petróleo e gás natural e, principalmente, os processos de recuperação avançada de óleo (EOR, do inglês *Enhanced Oil Recovery*) (FONSECA, *et al.*

2011). Segundo WANG *et al.* (2010), após a recuperação primária e secundária, uma saturação de óleo residual típica, em reservatórios de óleos leves e médios, é ainda na faixa de 50 a 60 % do óleo original do local (OOIP, do inglês *original-oil-in-place*). Esse dado dimensiona a importância das técnicas de EOR na produção global de óleo.

As técnicas de EOR podem ser divididas em três grupos (térmicos, químicos e miscíveis), dependendo de qual característica do óleo é alterada no processo (AHMED e MEEHAN, 2012). Os processos miscíveis de EOR consistem na injeção de fluidos no reservatório, os quais restabelecem a pressão interna da jazida, auxiliando na extração do óleo por conta do arraste mecânico e por alterações na densidade e viscosidade do óleo (LUO *et al.*, 2007). Os fluidos tipicamente injetados são água ou salmoura (ZAHID *et al.*, 2011); gases como CO₂ (NOBAKHT *et al.*, 2008a; WANG *et al.*, 2010; NAKHLI, *et al.*, 2011), gás natural (RAO e LEE, 2003; NAKHLI, *et al.*, 2011), metano, etano (YANG e GU, 2006), propano (YANG e GU, 2006; LUO e GU, 2009) ou mistura de gases (YANG e GU, 2006). A injeção de água ou salmoura ainda é o principal método de EOR, porém acaba invariavelmente gerando emulsões de petróleo as quais se tornam um complicador adicional, pois requerem grande consumo energético para serem tratadas (COUTINHO, 2005; SZTUKOWSKI e YARRANTON, 2005).

Neste cenário, gases condensados ou supercríticos estão sendo amplamente empregados nos processos de EOR devido à facilidade de separação e por sua habilidade em minimizar o efeito de capilaridade do óleo nos poros da rocha (RAO e LEE, 2003; CAO e GU, 2013a). Dentre os gases utilizados nos processos miscíveis de EOR, o dióxido de carbono vem recebendo especial atenção nos últimos anos por grande parte da indústria petrolífera. No cenário brasileiro, um dos principais motivos é a descoberta de grandes quantidades desse gás nos reservatórios perfurados na camada do pré-sal (MELO *et al.*, 2011). Assim, a utilização do CO₂ tem se tornado uma alternativa interessante, tanto do ponto de vista econômico, por conta da sua abundância, quanto ambiental, pois a reinjeção destes gases no reservatório impede que eles sejam liberados no ambiente, colaborando para diminuir o efeito estufa (JAEGER e EGGERS, 2012). Além disso, esse gás apresenta outras características que tornam a sua utilização interessante nos processos de EOR como pressão e temperatura críticas relativamente brandas (REID *et al.*, 1988) e ser considerado um solvente ambientalmente correto, já que não é tóxico nem inflamável.

A EOR utilizando CO₂ é predominantemente governada pelas interações interfaciais entre o CO₂ injetado com o petróleo, com a água ou salmoura presente e com as rochas do reservatório. As interações interfaciais podem ser quantificadas por medidas de tensão interfacial (TIF), molhabilidade e transferência de massa interfacial. Essas interações mútuas determinam o desempenho global do processo (CAO e GU, 2013). De maneira geral, pode-se afirmar que, quanto maior a miscibilidade do CO₂ no óleo, maior é a recuperação. Conseqüentemente, o estudo e entendimento dos fenômenos que ocorrem quando o CO₂ e o óleo interagem em condições de reservatório são de fundamental importância para a efetividade do processo de EOR e também para as demais etapas envolvidas no processo de exploração e processamento destes fluidos (NOBAKHT *et al.*, 2008a).

Contudo, devido à deficiência das técnicas atuais e ao alto custo dos equipamentos, ainda são poucos os dados disponíveis na literatura, principalmente para sistemas envolvendo frações pesadas de hidrocarbonetos ou petróleos não fracionados e, quando disponíveis, compreendem uma região limitada do diagrama de fases (MARTEAU *et al.*, 1996, CANZIANI *et al.*, 2009). Logo, o comportamento de fases de petróleos ou mesmo frações reais de petróleo, com diferentes solventes em altas pressões, permanece um campo desafiador e carente de novos estudos (MANAFI *et al.*, 1999; DÍAZ *et al.*, 2011).

Diante desses fatos, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *near infrared*) surge como uma alternativa em potencial para ser aplicada no monitoramento de sistemas complexos contendo fluidos de petróleo. Isso se deve à sua habilidade em analisar tanto propriedades químicas quanto físicas mesmo em amostras escuras e multicomponentes. Existe uma série de relatos na literatura com exemplos bem sucedidos de sua aplicação para o monitoramento de propriedades em sistemas formados por petróleo cru, por exemplo, distribuição de tamanho de gota e teor de água em emulsões de água em petróleo (A/O) pressurizadas (BORGES, 2012); predição da curva PEV (ponto de ebulição verdadeiro) e gravidade API de diferentes petróleos em combinação com técnicas de análise multivariada (PASQUINI e BUENO, 2007) e monitoramento da precipitação de asfaltenos e ponto de bolha durante a despressurização de óleo vivo em sistemas modelo (ASKE *et al.*, 2002).

Dentro desse contexto, moldam-se os objetivos da presente tese de doutorado.

1.1. Objetivo Geral

Desenvolver e validar um aparato experimental para estudar o comportamento de fases de sistemas contendo petróleo e CO₂, empregando a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

1.2. Objetivos Específicos

1 – Obter, por meio da destilação fracionada, frações representativas da amostra do petróleo (pseudocomponentes) e caracterizá-las.

2 – Estudar o comportamento de fases a alta pressão dos sistemas formados pelas frações destiladas de petróleo + dióxido de carbono (CO₂) e petróleo cru + CO₂.

3 – Empregar os dados experimentais de equilíbrio de fases para ajustar os parâmetros de interação binária (entre pseudocomponentes e CO₂) da equação de estado cúbica de Peng-Robinson (EDE-PR).

4 – Utilizar as informações dos sistemas pseudobinários para prever o comportamento de fases do óleo original e CO₂.

5 – Construir e validar um aparato experimental que auxilie a determinação do comportamento de fases de sistemas contendo petróleo a alta pressão, por meio da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), acoplada a uma célula de equilíbrio de fases de volume variável.

6 – Desenvolver estratégias para identificar as pressões de transição de fases e também o tipo de transição sem calibração prévia do espectrofotômetro.

1.3. Estrutura do trabalho

A apresentação dos resultados oriundos desse trabalho será realizada nos próximos três capítulos. No início de cada capítulo será apresentada a revisão da literatura e o atual estado da arte dos tópicos abordados. Primeiramente, no Capítulo 2, será apresentada a

metodologia de destilação, a qual foi empregada para fracionar uma amostra de petróleo em quatro frações ou pseudocomponentes. Na sequência, apresenta-se a etapa de caracterização físico-química e de estimação das propriedades críticas dessas frações, que são essenciais para os cálculos de equilíbrio de fases. Essas frações de petróleo constituem um conjunto de amostras com características fundamentais para a condução das demais etapas do trabalho. Isso porque, as primeiras frações obtidas por destilação apresentam coloração clara, o que possibilita que métodos convencionais, baseados na visualização direta, sejam empregados para avaliar o comportamento de fases destas frações em misturas com dióxido de carbono (CO_2). A coloração clara dessas frações também é importante na etapa de validação do aparato experimental proposto, uma vez que as pressões de transição de fases determinadas pelo espectrofotômetro são comparadas com aquelas obtidas visualmente.

No Capítulo 3, será apresentada a metodologia e procedimento experimental empregados nos estudos de equilíbrio de fases dos sistemas pseudobinários (frações de petróleo + CO_2) e também as estratégias empregadas para a condução dos experimentos contendo petróleo cru + CO_2 . Na sequência do capítulo, apresenta-se a modelagem dos dados experimentais com a equação de estado cúbica de Peng-Robinson, além da simulação do comportamento de fases do petróleo original com CO_2 , a partir das informações dos sistemas pseudobinários. Estes estudos também servirão como base para a etapa final do trabalho (Capítulo 4), onde será apresentado um novo aparato e metodologia experimental para o estudo do comportamento de fases de sistemas em altas pressões. Este aparato experimental emprega a espectroscopia na região do infravermelho próximo, acoplada a uma célula de equilíbrio de volume variável, para identificar as pressões e o tipo de transição de fases. Logo, as informações levantadas no Capítulo 3 servirão como um mapa, indicando as regiões onde ocorrem determinadas transições de fases, para que o desempenho do aparato proposto seja avaliado em diferentes situações. No Capítulo 5 serão apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Este documento conta ainda com dois anexos, sendo o Anexo 1 os resultados preliminares de ensaios de tensiometria a alta pressão para o sistema petróleo/ CO_2 e o Anexo 2 a aplicação de uma técnica de regressão multivariada (PLS) na construção de modelos de calibração para as propriedades do sistema pressurizado empregando os espectros NIR coletados à alta pressão.

2. Caracterização de petróleo

Estudos geológicos e geoquímicos comprovam que o interior da terra contém grandes reservas de fluidos, principalmente água, hidrocarbonetos de diferentes pesos moleculares (alcanos, isoalcanos, cicloalcanos e aromáticos), compostos com heteroátomos como nitrogênio, enxofre e oxigênio, resinas, asfaltenos e traços de espécies metálicas, como vanádio, níquel e cobre (PASQUINI e BUENO, 2007; SZKLO, 2005). Os pesquisadores acreditam que estes sistemas encontram-se predominantemente como fases líquidas e gasosas, as quais podem estar parcial ou totalmente dissolvidas, dependendo das condições de temperatura e pressão em que um reservatório específico se encontra (BALITSKY *et al.*, 2011).

Esses fluidos de petróleo podem ser grosseiramente divididos em duas classes: óleos leves, onde a fração de produtos não destiláveis é em torno de 5 % e óleos pesados onde esta fração pode chegar a 60 % (NJI *et al.*, 2008). A caracterização físico-química e termodinâmica destes sistemas nem sempre é um trabalho trivial, uma vez que a quantidade de compostos presentes pode chegar aos milhares. Além disso, a composição molecular desses sistemas varia amplamente de uma formação para outra, dificultando o estabelecimento de correlações entre as propriedades (ZUO *et al.*, 2011).

Devido à esta complexidade, o procedimento de cálculo de equilíbrio de fases para estes sistemas torna-se um desafio. Isso porque, o emprego das equações de estado cúbicas (EDE), que são as plataformas mais usadas para esta finalidade, requer a o conhecimento de cada composto envolvido nessa mistura, além de parâmetros de interação (dependentes de temperatura), para cada combinação binária dos componentes possíveis na mistura. No caso de sistemas contendo petróleo, isso nem sempre é possível, seja por conta da grande quantidade de espécies químicas presentes ou por limitações das ferramentas analíticas disponíveis (DUAN *et al.*, 2013, SABER e SHAW, 2011).

Para contornar estes problemas, o petróleo é frequentemente dividido em frações ou pseudocomponentes, com características químicas semelhantes, os quais passam a ser tratados

como um único componente com propriedades específicas. Assim, a caracterização é realizada em uma determinada classe de compostos e não para espécies químicas individualmente. Este artifício simplifica consideravelmente o processo de modelagem e simulação destes fluidos (LUO *et al.*, 2007; DÍAZ *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2012).

Dentre os processos empregados para obtenção de pseudocomponentes do petróleo, a destilação é um dos mais utilizados. Nesse processo, cada pseudocomponente irá representar uma faixa do ponto de ebulição do sistema original. Essa técnica de separação é normalmente utilizada em petróleos convencionais (leves). Já para óleos pesados ou betumes, onde a quantidade de não destiláveis é elevada, outros métodos devem ser empregados, como o fracionamento SARA, que divide o óleo em grupos de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (NJI, *et al.*, 2008). A escolha do número de pseudocomponentes para representar um sistema irá depender das características do fluido que está sendo caracterizado e do grau de precisão requerido na descrição das propriedades de interesse, como por exemplo, as propriedades PVT (pressão, volume e temperatura) do sistema original (JOHNS, 2006).

As propriedades de interesse destes pseudocomponentes são aquelas empregadas pelas equações de estado cúbicas (EDE) no cálculo do comportamento de fases, como pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico de Pitzer. Estas propriedades podem ser determinadas experimentalmente ou obtidas a partir de correlações (LI *et al.*, 2013). O problema inerente às medidas experimentais, é que estes sistemas sofrem uma série de degradações térmicas, abaixo da sua temperatura crítica, causadas por grupos químicos reativos ligados aos hidrocarbonetos, o que leva a determinação de valores imprecisos para as propriedades críticas de tais compostos (MCFARLANE *et al.*, 2010).

Por este motivo, existem diferentes métodos que podem ser empregados para estimar estas propriedades. Estes métodos podem ser fundamentados em correlações entre propriedades conhecidas da amostra, como gravidade específica e ponto de ebulição (RIAZI e DAUBERT, 1987), ou então na contribuição de grupos químicos presentes em cada pseudocomponente (JOBACK e REID, 1987; WILSON e JASPERSON, 1996; MARRERO E GANI, 2001). Uma breve apresentação destes modelos, e de suas potencialidades e limitações em diferentes situações pode ser encontrada no trabalho de MCFARLANE *et al.* (2010).

Contudo, independente do método de correlação empregado para estimação das propriedades críticas, informações mínimas, como grupos químicos presentes, peso molecular médio e ponto de ebulição verdadeiro (PEV), necessitam ser conhecidas (NJI, *et al.* 2008). As

tecnologias analíticas atuais possibilitam caracterizar, com certa precisão, pseudocomponentes (ou frações de petróleo) formadas por compostos com até 30 átomos de carbono em sua estrutura (C_{30}). Informações sobre as propriedades ou características das frações C_{30+} são raras na literatura, e vários esforços têm sido direcionados para cobrir esta lacuna (DÍAZ, *et al.*, 2011; SABER e SHAW, 2011; MCFARLANE *et al.*, 2010, NJI *et al.*, 2008).

Frente ao atual cenário, este capítulo visa apresentar uma metodologia de obtenção e caracterização de pseudocomponentes do petróleo. A destilação fracionada foi empregada para dividir uma amostra de petróleo em quatro diferentes frações, as quais foram caracterizadas com relação as suas propriedades físico-químicas. Além disso, apresenta-se uma estratégia para estimação das propriedades críticas destas frações, por meio da equação de estado cúbica de Peng-Robinson, utilizando apenas informações sobre a densidade e o ponto de ebulição dos pseudocomponentes.

2.1. Destilação fracionada de petróleo e caracterização das amostras

2.1.1 Aparato e procedimento experimental

Para a condução dos experimentos, uma amostra de petróleo nacional leve, extraído da camada do pré-sal brasileiro e gentilmente cedido pela Petrobras S.A., foi submetida à destilação fracionada. A Tabela 1 apresenta a composição do petróleo utilizado em relação aos compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

A destilação fracionada foi conduzida nas dependências do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC-ITP), em uma coluna de destilação modular (Figura 1), gentilmente cedida pela empresa QuimiGlass Artefatos de Vidro LTDA. Esta coluna é dotada de sistemas para controle de temperatura, na faixa entre a ambiente e 380 °C; pressão (vácuo), na faixa entre a atmosférica e 8 mmHg e taxa de refluxo, entre 0 (zero) e 100 %.

No início de cada destilação, uma amostra de petróleo com cerca de 800 mL, era carregada no balão de destilação, juntamente com esferas de vidro, para diminuir a formação de bolhas e espuma durante a destilação. Este balão era colocado em uma manta de

aquecimento (Fisaton, 102) e conectado à coluna de destilação, com o auxílio de uma base ajustável. Em seguida, ligava-se o banho termostático (Julabo, ED), responsável pelo resfriamento dos condensadores e ajustava-se a temperatura para 10 °C. Um *trap*, mergulhado em nitrogênio líquido, e instalado entre o segundo condensador e a bomba de vácuo, retinha possíveis gases que passassem pelos dois primeiros condensadores.

Tabela 1. Caracterização SARA do petróleo empregado nos estudos de equilíbrio de fases a alta pressão.

Hidrocarbonetos	% (m.m⁻¹)
Saturados	74,7
Aromáticos	14,8
Resinas	10,6
Asfaltenos	<0,5

Fonte: Petrobras

Iniciava-se a destilação em pressão atmosférica e com a coluna em refluxo total, ou seja, quando a amostra destilada alcançava o topo do primeiro condensador, localizado na parte superior da coluna, ela era direcionada novamente para a coluna, por meio do dispositivo de controle de refluxo. Aumentava-se a temperatura gradativa e lentamente, até o sistema atingir o equilíbrio, caracterizado pela estabilização da temperatura, tanto no balão de destilação, quanto na fração destilada que está recirculando pela coluna. Aguardava-se 20 minutos, desativava-se o sistema de refluxo, de modo que toda a amostra fosse direcionada para um segundo condensador (condensador da coleta) e iniciava-se a coleta da primeira fração. O ponto final de coleta desta fração é quando a amostra cessa o gotejando no balão de amostragem. Para coleta das demais frações, ligava-se a bomba de vácuo e estipulava-se uma nova pressão no sistema e aguardava-se o sistema equilibrar novamente. Neste trabalho, as condições de pressão e temperaturas de cada corte foram estabelecidas com base no volume e na coloração das frações obtidas.



Figura 1. Coluna de destilação modular empregada na destilação fracionada do petróleo.

2.1.2. Pontos de corte das frações destiladas

Iniciou-se a destilação com o sistema em pressão atmosférica (760 mmHg), e refluxo total. Nesta condição o sistema entrou em equilíbrio na temperatura de 266 °C. Após 20 minutos, iniciou-se a coleta do produto destilado. A amostra obtida, denominada fração F1, apresentou coloração totalmente transparente. Assim, definiu-se o primeiro ponto de corte como sendo o produto obtido da destilação atmosférica do petróleo. Na sequência, com o sistema novamente em refluxo total, reduziu-se gradativamente a pressão do sistema, com o auxílio do sistema de vácuo. Estabeleceu-se o segundo ponto de corte (fração F2) na pressão de 100 mmHg. Em pressões abaixo desta, a amostra coletada apresentou uma coloração amarelo intenso (fração F3). Esta terceira fração foi constituída pelo produto da destilação obtido em pressões entre 100 mmHg e 8 mmHg (menor pressão alcançada pela bomba de vácuo). A quarta fração (fração F4) foi composta pelo produto de fundo da destilação a qual apresenta coloração totalmente escura e alta viscosidade. A Figura 2 apresenta uma imagem onde é possível verificar a coloração de cada fração obtida no processo de destilação.

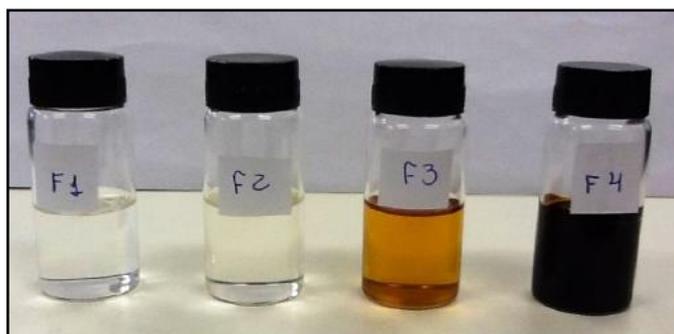


Figura 2. Imagem das frações de petróleo obtidas por destilação.

Após determinados os pontos de corte para cada uma das frações, realizaram-se mais duas destilações a fim de gerar quantidade de amostra suficiente para a condução das demais etapas do trabalho. A Tabela 2 apresenta as faixas de temperatura e pressão empregadas para obtenção de cada uma das frações durante o processo de destilação, bem como o rendimento de produto destilado obtido em cada uma destas faixas e seu desvio padrão (calculado com base nas três bateladas).

Tabela 2. Faixas de temperatura e pressão empregadas no processo de destilação do petróleo e o rendimento obtido.

Fração	Pressão (mmHg)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
F1	760	266	14,8 ± 0,5
F2	760-104	270	18,3 ± 3,8
F3	104-8	270	25,2 ± 3,7
F4	< 8	-	41,7 ± 0,7

As frações coletadas foram armazenadas em frascos de vidro hermeticamente fechados e mantidos em ambientes com temperatura controlada para evitar a volatilização dos compostos mais leves.

2.1.3. Caracterização das frações destiladas de petróleo

As frações de petróleo, oriundas da etapa de destilação, foram caracterizadas com relação ao seu ponto de bolha, temperatura normal de ebulição ou ponto verdadeiro de ebulição, densidade, °API, teor de água, teor de asfaltenos e perfil químico (cromatografia). Todas as caracterizações foram realizadas nas instalações do NUESC-ITP, exceto a análise cromatográfica que foi conduzida no Laboratório de Síntese dos Materiais e Cromatografia (LSINCROM-ITP).

Ponto de bolha e temperatura de ebulição

Estas propriedades foram determinadas com o auxílio da coluna de destilação operando em refluxo total. Nesta condição, a coluna simula o processo de operação de um ebulliômetro. Inicialmente, coloca-se aproximadamente 400 mL da fração em estudo no balão da coluna de destilação. Com o auxílio do sistema de vácuo uma pressão é selecionada e o sistema é então aquecido até alcançar a temperatura de equilíbrio. Quando essa temperatura é alcançada, tem-se o ponto de bolha da fração em análise, que é equivalente ao valor da pressão de vapor de um composto puro. Uma série de pressões foram investigadas na faixa entre a atmosférica e 8 mmHg (pressão mínima suportada pelo sistema). Esta propriedade será empregada para obtenção de parâmetros característicos de cada fração, tais como temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico, dentre outras, visando a descrição do comportamento de fases através de modelos termodinâmicos. A temperatura de ebulição corresponde à temperatura de equilíbrio na pressão atmosférica.

A Figura 3 apresenta os resultados das medidas das pressões de bolha obtidas para as frações destiladas de petróleo (F1 a F4). As medidas de ponto de bolha para a fração F4 foram limitadas pela temperatura de operação do equipamento, sendo que, por esse motivo, não foi possível determinar experimentalmente a temperatura de ebulição para esta fração. Para as frações F1 a F3, evitou-se realizar as medidas em pressões muito baixas para evitar a perda de compostos leves. Contudo, foi observada uma mudança na coloração da fração F3 após a medida, de amarelo intenso para vermelho. A fração F2 também apresentou uma pequena variação na sua coloração. Estas mudanças de coloração podem ter sido provocadas possivelmente por oxidação de componentes destas frações durante as medidas dos pontos de bolha. As temperaturas de ebulição (T_b) são apresentadas na Tabela 3.

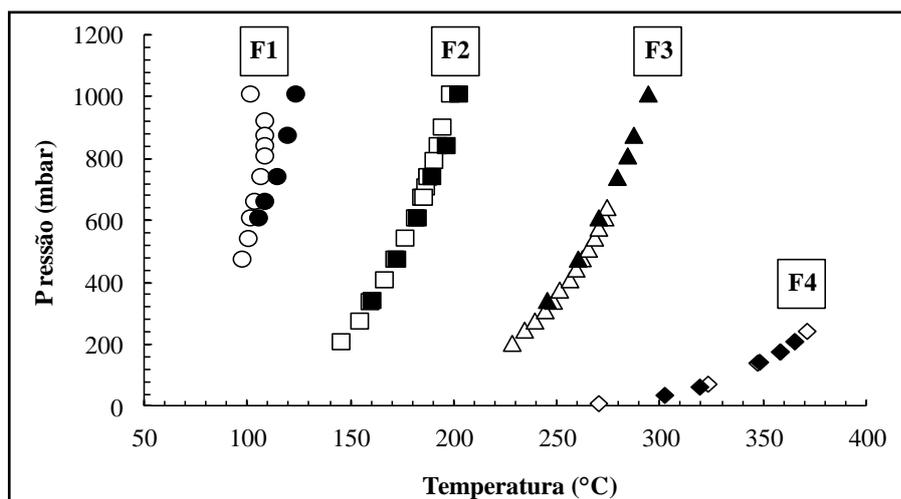


Figura 3. Medidas experimentais de ponto de bolha para as frações destiladas de petróleo (F1 a F4). Símbolos fechados correspondem à réplica do experimento.

Tabela 3. Temperatura de ebulição (T_b) para as frações destiladas de petróleo.

	F1	F2	F3	F4
T_b (°C)	123,0	202,0	294,0	-

As réplicas das medidas experimentais apresentadas na Figura 3 (símbolos fechados), indicam boa correlação entre os resultados para as frações F2 a F4, em toda a faixa de pressão e temperatura investigadas. Já a fração F1 apresentou uma discrepância entre a primeira medida e a réplica, possivelmente causada pela perda de componentes leves, pois ao final da corrida havia uma quantidade considerável de produto no *trap* da linha de vácuo.

Densidade e °API

A densidade e o °API foram avaliadas com o emprego de um densímetro digital modelo DMA 4500 M da Anton Paar, na faixa de temperatura entre 15,5 e 80 °C. O °API é obtido a partir do valor da densidade medido a 15,5 °C. Este valor é empregado na Equação 1 a qual fornece o valor da propriedade. Contudo, o densímetro empregado para os estudos da densidade fornece diretamente os valores do °API corrigido, independente da temperatura que se realiza a medida. O °API é uma classificação para óleos estabelecida pelo *American Petroleum Institute*. De acordo com esta classificação são considerados petróleos extra-leves

aqueles com °API acima de 40, leves com °API entre 33 e 40, médios com °API entre 27 e 33, pesados com °API entre 19 e 27, extra pesados com °API entre 15 e 19 e aqueles petróleos cujo °API é menor que 15 são considerados asfálticos.

$$^{\circ}API = \left(\frac{141,5}{d_{15,5}^{\circ C}} \right) - 131,5 \quad (1)$$

A Tabela 4 apresenta os valores de densidade e °API obtidos para as frações destiladas e também para o óleo original. Para a fração F4, devido à sua alta viscosidade em baixas temperaturas, as medidas de densidade foram realizadas apenas entre 50 e 80 °C. O desvio padrão das medidas de massa específica foi calculado em 10^{-5} g.cm⁻³, obtido com uma triplicata de medida para a fração F1 e considerado igual para as demais frações e para o óleo. Já o desvio padrão para o °API foi calculado empregando os valores desta propriedade fornecidos pelo equipamento nas diferentes temperaturas investigadas. O valor máximo de desvio padrão encontrado para as medidas de °API foi de 0,8 para a fração F4.

Tabela 4. Valores de densidade em diferentes temperaturas para o petróleo original e para as frações destiladas (F1 a F4) e °API.

Temperatura (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)				
	F1	F2	F3	F4	Óleo
15,5	0,73292	0,78738	0,82610	-	0,83825
20,0	0,72913	0,78401	0,82304	-	0,83516
30,0	0,72071	0,77669	0,81619	-	0,82781
40,0	0,71216	0,76926	0,80936	-	0,82059
50,0	0,70351	0,76180	0,80252	0,89695	0,81341
60,0	0,69475	0,75429	0,79567	0,89041	0,80626
70,0	0,68585	0,74675	0,78879	0,88403	0,79918
80,0	0,67681	0,73914	0,78191	0,87772	0,79205
°API	61,3 ± 0,1	47,7 ± 0,2	39,1 ± 0,3	22,0 ± 0,8	36,9 ± 0,1

De acordo com o °API obtido para as diferentes frações destiladas e para o petróleo pode-se considerar as frações F1 e F2 como extra-leves, a fração F3 e o petróleo cru leves e a fração F4 pesada. A Figura 4 apresenta os valores de densidade em função da temperatura.

Observa-se que na faixa de temperatura investigada, a densidade decresce linearmente com a temperatura para todas as amostras.

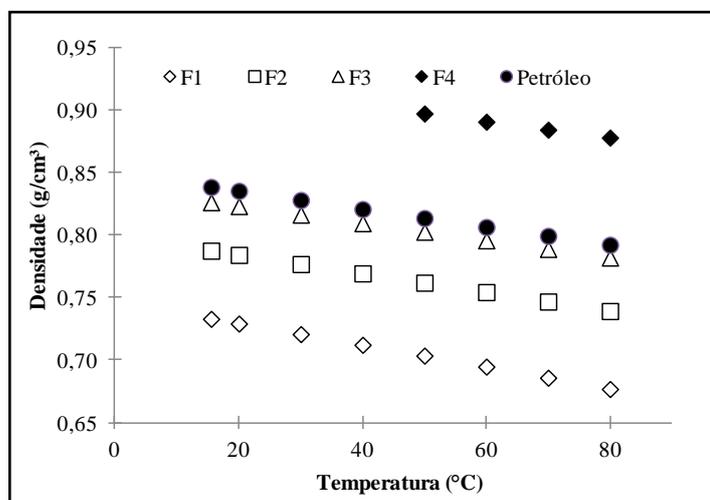


Figura 4. Valores de densidade em função da temperatura para as frações F1 a F4 e para o petróleo.

Análise cromatográfica

As análises cromatográficas das frações destiladas de petróleo e do petróleo original foram realizadas empregando um cromatógrafo gasoso (Shimadzu, modelo QP-2010) acoplado a um detector de espectrometria de massa (GC/MS), disponível no LSIMCROM/ITP. Utilizou-se uma coluna capilar RTX-5MS (95% metil silicone e 5% grupos fenil) com diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme de fase estacionária de 0,25 μm e 30 m de comprimento. Foram injetados 1 μL de amostra em modo split (1:50), com temperatura de injetor e interface de 280 °C e 300 °C, respectivamente, usando hélio a 1,2 mL min^{-1} como gás de arraste. A rampa de temperatura iniciou em 40 °C e permaneceu nesta temperatura por 30 min, aqueceu-se a 1 °C min^{-1} até 60 °C e manteve-se por 5 min e por final aqueceu-se a uma taxa de 2 °C min^{-1} até 280 °C e manteve-se nesta temperatura por 10 min.

Para identificar os compostos presentes em cada fração, realizou-se uma comparação direta dos fragmentos específicos de íons da amostra com os espectros de massa disponíveis na biblioteca do software do equipamento. Os compostos foram classificados de acordo com o seu número de carbonos.

A Figura 5 apresenta os cromatogramas obtidos para as frações F1, F2, F3 e F4. Observa-se que todos os compostos das frações leves (F1 e F2) aparecem no tempo de retenção entre 5 e 100 min, enquanto que as frações F3 e F4 todos os compostos começaram a aparecer em tempos acima de 70 min. No cromatograma da fração F4 poucos picos podem ser observados, pois esta fração é formada basicamente por compostos com alta massa molar os quais são difíceis de serem identificados diretamente por GC/MS. No cromatograma obtido da amostra de óleo cru (Figura 6) observa-se todos os compostos leves e pesados aparecendo no tempo de retenção entre 5 e 150 min.

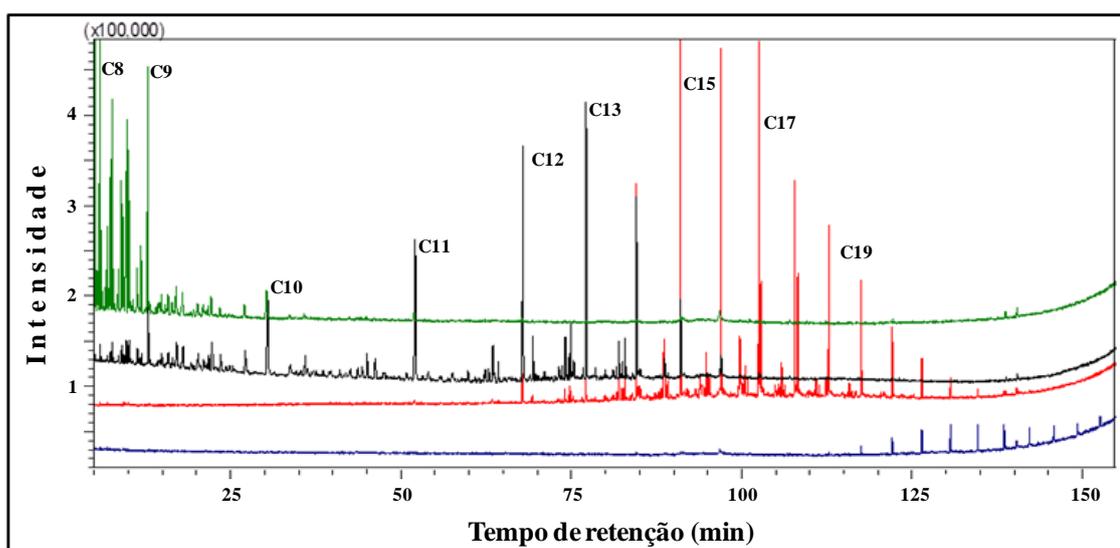


Figura 5. Cromatogramas obtidos por GC/MS: (—) F1, (—) F2, (—) F3 e (—) F4.

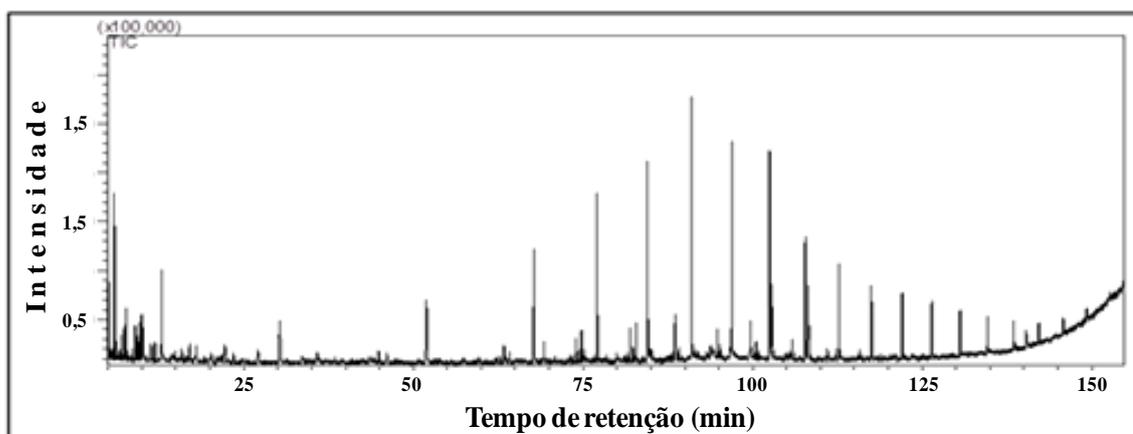


Figura 6. Cromatograma obtido por GC/MS para a amostra de óleo cru.

Para identificar os compostos presentes em cada fração, realizou-se uma comparação direta entre os fragmentos específicos de íons da amostra com os espectros de massa disponíveis na biblioteca do software do equipamento (*GCMS Postrun Analysis* da *GCMSsolution, Shimadzu Scientific Instruments Inc.*). Apenas compostos com similaridade acima de 98% em comparação com a base de dados foram selecionados. Estes compostos foram classificados de acordo com o seu número de carbonos e todos foram considerados como *n*-alcanos para o cálculo da massa molar média. A Tabela 5 apresenta o percentual de cada classe de compostos encontrados nas frações F1, F2 e F3 e as respectivas massas molares médias.

Tabela 5. Percentual de cada classe de compostos e massa molar média (g mol^{-1}) para as frações F1, F2 e F3.

<i>n</i> -alcano	Frações Mássicas (%)		
	F1	F2	F3
C_8H_{18}	73,60	5,32	
C_9H_{20}	26,40	17,53	
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$		12,15	
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$		15,93	
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$		18,28	1,73
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$		17,20	5,13
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$		9,42	10,93
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$		3,61	18,50
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$		0,56	14,74
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$			22,59
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$			13,80
$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$			6,03
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$			3,35
$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$			1,82
$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$			0,93
$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$			0,43
MM ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	117,70	160,90	231,14

Verifica-se na Tabela 5 que alguns compostos aparecem em mais de uma fração, principalmente na faixa entre $C_{12}H_{26}$ e $C_{16}H_{34}$, os quais foram detectados em quantidades consideráveis nas frações F2 e F3. A fração F1 é constituída por octanos (C_8H_{18}) e nonanos (C_9H_{20}). A fração F2 é formada por compostos com número de carbono entre C_8H_{18} e $C_{16}H_{34}$, sendo os majoritários C_9H_{20} a $C_{13}H_{28}$, enquanto que a fração F3 apresenta compostos entre $C_{12}H_{26}$ a $C_{23}H_{48}$. A partir desta análise, estimou-se o peso molar médio para as frações F1, F2 e F3 como sendo 117,7; 160,9 e 231,14 $g\ mol^{-1}$, respectivamente.

Teor de água e teor de asfaltenos

O teor de água das diferentes frações e do óleo original foi determinado com o emprego de um titulador potenciométrico (Metrohm, 870 KF Titrino Plus), equipado com um eletrodo duplo de platina. Este equipamento opera com método de titulação com reagente de Karl Fischer. O solvente usado durante as análises foi uma mistura de metanol seco e clorofórmio (20 % v.v⁻¹). As amostras foram analisadas em triplicata.

O teor de asfaltenos foi determinado de acordo com a norma ASTM D6560, a qual quantifica o teor de asfaltenos como sendo a porção do óleo insolúvel em heptano.

A Tabela 6 apresenta os resultados do teor de água encontrado em cada uma das frações destiladas e do petróleo original, obtido por meio da titulação com a técnica de Karl Fischer, além do teor de asfaltenos de cada fração.

Tabela 6. Teor de água e teor de asfaltenos para as frações (F1 a F4) e para o petróleo.

Fração	Teor de Água (%)	Teor de Asfaltenos (%)
F1	0,073 ± 0,012	0
F2	0,053 ± 0,015	0
F3	0,040 ± 0,010	0
F4	0,087 ± 0,025	1,25
Petróleo	0,140 ± 0,010	0,5

Verifica-se na Tabela 6 que todas as frações destiladas de petróleo apresentam teores de água desprezíveis, os quais podem ser atribuídos à umidade absorvida do meio ambiente

durante o armazenamento ou até mesmo durante o manuseio da amostra para realização da medida. O teor de água do petróleo apresenta-se maior do que os valores encontrados nas frações destiladas, mas ainda assim a quantidade de água é baixa e pode ser relacionada aos mesmos fatores citados acima.

Em relação ao teor de asfaltenos das amostras, nota-se que entre as frações destiladas, ele foi identificado apenas na fração F4. Isso se deve ao fato de que estes compostos apresentam elevados pesos moleculares e, conseqüentemente, altos pontos de ebulição, fazendo com que eles não sejam removidos durante a destilação do óleo, e acabem concentrados apenas no produto de fundo ou no resíduo de destilação.

2.1.4. Determinação das propriedades críticas das frações destiladas

Como visto na revisão da literatura apresentada no início deste capítulo, existem diversos métodos de correlação entre propriedades que podem ser empregados para estimar as propriedades críticas de hidrocarbonetos. Além destes métodos, existe a alternativa de rearranjar uma equação de estado cúbica (EDE), em função de uma propriedade conhecida do pseudocomponente e resolvê-la iterativamente até atingir um critério de parada pré-determinado, tendo como parâmetros ajustáveis as propriedades críticas (MCFARLANE *et al.*, 2010). A grande vantagem dessa abordagem é a possibilidade de utilizar propriedades que são relativamente fáceis de serem obtidas experimentalmente, como é o caso da pressão de vapor e da densidade de cada fração, para estimar as propriedades críticas.

Para tanto, torna-se necessário utilizar um valor de referência para cada propriedade crítica (chute inicial), a fim de iniciar o processo de regressão de dados. Neste trabalho, a função objetivo a ser minimizada consiste na diferença relativa entre a pressão de vapor e densidade experimentais e calculadas para cada fração de petróleo destilada, de acordo com a Equação 2.

$$FO = \sum_{i=1}^{NPV} \left(\frac{P^{exp} - P^{calc}}{P^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{NME} \left(\frac{\rho^{exp} - \rho^{calc}}{\rho^{exp}} \right)^2 \quad (2)$$

Sendo FO a função objetivo a ser minimizada, NPV o número de dados experimentais de pressão de vapor (retirados da Figura 3), P^{exp} a pressão de vapor experimental, P^{calc} a

pressão de vapor calculada, NME o número de dados experimentais de massa específica (retirados da Tabela 4), ρ^{exp} a massa específica experimental e ρ^{calc} a massa específica calculada.

Os valores de referência empregados no início da regressão correspondem às propriedades críticas de n -alcanos representativos de cada fração, selecionados a partir da caracterização realizada nas frações destiladas. Sendo assim, os n -alcanos selecionados, equivalentes às frações F1 a F4, são: n -octano (C_8H_{18}), n -undecano ($C_{11}H_{24}$), n -hexadecano ($C_{16}H_{34}$), e n -octacosano ($C_{28}H_{58}$), respectivamente. Os critérios avaliados na seleção destes n -alcanos foram as temperaturas normais de ebulição e as massas molares, sendo que os valores dessas propriedades concordam relativamente bem com os valores encontrados para as frações destiladas (Tabela 7).

Para calcular os valores de pressão de vapor foi utilizada a EDE-PR e o processo de minimização da função objetivo utilizou um algoritmo do tipo Enxame de Partículas (ROSSANT *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011). A Tabela 7 apresenta as propriedades físicas estimadas para as frações: pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c), fator acêntrico (ω) e temperatura normal de ebulição (T_b). A massa molar (MM) da fração F4 foi estimada por meio de correlação entre os valores de densidade e temperatura de ebulição apresentada pelo *American Petroleum Institute* (API) em seu livro de dados técnicos (API, 1992). Para as demais frações, foram mantidos os valores calculados a partir da cromatografia. As temperaturas de ebulição correspondem aos valores calculados após a regressão, onde verifica-se boa correlação com os dados experimentais (Tabela 3). As propriedades dos n -alcanos de referência também são apresentadas na Tabela 7, para fins de comparação.

Uma vez conhecidos os valores de massa molar de todas as frações destiladas, torna-se possível estimar a massa molar média do petróleo cru. Para tanto, basta realizar o somatório do produto da massa molar de cada fração pela sua fração molar no óleo original, de acordo com rendimento obtido no processo de destilação. Sendo assim, a massa molar média do petróleo cru utilizado nos experimentos foi estimada em $229,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

Analisando a Tabela 7 percebe-se que a maior diferença relativa entre as propriedades dos n -alcanos e das frações reais ocorre para a pressão crítica, e fator acêntrico, com desvios entre 10 e 30 % para T_c e 10 e 150 % para o ω . Este fato pode ser um indicativo de que a utilização de n -alcanos ou mesmo compostos modelo (formados por misturas de n -alcanos)

para descrever o comportamento de petróleos ou frações de petróleo reais, pode não ser uma boa estratégia.

Tabela 7. Propriedades físicas das frações destiladas de petróleo e dos *n*-alcanos correspondentes.

	<i>MM</i> (g.mol⁻¹)	<i>T_c</i> (K)	<i>P_c</i> (bar)	<i>ω</i>	<i>T_b</i> (°C)
<i>n</i> -Octano	114,2	296,0	24,9	0,398	126,0
<i>n</i> -Undecano	156,3	365,0	19,8	0,535	197,0
<i>n</i> -Hexadecano	226,4	447,0	14,2	0,742	281,0
<i>n</i> -Octacosano	394,8	559,0	8,5	1,238	431,0
F1	117,7	335,3	27,9	0,161	125,3
F2	160,9	386,8	22,7	0,478	201,2
F3	231,1	495,7	18,8	0,551	295,9
F4	447,6	622,6	12,1	0,865	441,3
Petróleo cru	229,5	-	-	-	-

Com esta análise, encerra-se a etapa de caracterização das frações destiladas de petróleo. Estas informações serão de fundamental importância para o desenvolvimento da próxima etapa do trabalho, que consiste no estudo do comportamento de fases destas frações em diferentes misturas com dióxido de carbono, bem como a modelagem matemática dos dados experimentais.

3. Equilíbrio de fases e modelagem termodinâmica

Cientistas e engenheiros concordam que a modelagem e simulação de processos por si só não podem prover respostas satisfatórias sobre o comportamento termodinâmico e diagramas de fases de sistemas a altas pressões. Por esse motivo, os dados experimentais de equilíbrio de fases tornam-se imprescindíveis para a correta interpretação dos fenômenos que ocorrem em tais condições (DOHRN *et al.*, 2010).

Sendo assim, este capítulo apresentará uma revisão sobre as vantagens e limitações dos métodos empregados atualmente para o estudo do comportamento de fases de sistemas pressurizados genéricos e também sobre os métodos comumente empregados pelas indústrias petroquímicas, para determinação da pressão mínima de miscibilidade entre petróleo e diferentes gases. Na sequência do capítulo, apresenta-se o aparato e procedimento experimental empregado para o estudo do comportamento de fases dos sistemas CO₂ + frações destiladas e CO₂ + petróleo com o uso do método sintético, bem como o equacionamento matemático utilizado na modelagem termodinâmica dos sistemas citados. Por fim, são descritos os resultados experimentais de equilíbrio de fases em diferentes composições e temperaturas. Com base nestes dados, os parâmetros de interação binários (k_{ij}) entre cada fração (pseudocomponente) e o CO₂ foram estimados e utilizados para simular o comportamento de fases entre o óleo original e o CO₂.

3.1. Principais métodos empregados para o estudo do comportamento de fases de sistemas pressurizados

Os estudos de comportamento de fases ou de equilíbrio de fases consistem em descrever as diferentes interações que ocorrem quando porções de matéria fisicamente distintas, conhecidas como fases, entram em contato. As fases típicas são sólidas, líquidas e gasosas, e o entendimento sobre o comportamento destes sistemas, em diferentes condições de pressão, temperatura e composição é de vital importância em muitas aplicações industriais

e também em vários processos dentro da indústria petroquímica, como recuperação avançada de óleo, simulação composicional, comportamento geoquímico, estabilidade de poços, fluxo multifásico em poços e tubulações e instalações de superfície (JOHNS, 2006).

Segundo RICHON (2009), existem fatores que são determinantes para a obtenção de dados confiáveis de equilíbrio de fases em altas pressões. De acordo com o autor, a natureza química e as propriedades físicas dos compostos a serem estudados devem ser levadas em conta para a escolha adequada do método experimental a ser empregado, e caso não haja nenhum método suficientemente robusto, este deverá ser projetado e construído de maneira a atender as necessidades do sistema em estudo.

Os métodos normalmente empregados para estudo do comportamento de fases de sistemas a alta pressão estão esquematizados na Figura 7. Estes métodos podem ser divididos em duas grandes classes (métodos analíticos e métodos sintéticos), dependendo de como as composições das fases em equilíbrio são determinadas (analiticamente ou não), e se a mistura a ser investigada foi “sintetizada” com a composição precisamente conhecida ou não.

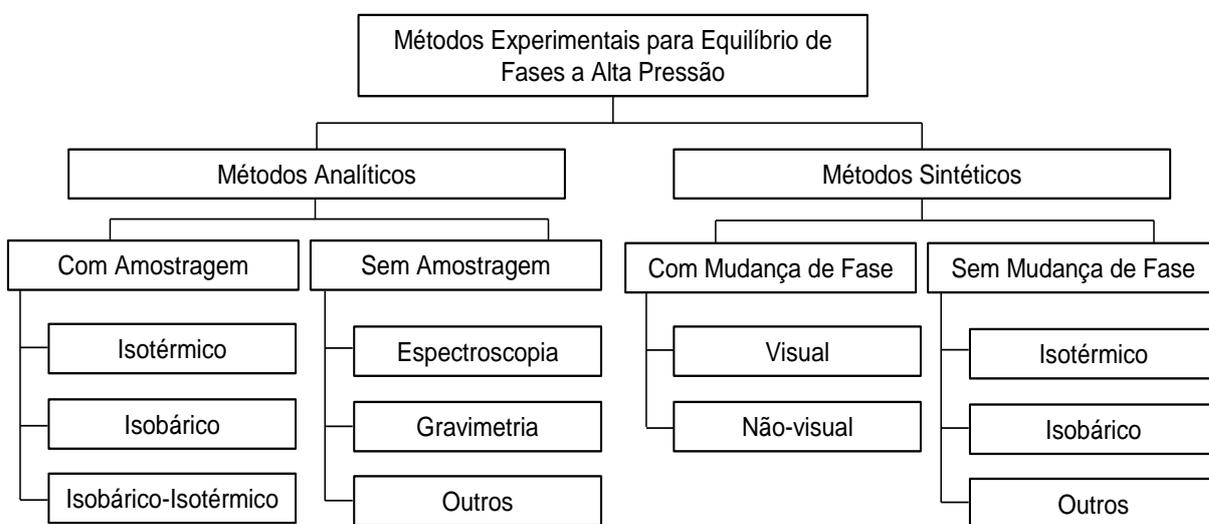


Figura 7. Métodos experimentais para estudo de equilíbrio de fases de sistemas a alta pressão (adaptado de DOHRN *et al.*, 2010).

A utilização destes métodos nas mais diversas áreas vem sendo monitorada nos últimos anos. FORNARI *et al.* (1990), fizeram uma revisão abordando os trabalhos publicados em revistas especializadas entre os anos de 1978 e 1987. A série de revisões teve

continuidade pelo grupo do professor Ralf Dohrn com mais quatro trabalhos publicados compreendendo os anos entre 1988 e 1993 (DOHRN e BRUNNER, 1995), 1994 e 1999 (CHRISTOV e DOHRN, 2002), 2000 e 2004 (DOHRN *et al.*, 2010) e 2005 a 2008 (FONSECA *et al.*, 2011). Uma breve apresentação dos métodos sintéticos e analíticos, suas principais características e limitações é apresentada na sequência, tendo como base os trabalhos de revisão citados anteriormente.

3.1.1. Métodos sintéticos

O método sintético é provavelmente um dos métodos mais antigos empregados para a investigação do equilíbrio de fases (DEITERS e SCHNEIDER, 1986), e segundo FONSECA *et al.* (2011), 62,4 % dos dados de equilíbrio de fases a alta pressão, publicados entre os anos de 2005 e 2008, foram obtidos empregando o método sintético e suas variações. O fundamento básico desse método é o preparo de uma mistura com composição precisamente conhecida e então observar o comportamento de fases do sistema em uma célula de equilíbrio pela manipulação da pressão e/ou temperatura do sistema, sem nenhum tipo de amostragem. Os métodos sintéticos podem ser aplicados com ou sem transição de fase como ponto de determinação do equilíbrio. Nos métodos sintéticos com transição de fases os valores de pressão e temperatura são ajustados de modo a se obter um sistema homogêneo (uma fase), então a temperatura ou a pressão são variadas até o ponto incipiente de formação de uma nova fase. Os métodos sintéticos podem ser utilizados em condições onde os métodos analíticos falham, como por exemplo, quando as densidades das fases são similares dificultando a separação, normalmente próximo ou no ponto crítico do sistema (DOHRN *et al.*, 2010; FONSECA *et al.*, 2011).

Contudo, poucos são os relatos na literatura sobre a utilização do método sintético para estudo do comportamento de fases de sistemas contendo petróleo ou seus derivados. O trabalho de CANZIANI *et al.* (2009) é uma das raras tentativas de utilização deste método para estudo de sistemas contendo petróleo cru e gases pressurizados. De acordo com o autor, as observações visuais das transições de fases, em sistemas contendo elevada fração mássica de óleo, ficam comprometidas, devido à alta obscurecência do meio. Assim, apenas uma pequena região do diagrama, onde a fração mássica de óleo representa cerca de 1 % do sistema, foi passível de ser analisada sem o uso de cosolventes. Estes resultados evidenciam

uma das principais limitações do uso deste método, que é a dificuldade de análise de sistemas escuros.

Visando contornar tais limitações, alguns autores buscam, por meio de sistemas modelo, obter uma alternativa para o entendimento do comportamento de fases envolvendo fluidos de petróleo. Estes sistemas normalmente são constituídos por compostos cujas características termodinâmicas sejam conhecidas. Os mais simples são formados basicamente por misturas de hidrocarbonetos de cadeia curta (GHAFRI *et al.*, 2014; NOUROZIEH *et al.*, 2013; ARTOLA *et al.*, 2011; PAULY *et al.*, 2010; VITU *et al.*, 2007; YAN *et al.*, 2001), contudo, os resultados obtidos do estudo destes sistemas modelos nem sempre refletem adequadamente o comportamento de sistemas reais. Por exemplo, previsões precisas do comportamento de fases de sistemas envolvendo petróleos geralmente envolvem um grande número de parâmetros ajustáveis que são estimados baseados em dados experimentais ou obtidos através de correlações. Logo, as informações obtidas dos sistemas modelos podem não ser suficientes para o bom ajuste dos modelos matemáticos empregados para prever o comportamento de sistemas reais (ARTOLA *et al.*, 2011). Ademais, são bastante escassos os estudos que abordam compostos representativos de frações mais pesadas dos óleos crus (asfaltenos, resinas, etc.), o que também limita e dificulta a previsão a partir de compostos representativos.

3.1.2. Métodos analíticos

Segundo FONSECA *et al.* (2011), os métodos analíticos foram utilizados para obtenção de 37,6 % dos dados de equilíbrio de fases em alta pressão publicados entre os anos de 2005 e 2008. As duas principais características deste método são que a composição global da mistura não necessita ser precisamente conhecida e a composição das fases coexistentes no sistema é determinada analiticamente. Essa análise pode ser realizada através de amostragem das fases e posterior determinação das composições em pressão ambiente ou sem amostragem pelo uso de métodos analíticos dentro da célula na pressão de equilíbrio. Os métodos analíticos com amostragem são classificados de acordo com o modo no qual o sistema atinge o equilíbrio, ou seja, métodos isotérmicos (temperatura constante), isobáricos (pressão constante) e isobáricos-isotérmicos (pressão e temperatura constantes). A dificuldade inerente à esta metodologia é que a retirada da amostra do sistema pressurizado pode perturbar o equilíbrio, por isso, indica-se o uso de células com sistema de compensação de pressão

(volume variável) ou suficientemente grandes para que a amostra retirada não afete drasticamente o equilíbrio do sistema.

Os métodos analíticos sem amostragem, como comentado, empregam algum mecanismo analítico dentro da célula de equilíbrio pressurizada, tendo como métodos principais os espectroscópicos e gravimétricos, os quais evitam problemas relacionados com a amostragem das fases de sistemas a alta pressão. Estes métodos analíticos podem também ser estendidos para sistemas com mais de dois componentes sem maiores complicações.

Devido a essas características, este método torna-se mais adequado para o estudo de sistemas complexos ou escuros, pois cada uma das fases é analisada separadamente com técnicas analíticas apropriadas. Assim, a maior parte dos dados de equilíbrio de fases a alta pressão disponíveis na literatura para sistemas envolvendo petróleo e seus derivados, foram obtidos com métodos analíticos. LUO *et al.* (2007) estudaram a solubilidade do propano em três óleos com diferentes teores de asfaltenos; NOUROZIEH *et al.* (2011) avaliaram a extração de componentes leves e o equilíbrio líquido-líquido do sistema etano – betume de Atabasca. LIU *et al.* (1999) levantaram dados de equilíbrio entre dióxido de carbono (CO₂) e um petróleo chinês e YU *et al.* (1989) para CO₂ em betumem. Em todos estes trabalhos verifica-se que as vantagens em trabalhar com sistemas cujas composições não sejam totalmente conhecidas e a possibilidade de se analisar sistemas escuros ou opacos são contrabalanceadas pelo esforço despendido na análise qualitativa e quantitativa das fases envolvidas.

Frente a este cenário, percebe-se que existe uma lacuna com relação a métodos para estudo de equilíbrio de fases que sejam robustos e práticos. Em outras palavras, que possam ser utilizados para analisar uma grande variedade de sistemas, independente de qualquer variável envolvida (como coloração da amostra, composição, temperatura, pressão, etc.), e que ao mesmo tempo não exija uma série de técnicas analíticas periféricas para análise das fases em equilíbrio.

Por esse motivo, as indústrias petrolíferas costumam empregar métodos alternativos, para inferir sobre o comportamento de fases de sistemas contendo petróleo e diferentes gases, de maneira mais direta. Tais testes são aplicados com vistas na obtenção da pressão mínima de miscibilidade (MMP, do inglês *minimum miscibility pressure*), entre o petróleo e um gás em uma determinada condição de pressão e temperatura. Os métodos mais utilizados são o teste de deslocamento em tubo fino (*slim-tube*), referenciado como “padrão industrial”, e o

aparato de bolha ascendente (RBA, do inglês *rising bubble apparatus*) (ELSHARKAWY *et al.*, 1996). Recentemente, alguns autores (RAO, 1997; CAO e GU, 2013b) têm proposto o emprego de medidas de tensão interfacial em função da pressão, conhecido como método VIT (do inglês, *vanishing interfacial tension*), para determinar a MMP de maneira mais rápida.

A pressão mínima de miscibilidade entre o CO₂ e um petróleo é definida como a menor pressão na qual o gás desenvolve miscibilidade através de processos de múltiplos contatos com o óleo (ELSHARKAWY *et al.*, 1996; NOBAKHT *et al.*, 2008b). Logo, o valor da MMP é de fundamental importância nos processos de recuperação avançada de óleo (EOR), pois ela determina a pressão mínima na qual o reservatório deve ser operado. Caso a pressão do reservatório esteja abaixo da MMP, o deslocamento de óleo será instável e, conseqüentemente, com baixa recuperação. Por outro lado, em um deslocamento miscível, que ocorre na MMP ou acima, a recuperação do óleo em todas as zonas do reservatório é muito mais eficiente (ROBIN, 2010). Em geral, os testes de deslocamento em tubo fino e o aparato de bolha ascendente demandam elevado tempo de análise, notadamente o de deslocamento em tubo fino (4 – 6 semanas) (RAO, 1997), e não fornecem informações a respeito da composição das fases.

A técnica de medidas de tensão interfacial em alta pressão (VIT), é apresentada de maneira detalhada no Anexo 1, juntamente com estudos preliminares sobre o uso desta técnica em sistemas de petróleo e CO₂.

3.2. Aparato e procedimento experimental

A unidade experimental, utilizada para as medidas experimentais de equilíbrio de fases baseada no método sintético, está esquematizada na Figura 8. A unidade encontra-se disposta nas instalações do NUESC/ITP, e consiste basicamente de uma célula de equilíbrio de volume variável (13), com um volume interno máximo de cerca de 27 cm³. A célula de equilíbrio contém um pistão móvel (14) o qual possibilita o controle da pressão no interior da célula pela manipulação do volume da mesma. Este pistão é movimentado com auxílio de uma bomba tipo seringa (ISCO, 260D (21)) que desloca o solvente, proveniente de um cilindro (23), positiva ou negativamente para o sistema. A célula é dotada de duas janelas de

safira, uma lateral (não representada) para iluminação (quando necessário) e outra (13c), para observação visual/captura de imagens. Em condições de baixa luminosidade, onde a análise visual direta não era eficiente, empregou-se um microscópio digital portátil (Dino-Lite Pro, AM-413FIT) que permite ampliação entre 20 e 200x e possui sistema de iluminação por LEDs de infravermelho próximo (850 nm).

A célula de equilíbrio conta com um sistema de agitação (não representado) constituído por uma placa de agitação magnética e por uma barra magnética a qual é inserida no interior da célula. Para controle da temperatura, a célula é encaixada em um bloco de alumínio (região tracejada (20)), o qual possui caminhos internos por onde circula um fluido proveniente de um banho termostático, possibilitando controlar a temperatura entre 0 e 100°C.

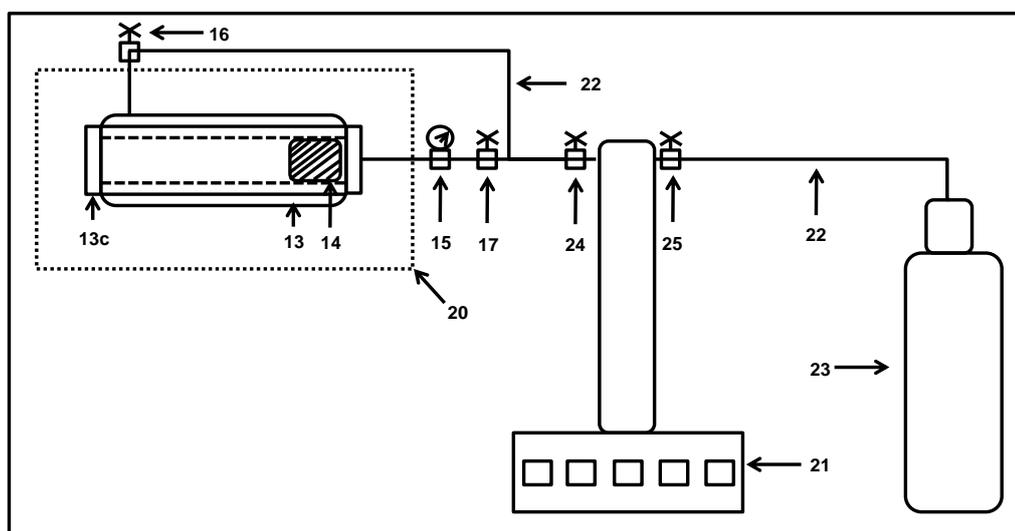


Figura 8. Diagrama esquemático da unidade de equilíbrio de fases a alta pressão baseada no método sintético.

Além disso, a unidade conta com um transdutor de pressão (NOVUS, TP HUBA, 691 (15)) ligado a um indicador universal de processo (NOVUS, N1500 (não representado)), um termopar tipo J (não representado) inserido na parte frontal da célula para monitoramento da temperatura e também conectado a um indicador universal (NOVUS, N1500), uma válvula de agulha (16) para deslocar o solvente para a parte frontal da célula durante sua alimentação e outra (17) para permitir o contato entre o solvente e o fundo da célula, possibilitando o deslocamento do pistão e conseqüente controle da pressão do sistema. Uma válvula de esfera

(24) isola a unidade experimental da bomba de seringa durante o deslocamento do gás do cilindro para a bomba e a outra válvula de esfera (25) evita que a cabeça do cilindro seja pressurizada durante a realização dos experimentos. Tubulações (22) em aço inox sem costura (Swagelok) de diferentes diâmetros completam o aparato.

Com base nas especificações de segurança estabelecidas para os componentes deste sistema, os limites para operação segura desta unidade experimental são os seguintes: Pressão, entre a atmosférica e 300 bar; temperatura, entre 0 e 100 °C, volume total da mistura (independente da composição), entre 11 e 15 mL.

O procedimento experimental para as medidas de transição de fases empregando o aparato experimental proposto é semelhante aos procedimentos descritos nos trabalhos que empregam o método sintético (COMIM *et al.*, 2010; CORRÊA *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2012). No início de cada experimento, uma quantidade precisa de soluto é pesada em uma balança analítica (marca Shimadzu, modelo AX 200) com precisão de 0,0001 g, e carregada dentro da célula de equilíbrio. Em seguida, uma corrente de CO₂ a baixa pressão é lentamente aplicada dentro da célula para remover o ar residual. Em seguida, adiciona-se o solvente (CO₂), utilizando a bomba de seringa (à temperatura e pressão constantes), até se obter a composição global desejada. O sistema é então mantido sob agitação contínua, com o auxílio de um agitador magnético e de uma barra magnética recoberta com Teflon[®]. Este sistema de agitação é de fundamental importância, pois mantém a temperatura homogênea em todo o interior da célula. Além disso, favorece a transferência de massa entre as fases diminuindo os tempos necessários para solvatação do soluto e, conseqüente, homogeneização do sistema.

Na sequência do procedimento, liga-se o controle de temperatura da célula de equilíbrio, o qual consiste de um banho termostático com circulação externa (Julabo, ED) e programa-se a temperatura desejada. Quando se atinge a temperatura ajustada, aumenta-se a pressão do sistema até o ponto em que apenas uma fase homogênea seja visualizada dentro da célula. Nesse momento, o sistema é mantido estável por um período mínimo de 20 minutos para estabilização. Vale salientar que para uma determinada composição global ajustada no início de cada corrida é possível realizar as medidas de transição de fases em várias temperaturas de acordo com o planejamento experimental. Para se alterar a composição do sistema, inicia-se outra corrida experimental e repetem-se as temperaturas medidas. Com isso, são obtidas as isotermas ao longo de toda a faixa de composição estudada.

Para encontrar a pressão de transição de fases (do sistema homogêneo para duas fases ou de duas para mais fases) procede-se da seguinte maneira: primeiramente, a pressão do sistema é diminuída lenta e constantemente (tipicamente a uma taxa de 3 a 4 bar.min⁻¹) utilizando a bomba de seringa como controladora e o próprio solvente (CO₂) como fluido pneumático, até a identificação visual da formação incipiente de uma nova fase. Com isso, é possível determinar a região aproximada de onde ocorre a transição de fases. Em seguida, o sistema é pressurizado novamente até a região de uma fase e aguarda-se novamente o período para total homogeneização das fases. Programa-se uma nova rampa de despressurização na qual a pressão é diminuída constantemente (3 a 4 bar.min⁻¹) até um patamar de ~10 bar acima do possível ponto de transição (determinado previamente). Abaixo desse ponto, a pressão do sistema é diminuída passo a passo até o momento da transição de fases, ou seja, diminui-se a pressão em passos de 0,4 a 0,5 bar ou 0,2 a 0,3 bar (quando se está muito próximo do ponto de transição de fases) e aguarda-se em torno de 30 segundos entre os intervalos (mas pode variar a depender da coloração do sistema e do tipo de transição). Nestes intervalos, o sistema de agitação pode ser desligado para que se observe de maneira mais clara se houve ou não a separação de alguma fase no interior do sistema. Esse procedimento é especialmente importante quando se observam transições multifásicas de duas para três fases, por exemplo. Adotando este procedimento foi possível obter valores de pressões de transição de fases de maneira confiável e reprodutiva.

Nos casos em que a transição de fases ocorre em pressões abaixo da pressão de vapor do CO₂, torna-se necessário despressurizar a linha do pistão manualmente, com o auxílio de uma válvula de agulha. Quando o sistema analisado envolver fluidos escuros como o petróleo, por exemplo, a observação visual direta não pode ser empregada para determinação das transições de fases do sistema. Por isso, torna-se necessário empregar uma técnica ou uma ferramenta que seja capaz de realizar leituras em tais condições, como câmeras de infravermelho. Todas as pressões de transição de fases foram determinadas em triplicata, a fim de se calcular o desvio padrão da medida.

3.3. Modelagem matemática

A modelagem matemática de propriedades termodinâmicas de petróleos e gases naturais é de grande interesse para as companhias petroquímicas, pois ajuda a definir as

condições ótimas de operação dos seus processos (GHAFRI *et al.*, 2014). As abordagens mais empregadas consistem no uso de equações de estado cúbicas (EDE), as quais formam uma plataforma relativamente simples, precisa e flexível para os cálculos de equilíbrio termodinâmico de sistemas formados por hidrocarbonetos (NJI, *et al.*, 2008). A precisão destes modelos depende da disponibilidade e qualidade das medidas experimentais de pressão de vapor, as quais são utilizadas para ajuste dos seus parâmetros (MANAFI *et al.*, 1999).

A equação de estado cúbica de van der Waals foi a primeira capaz de representar o comportamento da fase líquida e vapor. Ao longo dos anos várias modificações foram propostas, principalmente no termo atrativo desta equação. PENG e ROBINSON (1976) propuseram a seguinte equação cúbica para cálculo de equilíbrio termodinâmico:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (3)$$

Sendo P , T , v e R , a pressão, temperatura, volume molar e a constante universal dos gases, respectivamente. Os parâmetros a e b são calculados a partir das propriedades críticas dos componentes, conforme equações (4) e (5), enquanto a função $\alpha(T)$ é calculada em função do fator acêntrico do componente (ω), conforme equações (6) e (7).

$$a = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (4)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (5)$$

$$\alpha = \alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (6)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,2699\omega^2 \quad (7)$$

Onde P_c e T_c representam pressão e temperatura críticas.

Posteriormente, Peng e Robinson acrescentaram uma nova relação para o cálculo de m para compostos com fator acêntrico (ω) acima de 0,49 (AHMED, 2007):

$$m = 0,379642 + 1,48503\omega - 0,1644\omega^2 + 0,01667\omega^3 \quad (8)$$

A equação de estado de Peng-Robinson (EDE-PR) pode ser aplicada a misturas multicomponentes com a introdução dos conceitos de regras de mistura e coeficientes de

interação binários. Para os cálculos de misturas, os componentes são substituídos pelas fases e os parâmetros a , α e b das fases são calculados a partir dos parâmetros dos componentes puros através de regras de mistura. As regras de mistura clássicas para os parâmetros da EDE-PR são apresentadas nas equações (9) e (10).

$$(\alpha\alpha)_m = \sum_i \sum_j [x_i x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})] \quad (9)$$

$$b_m = \sum_i [x_i b_i] \quad (10)$$

Os coeficientes de interação binários (k_{ij}) são fatores de correlação empíricos que devem ser determinados a partir dos dados experimentais de misturas binárias e representam a interação entre os pares de componentes combinados entre si (SOAVE, 1972).

A fugacidade dos componentes numa mistura ou fase, com a EDE-PR, pode ser calculada pela equação (11) e pelo parâmetro auxiliar Ψ_i , calculado pela equação (12).

$$\ln(\Phi_i^F) = \frac{b_i(Z^F - 1)}{b_m} - \ln(Z^F - B) - \left(\frac{A}{2\sqrt{2}B}\right) \left[\frac{2\Psi_i}{(\alpha\alpha)_m} - \frac{b_i}{b_m}\right] \ln \left[\frac{Z^F + (1 + \sqrt{2})B}{Z^F - (1 - \sqrt{2})B}\right] \quad (11)$$

$$\Psi_i = \sum_j [x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})] \quad (12)$$

Onde Φ_i^F e Z^F são o coeficiente de fugacidade e o fator de compressibilidade do componente na fase ou na mistura, calculados pelas equações (13) e (14), b_i e b_m são os parâmetros da equação de estado calculados para o componente i e para a mistura e os parâmetros adimensionais A e B são calculados pelas equações (15) e (16).

$$\Phi_i^F = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (13)$$

$$Z^F = \frac{Pv}{RT} \quad (14)$$

$$A = \frac{a\alpha P}{(RT)^2} \quad (15)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (16)$$

3.4. Resultados

3.4.1. Comportamento de fases para os sistemas pseudobinários (CO_2 + Frações de petróleo)

A Tabela 8 apresenta as pressões de transição de fases determinadas experimentalmente para os sistemas CO_2 (1) + F1 (2) e CO_2 (1) + F2 (2) em diferentes composições e temperaturas.

Tabela 8. Resultados experimentais de equilíbrio de fases para os sistemas pseudobinários CO_2 (1) + F1 (2) e CO_2 (1) + F2 (2).

x_{CO_2}	T (°C)	P (bar)	Tipo de transição	x_{CO_2}	T (°C)	P (bar)	Tipo de transição
Sistema CO_2 (1) + F1 (2)							
0,441	20	$30,1 \pm 0,1$	ELV - PB	0,534	20	$32,8 \pm 1,9$	ELV - PB
	40	$42,0 \pm 0,1$	ELV - PB		40	$46,8 \pm 0,4$	ELV - PB
	60	$52,8 \pm 0,4$	ELV - PB		60	$59,3 \pm 1,1$	ELV - PB
	80	$62,3 \pm 0,6$	ELV - PB		80	$73,5 \pm 0,2$	ELV - PB
0,728	20	$38,0 \pm 1,2$	ELV - PB	0,915	20	$48,1 \pm 0,7$	ELV - PB
	40	$57,8 \pm 0,8$	ELV - PB		40	$71,1 \pm 0,7$	ELV - PB
	60	$79,1 \pm 0,3$	ELV - PB		60	$98,5 \pm 1,3$	ELV - PB
	80	$100,5 \pm 2,1$	ELV - PB		80	$120,5 \pm 1,5$	ELV - PO
0,981	20	$53,8 \pm 0,1$	ELV - PB				
Sistema CO_2 (1) + F2 (2)							
0,392	20	$29,5 \pm 0,5$	ELV - PB	0,610	20	$45,6 \pm 0,8$	ELV - PB
	40	$37,9 \pm 0,1$	ELV - PB		40	$63,3 \pm 0,4$	ELV - PB
	60	$48,3 \pm 0,1$	ELV - PB		60	$81,3 \pm 0,4$	ELV - PB
	80	$56,2 \pm 0,1$	ELV - PB		80	$99,0 \pm 0,5$	ELV - PB
0,785	20	$47,9 \pm 0,9$	ELV - PB	0,936	20	$47,9 \pm 1,4$	ELV - PB
	40	$72,8 \pm 0,4$	ELV - PB		40	$76,8 \pm 0,4$	ELV - PB
	60	$103,7 \pm 0,6$	ELV - PB		60	$115,0 \pm 0,7$	ELV - PB
	80	$134,8 \pm 0,9$	ELV - PB		80	$150,0 \pm 0,5$	ELV - PB
0,971	20	$51,0 \pm 0,5$	ELV - PB	0,986	20	$50,3 \pm 0,9$	ELV - PB
	40	$78,4 \pm 0,2$	ELV - PB		40	$78,1 \pm 0,1$	ELV - PB
	60	$114,4 \pm 0,6$	ELV - PO				
	80	$147,3 \pm 0,4$	ELV - PO				

Para os sistemas apresentados na Tabela 8, as transições de fases foram determinadas sem o uso do microscópio digital portátil, pois o sistema apresenta uma coloração clara, possibilitando identificar as transições de fases a olho nu. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura entre 20 e 80 °C, e pressões até 150 bar e, observaram-se apenas equilíbrios bifásicos líquido-vapor com transições de fases do tipo bolha (ELV-PB) e orvalho (ELV-PO) para ambos os sistemas. Os desvios padrões, calculados a partir da tréplica de experimentos, indicam uma boa reprodutibilidade das medidas, com desvio médio de 0,5 bar.

A Tabela 9 apresenta os dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema pseudobinário CO₂ (1) + F3 (2) em diferentes composições e temperaturas. Para esse sistema, além do equilíbrio líquido-vapor, observou-se o surgimento de uma região de imiscibilidade líquido-líquido nas frações molares de CO₂ acima de 0,739 para as temperaturas de 20 e 40 °C.

Tabela 9. Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema pseudobinário CO₂ (1) + F3 (2).

x_{CO_2}	T (°C)	P (bar)	Tipo de transição	x_{CO_2}	T (°C)	P (bar)	Tipo de transição
0,369	20	34,6 ± 2,1	ELV – PB	0,887	20	*	-
	40	38,2 ± 0,2	ELV – PB		40	230,4 ± 0,2	ELL
	60	48,0 ± 0,7	ELV – PB		60	212,2 ± 0,4	ELV-PB
	80	55,1 ± 0,1	ELV – PB		80	-	-
0,630	20	53,7 ± 0,3	ELV – PB	0,900	20	*	-
	40	75,2 ± 0,2	ELV – PB		40	235,5 ± 3,5	ELL
	60	93,5 ± 0,7	ELV – PB		40	92,8 ± 1,1	ELLV
	80	115,2 ± 0,5	ELV – PB		60	215,1 ± 0,1	ELV-PB
0,739	20	103,0 ± 3,5	ELL	0,907	80	-	-
	20	55,3 ± 0,4	ELLV		20	*	-
	40	92,0 ± 0,5	ELV - PB		40	250,1 ± 2,1	ELL
	60	127,3 ± 0,1	ELV – PB		60	219,5 ± 0,1	ELV-PB
0,811	80	157,8 ± 0,2	ELV - PB	80	-	-	
	20	*	-	0,811	40	156,2 ± 1,2	ELL
	40	83,0 ± 0,7	ELLV		60	170,3 ± 0,4	ELV – PB
	60	170,3 ± 0,4	ELV – PB		80	197,7 ± 0,3	ELV – PB
80	197,7 ± 0,3	ELV – PB					

* Sistema não homogêneo com pressão de 300 bar.

Os parâmetros de interação binária (k_{ij}) para os sistemas CO₂ (1) + F1 (2) e CO₂ (1) + F2 (2) foram ajustados com base nos dados experimentais de equilíbrio de fases deste trabalho. Empregou-se uma rotina com o método de Newton Truncado (disponível no pacote Scipy 0.11), e um conjunto de funções e algoritmos implementados na linguagem de programação Python. Verificou-se que um ajuste de parâmetros de interação binária independente da temperatura (ajuste global), é satisfatório para descrever com eficiência o comportamento de fases para esses sistemas, dentro da faixa experimental investigada. A Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros de interação binária estimados para os sistemas investigados acima.

A Figura 9 apresenta a correlação da equação de estado de Peng-Robinson, utilizando o k_{ij} global de 0,0906, com os dados experimentais de equilíbrio de fases, em um diagrama P-x-y, para o sistema CO₂ (1) + F1 (2). A Figura 10 apresenta a mesma correlação para o sistema CO₂ (1) + F2 (2), sendo que o valor de k_{ij} global utilizado foi 0,0790. Em ambos os sistemas, observa-se um comportamento similar ao diagrama do tipo I para misturas binárias, segundo classificação de van KONYNENBURG e SCOTT (1980).

Verifica-se nas Figuras 9 e 10 que a EDE-PR, com a clássica regra de mistura quadrática, e k_{ij} global, descreve o comportamento dos dados experimentais de maneira satisfatória, permitindo inclusive, as representações dos pontos de orvalho que ocorreram no sistema CO₂ (1) + F1 (2) na temperatura de 80 °C e $x_1 = 0,915$, e também no sistema CO₂ (1) + F2 (2) com $x_1 = 0,971$ nas temperaturas de 60 e 80 °C. Esses resultados indicam que a quantidade de dados experimentais medidos para esses sistemas são suficientes para descrever o seu comportamento de fases em altas pressões.

O diagrama P-x-y para o sistema CO₂ (1) + F3 (2) é apresentado na Figura 11. A região trifásica (ELLV) observada nas temperaturas de 20 e 40 °C, sugere que este sistema apresenta comportamento de fases do tipo III, segundo a classificação de van KONYNENBURG e SCOTT (1980). Esse comportamento se deve a presença de compostos pesados, os quais são parcialmente solúveis na fase líquida rica em CO₂, devido às diferenças acentuadas no peso molecular e na volatilidade. Comportamento similar foi observado na literatura, para o sistema constituído por CO₂ e um petróleo sintético, formado por uma mistura de alcanos, ciclo-alcanos e aromáticos com no máximo 30 átomos de carbono em suas estruturas (GHAFRI *et al.*, 2014) e também pelo sistema binário CO₂ e n-hexadecano (POLISHUK *et al.*, 2003).

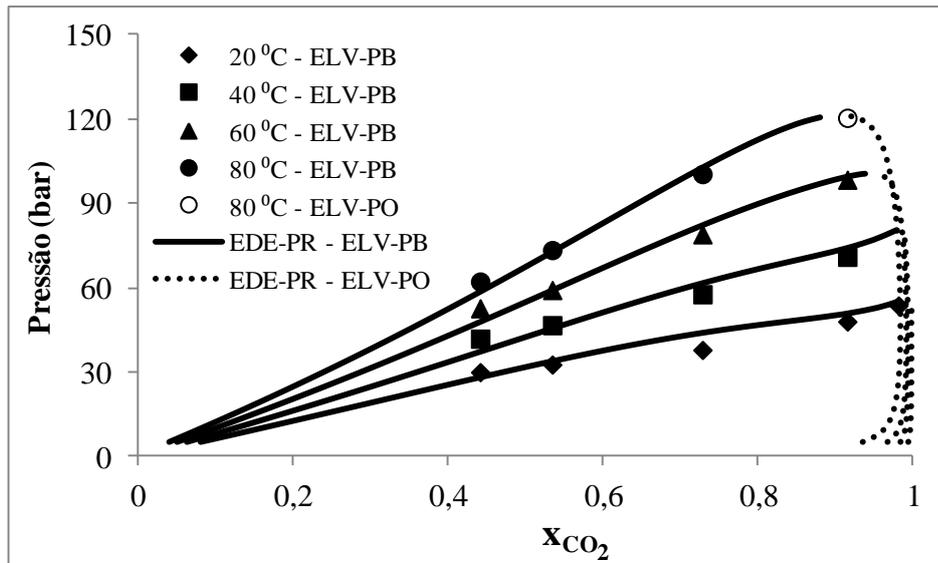


Figura 9. Diagrama P-x para o sistema CO₂ (1) + F1 (2) em diferentes temperaturas. Linhas denotam os valores calculados com EDE-PR.

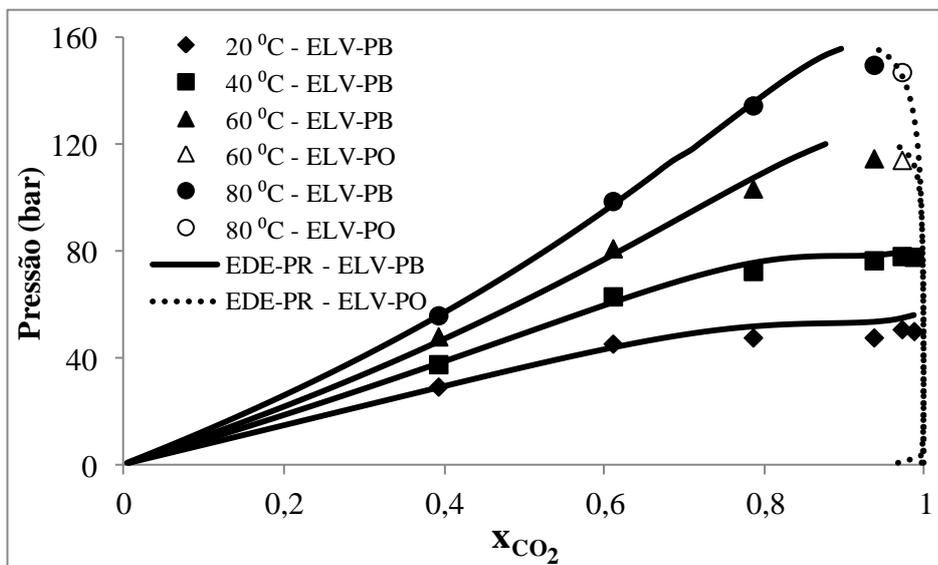


Figura 10. Diagrama P-x para o sistema CO₂ (1) + F2 (2) em diferentes temperaturas. Linhas denotam os valores calculados com EDE-PR.

Para o sistema CO₂ (1) + F3 (2), não foi possível ajustar os parâmetros de interação binária de forma global, devido ao comportamento complexo deste sistema em baixas temperaturas. Assim, os valores de k_{ij} foram ajustados para cada isoterma e seus valores estão

apresentados na Tabela 10, juntamente com os parâmetros estimados para os demais sistemas. A Figura 11 apresenta o desempenho da EDE-PR para prever o comportamento de fases do sistema CO₂ (1) + F3 (2) nas diferentes temperaturas.

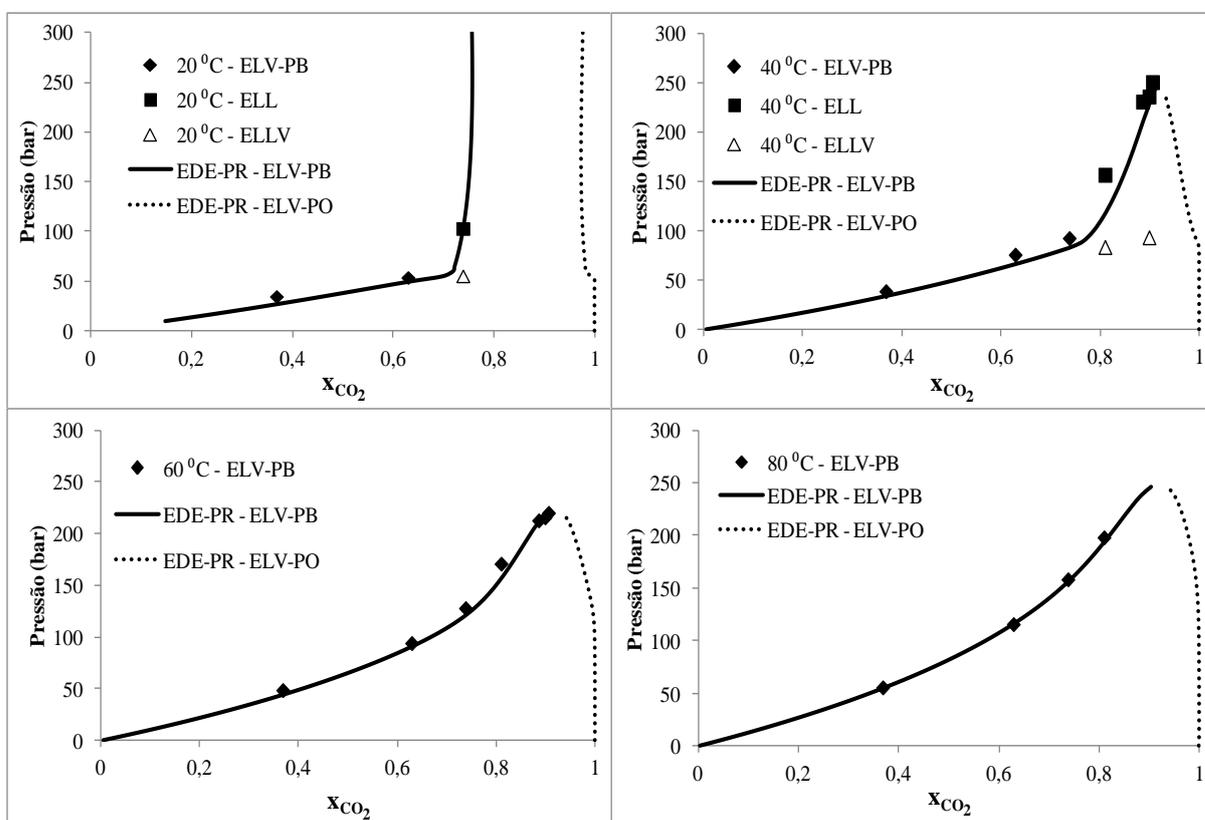


Figura 11. Diagrama P-x-y para o sistema CO₂ (1) + F3 (2) em diferentes temperaturas. Linhas denotam os valores calculados com EDE-PR.

Tabela 10. Coeficientes de interação binária entre o dióxido de carbono (CO₂) e frações destiladas de petróleo.

Temperatura (°C)	k_{ij}			
	F1	F2	F3	F4
20			0,0960	
40	0,0906*	0,0790*	0,0840	0,1257
60			0,0830	0,1329
80			0,0800	

* k_{ij} global

Verifica-se, na Figura 11, que a correlação do modelo com os dados experimentais é apreciável, mesmo nas regiões de imiscibilidade líquido-líquido. Além disso, o modelo indica uma região de diagrama aberto para a temperatura de 20 °C. Esse fenômeno foi confirmado pelos dados experimentais, uma vez que não foi possível alcançar a homogeneidade deste sistema com pressões de até 300 bar, nas frações molares entre 0,811 e 0,907.

3.4.2. Medidas experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO_2 (1) + Petróleo cru (2)

Para a condução das medidas experimentais de equilíbrio de fases entre o CO_2 e petróleo cru, fez-se necessário a utilização do microscópio digital portátil com LEDs de infravermelho para auxiliar na visualização das transições de fases, devido a coloração escura deste sistema. Além disso, a parte frontal da célula de equilíbrio de fases, a qual contém a janela de safira para visualização do sistema, foi levemente inclinada em relação à parte traseira. Desse modo, a formação de uma nova fase durante as transições de fases líquido-vapor, por exemplo, ocorre na parte frontal da célula, rente à janela de safira, possibilitando a visualização. Sem a inclinação da célula, a nova fase formada na transição poderia aparecer no fundo da célula de equilíbrio (junto ao pistão) e não ser detectada, pois o microscópio não possui poder de penetração no sistema escuro. A Figura 12 apresenta uma sequência de imagens obtidas com o auxílio do microscópio digital durante uma transição do tipo líquido-vapor com ponto de bolha (ELV-PB), para o sistema com fração molar de CO_2 de 0,479, a 60 °C. Neste caso, a transição de fases foi observada na pressão de 56 bar.

A imagem superior da Figura 12 representa o sistema a 60 bar (os pontos brancos da imagem são os reflexos do sistema de iluminação). Nesta condição, não é possível identificar nenhuma interface entre as fases do sistema, indicando que ele se encontra em uma única fase ou homogêneo. As imagens menores apresentam com maiores detalhes o local da célula onde a transição de fases foi identificada. Os primeiros sinais do ELV – PB foram observados em 56 bar, quando as bolhas, formadas no seio do sistema, segregaram da fase líquida e se depositaram na parte superior frontal da célula, formando uma interface. As imagens seguintes ilustram o crescimento da fase vapor à medida que a pressão do sistema é diminuída.

Com isso, verifica-se que a combinação do método sintético com sistemas de monitoramento de infravermelho (microscópio digital, por exemplo) pode ser uma boa

alternativa para identificar as pressões de transição de fases em sistemas escuros. Para tanto, basta que a interface entre a fase formada e a fase existente seja bem definida, como nos casos das transições líquido-vapor com ponto de bolha e em algumas transições líquido-líquido onde as densidades das fases são significativamente diferentes. Contudo, transições de fases do tipo sólido-líquido (ESL), por exemplo, onde as interfaces das fases não são bem definidas, podem ser difíceis de serem detectadas com o uso desta metodologia.

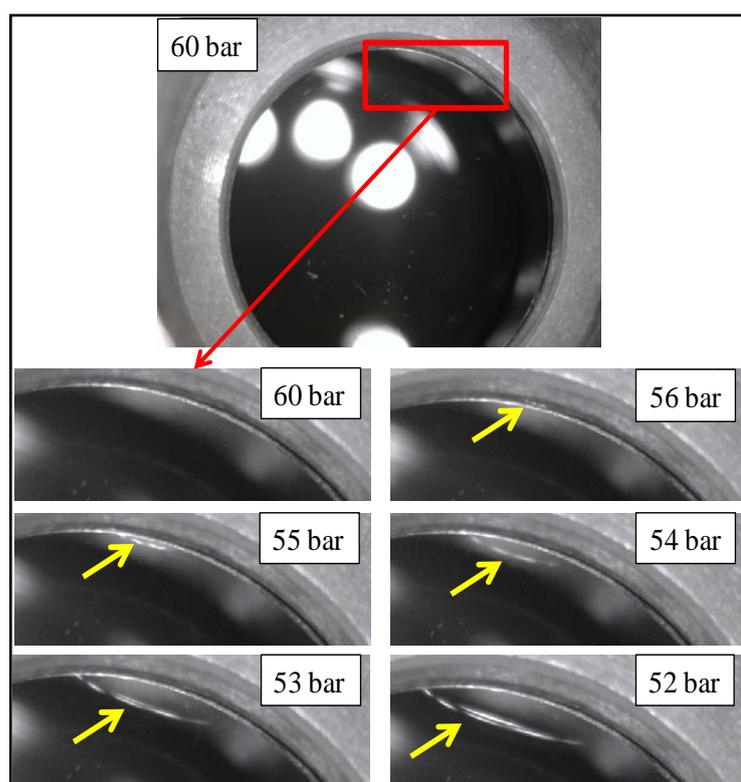


Figura 12. Sequência de imagens capturadas com o microscópio digital durante a transição de fases do sistema CO_2 (1) + petróleo cru (2), com $x_1 = 0,479$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$ (ELV – PB, 56 bar).

A Tabela 11 apresenta os resultados de equilíbrio de fases para o sistema CO_2 (1) + petróleo cru (2), em diferentes composições a 40 e $60\text{ }^\circ\text{C}$. Para este sistema, as medidas experimentais de equilíbrio de fases foram limitadas até a fração mássica de CO_2 de $0,737$. Nesta condição, as transições de fases ocorreram nas pressões de $161,7$ e $179,1$ bar para 40 e $60\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, porém a pressão necessária para solubilizar o sistema foi em torno de 300 bar (limite de operação do aparato experimental). Portanto, em frações molares de CO_2

acima de 0,737, a pressão necessária para atingir a homogeneidade do sistema está fora do limite de operação do aparato experimental disponível.

Tabela 11. Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO₂ (1) + petróleo cru (2).

x_{CO_2}	T (°C)	P (bar)	Tipo de transição
0,367	40	37,1 ± 0,6	ELV - PB
	60	46,4 ± 0,5	ELV - PB
0,479	40	45,9 ± 0,1	ELV - PB
	60	56,0 ± 0,8	ELV - PB
0,566	40	57,8 ± 0,4	ELV - PB
	60	73,1 ± 0,1	ELV - PB
0,691	40	88,1 ± 0,4	ELL
	60	120,1 ± 0,8	EFL
0,737	40	161,7 ± 1,3	ELL
	40	72,5 ± 1,0	ELLV
	60	179,1 ± 1,6	EFL

Analisando a Tabela 11, verifica-se que dentro das condições avaliadas, foram observadas transições de fases bifásicas do tipo líquido-vapor com ponto de bolha (ELV-PB), líquido-líquido (ELL) e fluido-líquido (EFL), além de um ponto trifásico na temperatura de 40 °C e fração molar de CO₂ de 0,737. Constata-se também, que o desvio padrão dos dados experimentais é baixo, considerando a complexidade do sistema em análise.

3.4.3. Predição do comportamento de fases para o sistema CO₂ (1) + petróleo cru (2)

Para a predição do comportamento de fases do sistema formado por CO₂ e petróleo cru, necessita-se empregar os parâmetros de interação binária (k_{ij}) de todos os pseudocomponentes do petróleo (frações destiladas) com dióxido de carbono. No entanto, com o aparato experimental disponível, não foi possível levantar dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema pseudobinário CO₂ + F4. Isso porque, a fração F4 apresenta elevada viscosidade, fazendo com que o sistema de agitação da célula (composto por uma

barra magnética e uma placa de agitação) não seja eficiente e, conseqüentemente, a homogeneização do CO₂ na fração F4 fica comprometida.

Diante desse fato, optou-se por estimar o k_{ij} da fração F4 + CO₂ com base nos dados experimentais do sistema CO₂ (1) + petróleo cru (2). Essa estratégia é coerente do ponto de vista matemático, uma vez que todas as propriedades críticas das frações destiladas são conhecidas e também a sua fração molar no óleo original. Assim, o procedimento de estimação empregou os valores de k_{ij} das frações F1, F2 e F3, previamente determinados, e calculou-se apenas o k_{ij} da fração F4.

A melhor correlação do modelo de Peng-Robinson com os dados experimentais do sistema CO₂ (1) + petróleo cru (2), foi obtida com o ajuste do parâmetro k_{ij} para o sistema CO₂-F4 dependente da temperatura. A Tabela 10 apresenta os valores de k_{ij} estimados para este sistema e as Figuras 13 e 14 apresentam a correlação do modelo com os dados experimentais para o sistema CO₂ (1) + petróleo cru (2), a 40 e 60 °C, respectivamente.

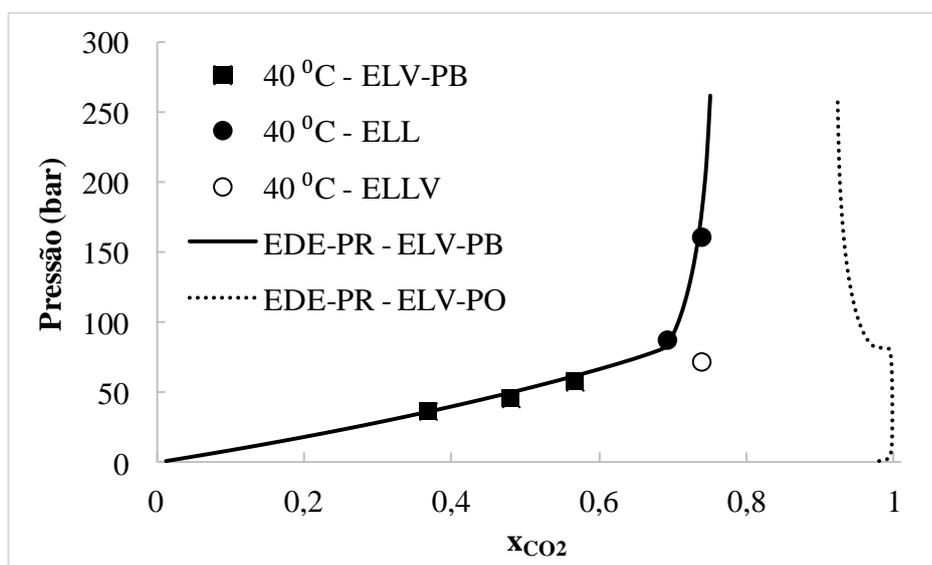


Figura 13. Diagrama P-x-y para o sistema CO₂ (1) + petróleo cru (2) a 40 °C. Linhas denotam os valores calculados com EDE-PR.

Analisando a Figura 13, verifica-se que em frações molares de CO₂ abaixo de 0,566 apenas transições de fases ELV-PB ocorrem no sistema. Na faixa de composição entre 0,566

e 0,691 não foram levantados dados experimentais de equilíbrio de fases. Por conta disso, não foi possível determinar, com precisão, o início da região de imiscibilidade líquido-líquido desse sistema, que é o ponto no qual a curva de ELV-PB encontra a curva trifásica (ELLV). No entanto, pode-se afirmar que a transição de fases determinada para a fração molar de 0,691 (88,1 bar) é ELL (mesmo que não tenha sido possível determinar a transição trifásica para esta condição, por conta das limitações da unidade experimental disponível), pois a pressão de transição de fases está acima da pressão de ELLV, determinada para a composição de 0,737 (72,5 bar).

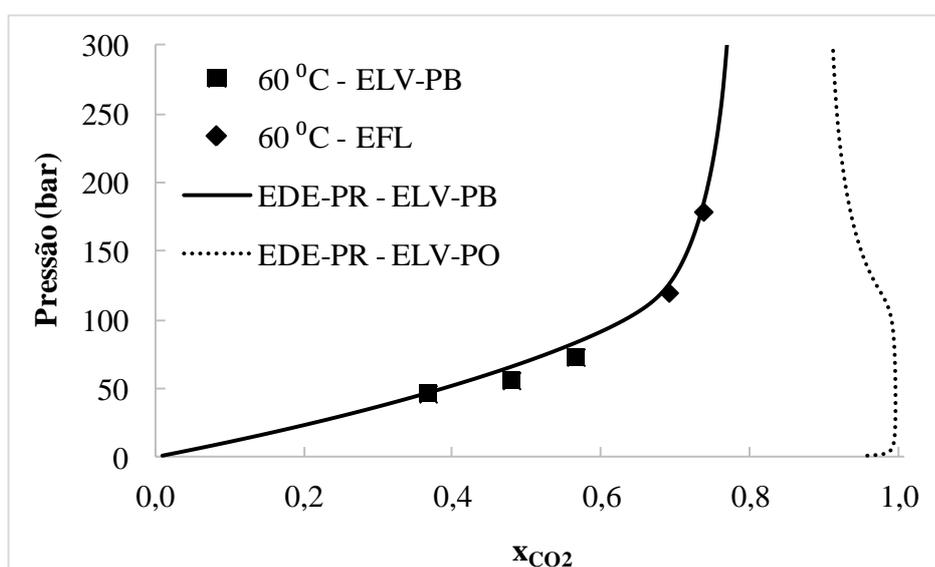


Figura 14. Diagrama P-x-y para o sistema CO₂ (1) + petróleo cru (2), a 60 °C. Linhas denotam os valores calculados com EDE-PR.

O comportamento de fases do sistema CO₂ (1) + petróleo cru (2) a 60 °C (Figura 14), em frações de CO₂ menores que 0,566 foi similar ao observado a 40 °C, sendo que apenas ELV-PB foram observados. Já para as frações molares de 0,691 e 0,737 não foi possível determinar se a nova fase formada na transição era líquida ou vapor, e também não foi possível encontrar nenhum ponto de transição trifásica (ELLV), que é característico em sistemas que apresentam imiscibilidade líquido-líquido. Assim, as transições de fases obtidas para essas condições foram consideradas como fluido-líquido (EFL). Esse tipo de transição é comum para sistemas assimétricos em temperaturas muito acima da temperatura crítica do componente mais leve do sistema, no caso o CO₂, cuja temperatura crítica é 31 °C.

A correlação entre os resultados da simulação do comportamento de fases do sistema CO_2 + petróleo cru utilizando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson, com os dados experimentais, apresentados nas Figuras 13 e 14 foi de 0,995. Estes resultados indicam que a metodologia adotada neste trabalho para obtenção, caracterização e estimação das propriedades críticas dos pseudocomponentes foi bem sucedida, uma vez que o comportamento de fases do sistema CO_2 + petróleo, foi muito bem descrito com as informações dos pseudocomponentes deste sistema original.

4. Espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) aplicada para o estudo de equilíbrio de fases em altas pressões

Lembrando a citação de RICHON (2009), de que caso não haja nenhum método suficientemente robusto para o estudo de equilíbrio de fases de um determinado sistema, este deveria ser projetado e construído. Neste sentido, o atual capítulo é dedicado à apresentação de uma metodologia inédita para o estudo de equilíbrio de fases de sistemas a alta pressão, empregando a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) (que é uma técnica analítica) em uma célula de equilíbrio de volume variável, baseada no método sintético. Com isso, pode-se dizer que a tecnologia proposta é um método que engloba as potencialidades das duas categorias dos métodos clássicos (sintético e analítico).

4.1. Embasamento teórico sobre o método proposto

De acordo com as estatísticas apresentadas no trabalho de revisão de FONSECA *et al.*, (2011), o método sintético é o mais aplicado para estudo do comportamento de fases em sistemas pressurizados. Este fato deve-se, principalmente, à praticidade das unidades experimentais, que normalmente não necessitam de equipamentos periféricos (para análise das fases, como comentado anteriormente) e também à possibilidade de trabalho com pequenas quantidades de amostras, devido à flexibilidade de emprego de células de equilíbrio de pequeno porte.

O emprego destas células de equilíbrio, de alta pressão, de volume variável com sistema de visualização é, talvez, a maneira mais simples de se obter dados de equilíbrio de fases a alta pressão. Este sistema é utilizado por diversos grupos de pesquisa no estudo do equilíbrio de fases em todo o mundo (RAEISSI *et al.*, 2013; SCHWARZ *et al.*, 2013; PINTO

et al., 2013), e também foi empregado por integrantes do nosso grupo de pesquisa em alguns trabalhos (TENÓRIO NETO *et al.*, 2013; BORGES *et al.*, 2007).

Recentemente, alguns trabalhos têm proposto melhorias para incrementar a precisão e aplicabilidade do método sintético. GHAFRI, *et al.* (2014), apresentaram uma célula de equilíbrio de volume variável controlada por computador, para estudo de equilíbrio de fases entre um petróleo sintético e dióxido de carbono. De acordo com os autores, o aparato permite o controle preciso da composição do sistema, volume da mistura pressurizada e a determinação visual de diferentes tipos de equilíbrio de fases. O aparato foi validado pela reprodução de dados publicados na literatura, obtendo excelente correlação. ADAMI *et al.* (2013), apresentam um método não invasivo para o estudo do comportamento de fases de um sistema ternário formado por acetona, água e dióxido de carbono, empregando a espectroscopia Raman. O aparato proposto possibilita acesso à composição da mistura do sistema pressurizado, após realizada uma etapa de calibração. Os resultados foram validados com dados da literatura e, segundo os autores, a metodologia pode ser estendida para qualquer sistema cujos componentes apresentem um sinal forte e isolado no espectro Raman. Contudo, nenhuma das metodologias apresentadas pode ser aplicada para análise de sistemas escuros.

Neste sentido, deve-se buscar uma técnica a qual seja capaz de realizar análises em sistemas escuros pressurizados e, preferencialmente, dentro da célula de equilíbrio, para evitar a perturbação do sistema. Uma das opções é a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*).

A espectroscopia de infravermelho próximo tem sido amplamente utilizada nos últimos 30 anos como uma ferramenta analítica, principalmente nas indústrias alimentícias, agrícolas, têxteis, polímeros e petrolíferas. O aumento na popularidade da técnica deve-se a quatro principais vantagens: eficiência, simplicidade, multiplicidade de análises em um único espectro e ser uma técnica não destrutiva. A isso, se junta o rápido desenvolvimento de softwares para análise de uma grande quantidade de variáveis que auxiliam na interpretação dos espectros e facilitam a utilização do NIR (SJÖBLOM *et al.*, 2006). Fibras óticas podem ser usadas para levar a luz da fonte até o local da medida e trazê-la de volta ao detector, tornando possível o uso deste equipamento para monitoramento *on-line* de processos. É reconhecido na literatura que a principal vantagem da região NIR frente a MIR (infravermelho médio) e a FIR (infravermelho distante) é que a radiação pode ser transmitida

através de fibras óticas do tipo sílica, a qual é relativamente mais barata e está disponível em uma grande variedade de tipos e formas (MIJOVIC e ANDJELIC, 1995).

Exemplos bem sucedidos de aplicação desta técnica para análise de propriedades em sistemas escuros foram apresentadas por ARAUJO *et al.* (2008), e ANDRADE (2009), onde as propriedades (teor de água e distribuição de tamanho de gotas, entre outras), de diferentes emulsões de água em petróleo foram eficientemente avaliadas pela técnica NIR em pressão atmosférica. O trabalho de BORGES (2011) demonstra a capacidade desta mesma técnica para o monitoramento de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados, com o uso de sondas de infravermelho resistentes à pressão.

Além disso, existem relatos na literatura onde a técnica NIR é aplicada diretamente para o estudo de equilíbrio de fases em sistemas pressurizados, porém, sem o uso de sondas de imersão. Nestes casos, o feixe de luz é transmitido através de janelas, normalmente de safira, dispostas paralelamente no sistema pressurizado de modo a formar um caminho ótico. Por exemplo, ANDERSEN *et al.* (2001) determinaram a solubilidade de metais quelados em CO₂ supercrítico por espectroscopia NIR. MARTEAU *et al.* (1996) desenvolveram um método que aplica a absorção da radiação NIR para estudo do comportamento de fases de sistemas contendo hidrocarbonetos leves e pesados. A mesma metodologia foi aplicada para estudo do equilíbrio de fases dos sistemas metano-hexatriacontano (n-C₃₆H₇₄) e metano-escaleno (2, 6, 10, 15, 19, 23-hexametil-tetracosano) (MARTEAU *et al.*, 1998) e também para os sistemas metano-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno e metano-9,10-dihidrofenantreno (TOBALY *et al.*, 1999). ASKE *et al.* (2002), empregaram uma célula de espectroscopia NIR, resistente a pressão, para o monitoramento *on-line* da agregação dos asfaltenos e do ponto de bolha em óleos brutos e sistemas modelo, causada pela despressurização.

Assim, propõe-se o desenvolvimento de uma metodologia para o monitoramento de sistemas a alta pressão, empregando a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR). Busca-se com isso uma ferramenta capaz de inferir sobre as propriedades de sistemas pressurizados, sejam eles claros ou escuros, em condições onde as técnicas de monitoramento visual não podem ser aplicadas, como por exemplo, em tubulações que transportam fluidos pressurizados. Além disso, são apresentadas estratégias para o tratamento dos espectros NIR visando a identificação da pressão e do tipo de transição de fases, sem calibrações prévias do espectrofotômetro.

4.2. Desenvolvimento da unidade experimental

A unidade experimental tem como base uma célula de alta pressão, de volume variável, com sistema de visualização através de janelas de safira, baseado no método sintético. Contudo, propõe-se, neste trabalho, uma alteração na configuração do aparato tradicional, por meio do acoplamento de uma sonda de imersão de infravermelho próximo resistente à pressão. Busca-se, com isso, obter uma ferramenta não intrusiva para a determinação das transições de fases dos sistemas em estudo, tornando o procedimento mais rápido, seguro e eficiente e também quebrando uma das principais limitações dos métodos estáticos que é a dificuldade de trabalho com sistemas opacos e escuros como, por exemplo, os que envolvem petróleos.

A unidade experimental proposta está esquematizada na Figura 15 com o detalhe da fixação da sonda NIR na célula de equilíbrio esquematizado na Figura 16. A célula de equilíbrio utilizada possui as mesmas dimensões e características daquela empregada para o estudo do comportamento de fases entre as frações destiladas + CO₂ e petróleo + CO₂, detalhadamente descrita no capítulo 3.

Para fixação da sonda NIR (12), no interior da célula, projetou-se um dispositivo (Figura 17A), que emprega uma peça de aço inox oca, cuja base interna é cônica. Nesta base cônica encaixam-se anilhas de Teflon, as quais vedam a sonda NIR quando a porca superior (não representada) é rosqueada. Dessa maneira, o caminho óptico da sonda NIR fica totalmente imerso no sistema pressurizado em estudo. Um sistema de segurança, composto por um anel e dois parafusos de alumínio (não representados) presos à porca, evita que a sonda seja ejetada da célula em função da pressão interna. Todo esse sistema (célula e sonda) é encaixado em um bloco de alumínio (região tracejada (20)), o qual possui caminhos internos por onde circula um fluido proveniente de um banho termostático, possibilitando controlar a temperatura entre 0 e 100 °C (ver Figura 17).

Outros componentes que se unem ao sistema são: um computador pessoal (19) que é conectado ao espectrofotômetro (18) de infravermelho próximo com transformada de Fourier (FTNIR), fabricado pela ABB, modelo FTLA 2000 – 160. O espectrofotômetro é específico para análises na região do infravermelho próximo, com precisão e estabilidade superior na faixa espectral que vai de 14.000 cm⁻¹ a 3.800 cm⁻¹ (714 - 2631 nm) com resolução menor que

1 cm⁻¹. Opera pelo princípio de varredura contínua do interferômetro tipo Michelson, sendo que esta varredura é processada em menos de 1 segundo. Para a coleta de 1 espectro são realizadas 16 varreduras. Sua fonte é composta de uma lâmpada halogênica de quartzo e o detector é do tipo DTGS (do inglês, *Deutarated Triglycine Sulfate*).

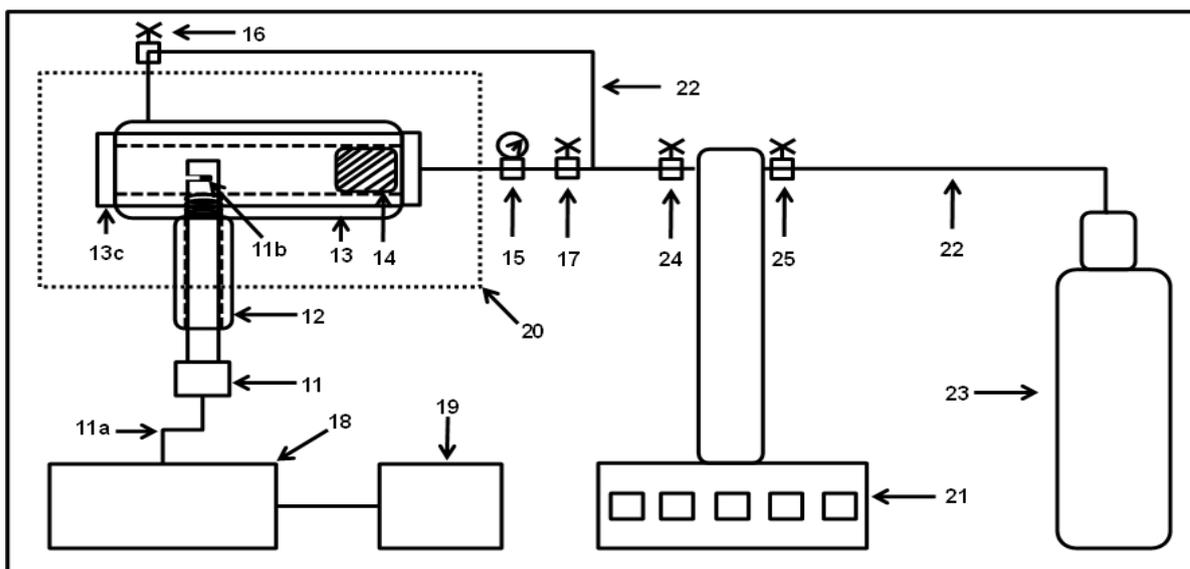


Figura 15. Diagrama esquemático da unidade de equilíbrio de fases a alta pressão que emprega célula de equilíbrio de volume variável com sonda NIR acoplada.

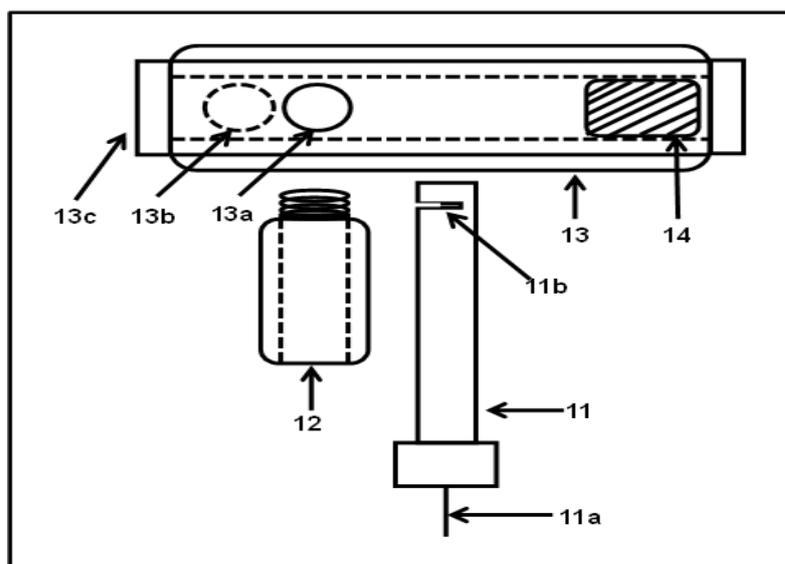


Figura 16. Diagrama esquemático do dispositivo empregado para fixar a sonda NIR na célula de equilíbrio.

A sonda NIR utilizada nos experimentos é dotada de um feixe de fibras ópticas (11a), com aproximadamente 3 m de comprimento. O feixe (11a) é composto por duas fibras multi-modo, de diâmetro igual a 600 μm e com faixa espectral de 500 a 2500 nm. Essa sonda é considerada de transfectância, pois na parte inferior do seu caminho ótico existe um espelho, o qual reflete para o detector toda a radiação que não é absorvida ou desviada pela amostra. Este caminho ótico é fixo, com espessura de 1 mm, em forma de fenda (11b) e resiste a pressões de até 200 bar e temperaturas até 200 $^{\circ}\text{C}$.

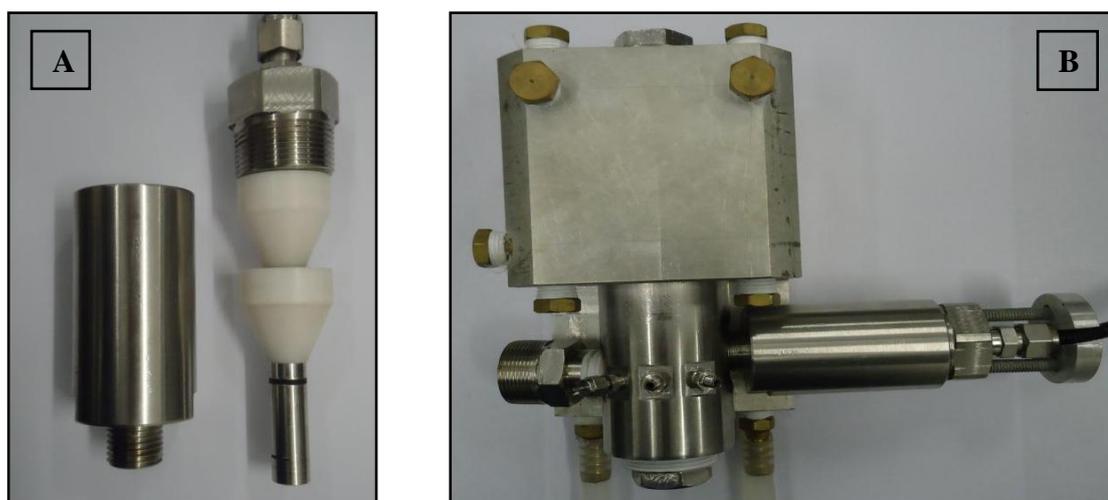


Figura 17. Detalhe da inserção da sonda NIR na célula de equilíbrio.

Com base nas especificações de segurança estabelecidas para os componentes deste novo sistema, os limites para operação segura desta unidade experimental são os seguintes: Pressão, entre a atmosférica e 200 bar; temperatura, entre 0 e 100 $^{\circ}\text{C}$, volume total da mistura (independente da composição), entre 11 e 15 mL.

Detalhes adicionais sobre este aparato experimental, bem como outras possibilidades de aplicação podem ser encontradas no trabalho de BORGES *et al.* (2012).

4.3. Procedimento experimental

O procedimento experimental para as medidas de transição de fases empregando o aparato experimental proposto é semelhante aos procedimentos descritos no Capítulo 3. A única diferença é que, durante o processo de despressurização do sistema para determinar as pressões de transição de fases, uma série de espectros NIR é coletada com o auxílio do espectrofotômetro. Tipicamente, para cada 1 (um) bar de pressão diminuído, um espectro é coletado, com o auxílio do software GRAMS. Cabe salientar que o tempo médio para coleta de cada espectro é em torno de 16 segundos. Isto significa que durante a coleta do espectro, com a pressão baixando continuamente a uma taxa de $3 \text{ bar}\cdot\text{min}^{-1}$, o espectro coletado será referente à uma pequena faixa de pressão. Por exemplo, para se coletar o espectro referente à pressão de 100 bar, o comando para coleta do espectro (início da varredura), é dado em $\sim 100,3$ bar, sendo que ao final da varredura a pressão é de aproximadamente 99,7. Deste modo, para uma corrida experimental onde se varia a pressão para a obtenção da transição de fases, um conjunto de espectros é gerado.

Este procedimento de pressurizar o sistema até o mesmo ficar homogêneo e despressurizar lentamente coletando espectros periodicamente até depois da transição de fases, é repetido no mínimo três vezes para cada temperatura e composição global, para identificar a repetitividade da metodologia e informações coletadas, bem como permitir o adequado tratamento e interpretação dos efeitos mensurados. Em todos os casos, a medida de uma curva experimental leva em média cerca de 7 horas entre carga, condução dos experimentos em triplicata para cerca de 4 temperaturas, despressurização e limpeza do aparelho. Este é um tempo médio para indicar a rapidez da técnica. Porém, cumpre ressaltar que este tempo pode ser ligeiramente variável para mais ou para menos, dependendo da faixa de temperatura de interesse e dos tipos de transição de fases que são observadas.

Cabe salientar que, em uma mesma corrida experimental, o comportamento de fases pode ser observado em diversas temperaturas com uma única carga de mistura. Desta forma, o procedimento e sistema experimental permitem obter dados de forma rápida e bastante otimizada quando comparados aos métodos convencionais para medida do comportamento de fases em sistemas de petróleo a alta pressão.

4.4. Validação da metodologia proposta

Nesta etapa de validação da unidade experimental, é importante que o sistema em estudo forneça condições para que a análise visual possa ser empregada na identificação das transições de fases. Assim, as transições de fases observadas visualmente podem ser comparadas com aquelas obtidas com o espectrofotômetro. Neste sentido, apenas sistemas formados por CO₂ + F2 e CO₂ + mistura das frações F1, F2 e F3 (40/40/20 %m.m⁻¹ cada), com diferentes concentrações em relação ao CO₂, foram utilizadas. Para estes sistemas, foram observados diferentes tipos de transição de fases (líquido-vapor com ponto de bolha (ELV – PB) e ponto de orvalho (ELV – PO), líquido-líquido (ELL) e líquido-líquido-vapor (ELLV)), possibilitando assim, verificar a sensibilidade dos espectros NIR com relação às diferentes transições de fases que são encontradas em processos reais a alta pressão. Por fim, aplicou-se a metodologia para estudo do comportamento de fases do sistema escuro, formado por petróleo + CO₂. Neste capítulo, a composição do sistema será sempre referenciada em base mássica ao invés de base molar, permitindo estabelecer ideias de proporcionalidade de maneira mais simples entre os compostos do sistema.

4.4.1. Sensibilidade do espectro NIR para transições de fases em sistemas pressurizados

A Figura 18 apresenta um espectro de infravermelho próximo, coletado do sistema CO₂ (80 %m.m⁻¹) + F2, na pressão de 90 bar e 40 °C. Nestas condições o sistema encontra-se homogêneo, ou seja, apenas uma fase é observada no interior da célula de equilíbrio.

De acordo com a literatura, o dióxido de carbono, em seu espectro de absorção característico, na região do infravermelho próximo, apresenta um pico a 1438 nm, uma banda dupla em torno de 1.600 nm e uma banda tripla, de maior intensidade, em torno de 2000 nm (TAKEBAYASHI *et al.*, 2011), sendo que a maior absorção, em torno de 2013 nm, é dependente da densidade (BUBACK, 1995). Já os hidrocarbonetos, que são os principais constituintes das frações destiladas de petróleo, apresentam bandas de absorção entre 1600-1800 nm e 1100-1300 nm, que correspondem às primeiras e segundas transições harmônicas (sobretons), respectivamente. Estas bandas também são observadas nos espectros NIR de alcanos puros, com intensidade da absorbância diretamente proporcional ao número de carbonos (BUBACK, 1995). Mudanças significativas em função de pressão e temperatura não

são esperadas para estas bandas nos alcanos puros (WORKMAN Jr., 2001). Todas as bandas características dos compostos envolvidos na mistura podem ser identificadas no espectro apresentado na Figura 18. Uma região de elevada absorbância, observada acima de 2250 nm, atribuída à detecção da rotação das ligações H-C, foi removida das análises devido a sua absorbância estar acima do limite de detecção do espectrofotômetro.

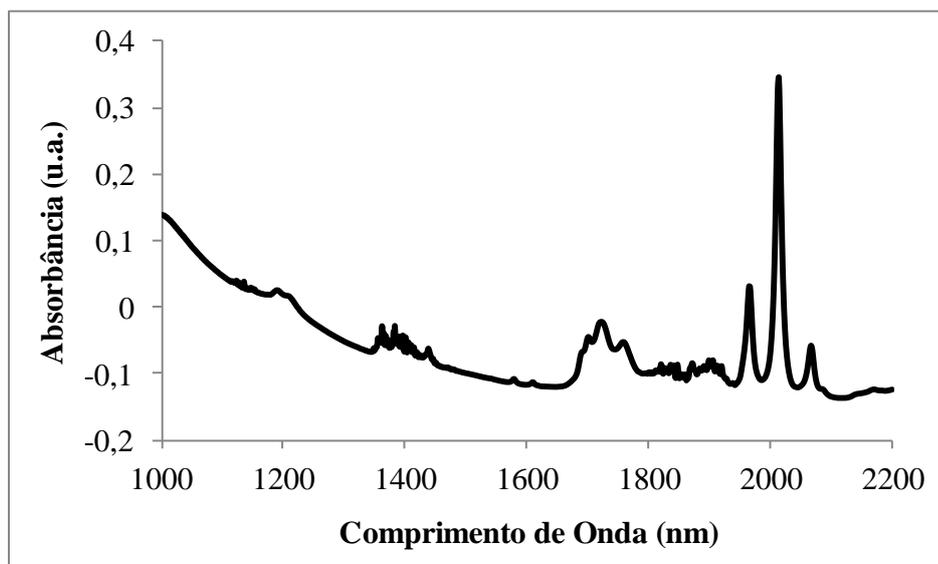


Figura 18. Espectro NIR coletado de um sistema homogêneo, contendo CO₂ (80 % m.m⁻¹) e fração destilada F2 a 40 °C e 90 bar.

Para verificar a sensibilidade do espectrofotômetro, com relação às transições de fases, empregou-se a metodologia descrita previamente. De acordo com esta metodologia, durante o processo de depressurização do sistema, para induzir a transição de fases, os espectros são continuamente coletados e armazenados em um computador pessoal. Para cada 1 bar de decréscimo de pressão, um espectro é coletado, de modo a se obter um conjunto de espectros que represente o sistema antes, durante e após a transição de fases. A Figura 19 apresenta os espectros NIR coletados durante a transição de fases do sistema composto por CO₂ (80 %m.m⁻¹) e F2, na temperatura de 40 °C. Para esta condição, uma transição de fases do tipo líquido-vapor com ponto de bolha (ELV - PB) foi observada visualmente em 76,8 bar.

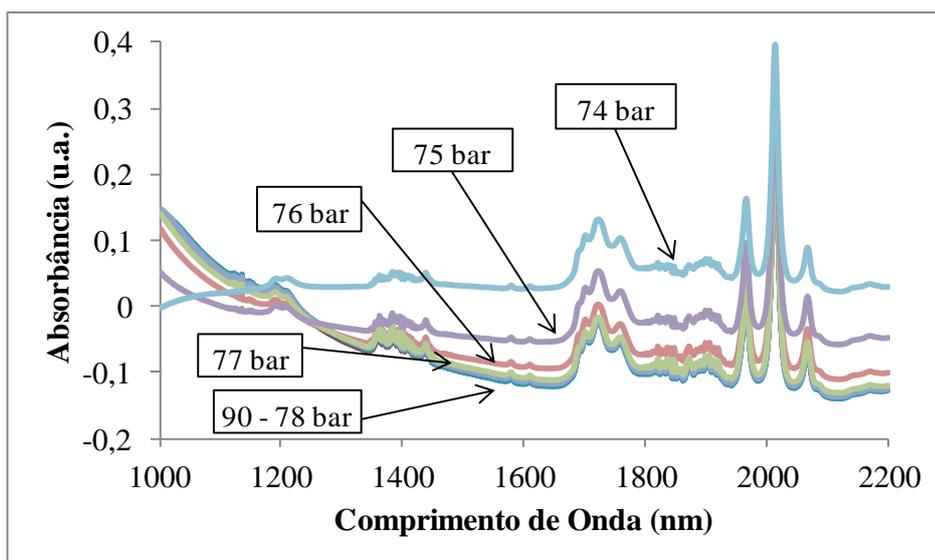


Figura 19. Espectros NIR coletados durante a transição de fases do sistema composto por CO₂ (80 %m.m⁻¹) e F2, na temperatura de 40 °C.

Analisando a Figura 19, é possível observar que os espectros coletados durante a depressurização do sistema, entre 90 e 78 bar, apresentam-se sobrepostos. No entanto, a partir de 77 bar, percebe-se uma pequena variação da linha base do espectro, a qual pronuncia-se com maior intensidade em 76, 75 e 74 bar. Esta alteração ocorre justamente na faixa de pressão onde uma transição de fases do tipo líquido-vapor foi observada visualmente (76,8 bar).

Esta mudança de linha base no momento da transição de fases, pode ser atribuída à dois fatores. O primeiro é relacionado ao fato de que as bolhas que se formam durante a transição líquido-vapor com ponto de bolha (ELV – PB), por exemplo, são detectadas pelo espectrofotômetro no momento em que elas cruzam o caminho ótico da sonda. Outro fator que pode ser considerado é que no momento da transição de fases ocorre uma mudança de composição local dentro da célula de equilíbrio. Ou seja, quando o vapor segrega da fase líquida durante a transição líquido-vapor, ocorre alteração da concentração de gás na fase líquida, que é onde a sonda NIR está inserida. Logo, esta alteração de composição é detectada pelo espectrofotômetro, uma vez que ele apresenta alta sensibilidade para esta propriedade, como demonstrado no Anexo 2, onde a composição do sistema foi precisamente predita pelo modelo de calibração multivariada. O mesmo é esperado para transições de fases do tipo líquido-vapor com ponto de orvalho (ELV – PO) e também para as transições líquido-líquido (ELL).

Contudo, esta alteração no espectro NIR, causada pela transição de fases, pode ser menos pronunciada, a depender do sistema em estudo e da concentração dos compostos na mistura. Para estes casos, a identificação do momento exato da transição de fases pode ficar comprometida, se forem analisados apenas os espectros brutos. Assim, torna-se necessário aplicar tratamentos matemáticos nos espectros, a fim de se identificar com mais clareza o momento da transição de fases. A seguir serão apresentadas algumas estratégias matemáticas, para facilitar a determinação das pressões de transição de fases e também identificar o tipo da transição que ocorre em sistemas pressurizados, utilizando os espectros NIR. Cabe salientar que estas estratégias não estão relacionadas com ferramentas de calibração multivariada, as quais podem ser aplicadas nos espectros NIR, a fim de se obter valores para determinadas propriedades previamente calibradas. Neste primeiro momento, as estratégias matemáticas foram desenvolvidas para fornecer diretamente as pressões de transição de fases e o tipo de transição, sem nenhuma calibração prévia. Estudos preliminares sobre o emprego de técnicas de calibração multivariada para as propriedades de sistemas pressurizados são apresentados no Anexo 2.

4.4.2. Identificação das pressões e do tipo de transição de fases utilizando espectros NIR

Observando a Figura 19, nota-se claramente que os espectros coletados antes da transição de fases apresentam-se praticamente sobrepostos, enquanto que após a transição eles apresentam alterações tanto na linha de base quanto na intensidade dos picos característicos de cada componente do sistema. Assim, ao realizar o somatório da absorvância de cada espectro, na faixa de comprimento de onda entre 1000 e 2200 nm, e projetar estes dados em função da pressão, pode-se obter o momento exato onde ocorre a primeira perturbação nos espectros causada pela transição de fases. A Figura 20 apresenta os resultados desse tratamento aplicado aos espectros da Figura 19.

Analisando a Figura 20 percebe-se que nas pressões antes da transição de fases, o somatório da absorvância dos espectros comporta-se de maneira constante em função da pressão, enquanto que após a transição de fases este comportamento é alterado. Com isso, torna-se possível identificar o momento em que o sistema sofre uma transição de fases. Lembrando que para este caso, o ELV - PB foi observado em 76,8 bar.

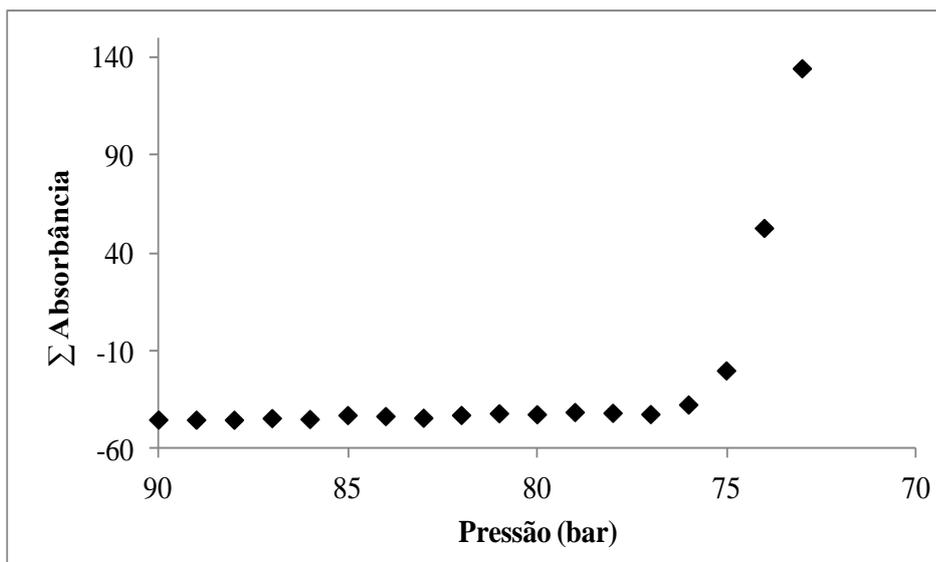


Figura 20. Somatório das absorvâncias dos espectros NIR apresentados na Figura 19 em função da pressão a 40 °C.

Esta mesma abordagem pode ser aplicada para identificar as pressões de transição de fases do tipo líquido-vapor com ponto de orvalho (ELV – PO). Este tipo de transição foi observado para o sistema formado por CO₂ (90 %m.m⁻¹) + F2, nas temperaturas de 60 e 80 °C, onde as pressões de transição de fases foram 114,4 e 147,3 bar, respectivamente. A Figura 21 apresenta o somatório da absorvância dos espectros coletados para estes dois sistemas em função da pressão e a indicação do momento da transição de fases. Como no caso anterior, o espectrofotômetro identifica precisamente o momento da transição de fases no sistema pressurizado.

Embora a metodologia do somatório das absorvâncias em função da pressão tenha se mostrado simples e eficaz, para a identificação das transições de fases, existem algumas condições, normalmente em sistemas compostos por baixas frações de CO₂, onde essa estratégia é menos eficiente na identificação das transições de fases. A Figura 22 apresenta os resultados obtidos para um sistema composto por CO₂ (15 %m.m⁻¹) + F2, a 60 °C. Para este sistema, a transição de fases (ELV – PB) foi visualmente identificada em 48,3 bar.

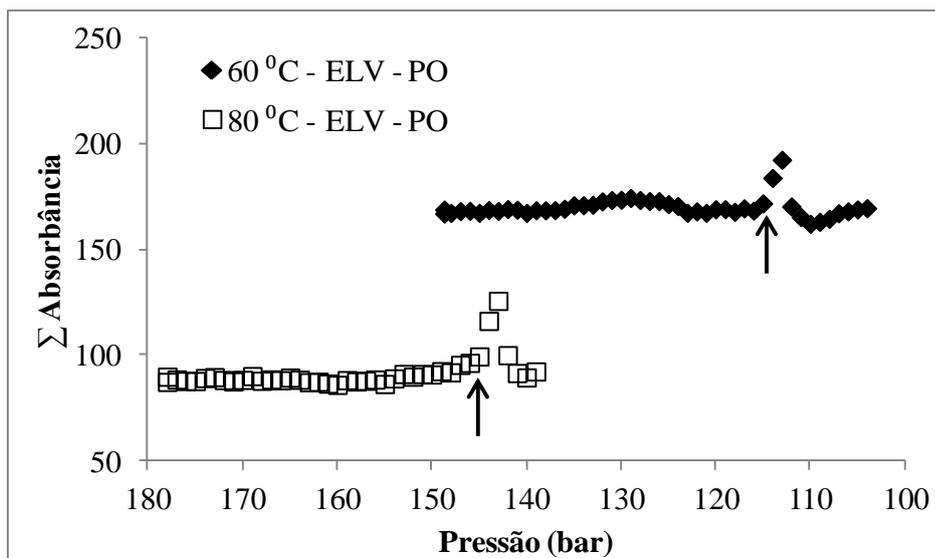


Figura 21. Somatório da absorvância dos espectros NIR coletados durante a transição de fases do tipo ELV – PO para o sistema composto por CO₂ (90 % m.m⁻¹) + F2 em diferentes temperaturas.

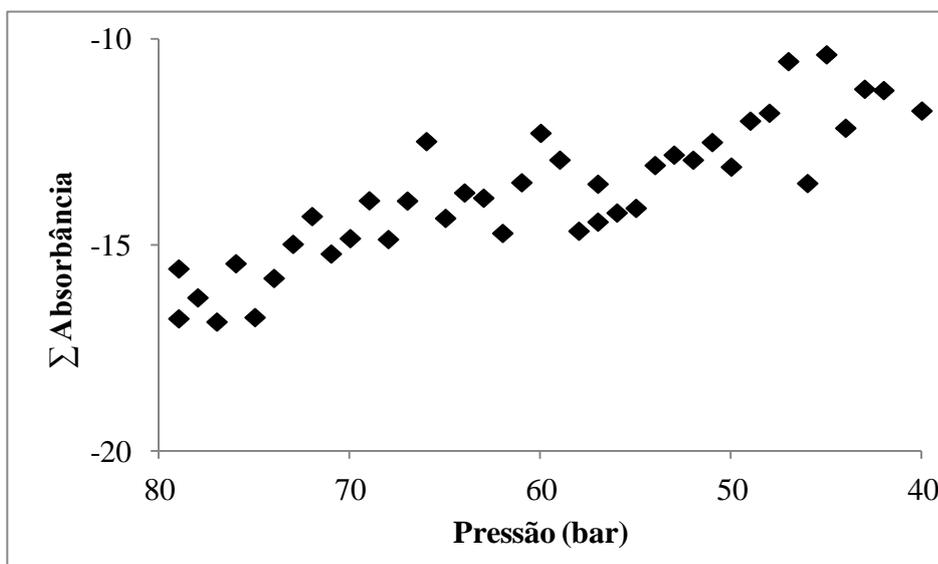


Figura 22. Somatório da absorvância dos espectros NIR coletados durante a transição de fases do tipo ELV – PB para o sistema composto por CO₂ (15 % m.m⁻¹) + F2 a 60 °C.

Na Figura 22 o somatório da absorvância em função da pressão apresenta-se oscilante e com uma tendência de aumento quando a pressão é diminuída. Para casos como esse, torna-se difícil inferir sobre a pressão de transição de fases, pois não existe uma região de

descontinuidade nos dados que poderia ser atribuída à uma transição de fases, como nos casos anteriores.

Nessa situação, propõe-se uma segunda estratégia para o tratamento dos espectros NIR. Esta estratégia faz uso apenas dos picos máximos de absorção de cada componente, e é denominada razão de absorbância (R_{Abs}), dada por:

$$R_{Abs} = \frac{Abs_{CO_2}(2013 \text{ nm}) - Abs_{LB}(2100 \text{ nm})}{Abs_{HC}(1720 \text{ nm}) - Abs_{LB}(2100 \text{ nm})} \quad (17)$$

Sendo, $Abs_{CO_2}(2013 \text{ nm})$, o valor da absorbância em $\sim 2013 \text{ nm}$, referente à absorbância do pico característico do CO_2 ; $Abs_{HC}(1720 \text{ nm})$, o valor da absorbância em $\sim 1720 \text{ nm}$, referente à absorbância do pico característico da fração de hidrocarboneto (F2) e $Abs_{LB}(2100 \text{ nm})$, o valor da absorbância em $\sim 2100 \text{ nm}$, referente ao desconto da linha de base do espectro. A Figura 23 apresenta um espectro NIR coletado de um sistema contendo $CO_2 + F2$, onde são indicados os picos característicos de cada composto e a região assumida como linha base do espectro no cálculo da R_{Abs} .

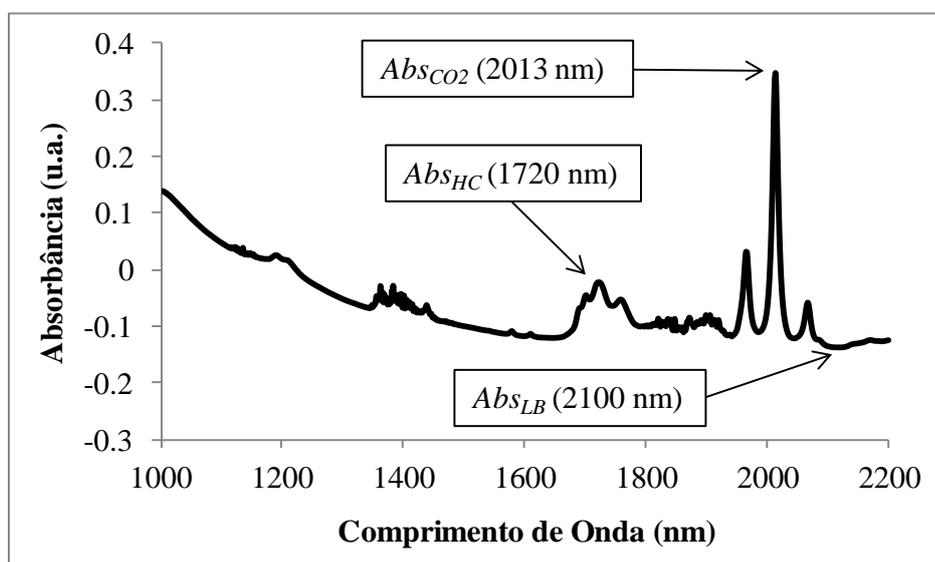


Figura 23. Espectro NIR referente ao sistema CO_2 (80 %m.m⁻¹) + F2, com indicação dos picos característicos e linha base.

A região próxima a 2100 nm foi selecionada como linha base, por não apresentar picos de absorbância, independente da composição do sistema. Assim, a R_{Abs} considera apenas a

relação de intensidade entre os picos característicos de cada componente, desconsiderando as mudanças de linha base do espectro que são comuns no momento da transição de fases. A Figura 24 apresenta a R_{Abs} projetada em função da pressão do sistema, para o mesmo conjunto de espectros da Figura 22.

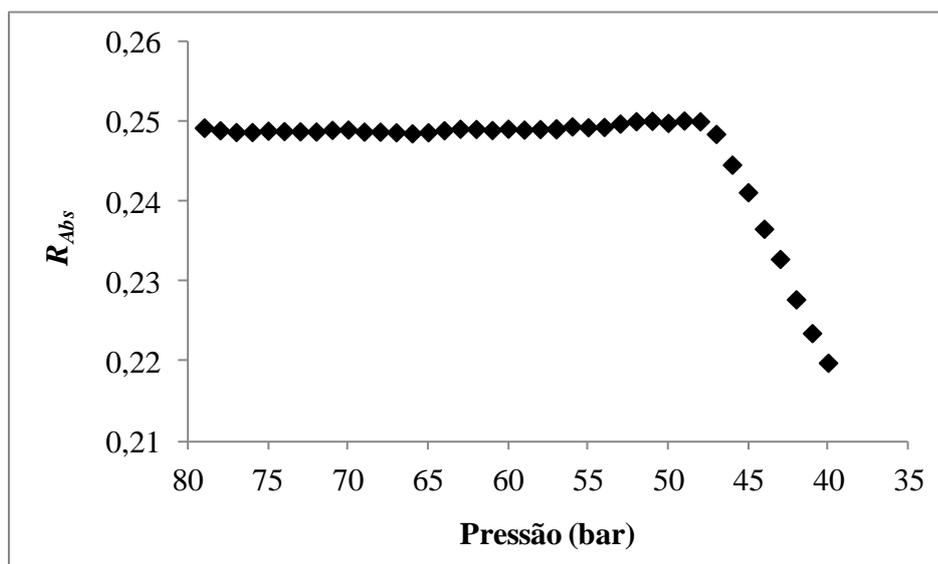


Figura 24. R_{Abs} em função da pressão para o sistema composto por CO_2 (15 m.m^{-1}) + F2 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (ELV –PB visual em 48,3 bar).

Verifica-se na Figura 24 que a R_{Abs} permanece constante antes da pressão de transição de fases e após esse ponto sofre um decréscimo. Esse comportamento está diretamente relacionado às mudanças de composição local que ocorrem no sistema no momento da transição de fases. Neste caso a transição de fases observada foi do tipo ELV – PB, isto significa que uma nova fase (vapor) composta majoritariamente por CO_2 se formou no sistema. Devido à diferença de densidade entre a fase vapor formada e a fase líquida já existente (fase *bulk*), elas acabam separadas, com o vapor se depositando na parte superior do sistema. A composição global do sistema não é alterada, mas a composição da fase líquida ou fase pesada, que é a fase monitorada pelo NIR, torna-se menos concentrada em CO_2 após a transição de fases, diminuindo assim a razão entre as absorvâncias do CO_2 e da fração F2. Seguindo este raciocínio, as transições líquido-vapor com ponto de orvalho (ELV – PO), devem apresentar um aumento na razão entre as absorvâncias do CO_2 e da fração F2, pois a

nova fase formada, nesse tipo de transição, é composta majoritariamente pela fração de hidrocarbonetos (F2) e quando ela se segrega, torna a fase *bulk* mais concentrada em CO₂.

A Figura 25 mostra a R_{Abs} em função da pressão para o conjunto de espectros correspondente ao sistema CO₂ (70 %m.m⁻¹) + mistura de frações a 60 °C, onde uma transição de fases do tipo líquido-vapor com ponto de orvalho, foi visualmente observada em 175 bar. Nota-se que a R_{Abs} aumenta logo após a transição de fases, confirmando a hipótese de que o espectrofotômetro identifica as pressões de transição de fases em sistemas pressurizados por conta das alterações de composição local, que ocorrem em tais sistemas no momento da transição de fases.

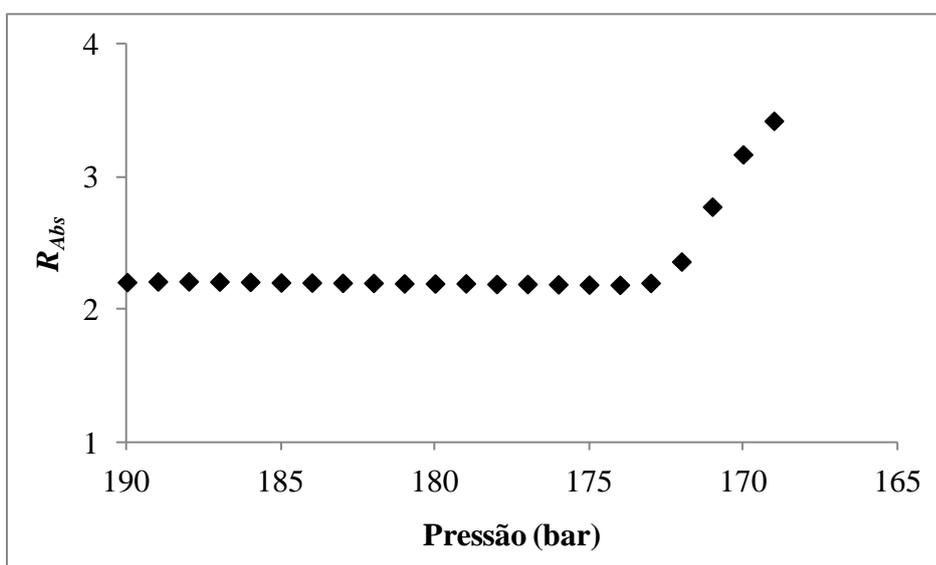


Figura 25. R_{Abs} em função da pressão para os espectros NIR coletados durante a transição de fases do tipo ELV – PO para o sistema composto por CO₂ (70 %m.m⁻¹) + mistura de frações, a 60°C.

Porém, existem algumas condições onde o comportamento da R_{Abs} , após a transição de fases, apresenta-se de maneira não linear, diferente dos exemplos anteriores. A Figura 26 apresenta os espectros coletados da mistura de CO₂ (90 %m.m⁻¹) + F2, nas temperaturas de 20, 40 e 60 e 80 °C, onde transições de fases do tipo líquido-vapor com ponto de bolha (20 e 40 °C) e orvalho (60 e 80 °C), foram visualmente observadas em 51,0, 78,4, 114,4 e 147,3 bar, respectivamente.

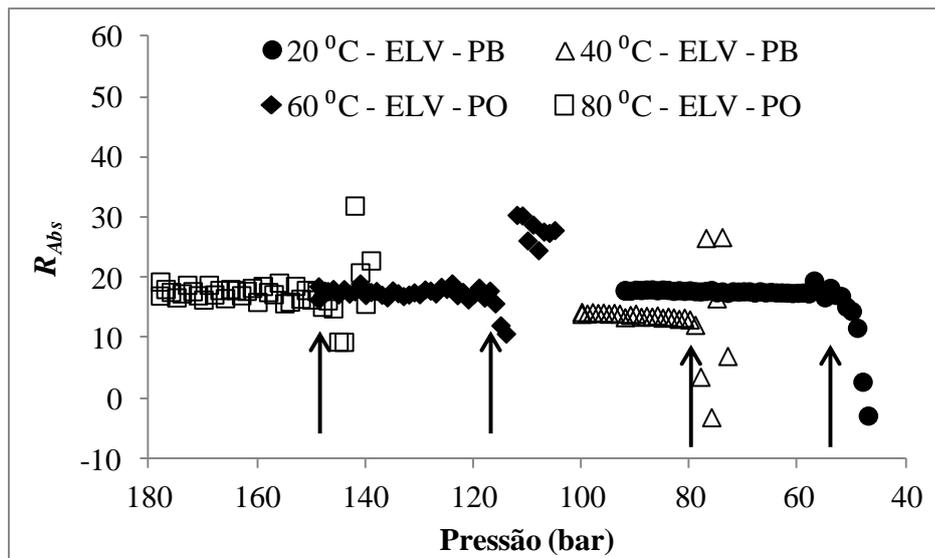


Figura 26. R_{Abs} em função da pressão para os espectros NIR coletados durante as transições de fases do tipo ELV – PB e ELV – PO, para o sistema composto por CO_2 (90 %m.m⁻¹) + F2 em diferentes temperaturas.

Na Figura 26 percebe-se que a R_{Abs} não se comporta de maneira linear após a transição de fases a exemplo dos casos anteriores. Isto pode estar relacionado ao fato de que as condições que estão sendo analisadas estão em uma região muito próxima do ponto crítico da mistura. Quando o sistema encontra-se dentro desta região, as fases presentes apresentam valores de densidades muito próximos, o que dificulta inclusive, distinguir visualmente se a fase formada no momento da transição é líquida ou vapor. Este fenômeno também foi observado para as transições de fases do tipo ELV-PO do sistema composto por CO_2 (80 %m.m⁻¹) + mistura de frações (MF), a 40 e 60°C e CO_2 (90% m.m⁻¹) + MF, a 40°C (Figura 27).

O estudo de transição de fases do tipo líquido-líquido (ELL), utilizando o aparato proposto, foi realizado apenas para o sistema CO_2 + mistura de frações (MF), embora o sistema CO_2 + F3 também tenha apresentado esse tipo de transição. Contudo, como apresentado no Capítulo 3, para o sistema CO_2 + F3 algumas transições de fases do tipo líquido-líquido ocorrem em pressões elevadas, e em outras torna-se necessário aumentar muito a pressão do sistema para se obter a homogeneidade de fases, normalmente para valores próximos ou acima do limite de segurança do aparato proposto (200 bar). Por isso, optou-se em realizar uma mistura das frações F1, F2 e F3 (40/40/20 % (m.m⁻¹)) e empregá-la nos testes de equilíbrio de fases com CO_2 . Desse modo, a região de imiscibilidade líquido-líquido,

diminui para condições passíveis de serem analisadas com o equipamento que está sendo apresentado.

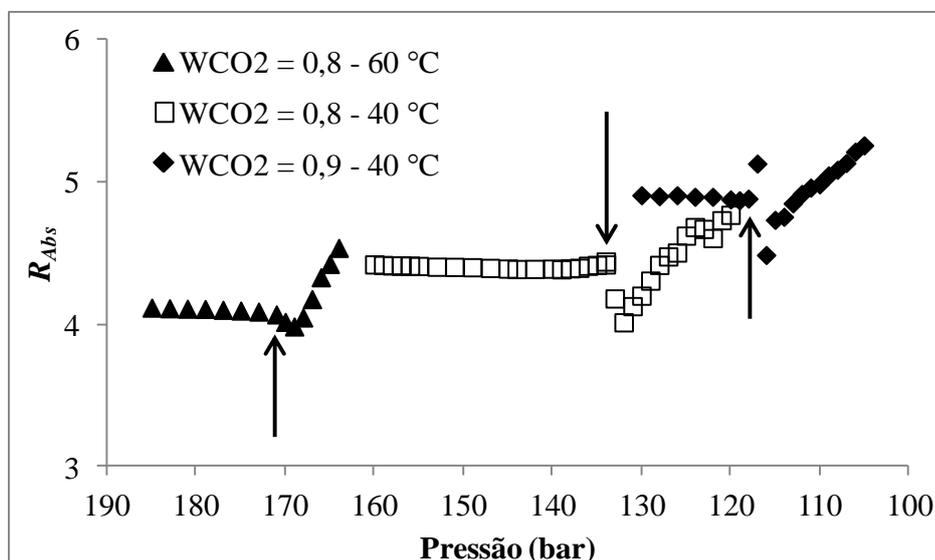


Figura 27. R_{Abs} em função da pressão para os espectros NIR coletados durante as transições de fases (ELV-PO) do sistema formado por CO_2 + mistura das frações (MF), em diferentes composições e temperaturas.

A Figura 28 apresenta a R_{Abs} dos espectros coletados durante as transições líquido-líquido (ELL) e líquido-líquido-vapor (ELLV), ocorridas no sistema composto por CO_2 (70 %m.m⁻¹) + MF, a 30 °C. As pressões de transição de fases observadas visualmente para este sistema foram de 136 bar, para ELL e 64,5 para o ELLV.

Observa-se na Figura 28 que a R_{Abs} em função da pressão responde às transições ELL de maneira semelhante às ELV – PB, com a diminuição da razão de absorvância entre o CO_2 e a mistura de frações, após a transição de fases (ELL). No intervalo de pressão entre ELL e a região trifásica (ELLV), a R_{Abs} apresenta-se oscilante, contudo, após o ELLV é possível verificar um aumento gradativo da R_{Abs} , possibilitando identificar o momento da transição de fases, mesmo que de maneira aproximada ao ponto observado visualmente. Esta perturbação sofrida pela R_{Abs} , no intervalo entre as transições de fases, pode ser atribuída às várias mudanças de composição local que ocorrem nesta região, pois o intervalo de pressão entre

uma transição e outra é amplo (71,5 bar) e, com isso, a fase líquida formada em 130 bar continua crescendo à medida que a pressão do sistema é diminuída.

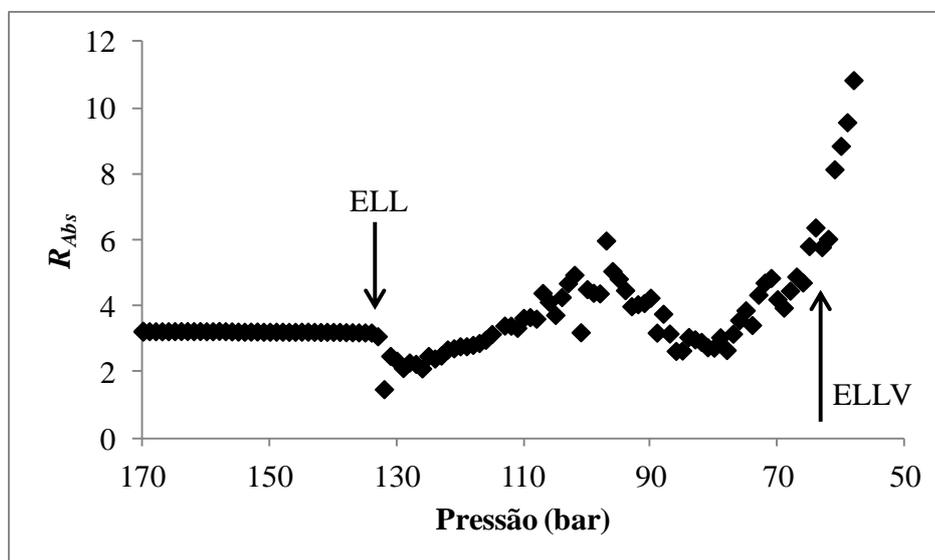


Figura 28. R_{Abs} em função da pressão para os espectros coletados durante as transições líquido-líquido (ELL) e líquido-líquido-vapor (ELLV), do sistema composto por CO_2 (70 %m.m⁻¹) + MF, a 30 °C.

Estes resultados demonstram que a metodologia proposta para o estudo de equilíbrio de fases em altas pressões, utilizando a espectroscopia NIR, acoplada a uma célula de equilíbrio, é eficiente para determinar as pressões de transição de fases (independente do tipo de transição) e também pode ser aplicada para discriminar ELV – PB e ELV – PO. Sendo assim, este aparato será aplicado para o monitoramento de um sistema totalmente escuro, formado por CO_2 e o petróleo original, onde as observações visuais do sistema, mesmo com o uso de câmeras de infravermelho, especiais para este tipo de situação, ficam comprometidas.

4.4.3. Espectroscopia NIR aplicada para o monitoramento das transições de fases em sistemas escuros a alta pressão

Neste estudo, um sistema composto por CO_2 + petróleo original foi empregado para testar a sensibilidade do aparato com relação às transições de fases em sistemas totalmente escuros. A Figura 29 apresenta os espectros NIR coletados durante a transição de fases de um

sistema composto por CO_2 (15 m.m^{-1}) + petróleo, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Para este caso, a transição de fases do tipo ELV – PB foi visualizada em 56 bar.

Observa-se na Figura 29, que assim como para os sistemas anteriores (CO_2 + frações destiladas), os espectros NIR ficam sobrepostos, quando coletados em pressões acima da transição de fases. Após a transição, os espectros têm sua linha base deslocada, fazendo com que a pressão de transição seja identificada. De acordo com os espectros NIR apresentados na Figura 29, pode-se afirmar que a transição de fases ocorreu entre as pressões de 59 e 60 bar, ou seja, o espectrofotômetro identificou a pressão de transição de fases, entre 3 a 4 bar acima da pressão determinada com o auxílio do microscópio digital de infravermelho, o que representa um desvio de aproximadamente 5 %.

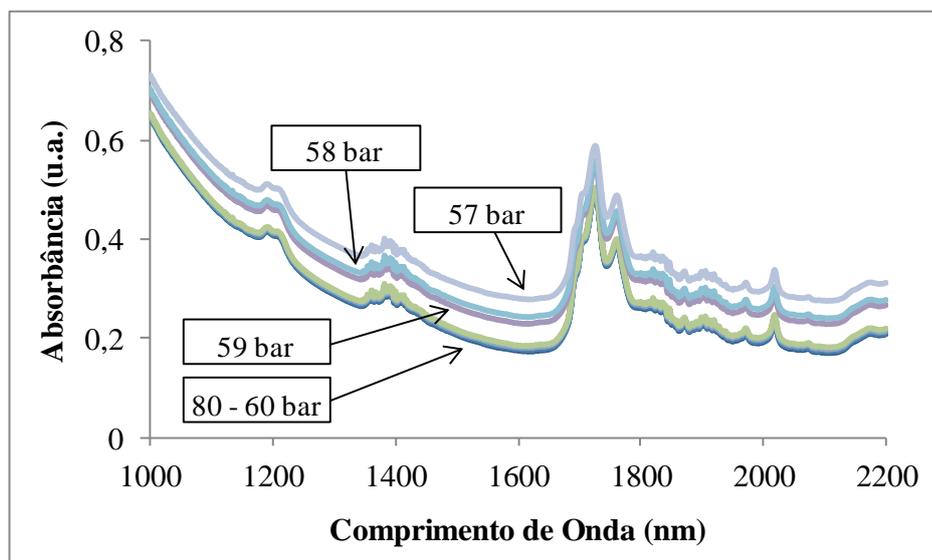


Figura 29. Espectros NIR coletados durante a transição de fases do sistema composto por CO_2 (15 m.m^{-1}) + petróleo, na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Esta diferença pode ser atribuída à deficiência do sistema de visualização, que não capta o momento exato em que as bolhas se formam no sistema, pois esse fenômeno ocorre no seio da fase líquida, onde não é possível fazer o monitoramento, por conta da coloração do sistema. Porém, o espectrofotômetro NIR detecta prontamente o momento da transição de fases, pois a sonda que faz a coleta dos espectros está inserida no seio da mistura e capta as alterações provocadas por estas transições.

A Tabela 12 sumariza as condições de composição e temperatura nas quais as pressões de transição de fases foram investigadas, para o sistema CO₂ + petróleo, além de uma comparação entre as pressões de transição de fases determinadas visualmente e utilizando o NIR. Cabe salientar que a faixa de composição estudada é rica em fase óleo, o que segundo alguns autores (CANZIANI, *et al.*, 2009), é um agravante que limita o emprego da maioria dos métodos sintéticos (por conta das condições de visibilidade) e também oferecem alto grau de complexidade (devido às características das amostras de petróleo) para o emprego dos métodos analíticos, uma vez que cada uma das fases presentes necessita ser analisada separadamente.

Tabela 12. Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO₂ (1) + petróleo cru (2).

W_{CO2}	T (°C)	P_{visual} (bar)	P_{NIR} (bar)	Desvio (%)
0,10	40	37,0	38,0	2,6
	60	46,3	47,0	1,5
0,15	40	45,9	47,0	2,3
	60	56,0	59,0	5,1
0,20	40	57,8	59,0	2,0
	60	73,1	74,0	1,2

Nota: Todas as transições são do tipo líquido-vapor (ELV – PB).

Analisando a Tabela 12, percebe-se que para todas as condições investigadas, o espectrofotômetro NIR detecta o momento da transição de fases (ELV – PB) em pressões maiores do que os valores determinados visualmente, com desvio médio de 2,5 %, independente da estratégia de tratamento aplicada aos espectros NIR (Σ Absorbâncias vs. pressão ou R_{Abs} vs. pressão).

As Figuras 30 - 32 apresentam os resultados do tratamento matemático (somatório da absorbância em função da pressão) aplicado aos espectros para determinação das pressões de transição de fases no sistema CO₂ + petróleo. Verifica-se, em todos os casos, que as transições de fases são claramente identificadas pelo espectrofotômetro NIR. Além disso, pode-se afirmar que nenhum outro tipo de transição de fases, como por exemplo, transições líquido-líquido, ocorreram neste sistema antes da transição líquido-vapor. Essa afirmação baseia-se no

comportamento linear do somatório da absorbância em função da pressão antes da transição de fases do sistema, fato observado nas três condições de composição avaliadas.

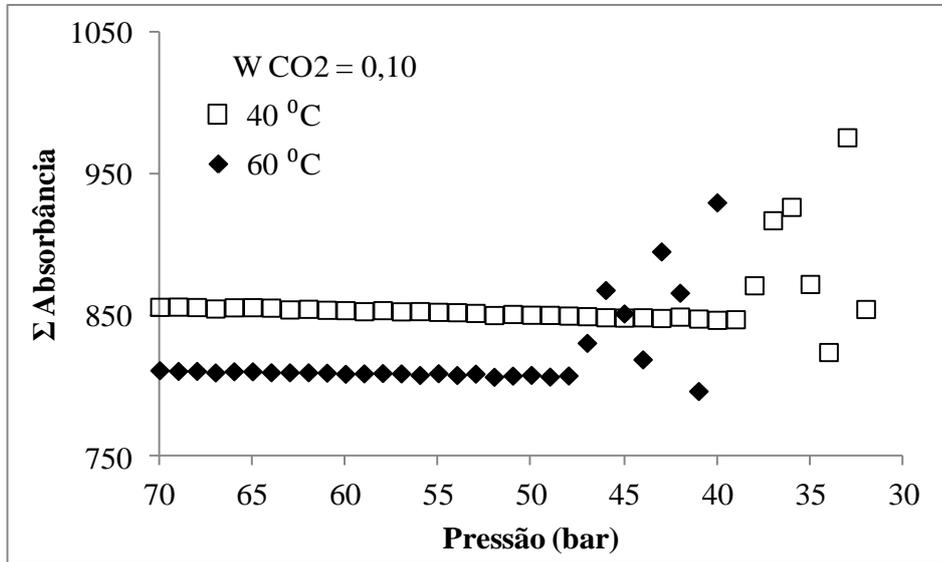


Figura 30. Somatório da absorbância em função da pressão para os espectros NIR coletados durante as transições de fases do sistema CO₂ (10 % m.m⁻¹) + petróleo, a 40 e 60 °C.

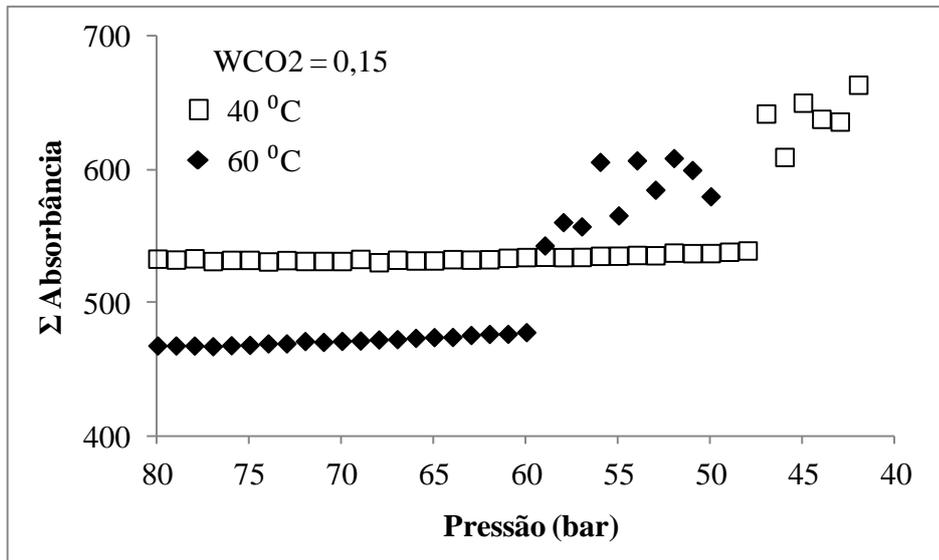


Figura 31. Somatório da absorbância em função da pressão para os espectros NIR coletados durante as transições de fases do sistema CO₂ (15 % m.m⁻¹) + petróleo, a 40 e 60 °C.

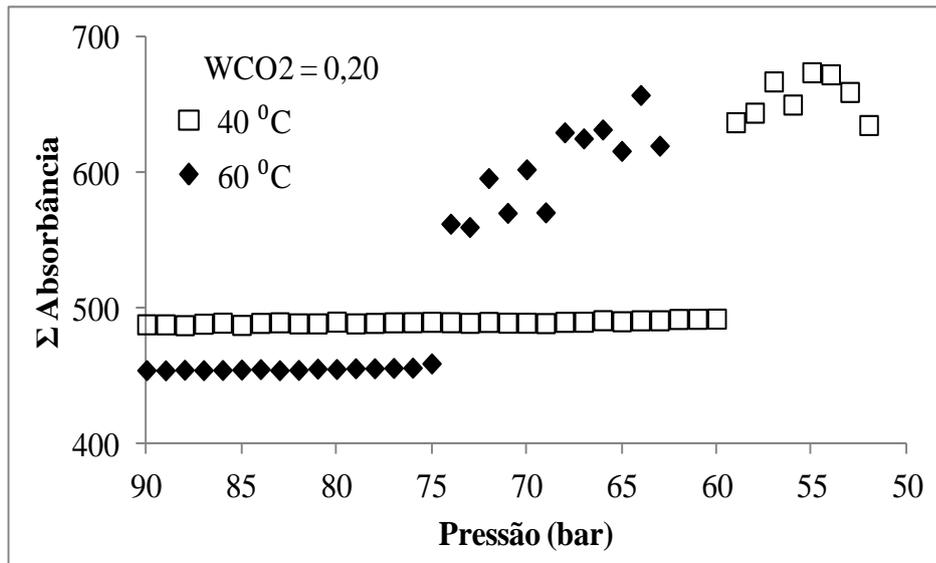


Figura 32. Somatório da absorbância em função da pressão para os espectros NIR coletados durante as transições de fases do sistema CO₂ (20 %m.m⁻¹) + petróleo, a 40 e 60 °C.

Estes resultados comprovam que o aparato experimental proposto apresenta potencialidade para o monitoramento das transições de fases em sistemas escuros, ou mesmo em locais onde a observação visual não pode ser aplicada para identificar as fases existentes, como por exemplo, em reatores de alta pressão ou em tubulações que conduzem fluidos pressurizados.

4.4.4. Comparação das pressões de transição de fases obtidas visualmente e por NIR

As Tabelas 13 e 14, além da Tabela 12 do item anterior, apresentam um resumo de todos os sistemas investigados com o aparato experimental proposto, além da comparação entre as pressões de transição de fases determinadas visualmente ou com o uso do microscópio digital de infravermelho, com aquelas determinadas pelo uso do espectrofotômetro NIR, utilizando a técnica da razão de absorbância entre os picos característicos de cada composto (R_{Abs}). Os três sistemas avaliados com o aparato experimental proposto neste trabalho foram: CO₂ + F2, CO₂ + mistura de frações e CO₂ + petróleo cru, em composições que variam de 0,15-0,95; 0,35-0,90 e 0,10-0,20 (CO₂ m.m⁻¹), respectivamente, na faixa de temperatura entre 20 e 80 °C e pressão máxima de 200 bar. Nestas condições, foram mensuradas 54 diferentes valores de pressões de equilíbrio de fases,

das quais 34 são de ELV – PB, 6 de ELV – PO, 7 de ELL e 7 de ELLV. Todas as transições de fases foram monitoradas visualmente e com o auxílio do espectrofotômetro NIR, através de uma sonda de imersão dentro da célula de equilíbrio. O desvio médio encontrado entre as pressões de equilíbrio determinadas visualmente e com o NIR, considerando os três diferentes sistemas, foi de 1 %. De maneira geral, pode-se afirmar que os maiores desvios foram constatados nas regiões onde a fração mássica de CO₂ está em seus níveis extremos e também para as transições trifásicas (ELLV).

Tabela 13. Comparação entre os dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos visualmente e com uso do NIR para o sistema CO₂ + F2 em diferentes composições e temperaturas.

w _{CO2}	T (°C)	Tipo de transição	Visual	NIR	Desvio (%)
0,15	20	ELV – PB	29,5 ± 0,5	32,0	7,8
	40	ELV – PB	37,9 ± 0,1	38,0	0,3
	60	ELV – PB	48,3 ± 0,1	47,0	-2,8
	80	ELV – PB	56,2 ± 0,1	55,0	-2,2
0,25	20	ELV – PB	45,6 ± 0,8	46,0	0,9
	40	ELV – PB	63,3 ± 0,4	64,0	1,1
	60	ELV – PB	81,3 ± 0,4	82,0	0,9
	80	ELV – PB	99,0 ± 0,5	100,0	1,0
0,5	20	ELV – PB	47,9 ± 0,9	46,0	-4,1
	40	ELV – PB	72,8 ± 0,4	72,0	-1,1
	60	ELV – PB	103,7 ± 0,6	104,0	0,3
	80	ELV – PB	134,8 ± 0,9	135,0	0,1
0,8	20	ELV – PB	47,9 ± 1,4	49,0	2,2
	40	ELV - PB	76,8 ± 0,4	76,0	-1,1
	60	ELV - PB	115,0 ± 0,7	115,0	0,0
	80	ELV - PB	150,0 ± 0,5	150,0	0,0
0,9	20	ELV - PB	51,0 ± 0,5	51,0	0,0
	40	ELV - PB	78,4 ± 0,2	79,0	0,8
	60	ELV - PB	114,4 ± 0,6	115,0	0,5
	80	ELV - PB	147,3 ± 0,4	147,0	-0,2
0,95	20	ELV - PB	50,3 ± 0,9	47,0	-7,0
	40	ELV - PB	78,1 ± 0,1	77,0	-1,4

Tabela 14. Comparação entre os dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos visualmente e com uso do NIR para o sistema CO₂ + mistura de frações (MF) em diferentes composições e temperaturas.

w _{CO2}	T (°C)	Tipo de transição	Visual	NIR	Desvio (%)
0,35	20	ELL	68,5 ± 1,3	69,0	0,7
		ELLV	56,4 ± 0,7	56,0	-0,7
	30	ELL	75,9 ± 1,3	75,0	-1,2
		ELLV	67,9 ± 0,6	67,0	-1,3
	40	ELV - PB	87,6 ± 1,2	84,0	-4,1
	60	ELV - PB	119 ± 0,3	119,0	0,0
0,45	20	ELL	87,5 ± 0,9	88,0	0,6
		ELLV	54,9 ± 0,7	54,0	-1,6
	40	ELV - PB	101,5 ± 0,2	102,0	0,5
	60	ELV - PB	137,5 ± 0,7	138,0	0,4
0,6	20	ELLV	55,0 ± 0,6	58,0	5,5
	30	ELL	135,7 ± 1,1	137,0	1,0
		ELLV	69,5 ± 0,7	67,0	-3,6
	40	ELV - PB	137,5 ± 0,7	138,0	0,4
	60	ELV - PB	167,9 ± 0,1	168,0	0,1
0,7	30	ELL	136,0 ± 1,4	136,0	0,0
		ELLV	64,5 ± 0,7	66,0	2,3
	40	ELV - PO	146,0 ± 0,1	144,0	-1,4
	60	ELV - PO	175,0 ± 1,4	174,0	-0,6
0,8	40	ELV - PO	134,0 ± 0,1	139,0	3,7
	60	ELV - PO	170,5 ± 0,7	169,0	-0,9
0,9	20	ELL	83,5 ± 0,8	84,0	0,6
	30	ELL	97,4 ± 0,6	97,0	-0,4
		ELLV	67,5 ± 0,1	64,0	-5,2
	40	ELV - PO	118,1 ± 0,6	118,0	-0,1
	60	ELV - PO	158,0 ± 0,1	159,0	0,6

A Figura 33 apresenta a correlação entre as pressões de transição de fases determinadas pelo método tradicional (visual) e pelo método proposto (NIR). A correlação entre os dados foi de 0,9985.

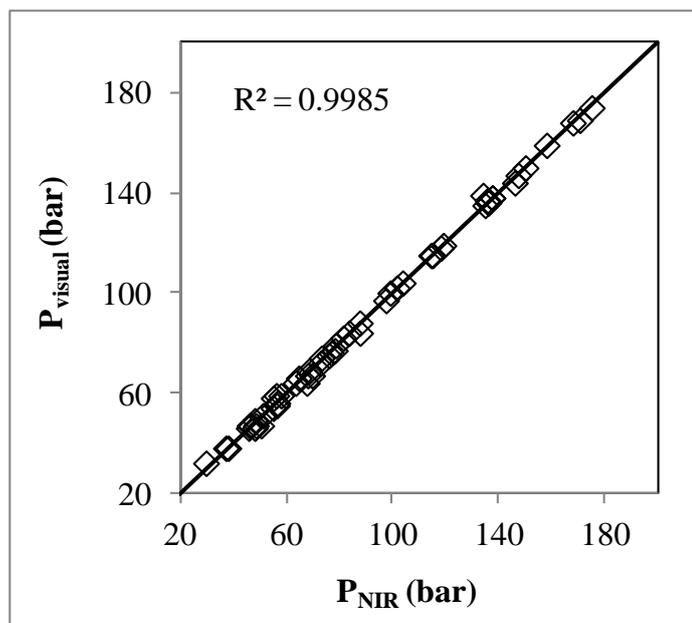


Figura 33. Correlação entre as pressões de transição de fases obtidas visualmente e com NIR.

Os resultados alcançados tornam-se mais expressivos quando se considera a complexidade das misturas analisadas. Todas são constituídas por compostos derivados de petróleo, além do próprio petróleo original, sendo que, para os sistemas envolvendo petróleo, os dados foram determinados, com confiabilidade, na região do diagrama rica em óleo. Essa região, em geral, é pouco explorada, pois as limitações dos métodos para estudo de equilíbrio de fases disponíveis atualmente impedem a obtenção de dados confiáveis nestas condições.

5. Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

O desenvolvimento deste trabalho foi motivado pela flagrante escassez de dados experimentais de equilíbrio de fases em altas pressões para sistemas contendo frações reais de petróleo ou mesmo petróleo cru em contato com diferentes gases. Este cenário é causado por conta de limitações das ferramentas analíticas disponíveis atualmente, o que torna o estudo destes sistemas um grande desafio para pesquisadores do meio acadêmico e industrial. Assim, este trabalho buscou contribuir com uma metodologia para estimar o comportamento de fases de um determinado petróleo cru em contato com dióxido de carbono (CO_2) em altas pressões, a partir de informações de sistemas pseudobinários, formados por frações destiladas deste petróleo e CO_2 . A metodologia apresentada englobou a obtenção, caracterização e estimação de propriedades críticas destes pseudocomponentes de petróleo, além de estratégias para o levantamento de dados experimentais de equilíbrio de fases desses sistemas e também de modelagem termodinâmica. Por fim, foi apresentado um aparato experimental inédito para o estudo do comportamento de fases a alta pressão de sistemas contendo fluidos de petróleo, o qual emprega a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), acoplada a uma célula de equilíbrio de alta pressão.

5.1. Conclusão

Ao final dos ensaios experimentais pode-se concluir que:

A destilação fracionada é uma técnica potencial para geração de pseudocomponentes de petróleo, de maneira rápida e reprodutiva. As frações geradas neste trabalho, denominadas F1, F2, F3 e F4, apresentaram características bem definidas com relação à densidade, pressão de vapor e peso molecular, sendo que o conhecimento dessas propriedades possibilitou a

estimação das propriedades críticas (pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico) de cada fração.

As medidas experimentais de equilíbrio de fases para os sistemas pseudobinários, formados pelas frações destiladas (F1, F2 e F3) e dióxido de carbono, foram conduzidas com o método sintético tradicional, tendo a análise visual direta como referência para o momento das transições de fases. Já o sistema formado por CO₂ e petróleo cru necessitou do emprego de um microscópio digital dotado de LEDs de infravermelho para auxiliar na visualização das transições de fases, por conta da coloração escura deste sistema. Estes sistemas foram avaliados em diferentes composições, sendo que a faixa de fração molar de CO₂ estudada foi de 0,367 a 0,986, nas temperaturas entre 20 e 80 °C e pressões de até 300 bar. Nestas condições foram observados equilíbrios de fases bifásicos do tipo líquido-vapor com ponto de bolha (ELV-PB) e orvalho (ELV-PO) e equilíbrios líquido-líquido (ELL), além de equilíbrios trifásicos líquido-líquido-vapor (ELLV).

O estudo de comportamento de fases dos sistemas pseudobinários CO₂ + F1 e CO₂ + F2, indicou apenas a ocorrência de transições de fases bifásicas do tipo ELV-PB e ELV-PO. Nos cálculos de equilíbrio de fases, com a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (EDE-PR), estes sistemas foram descritos com a utilização de parâmetros de interação binária (k_{ij}) globais, sendo que excelentes correlações com os dados experimentais foram obtidas.

Para o sistema pseudobinário, formado por CO₂ + F3, foi observada uma região de imiscibilidade líquido-líquido para frações mássicas de CO₂ acima de 0,739, nas temperaturas de 20 e 40 °C. Em temperaturas maiores (60 e 80 °C), apenas transições de fases do tipo ELV-PB foram detectadas. Para este sistema, os parâmetros de interação binária foram estimados para cada isoterma, devido à complexidade do comportamento de fases nas temperaturas de 20 e 40 °C. Os cálculos de equilíbrio de fases indicaram a existência de um diagrama aberto para frações molares de CO₂ acima de 0,8 na temperatura de 20 °C. Esse fato foi comprovado experimentalmente, uma vez que não se atingiu a miscibilidade dos sistemas contendo frações molares de CO₂ entre 0,811 – 0,907 com pressões de até 300 bar. Observou-se, em todas as temperaturas, que a EDE-PR apresenta excelentes correlações com os dados experimentais, mesmo nas regiões de imiscibilidade líquido-líquido e próximas ao ponto crítico da mistura.

As medidas experimentais do sistema pseudobinário CO₂ + F4 não puderam ser realizadas por conta das limitações de pressão e do sistema de agitação do aparato experimental disponível. Assim, o parâmetro de interação binária para este sistema foi determinado com o emprego dos dados experimentais obtidos para o sistema composto por CO₂ + petróleo cru. Para este sistema as transições de fases foram determinadas com o auxílio de um microscópio digital portátil dotado de LEDs de infravermelho.

O processo de estimação do k_{ij} do sistema CO₂ + F4 empregou os valores de k_{ij} previamente definidos para as demais frações que constituem esse petróleo (F1, F2 e F3). O k_{ij} para o sistema F4 + CO₂ foi ajustado de forma que a EDE-PR descrevesse da melhor maneira possível os pontos experimentais de equilíbrio de fases do sistema CO₂ + petróleo cru. Verificou-se que os melhores resultados foram obtidos com o k_{ij} ajustado em função da temperatura. A correlação obtida entre as pressões de transição de fases calculadas com a EDE-PR e experimentais foi de 0,995. Este resultado confirma que a metodologia proposta para a predição do comportamento de fases do sistema formado por CO₂ + petróleo cru, empregando pseudocomponentes obtidos por destilação, é bastante eficiente. Além disso, esta metodologia apresenta potencialidade para ser estendida a outros sistemas formados por diferentes petróleos e gases.

Com relação ao novo aparato experimental para estudo de equilíbrio de fases de sistemas a alta pressão, verificou-se que ele pode ser empregado para o monitoramento de sistemas pressurizados claros ou escuros, na faixa de temperatura entre 20 e 80 °C e pressões de até 200 bar. Estas condições foram estabelecidas com base nos limites de operação da sonda de transflectância disponível. Assim, as faixas de operação do equipamento proposto podem ser expandidas futuramente com o emprego de sondas mais robustas, sem a necessidade de grandes mudanças na configuração atual.

O desempenho deste aparato foi avaliado em três sistemas com diferentes composições, sendo dois claros: CO₂ + F2 e CO₂ + mistura de frações (F1+F2+F3, 40/40/20 %m.m⁻¹) e um escuro: CO₂ + petróleo cru. A faixa de comprimento de onda utilizada para o monitoramento foi entre 1000 e 2200 nm. Neste intervalo foi possível identificar as principais bandas de absorção do CO₂ e das frações de hidrocarbonetos. Verificou-se que o espectrofotômetro NIR é capaz de detectar os diferentes tipos de transição de fases que ocorreram nestes sistemas (ELV-PB, ELV-PO, ELL e ELLV).

As estratégias matemáticas propostas para o tratamento dos espectros NIR, possibilitaram identificar com precisão as pressões de transição de fases, independente da coloração do sistema. Cabe salientar que o espectrofotômetro detectou as transições de fases para o sistema escuro, composto por CO₂ + petróleo cru, sempre antes do que o sistema visual (microscópio digital). A correlação entre as pressões de transição de fases determinadas por NIR e visualmente, considerando os três sistemas, foi de 0,9985. Além disso, foi possível diferenciar entre transições de fases líquido-vapor com ponto de bolha ou com ponto de orvalho e também identificar se a transição de fases ocorreu próximo à região crítica do sistema ou não. Esses resultados foram alcançados por conta da capacidade do espectrofotômetro em identificar mudanças de composição local durante as transições de fases.

Com isso, o aparato experimental proposto mostrou-se robusto para ser empregado tanto em sistemas claros como em sistemas escuros, independente do tipo de transição de fases a ser observada. Com essa prerrogativa, este aparato pode ser prontamente aplicado para o monitoramento de outros sistemas à alta pressão. Para tanto, basta que as características destes sistemas possibilitem a captura de espectros na região do infravermelho próximo com o auxílio de sondas de imersão.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

A presente tese apresentou uma nova metodologia para o estudo do comportamento de fases de sistemas pressurizados contendo fluidos de petróleo. É evidente que existem diversos pontos que podem ser mais explorados a fim de complementar este trabalho ou até mesmo para abrir uma nova linha de investigação. Sendo assim, sugere-se:

Expandir a aplicação do aparato experimental para analisar o equilíbrio de fases de sistemas pressurizados em geral, a fim de consolidar a ferramenta como uma técnica analítica versátil e robusta.

Aplicar a metodologia para monitorar transições de fases que não foram observadas nos sistemas avaliados neste trabalho, como por exemplo, transições de fases sólido-líquido (ESL). Existe grande possibilidade desta metodologia ser bem sucedida no monitoramento

desse tipo de comportamento de fases, uma vez que vários trabalhos na literatura destacam a capacidade do infravermelho próximo em detectar propriedades físicas de amostras, como por exemplo, tamanho de partículas (ASKE *et al.*, 2002; ARAUJO *et al.*, 2008; ANDRADE, 2009; BORGES, 2011).

Nesse mesmo contexto, as potencialidades deste aparato poderiam ser direcionadas para estudar o comportamento de fases de sistemas formados por emulsões de petróleo e diferentes gases e ao mesmo tempo avaliar o efeito desses gases sobre a estabilidade de tais emulsões. Nesse cenário, os espectros NIR seriam empregados tanto para identificar as pressões de transição de fases quanto para detectar alterações na distribuição de tamanho de gota (DTG) das emulsões, causadas pelo gás ou por outra variável do processo. Cabe salientar que não existem relatos na literatura sobre medidas experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão para sistemas contendo emulsões de petróleo. Logo, o acesso à tais informações seria bastante relevante para a comunidade acadêmica e industrial da área.

6. Anexos

Anexo 1. Tensiometria a alta pressão (VIT)

A técnica de tensão interfacial de desaparecimento (VIT, do inglês *vanishing interfacial tension*), foi proposta por RAO (1997). É uma abordagem baseada em medidas de tensão interfacial (TIF) para determinação da pressão mínima de miscibilidade entre gás e óleo. Na técnica VIT, a pressão de miscibilidade é determinada no ponto em que a tensão interfacial tende à zero. Na prática, é impossível medir a tensão interfacial quando ela tende a zero. Então, a técnica baseia-se em medidas de TIF, entre o gás e óleo, realizadas em pontos próximos à zero, e dentro do limite de operação e precisão do equipamento e em seguida os dados experimentais são extrapolados para a TIF zero (RAO e LEE, 2003).

Para obter as medidas de tensão interfacial, as quais são utilizadas no cálculo da MMP pela técnica VIT emprega-se, normalmente, a técnica de tensiometria de gota pendente. Esta técnica permite a determinação da tensão superficial e interfacial assim como a determinação de propriedades viscoelásticas através de ensaios transientes. A determinação da tensão interfacial através da técnica de tensiometria de gota pendente consiste na determinação do perfil de uma gota de certo fluido suspensa no seio de outro. O perfil da gota é determinado quando a condição de equilíbrio mecânico é estabelecida uma vez que as forças gravitacionais e superficiais se equilibram. A Equação 1 de Young-Laplace apresenta uma correlação entre a tensão interfacial e a curvatura da interface (RUSANOV e PROKHOROV, 1996).

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1 + R_2} \right) = \frac{2\gamma}{R_0} + \Delta \rho g Z \quad (1)$$

Onde, Δp representa a diferença de pressão hidrostática, R_1 e R_2 são raios de curvatura em duas direções perpendiculares, γ representa a tensão interfacial, R_0 representa o raio do ápice,

$\Delta\rho$ representa a diferença de densidade entre os líquidos, g representa a aceleração da gravidade e Z representa a coordenada espacial vertical.

O perfil de curvatura da gota pode ser descrito através de um sistema envolvendo três equações diferenciais ordinárias de primeira ordem (Equações 2 a 8) que relacionam as coordenadas (X , Z e θ) com o raio de curvatura no ápice e a tensão interfacial.

$$\frac{dx}{ds} = \cos\theta \quad (2)$$

$$\frac{dz}{ds} = \sin\theta \quad (3)$$

$$\frac{d\theta}{ds} = 2 + \beta z - \frac{\sin\theta}{x} \quad (4)$$

$$z = \frac{Z}{R_0}; \quad x = \frac{X}{R_0}; \quad s = \frac{S}{R_0} \quad (5 - 7)$$

$$\beta = \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\gamma} \quad (8)$$

onde, β representa o número de Bond e s representa o perímetro do arco formado desde o ápice até o ponto (x, z) dividido por R_0 . A integração das Equações 2, 3 e 4 permite a obtenção do perfil da gota uma vez conhecido o valor do número de Bond, o qual depende do raio de curvatura do ápice da gota e da tensão interfacial. Para a determinação da tensão interfacial a literatura apresenta várias estratégias baseadas na otimização das diferenças entre o perfil de gota obtido pela solução numérica e o perfil determinado experimentalmente em distintos pontos da superfície de curvatura da gota (THIESSEN, *et al.*, 1996). Para tanto, o raio de curvatura no ápice é determinado a partir da imagem digitalizada da gota e o valor da tensão interfacial é o parâmetro ajustado através da minimização das diferenças de perfis.

Uma das ferramentas computacionais mais usadas para a análise de forma de gotas é a ADSA (do inglês, *axisymmetric drop shape analysis*). A técnica envolve a captura de imagens da gota pendente em um computador, digitalização da sua interface para identificar os pontos de coordenadas a serem usados como dados de entrada no programa e resolução iterativa da equação de Laplace até a imagem computadorizada corresponder da melhor maneira possível ao perfil experimental da gota. O método também requer, como dados de entrada, os valores das densidades de ambas as fases na temperatura e pressão de operação (RAO e LEE, 2003).

Este procedimento envolve um delicado trabalho de análise das fases e controle preciso dos parâmetros experimentais (pressão, temperatura e relação de volume entre as fases). Além disso, quanto menor a TIF, mais difícil é a sua medida, pois em condições próximas à miscibilidade as densidades se tornam muito próximas. Como as medidas de TIF são diretamente proporcionais à diferença entre estas densidades, quanto maior o erro na determinação da densidade, maior é o erro da TIF medida (ROBIN, 2010).

Medidas experimentais de tensão interfacial entre petróleo e gás natural, em função da pressão e da composição do gás, são apresentadas por RAO e LEE (2003). Os resultados para MMP obtidos pela técnica VIT foram comparados com dados provenientes de técnicas convencionais como o teste de deslocamento em tubo fino e do aparato de bolha ascendente. Os resultados indicam que os valores de MMP determinados por VIT concordam com os valores obtidos pelo teste de deslocamento em tubo fino. Assim, a técnica VIT demonstra ser uma ferramenta eficiente para determinação da pressão mínima de miscibilidade de sistemas contendo petróleos e diferentes gases.

O trabalho de NOBAKHT *et al.* (2008b), avalia a pressão mínima de miscibilidade entre o CO₂ e óleo cru em condições de reservatório. A MMP foi determinada a partir dos dados de tensão interfacial medidos e preditos em função da pressão de equilíbrio com temperatura constante (27 °C). A tensão interfacial de equilíbrio deste sistema foi avaliada em 12 pressões diferentes, entre 24 e 110 bar. Os resultados indicam que a solubilidade do CO₂ no óleo aumenta quase que linearmente em função da pressão de equilíbrio e, conseqüentemente, a tensão interfacial do sistema se reduz do mesmo modo em função da pressão, devido a dissolução do gás na fase óleo. Estes dados, de TIF no equilíbrio em função da pressão, foram utilizados para determinar a MMP do sistema pela aplicação da técnica VIT.

Experimental

Alguns estudos preliminares de tensiometria, entre o petróleo, utilizado nas medidas de equilíbrio de fases, e CO₂ foram realizadas em um tensiômetro de gota pendente de alta pressão (Figura 1), disponível no Departamento de Engenharia Química e Ciência dos Materiais da Wayne State University (Detroit, MI).

O aparato é similar ao empregado por SELVAN *et al.* (2006), e consiste de duas células de alta pressão de volume variável, sendo uma para saturação do petróleo com o CO₂, e a outra equipada com uma janela de safira frontal e duas laterais, as quais possibilitam a visualização do sistema pressurizado e extração do perfil das gotas utilizado no cálculo da tensão interfacial. A temperatura é controlada em ambas as células com o auxílio de uma fita de aquecimento e de um controlador de temperatura (Cole Parmer, EW-89000-10). A pressão foi monitorada na parte frontal da célula de medida com um transdutor de pressão (Sensotec, FP2000). Com isso, as medidas de tensão interfacial (γ), para o sistema CO₂/óleo, foram determinadas usando a técnica de gota pendente.

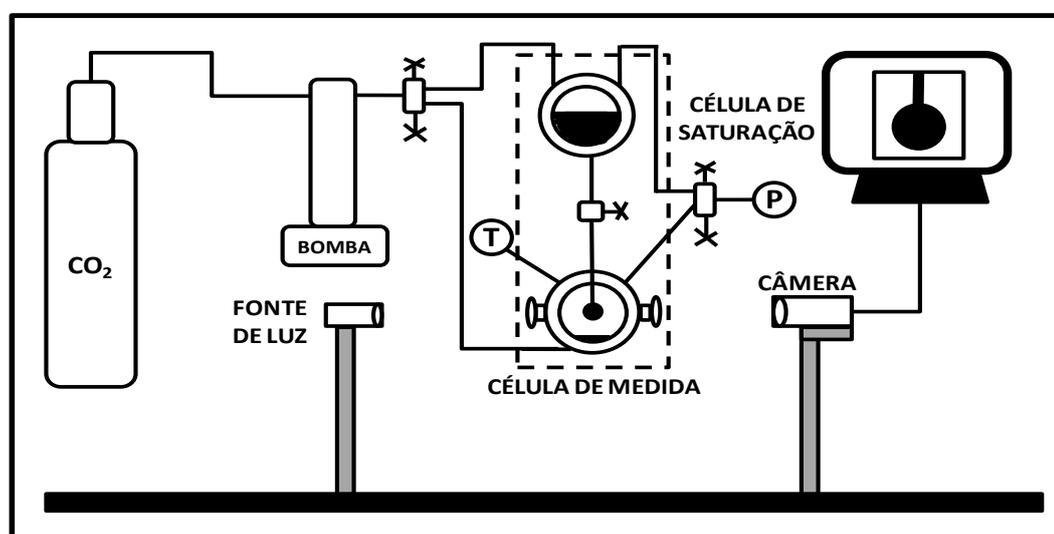


Figura 1. Diagrama esquemático do tensiômetro de gota pendente de alta pressão empregado para as medidas dos sistemas envolvendo petróleo e CO₂.

Para a condução das medidas de tensão interfacial dos sistemas contendo petróleo e CO₂, a célula de saturação era primeiramente carregada com o petróleo e, em seguida, o CO₂ era adicionado até uma determinada pressão, normalmente, 2 a 3 bar acima da pressão na célula de medida. O sistema era mantido sob agitação, por um período de 3 a 4 h, para que o óleo fosse saturado com CO₂. A célula de medida era então carregada com CO₂ até a pressão pré-especificada.

Após a temperatura e pressão entrarem em equilíbrio, o petróleo era deslocado da célula de saturação, para formar uma gota pendente na ponta do capilar, inserido na célula de medida. As gotas eram então monitoradas ao longo do tempo com o auxílio de uma câmera de

vídeo, a qual capturava o perfil destas gotas em intervalos de tempo programados, tipicamente à cada 10 segundos. Este perfil era então digitalizado, e as coordenadas de sua curvatura eram utilizadas como parâmetros de entrada do programa que calcula a tensão interfacial, pela resolução iterativa da equação de Laplace. O método também requer, como dados de entrada, os valores das densidades das fases nas condições do experimento.

Cada gota foi monitorada por um período médio de 30 a 40 min, para que a tensão interfacial de equilíbrio fosse atingida. A tensão interfacial de equilíbrio é caracterizada por um comportamento constante da γ com o tempo. Este equilíbrio é alcançado quando todas as espécies da interface petróleo/CO₂ se organizam de modo a minimizar a energia livre. Os experimentos foram realizados em triplicata. Os desvios padrão foram calculados e estão apresentados em forma de barras de erro nos gráficos.

A tensão interfacial para o sistema petróleo/CO₂ foi estudada nas temperaturas de 30 e 50 °C e faixa de pressão entre 10 e 120 bar. Os valores de densidade, para a fase óleo saturada com CO₂, foram previamente determinados empregando um densímetro de alta pressão (Anton Paar, DMA512). A fase leve foi considerada como sendo formada unicamente por CO₂, e a densidade foi calculada para cada condição com base na pressão e temperatura do experimento.

As medidas de tensão interfacial em função do tempo (tensão interfacial dinâmica) para o sistema petróleo/CO₂ a 30 e 50 °C em diferentes pressões de equilíbrio são apresentadas na Figura 2.

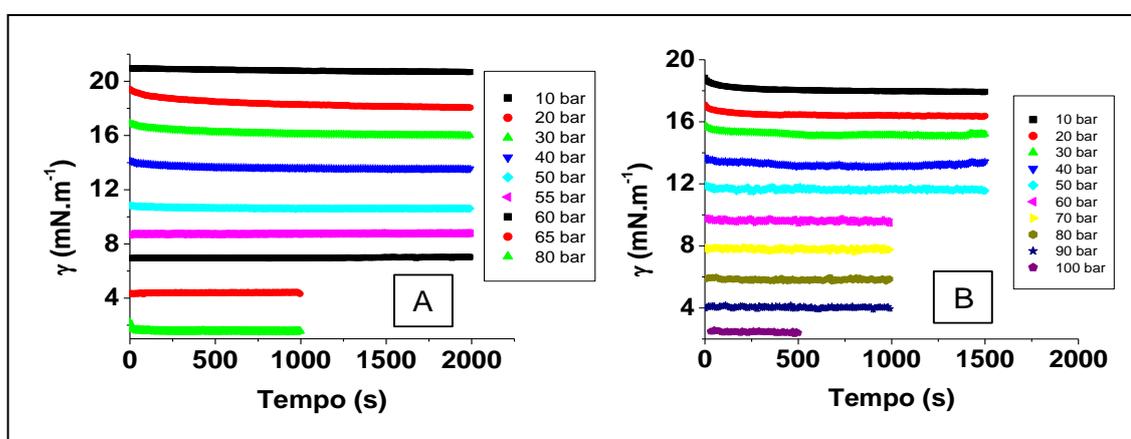


Figura 2. Tensão interfacial (γ) em função do tempo para a interface petróleo/CO₂ em diferentes pressões de equilíbrio. A) 30 °C e B) 50 °C.

Analisando a Figura 2, verifica-se que a tensão interfacial de equilíbrio é atingida rapidamente após a formação da gota, tipicamente entre 200 e 300 s, independente da pressão e temperatura. Para a temperatura de 30 °C, verificou-se nas pressões acima de 80 bar que a tensão interfacial do sistema era pouco afetada com o aumento da pressão (Figura 3). Este comportamento se deve ao fato de que nestas condições, o sistema encontra-se próximo ou acima da MMP. Assim, as espécies passam a desenvolver miscibilidade apenas por múltiplos contatos. A partir desse ponto, processos de transferência de massa entre as interfaces, passam a dominar (WANG, *et al.* 2010). Estes processos podem ser de vaporização, quando hidrocarbonetos de peso molecular intermediário da fase óleo são transferidos para a fase gás; condensação, quando o gás injetado está saturado com compostos leves e alguns intermediários migram para a fase óleo, e ainda, os dois processos podem ocorrer simultaneamente, fazendo com que a miscibilidade total nunca seja alcançada, porém a tensão interfacial do sistema é mínima (ELSHARKAWY, *et al.*, 1996; ORR e JESSEN, 2006).

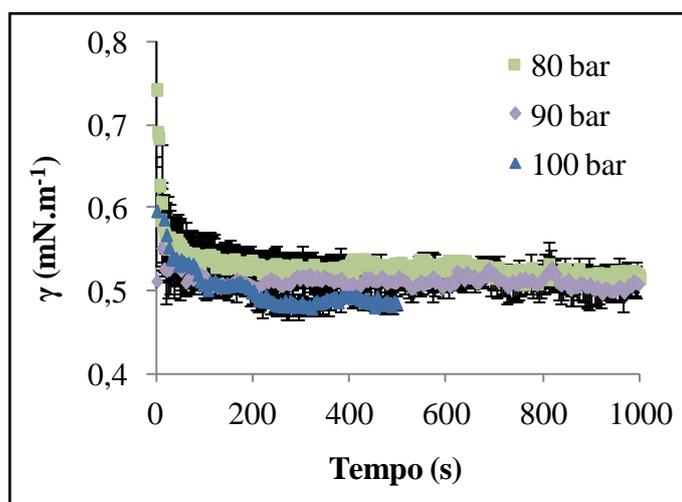


Figura 3. Tensão interfacial (γ) em função do tempo para a interface petróleo/ CO_2 a 30 °C e diferentes pressões de equilíbrio.

A Tabela 1 apresenta os valores de γ de equilíbrio medidos experimentalmente para o sistema petróleo/ CO_2 em onze diferentes pressões de equilíbrio a 30 °C. A Figura 4 mostra exemplos das gotas de óleo no estado de equilíbrio com o CO_2 nas diferentes condições de pressão. O volume correspondente a cada gota pode ser conferido na Tabela 2.

Tabela 1. Valores de γ de equilíbrio para o sistema petróleo/CO₂ em diferentes pressões a 30 °C.

Pressão (bar)	γ (mN.m ⁻¹)	σ (mN.m ⁻¹)	Volume da gota (μ L)	Imag.Fig. 4
10	20,70	0,01	8,13	A
20	18,41	0,02	8,08	B
30	16,08	0,01	7,22	C
40	13,45	0,01	6,11	D
50	10,51	0,01	5,00	E
55	8,70	0,01	4,37	F
60	6,94	0,01	3,84	G
65	4,36	0,01	2,68	H
80	0,52	0,01	2,79	I
90	0,50	0,01	3,01	J
100	0,48	0,01	3,38	K

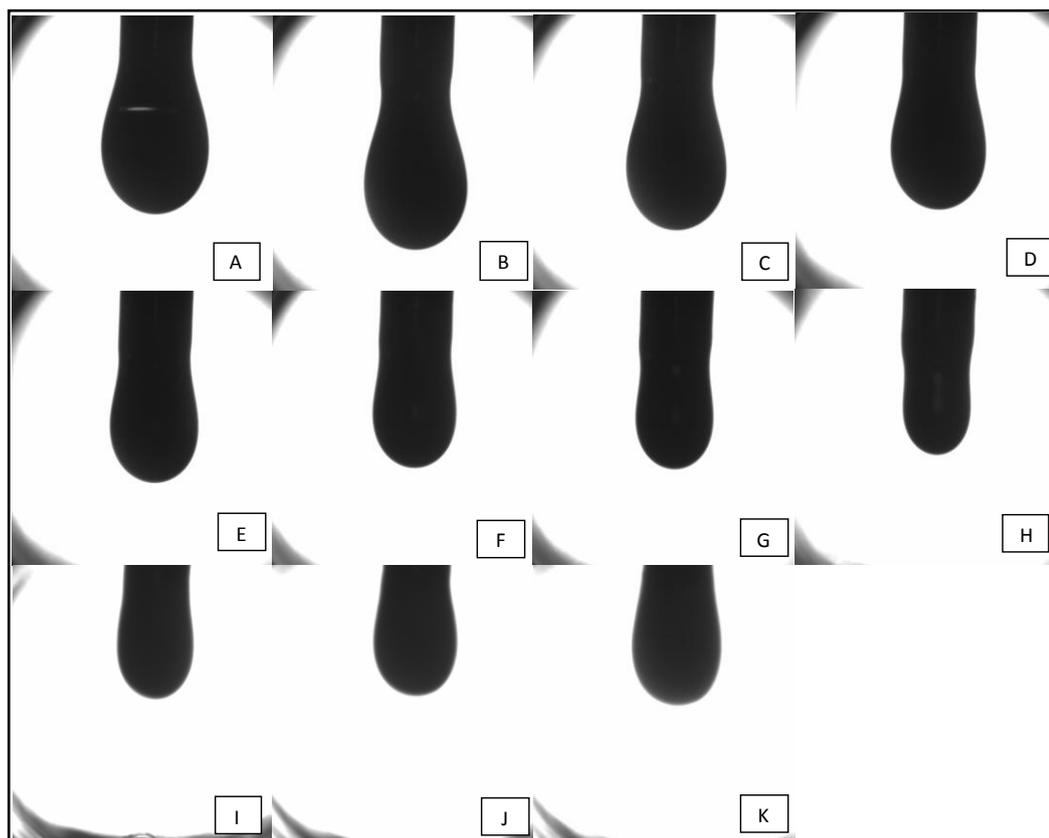


Figura 4. Perfis das gotas pendentes de petróleo em equilíbrio com CO₂ em diferentes pressões a 30 °C. As características de cada gota podem ser verificadas na Tabela 2.

A Figura 5 apresenta os valores de tensão interfacial de equilíbrio em função da pressão para o sistema petróleo/CO₂ a 30 e 50 °C. Observa-se para ambas as temperaturas que a γ é reduzida quase linearmente com o aumento da pressão. Este fato pode ser atribuído ao aumento da solubilidade ou dissolução do CO₂ no petróleo causado pelo aumento da pressão (WANG *et al.*, 2010; CAO e GU, 2013a). Com base nestes dados, verifica-se que a tensão interfacial de equilíbrio pode ser correlacionada com a pressão por meio de uma regressão de dados linear. As Equações 9 e 10 foram obtidas para o sistema petróleo/CO₂ a 30 e 50 °C, respectivamente, sendo que para os dois casos o coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,99.

$$\gamma = -0,2854 * P + 24,235 \quad (9)$$

$$\gamma = -0,1754 * P + 20,033 \quad (10)$$

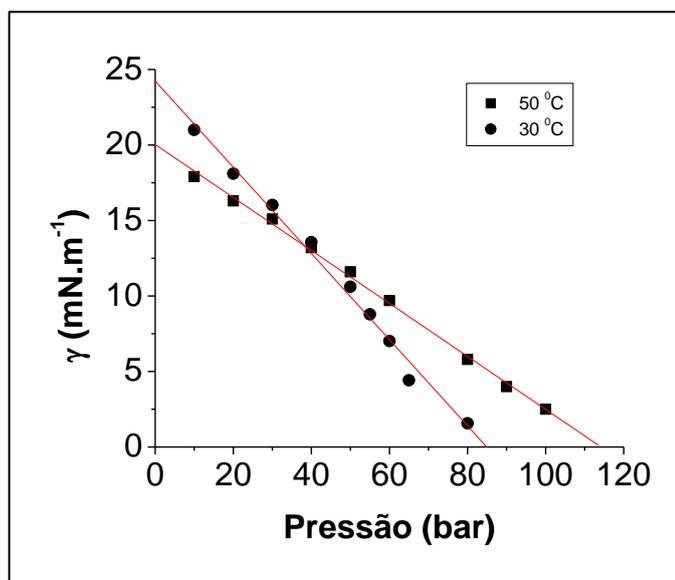


Figura 5. Tensão interfacial de equilíbrio para o sistema petróleo/CO₂ a 30 e 50 °C em diferentes pressões.

Utilizando os dados de tensão interfacial em função da pressão, podemos aplicar a abordagem apresentada por RAO (1997), conhecida como tensão interfacial de desaparecimento, para calcular a pressão mínima de miscibilidade (MMP) entre o petróleo e o CO₂. Para este caso a MMP encontrada foi de 85,0 bar a 30 °C e 114,0 bar a 50 °C.

Apesar de a técnica VIT fornecer a pressão mínima de miscibilidade (MMP), entre petróleo e gás, que é uma informação importante, principalmente para os processos de recuperação avançada de óleo (EOR), do ponto de vista de descrição de comportamento de fases a alta pressão ela não possibilita muitas interpretações. Isso porque o controle de composição do sistema é trabalhoso, uma vez que ela é alterada a cada medida e o valor da densidade de cada fase nem sempre é obtido com facilidade. Lembrando que para este estudo, a densidade da fase leve foi considerada como a do CO₂ puro, o que é uma alternativa utilizada em alguns casos (YANG, *et al.*, 2005), mas que pode influenciar no resultado da análise (JAEGER e EGGERS, 2012).

Anexo 2. Calibração multivariada aplicada aos espectros NIR

A etapa de desenvolvimento dos modelos de calibração NIR torna-se importante quando se deseja empregar o espectrofotômetro para o monitoramento *on-line* de processos. Com estes modelos matemáticos, os quais são desenvolvidos por meio das técnicas de calibração multivariada, o espectrofotômetro se torna capaz de prever ou monitorar em tempo real os fenômenos que ocorrem nos sistemas a alta pressão. Para tanto, necessita-se primeiramente compor um amplo banco de dados contendo espectros que representem as diferentes situações em que o sistema possa se encontrar. Esse banco de dados será empregado pelo método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês, *Partial Least Square*) para ajustar e testar o desempenho dos modelos que serão desenvolvidos para cada uma das propriedades individualmente. Para caracterização total de um sistema a alta pressão, deve-se conhecer os compostos que formam este sistema e suas quantidades e o número de fases que eles formam em uma determinada condição de pressão e temperatura.

A regressão PLS faz parte de um conjunto de métodos denominados de calibração multivariada. O PLS é um método de estimação de uma informação quantitativa Y , a partir de valores de medida (como absorvância) X , via alguma função de transferência. A calibração multivariada relaciona a matriz de dados das variáveis medidas (X_1, X_2, \dots, X_n) com uma matriz de dados de concentração ou propriedade Y .

O PLS decompõe a matriz de dados X em componentes principais, relacionando-os com a matriz de dados Y , simultaneamente trocando informações entre matrizes até a decomposição do melhor modelo para a classe analisada. Ambos os modelos das matrizes X e Y procuram simultaneamente as variáveis latentes em X que predizem as variáveis em Y da melhor maneira. Este método apresenta as vantagens de utilizar um número maior de variáveis, diminuindo o erro, e pode ser usado em determinações simultâneas e em análise sem resolução ou na presença de interferentes (SCAFI, 2000). O processo de decomposição dos dados pode ser representado através das equações a seguir:

$$X = t_1 p_1 + E_1 \quad (11)$$

$$Y = u_1 q_1 + F_1 \quad (12)$$

Sendo X a matriz das variáveis espectrais, Y a matriz da variável de interesse, t_1 e u_1 vetores que apresentam os escores, p_1 e q_1 vetores de pesos ("loadings") e E_1 e F_1 matrizes de resíduos. Estas equações constituem o chamado "modelo externo". Para estabelecer uma relação entre os vetores escores, utiliza-se uma regressão linear, conhecida como "modelo linear interno", dada por:

$$u = b_1 t_1 + r_1 \quad (13)$$

Em que b_1 é um coeficiente determinado pela minimização do resíduo r_1 . Todos os vetores de escore e pesos são determinados simultaneamente, de forma que as matrizes de resíduos E_1 e F_1 sejam minimizadas. Assim, as matrizes residuais podem ser calculadas através das seguintes equações:

$$E_1 = X - t_1 p_1^t \quad (14)$$

$$F_1 = Y - b_1 t_1 q_1^t \quad (15)$$

Na sequência, calcula-se o segundo fator baseado nos resíduos E_1 e F_1 , do mesmo modo adotado para o primeiro fator. Repete-se o processo até que o último fator seja calculado, o qual deixa quase nenhuma informação nas matrizes residuais (GELADI E KOWALSKI, 1986 *apud* ARAUJO, 2007).

Devido ao problema de sobreajuste do modelo de regressão, o número ótimo de variáveis latentes deve ser determinado. Uma das maneiras de se fazer esta determinação é através da técnica de validação cruzada, a qual checa o modelo repetidamente, retirando uma ou mais amostras do modelo de estimação e então treinar o modelo com os dados remanescentes. Se os parâmetros estimados do modelo são estáveis após esta perturbação repetida, é um indicativo de que o modelo é confiável (ASKE *et al.*, 2001). Durante o treinamento calculam-se o erro padrão de validação cruzada (SECV) e o coeficiente de correlação (R^2) de acordo com as Equações 16 e 17.

$$SECV = \sum_{j=1}^n \sqrt{\frac{(y_{j,NIRS} - y_{j,EXP})^2}{n-1}} \quad (16)$$

$$R^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{j,NIRS} - \bar{y}_{j,EXP})^2}{\sum_{j=1}^n (y_{j,EXP} - \bar{y}_{j,EXP})^2} \quad (17)$$

Em que n representa o número de amostras usadas na calibração; y_j representa os valores preditos pelo espectrofotômetro (NIRS) e medidos experimentalmente (EXP) e $\bar{y}_{j,EXP}$ é a média de todos os valores medidos experimentalmente. O erro SECV pode ser usado como critério de diagnóstico da modelagem. Seu valor não deve exceder em muito o desvio padrão da técnica experimental utilizada nas medidas de referência.

A aquisição dos espectros, calibração através do método de regressão PLS, bem como a predição ou validação dos modelos obtidos foram realizadas por meio do *software* da *Thermo Scientific* denominado *GRAMS Chemometrics*.

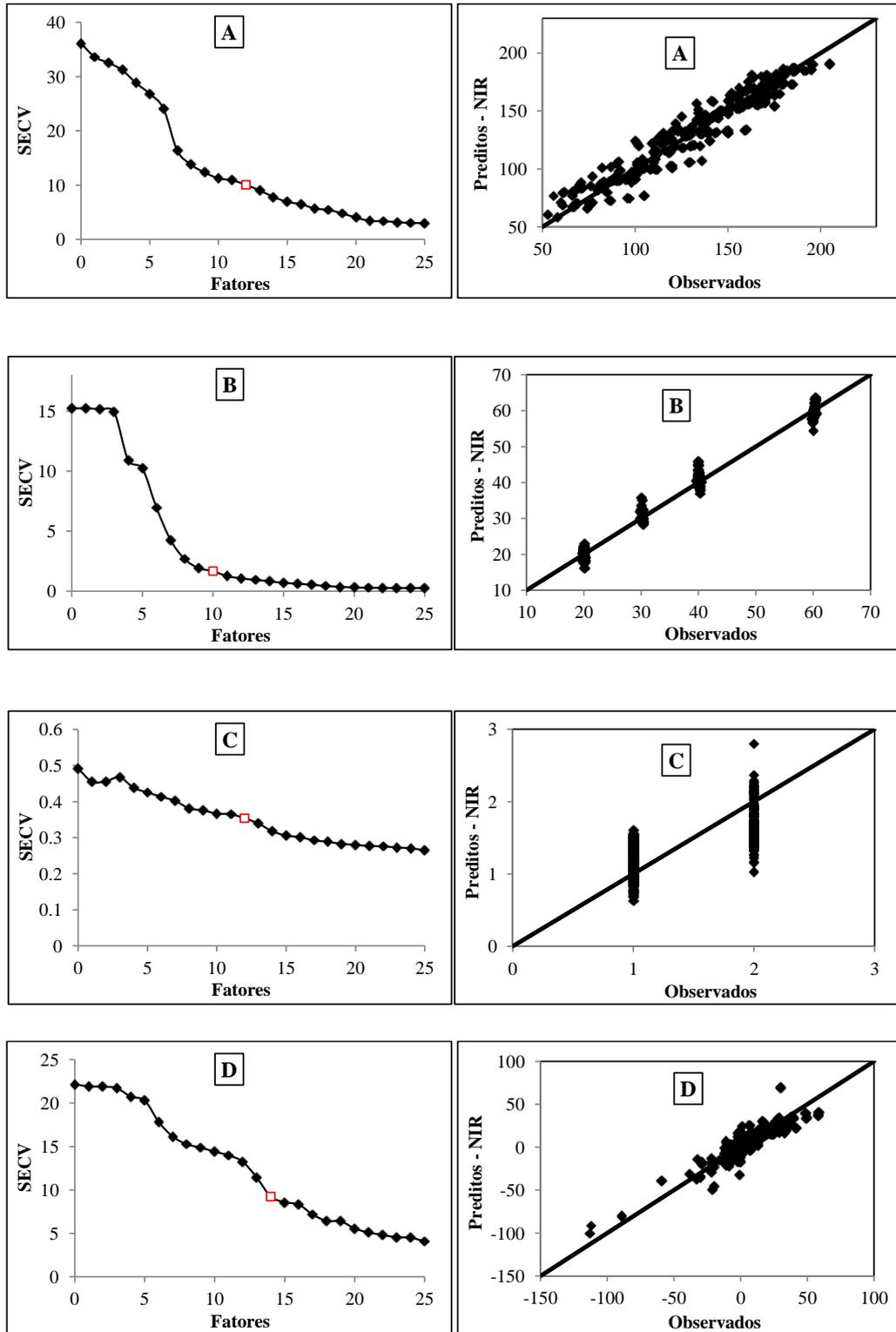
A avaliação da qualidade da calibração foi efetuada através da validação cruzada, onde as amostras disponíveis eram separadas em conjuntos, sendo 60% dos dados para o conjunto de calibração e 40% dos dados para validação e identificação do melhor modelo. Utiliza-se o coeficiente de correlação R^2 , SECV, número de fatores e análise do gráfico com os valores preditos vs valores observados como critérios para escolha do melhor modelo.

O número de fatores irá determinar o grau de dificuldade do sistema em efetuar a modelagem; com muitos fatores o modelo poderá ajustar bem as amostras de treinamento, contudo o esforço matemático é muito elevado. Com poucos fatores alguma informação do sistema pode ser desconsiderada. O número ótimo de fatores é definido com base em alguns parâmetros, como por exemplo, a quantidade de variáveis do sistema, o número de amostras disponíveis para a calibração e também o valor do SECV. Neste trabalho, a faixa espectral utilizada que permitiu melhor correlação foi entre 4.500 e 7.500 cm^{-1} , tendo a resolução em 8 cm^{-1} .

Os modelos de calibração NIR foram desenvolvidos para o sistema CO_2 + mistura de frações (MF), empregado nos testes de validação da unidade experimental. Com o aparato experimental disponível, foi possível acessar ou controlar as seguintes variáveis do sistema: pressão, temperatura, número de fases no sistema, distância de uma determinada pressão para a pressão de transição de fases (delta P), fração mássica do solvente ($W(\text{CO}_2)$) e fração mássica do soluto (W (MF)). Logo, buscou-se ajustar modelos de calibração NIR para cada uma destas propriedades individualmente.

A Figura 6 apresenta os resultados da calibração para cada uma das variáveis do sistema estudado. São apresentados os gráficos do comportamento do erro padrão da validação cruzada (SECV) em função do número de fatores utilizados pelo modelo e o gráfico

dos valores preditos vs valores observados. A Tabela 2 apresenta resumidamente as faixas das variáveis em que os modelos foram calibrados, os valores do coeficiente de correlação (R^2), SECV e número de fatores empregados pelo modelo de calibração para cada variável.



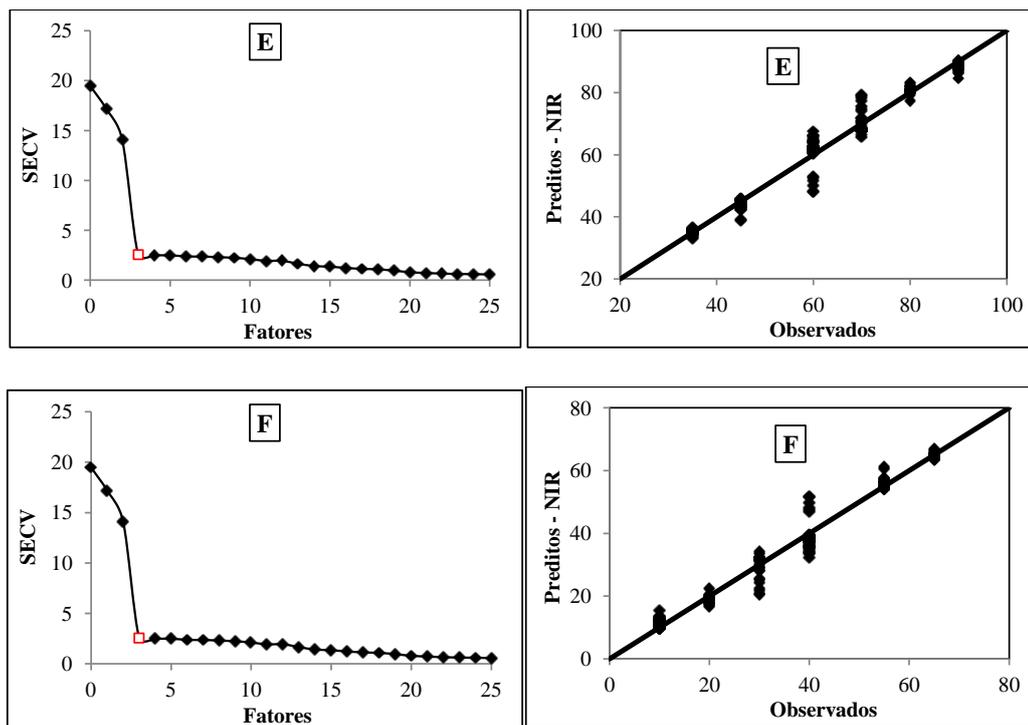


Figura 6. Gráfico do comportamento do SECV em função do número de fatores (o símbolo \square indica o número de fatores que foram utilizados nos modelos de calibração) e gráfico dos valores preditos vs valores observados para: A) pressão, B) temperatura, C) número de fases, D) delta P, E) W(CO₂) e F) W(MF).

Tabela 2. Faixa de calibração, R², SECV e número de fatores para os modelos de calibração obtidos para cada variável.

Variável	Faixa	R ²	SECV	Fatores
Pressão (bar)	50 – 200	0,92	10,06	12
Temperatura (°C)	20 – 60	0,99	1,68	10
Número de fases	1 – 2	0,49	0,35	12
Delta P	-112 – 60	0,83	9,24	14
W(CO ₂)	35 – 90	0,98	2,56	3
W(MF)	10 – 65	0,98	2,56	3

Analisando a Figura 6 em paralelo com a Tabela 2, percebe-se que os modelos de calibração obtidos apresentam ótimas correlações e baixos valores de SECV para a maioria das propriedades. A única exceção é o modelo ajustado para o número de fases do sistema,

onde a correlação foi de apenas 0,49 com SECV de 0,35. Esse fato pode ser correlacionado com a pequena variação desta propriedade, pois os valores observados são sempre 1 ou 2, logo os modelos encontram dificuldades para prever corretamente esta pequena faixa. Para as demais propriedades o número máximo de fatores utilizados pelos modelos foi de 14 (considerado um número razoável, devido à complexidade da fração e das seis variáveis que exercem influência no sistema) e a correlação máxima encontrada foi para a variável temperatura (0,99) com SECV de 1,68 na faixa de 20 a 60 °C.

7. Referências

ABEDI, S. J.; CAI, H.-Y.; SEYFAIE, S.; SHAW, J. M. Simultaneous phase behaviour, elemental composition and density measurement using X-ray imaging, *Fluid Phase Equilibria*, v. 158–160 p. 775–781, 1999.

ADAMI, R.; SCHUSTER, J.; LIPAROTI, S.; REVERCHON, E.; LEIPERTZ, A.; BRAEUER, A. A Raman spectroscopic method for the determination of high pressure vapour liquid equilibria, *Fluid Phase Equilibria*, v. 360, p. 265–273, 2013.

AHMED, T. **Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling**, Houston, Gulf Publishing Company, 2007.

AHMED, T.; MEEHAN, D. N. **Advanced Reservoir Management and Engineering**, 2^a. ed. Waltham: Gulf Professional Publishing, 2012.

ANDERSEN, W. C.; SIEVERS, R. E.; LAGALANTE, A. F.; BRUNO, T. J. Solubilities of cerium(iv), terbium(iii), and iron(iii) β -diketonates in supercritical carbon dioxide, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 46, p. 1045–1049, 2001.

ANDRADE, G.H. **Estudo da espectroscopia na região do infravermelho médio e próximo para previsão das propriedades do petróleo e emulsão de petróleo do tipo água em óleo**, Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

API, **Technical Data Book – Petroleum Refining**, 5^a ed. Refining Department, 1992.

ARAUJO, A.M. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no infravermelho próximo**, Dissertação de Mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2007.

ARAUJO, A. M.; SANTOS, L. M.; FORTUNY, M.; MELO, R. L. F. V.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Evaluation of water content and average droplet size in water-in-crude oil emulsions by means of near-infrared spectroscopy, *Energy & Fuels*, v. 22, p. 3450-3458, 2008.

ARTOLA, P. A.; PEREIRA, F. E.; ADJIMAN, C. S.; GALINDO, A.; MULLER, E. A.; JACKSON, G.; HASLAM, A. J. Understanding the fluid phase behavior of crude oil: Asphaltene precipitation, *Fluid Phase Equilibria*, v. 306, p. 129–136, 2011.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (sara) components in crude oils by means of infrared and near- infrared spectroscopy, *Energy & Fuels*, v. 15, p.1304-1312, 2001.

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

BALITSKY, V. S.; PENTELEY, S. V.; BALITSKAYA, L. V.; NOVIKOVA, M. A.; BUBLIKOVA, T. M. Visual in-situ monitoring of the behavior and phase states of water-hydrocarbon inclusions at high temperatures and pressures, *Petrology*, v. 19, n. 7, p. 653-674, 2011.

BORGES, G. R. **Desenvolvimento de metodologia para avaliação em tempo real de distribuição de tamanho de gota e teor de água de emulsões de petróleo sob pressão**, Dissertação de Mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2011.

BORGES, G. R.; FARIAS, G. B.; LUCAS, M. A.; AMARAL, M. J.; NUNES, R. B.; FRANCESCHI, E.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M.; DARIVA, C. Aparelho e Método para a Determinação de Comportamento de Fases em Sistemas sob Pressão, PI, BR1020120270161, 22/10/2012.

BORGES, G. R.; JUNGES, A.; FRANCESCHI, E.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data for Systems Involving Carbon Dioxide + Organic Solvent + β -Carotene, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 52, p. 1437-1441, 2007.

BUBACK, M. Near Infrared Spectroscopy of Fluid Phases, *Journal of Molecular Structure*, v. 347, p. 113-130, 1995.

CANZIANI, D.; NDIAYE, P. M.; FRANCESCHI, E.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. Phase behaviour of heavy petroleum fractions in pure propane and n-butane and with methanol as co-solvent, *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 41, p. 966-972, 2009.

CAO, M.; GU, Y. Oil recovery mechanisms and asphaltene precipitation phenomenon in immiscible and miscible CO₂ flooding processes, *Fuel*, v. 109, p. 157-166, 2013b.

CAO, M.; GU, Y. Temperature effects on the phase behavior, mutual interaction and oil recovery of a light crude oil-CO₂ system, *Fluid Phase Equilibria*, v. 356, p. 78-89, 2013a.

CHRISTOV, M.; DOHRN, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999), *Fluid Phase Equilibria*, v. 202, p. 153-218, 2002.

COMIM, S. R. R.; FRANCESCHI, E.; BORGES, G. R.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V.; FERREIRA, S. R.S. Phase equilibrium measurements and modelling of ternary system (carbon dioxide + ethanol + palmitic acid), *Journal of Chemical Thermodynamics*, 42, p. 348-354, 2010.

CORRÊA, F. V.; COMIM, S. R. R.; CESARO, A. M.; RIGO, A. A.; MAZUTTI, M. A.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J. V. Phase equilibrium data for the ternary system (propane + chloroform + oryzanol), *Journal of Chemical Thermodynamics*, 43, p. 34-38, 2011.

COUTINHO, R.C.C. **Estudo da estabilidade de emulsões de água em petróleo**, Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

DEITERS, U. K.; SCHNEIDER, G. M. High pressure phase equilibria: Experimental methods, *Fluid Phase Equilibria*, v. 29, p. 145–160, 1986.

DÍAZ, O. C.; MODARES-GHAZANI, J.; SATYRO, M. A.; YARRANTON, H. W. Modeling the phase behavior of heavy oil and solvent mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, v. 304, p. 74–85, 2011.

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

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, p. 1–54, 2010.

DUAN, J.; WANG, W.; LIU, H.; GONG, J. Modeling the characterization of the plus fractions by using continuous distribution function, *Fluid Phase Equilibria*, v. 345, p. 1–10, 2013.

ELSHARKAWY, A. M. Measuring CO₂ Minimum Miscibility Pressures: Slim-Tube or Rising-Bubble Method?, *Energy & Fuels*, v. 10, p. 443–449, 1996.

FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R.; PEPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008), *Fluid Phase Equilibria*, v. 300, 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, p. 1–33, 1990.

GHAFFRI, S. Z. A.; MAITLAND, G. C.; TRUSLER, J. P. M. Experimental and modeling study of the phase behavior of synthetic crude oil + CO₂, *Fluid Phase Equilibria*, v. 365, p. 20–40, 2014.

JAEGER, P. T.; EGGERS, R. Interfacial properties at elevated pressures in reservoir systems containing compressed or supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 66, p. 80–85, 2012.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group contributions, *Chemical Engineering Communications*, v. 57, p. 233–243, 1987.

JOHNS, R. T. Thermodynamics and Phase Behavior. In: FANCHI, J. R. (ed) **Petroleum Engineering Handbook**, capítulo 7, Richardson, Society of Petroleum Engineers, 2006.

LI, X.; LI, H.; YANG, D. Determination of Multiphase Boundaries and Swelling Factors of Solvent(s)–CO₂–Heavy Oil Systems at High Pressures and Elevated Temperatures, *Energy & Fuels*, v. 27, p. 1293–1306, 2013.

- LIU, Z. M.; YANG, G. Y.; LU, Y.; HAN, B. X.; YAN, H. K. Phase equilibria of the CO₂–Jiangsu crude oil system and precipitation of heavy components induced by supercritical CO₂, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 16, p. 27–31, 1999.
- LUO, P.; GU, Y. Characterization of a heavy oil–propane system in the presence or absence of asphaltene precipitation, *Fluid Phase Equilibria*, v. 277, p. 1–8, 2009.
- LUO, P.; YANG, C.; GU, Y. Enhanced solvent dissolution into in-situ upgraded heavy oil under different pressures, *Fluid Phase Equilibria*, v. 252, p. 143–151, 2007.
- MANAFI, H.; MANSOORI, G. A.; GHOTBI, S. Phase behavior prediction of petroleum fluids with minimum characterization data, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 22, p. 67–93, 1999.
- MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties, *Fluid Phase Equilibria*, v. 183–184, p. 183–208, 2001.
- MARTEAU, P.; TOBALY, P.; RUFFIER-MERAY, V.; BARREAU, A. In situ determination of high pressure phase diagrams of methane-heavy hydrocarbon mixtures using an infrared absorption method, *Fluid Phase Equilibria*, v. 119, p. 213–230, 1996.
- MARTEAU, P.; TOBALY, P.; RUFFIER-MERAY, V.; HEMPTINNE, J. C. High-pressure phase diagrams of methane + squalane and methane + hexatriacontane mixtures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 43, p. 362–366, 1998.
- MCFARLANE, R. A.; GRAY, M. R.; SHAW, J. M. Evaluation of co-volume mixing rules for bitumen liquid density and bubble pressure estimation, *Fluid Phase Equilibria*, v. 293, p. 87–100, 2010.
- MELO, C. L.; THEDY, E. A.; ROCHA, P. S.; ALMEIDA, A. S.; MUSSE, A. P. The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster, *Energy Procedia*, v. 4, p. 3394–3398, 2011.
- MIJOVIC, J.; ANDJELIC, S. In situ real-time monitoring of reactive systems by remote fibreoptic near-infrared spectroscopy, *Polymer*, v. 36(19), p. 3783–3786, 1995.
- MME. **Balanco Energético Nacional 2012 - Ano base 2011: Síntese do Relatório Final**, Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro, p. 18-19. 2012.
- NAKHLI, H.; ALIZADEH, A.; MOQADAM, M. S.; AFSHARI, S.; KHARRAT, R.; GHAZANFARI, M. H. Monitoring of asphaltene precipitation: Experimental and modeling study, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 78, p. 384–395, 2011.
- NIJI, G. N.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W.; SATYRO, M. A. Characterization of Heavy Oils and Bitumens. 1. Vapor Pressure and Critical Constant Prediction Method for Heavy Hydrocarbons, *Energy & Fuels*, v. 22, p. 455–462, 2008.

- NOBAKHT, M.; MOGHADAM, S.; GU, Y. Determination of CO₂ minimum miscibility pressure from measured and predicted equilibrium interfacial tensions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 8918–8925, 2008b.
- NOBAKHT, M.; MOGHADAM, S.; GU, Y. Mutual interactions between crude oil and CO₂ under different pressures, *Fluid Phase Equilibria*, v. 265, p. 94–103, 2008a.
- NOUROZIEH, H.; BAYESTEHPARVIN, B.; KARIZNOVI, M.; ABEDI, J. Equilibrium Properties of (Carbon Dioxide + *n*-Decane + *n*-Octadecane) Systems: Experiments and Thermodynamic Modeling, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 58, p. 1236–1243, 2013.
- NOUROZIEH, H.; KARIZNOVI, M.; ABEDI, J. Physical Properties and extraction measurements for the athabasca bitumen + light hydrocarbon system: Evaluation of the pressure effect, solvent-to-bitumen ratio, and solvent type, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, p. 4261–4267, 2011.
- ORR JR., F. M.; JESSEN, K. Phase Diagrams. In: FANCHI, J. R. (ed) **Petroleum Engineering Handbook**, capítulo 8, Richardson, Society of Petroleum Engineers, 2006.
- PASQUINI, C.; BUENO, A.F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel*, v. 86, p. 1927-1934, 2007.
- PAULY, J.; COUTINHO, J. A. P.; DARIDON, J. L. High pressure phase equilibria in methane + waxy systems. 2. Methane + waxy ternary mixture, *Fluid Phase Equilibria*, v. 297, p. 149–153, 2010.
- PENG, D.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15 (1), p. 59-64, 1976.
- PINTO, L. F.; RODRIGUEZ-REARTES, S. B.; CORAZZA, M. L.; CABRAL, V. F., ARAÚJO, P. H. H.; MADUREIRA, E. H.; ZABALOY, M. S.; FILHO, L. C. Phase behavior of carbon dioxide + medroxyprogesterone acetate system at high pressures, *Fluid Phase Equilibria*, v. 349, p. 1–11, 2013.
- PINTO, L. F.; SILVA, D. I. S.; SILVA, F. R.; RAMOS, L. P.; NDIAYE, P. M.; CORAZZA, M. L. Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of the system (CO₂ + biodiesel + methanol) at high pressures, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 44, p. 57–65, 2012.
- POLISHUK, I.; WISNIAK, J.; SEGURA, H. Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equations of state II. Carbon dioxide–heavy *n*-alkanes, *Chemical Engineering Science*, v. 58 (12), p. 2529-2550, 2003.
- RAEISSI, S.; SCHILDERMAN, A. M.; PETERS, C. J. High pressure phase behaviour of mixtures of hydrogen and the ionic liquid family [c_{*n*}mim][Tf₂N], *Journal of Supercritical Fluids*, v. 73, p. 126–129, 2013.

- RAO, D. N. A new technique of vanishing interfacial tension for miscibility determination, *Fluid Phase Equilibria*, v. 139, p. 311-324, 1997.
- RAO, D. N.; LEE, J. I. Determination of gas–oil miscibility conditions by interfacial tension measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 262, p. 474–482, 2003.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**, 4 ed., McGraw-Hill, New York, 1988.
- RIAZI, M. R.; DAUBERT, T. E. Characterization Parameters for Petroleum Fractions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 26, p. 755–759, 1987.
- RICHON, D. **Experimental techniques for the determination of thermophysical properties to enhance chemical processes**, *Pure and Applied Chemistry*, v. 81, n. 10, p. 1769–1782, 2009.
- ROBIN, M. Method and device for measuring the minimum miscibility pressure of two phases, United States Patent, 7779672, 2010.
- ROSSANT, C.; FONTAINE, B.; GOODMAN, D. F. M. Playdoh: A lightweight Python library for distributed computing and optimization, *Journal of Computational Science*, 2011. online.
- RUSANOV, A. I.; PROKHOROV, V.A. **Interfacial Tensiometry, Studies in Interfacial Sciences**, v. 3, Elsevier, 1996.
- SABER, N.; SHAW, J. M. On the phase behaviour of Athabasca vacuum residue + n-decane, *Fluid Phase Equilibria*, v. 302, p. 254–259, 2011.
- SCAFI, S.H.F. **Espectroscopia no infravermelho próximo pra identificação de medicamentos falsificados**, Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2000.
- SCHWARZ, C. E.; SCHLECHTER, C.; KNOETZE, J. H. High pressure phase equilibria of ethyl esters in supercritical ethane and propane, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 79, p. 19–26, 2013.
- SELVAM, P.; PEGUIN, R. P. S.; CHOKSHI, U.; DA ROCHA, S. R. P. Surfactant Design for the 1,1,1,2-Tetrafluoroethane-Water Interface: *ab initio* Calculations and *in situ* High-Pressure Tensiometry, *Langmuir*, v. 22, p. 8675-8683, 2006.
- SJÖBLOM, J.; ØYE, J.; GLOMM, W.R.; HANNISDAL, A.; KNAG, M.; BRANDAL, Ø.; ESE, M.H.; HEMMINGSEN, P.V.; HAVRE, T.E.; OSCHMANN, H.J.; KALLEVIK, H. Modern characterization techniques for crude oils, their emulsions, and functionalized surfaces. In: SJÖBLOM, J. (ed) **Emulsions and Emulsion Stability**, 2 ed, chapter 12, Boca Raton, CRC Press, 2006.
- SMITH, H. V.; ARNOLD, K. E. Crude Oil Emulsions. In: BRADLEY, H. B. (ed) **Petroleum Engineering Handbook**, 3 ed, chapter 19, Society of Petroleum Engineers: Richardson, 1992.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science*. v. 27, p. 1197-1203, 1972.

SUN, C. Y.; LIU, H.; YAN, K. L.; MA, Q. L.; LIU, B.; CHEN, G. J. Experiments and Modeling of Volumetric Properties and Phase Behavior for Condensate Gas under Ultra-High-Pressure Conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v. 51, p. 6916–6925, 2012.

SZKLO, A.S. **Fundamentos do refino de petróleo**, Rio de Janeiro, Interciência, 2005.

SZTUKOWSKI, D. M.; YARRANTON, H. W. Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 285, p. 821–833, 2005.

TAKEBAYASHI, Y.; SAGISAKA, M.; SUE, K.; YODA, S.; HAKUTA, Y.; FURUYA, T. Near-Infrared Spectroscopic Study of a Water-in-Supercritical CO₂ Microemulsion as a Function of the Water Content, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, p. 6111-6118, 2011.

TENÓRIO NETO, E. T.; KUNITA, M. H.; RUBIRA, A. F.; LEITE, B. M.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M.; FRANCESCHI, E. Phase Equilibria of the Systems CO₂ + Styrene, CO₂ + Safrole, and CO₂ + Styrene + Safrole, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 58, p. 1685–1691, 2013.

THIESSEN, D. B.; CHIONE, D. J.; MCCREARY, C. B.; KRANTZ, W. B. Robust digital image analysis of pendant drop shapes, *Journal of colloid and interface science*, v. 177, p. 658–665, 1996.

TOBALY, P.; MARTEAU, P.; RUFFIER-MERAY, V. High-pressure phase diagrams of methane + 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene and methane + 9,10-dihydrophenanthrene mixtures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 44, p. 1207–1211, 1999.

van KONYNENBURG, P. H.; SCOTT, R. L. Critical lines and phase Equilibria in binary van der Waals mixtures, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* , v. 298 (1442), p. 495-540, 1980.

VITU, S.; JAUBERT, J. N.; PAULY, J.; DARIDON, J. L.; BARTH, D. Bubble and Dew Points of Carbon Dioxide + a Five-Component Synthetic Mixture: Experimental Data and Modeling with the PPR78 Model, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 52, p. 1851-1855, 2007.

WANG, X.; ZHANG, S.; GU, Y. Four Important Onset Pressures for Mutual Interactions between Each of Three Crude Oils and CO₂, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, p. 4390–4398, 2010.

WILSON, G. M.; JASPERSON, L.V. Critical constants T_c , P_c , estimation based on zero, first and second order methods, AIChE Spring Meeting, New Orleans, LA, 1996.

WORKMAN JR., J. **Functional Groupings and Calculated Locations in Nanometers (NM) For NIR Spectroscopy**, Burlington, Academic Press, v. I, p. 183-191, 2001.

YAN, W.; WANG, L. K.; YANG, L. Y.; GUO, T. M. A systematic experimental study on the phase behavior of complex fluid mixtures up to near-critical region, *Fluid Phase Equilibria*, v. 190, p. 159–178, 2001.

YANG, C.; GU, Y. Diffusion coefficients and oil swelling factors of carbon dioxide, methane, ethane, propane, and their mixtures in heavy oil, *Fluid Phase Equilibria*, v. 243, p. 64–73, 2006.

YANG, D.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; GU, Y. Interfacial Tensions of the Crude Oil + Reservoir Brine + CO₂ Systems at Pressures up to 31 MPa and Temperatures of 27 °C and 58 °C, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 50, p. 1242-1249, 2005.

YU, J. M.; HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Phase Behavior of Reservoir Fluids: Supercritical Carbon Dioxide and Cold Lake Bitumen, *Fluid Phase Equilibria*, v. 53, p. 429–438, 1989.

ZAHID, A.; SANDERSEN, S. B.; STENBY, E. H.; SOLMS, N. V.; SHAPIRO, A. Advanced waterflooding in chalk reservoirs: Understanding of underlying mechanisms, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 389, p. 281–290, 2011.

ZHANG, H.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; RANGAIAH, G. P. A Review on Global Optimization Methods for Phase Equilibrium, *The Open Thermodynamics Journal*, p. 71-92, 2011.

ZUO, Y.; MULLINS, O. C.; GAO, J.; KHARRAT, A. M.; INDO, K.; O'KEEFE, M.; BETANCOURT, S. S.; DONG, C.; DUBOST, F. Methods and apparatus for analysis of downhole asphaltene gradients and applications thereof, United States Patent, 7996154, 2011.