UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos, Água e Dióxido de Carbono

Juliana Nascimento Cardozo da Silva

Orientadores:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.
Ana Mehl, DSc.

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Juliana Nascimento Cardozo da Silva

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDROCARBONETOS, ÁGUA E DIÓXIDO DE CARBONO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisitos parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores:
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.
Ana Mehl, DSc.

Rio de Janeiro

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

S586e Silva, Juliana Nascimento Cardozo.

Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos, Água e Dióxido de Carbono/ Juliana Nascimento Cardozo da Silva. – 2011.
xx, 98 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2011.

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Ana Mehl

1. Equilíbrio de Fases. 2. Método Visual. 3. Método Acústico. 4. Ponto de Bolha – Teses. I. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini (Orient.). II. Mehl, Ana (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título

CDD: 661.81

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDROCARBONETOS, ÁGUA E DIÓXIDO DE CARBONO

Juliana Nascimento Cardozo da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisitos parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.
(Orientador – Presidente da Banca)

Ana Mehl, DSc.
(Orientador)

Heloísa Lajas Sanches, DSc.

Lucio Cardozo Filho, DSc.

Marco Antônio Gomes Teixeira, DSc.

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
2011

Dedico este trabalho à minha mãe pelo amor, por tudo que me ensinou e por ser o meu exemplo de vida;

Ao Ernani pela compreensão, pelo companheirismo e por me apoiar em todos os sentidos.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela dádiva da vida.

Ao Professor Pellegrini pela orientação, paciência, amizade, disponibilidade, incentivo e ensinamentos; e especialmente por ter acreditado em mim.

À Professora Ana Mehl pelo acolhimento, apoio, orientação e generosa doação dos seus conhecimentos, aspectos decisivos para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Renan por estar ao meu lado ao longo desta longa jornada experimental, cuja ajuda foi simplesmente indispensável.

À Chemtech pela oportunidade de trabalhar e estimular atividades científicas e em especial a Flavia Neves David – minha mentora – e responsável por abrir os caminhos até aqui percorridos.

Ao pessoal do laboratório GIPQ pela amizade, especialmente ao Fábio pela oportuna colaboração que muito me ajudou a enfrentar diferentes tarefas.

Ao amigo Luiz Claudio pelo estímulo, amizade, apoio essencial em todos os momentos.

Ao Jorge pela atenção, amizade e disponibilidade para ajudar a superar as minhas dificuldades.

Alexandre França, César Augustus, Giordhanne Bruno, Leonardo Spínola, Maíra Carnaval, Martha Smilgat, Michelle Vassalo, Rafael Bertges e Tathiana Peixoto – amigos da primeira turma do mestrado *in-company* – pela ajuda incondicional, paciência e por todos os momentos de descontração vividos principalmente ao longo das madrugadas.

Ao Luiz Antônio Campagnac (Sr. Fininho) pelo amparo e preocupação importantes para direcionar a minha vida acadêmica.

Aos amigos Alba, Aline Maria, Djane, Paty Lee, Renata, Aldir, Igor e Paolo que acompanharam esta longa jornada e que em nenhum momento deixaram de me apoiar.

À minha Família – riqueza que Deus me deu – onde eu encontro amparo e incentivo para seguir buscando meus sonhos.

Ao querido Ernani pelos gestos de carinho e compreensão fundamentais nos momentos difíceis e também por compartilhar das minhas alegrias.

À minha Mãe por estar ao meu lado e nunca ter deixado de acreditar em mim. Sua ajuda nesta dissertação foi simplesmente insubstituível.

"A vida é para quem topa qualquer parada, e não para quem pára em qualquer topada."

Albert Einstein

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDROCARBONETOS, ÁGUA E DIÓXIDO DE CARBONO

Juliana Nascimento Cardozo da Silva

Fevereiro, 2011

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.

Ana Mehl, DSc.

A concentração de dióxido de carbono é um dos desafios relacionados à exploração e à produção das jazidas de petróleo descobertas na camada do pré-sal. Esta substância, quando em contato com a água, reage formando ácido carbônico, uma substância corrosiva que acarretará o emprego de materiais mais resistentes. Outra peculiaridade é a destinação final do CO_2, que poderá ser re-injetado para recuperação secundária do petróleo. Neste contexto, a demanda por dados de equilíbrio de fases a altas pressões, que auxiliem a modelagem termodinâmica de novos campos de produção, ganha importância na indústria petrolífera. A presente dissertação se propôs a estudar o comportamento das fases, em altas pressões, de sistemas multicomponentes formados por hidrocarbonetos, água e CO_2. As medidas experimentais das pressões do ponto de bolha foram realizadas empregando dois métodos, visual e acústico, simultaneamente. Os resultados obtidos permitiram construir as curvas dos pontos de bolha das misturas: (i) n-hexadecano, água e CO_2; (ii) decalina, água e CO_2; (iii) tetralina e CO_2; (iv) tetralina, água e CO_2; e (v) n-hexadecano, decalina, tetralina, água e CO_2, nas temperaturas de 40°, 45° e 50°C. Foi avaliada a influência da temperatura e da presença da água no equilíbrio de fases, utilizando dados reportados na literatura para a comparação. As vantagens e as limitações das metodologias experimentais empregadas também foram apresentadas.

Abstract of the Master Dissertation presented to the Program on Technology of Chemical and Biochemical Process of the Chemical High School of Federal University of Rio de Janeiro as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master on Science.

PHASE BEHAVIOR STUDY OF HYDROCARBONS, WATER AND CARBON DIOXIDE

Juliana Nascimento Cardozo da Silva

February, 2011

Supervisors: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.

Ana Mehl, DSc.

Carbon dioxide concentration is one of challenges related to the exploration and production of oil reservoirs at the pre-salt layer. This substance, when in contact with water, reacts producing carbonic acid, a corrosive substance which will result in the use of more resistant materials. Another peculiarity is the CO_2 final destination, that could be re-injected for oil recovery. In this context, the demand for phase equilibrium data at high pressures, that helps the thermodynamic modelling for the new production area, becomes important in the oil industry. This dissertation aims to study the phase behavior at high pressures of multicomponent systems composed of hydrocarbons, water and CO_2. Experimental bubble pressure data were measured by applying two methods, visual and acoustic, simultaneously. Bubble pressure curves were built for the following mixtures: (i) n-hexadecane, water and CO_2; (ii) decalin, water and CO_2; (iii) tetralin and CO_2; (iv) tetralin, water and CO_2; and (v) n-hexadecane, decalin, tetralin, water and CO_2 at 40°, 45° and 50°C. The influence of temperature and water presence was verified on the phase behavior, and the obtained data were compared with data on the literature. The advantages and the limitations of each experimental method were presented as well.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

2.1 A COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO 4

2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA OBTENÇÃO DE DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASES À ALTA PRESSÃO 5

2.2.1 Método Dinâmico Extrativo (Saturação) 6

2.2.2 Método Dinâmico Contínuo 7

2.2.3 Método Estático Sintético 8

2.2.4 Método Estático Analítico 9

2.2.5 Método de Recirculação 10

2.2.6 Medidas Acústicas 11

2.3 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES À ALTA PRESSÃO DE SISTEMAS FORMADOS POR ÁGUA E CO_2 13

2.4 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES À ALTA PRESSÃO DE SISTEMAS BINÁRIOS OU TERNÁRIOS, ENVOLVENDO HIDROCARBONETOS, ÁGUA E CO_2 20

3. MATERIAIS & MÉTODOS 30

3.1 MATERIAIS 30

3.1.1 Substâncias Químicas 30

3.1.2 Condições Experimentais 31

3.1.3 Equipamentos 32

3.1.4 Interligação dos Equipamentos 38

3.2 MÉTODOS 39

3.2.1 Método Visual 39

3.2.2 Método Acústico 40

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS 43

4.1 SISTEMA FORMADO POR N-HEXADECANO, ÁGUA E CO_2 45

- Mistura com 3% em Massa de Água em Relação ao Hidrocarboneto 45
- Mistura com 10% em Massa de Água em Relação ao Hidrocarboneto..... 48

4.2 SISTEMA FORMADO POR DECALINA, ÁGUA E CO_2 53

4.3 SISTEMA FORMADO POR TETRALINA E CO_2 57

4.4 SISTEMA FORMADO POR TETRALINA, ÁGUA E CO_2 59

4.5 INFLUÊNCIA DO TIPO DE CADEIA DOS HIDROCARBONETOS NO EQUILÍBRIO DE FASES .. 63

4.6 SISTEMA FORMADO POR N-HEXADECANO, DECALINA, TETRALINA, ÁGUA E CO_2 65

4.7 ANÁLISE CRÍTICA DOS MÉTODOS EMPREGADOS NA IDENTIFICAÇÃO DO PONTO DE BOLHA.. 69

5. CONCLUSÕES & SUGESTÕES 72

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 75

APÊNDICE A..... 82

APÊNDICE B..... 84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Campos de petróleo descobertos na camada do pré-sal 1

Figura 2-1: Comportamento das fases L-V determinado experimentalmente para CO_2 e H_2O a 300°C 18

Figura 3-1: Cilindro de CO_2 e Bomba Seringa 32

Figura 3-2: Banho Criostático 33

Figura 3-3: Conjunto de válvulas de injeção, alívio e vácuo 34

Figura 3-4: Bomba de vácuo 34

Figura 3-5: Balança analítica 35

Figura 3-6: Célula de equilíbrio, vista superior e lateral 36

Figura 3-7: (a) Vista frontal da célula de equilíbrio; (b) Ponto de interligação da célula com o pistão 36

Figura 3-8: (a) Safira frontal e suas conexões; (b) Pistão e os *o-rings* 36

Figura 3-9: Osciloscópio 38

Figura 3-10: Esquemático da interligação dos equipamentos no Laboratório GIPQ.. 38

Figura 3-11: Ondas acústicas na fase líquida (a) e no aparecimento da fase vapor (b) 41

Figura 3-12: Sistema n-$C_{16}H_{34}$ + H_2O + CO_2 a 40% em massa (T=50°C). (a) Fase líquida e (b) Ponto de bolha 42

Figura 4-1: Curvas de ponto de bolha da mistura n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 40°, 45° e 50°C 46

Figura 4-2: Sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 10% em massa (T=40°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 33,1 bar 47

Figura 4-3: Sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 80% em massa (T=50°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 162,6 bar 48

Figura 4-4: Curvas de ponto de bolha da mistura n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 40°, 45° e 50°C 49

Figura 4-5: Sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 10% em massa (T=40°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 35,8 bar 50

Figura 4-6: Sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 80% em massa (T=40°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 156,4 bar 50

Figura 4-7: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}$/CO_2 e n-$C_{16}H_{34}$/H_2O/CO_2 a 40°C 51

Figura 4-8: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}$/CO_2 e n-$C_{16}H_{34}$/H_2O/CO_2 a 45°C 51

Figura 4-9: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}$/CO_2 e n-$C_{16}H_{34}$/H_2O/CO_2 a 50°C 52

Figura 4-10: Curvas de ponto de bolha da mistura $C_{10}H_{18}$, H_2O e CO_2 a 40°, 45° e 50°C 54

Figura 4-11: Sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O e CO_2 a 20% em massa (T=40°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 60,6 bar 55

Figura 4-12: Sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O e CO_2 a 80% em massa (T=50°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 124,5 bar 55

Figura 4-13: Curva de ponto de bolha das misturas $C_{10}H_{18}$/CO_2 e $C_{10}H_{18}$/H_2O/CO_2 a 40°C 56

Figura 4-14: Curva de ponto de bolha das misturas $C_{10}H_{18}$/CO_2 e $C_{10}H_{18}$/H_2O/CO_2 a 50°C 56

Figura 4-15: Curva de ponto de bolha da mistura $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a 40°, 45° e 50°C .. 57

Figura 4-16: Sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a 10% em massa (T=50°C). (a) Fase Líquida e (b) Ponto de Bolha (P = 40,9 bar) 58

Figura 4-17: Sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a 85% em massa (T=50°C). (a) Fase Líquida e (b) Ponto de Bolha (P = 139,5 bar) 58

Figura 4-18: Curvas de ponto de bolha da mistura $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2 a 40°, 45° e 50°C 60

Figura 4-19: Sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2 a 30% em massa (T=45°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Ponto de bolha = 80,7 bar 60

Figura 4-20: Sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2 a 70% em massa (T=45°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Ponto de bolha = 155,6 bar 61

Figura 4-21: Curvas de ponto de bolha das misturas $C_{10}H_{12}/CO_2$ e $C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 40°C 61

Figura 4-22: Curvas de ponto de bolha das misturas $C_{10}H_{12}/CO_2$ e $C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 45°C 62

Figura 4-23: Curvas de ponto de bolha das misturas $C_{10}H_{12}/CO_2$ e $C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 50°C 62

Figura 4-24: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}/H_2O/CO_2$, $C_{10}H_{18}/H_2O/CO_2$ e $C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 40°C 63

Figura 4-25: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}/H_2O/CO_2$, $C_{10}H_{18}/H_2O/CO_2$ e $C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 45°C 64

Figura 4-26: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}/H_2O/CO_2$, $C_{10}H_{18}/H_2O/CO_2$ e $C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 50°C 64

Figura 4-27: Curvas de ponto de bolha da mistura n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2 a 40°, 45° e 50°C 66

Figura 4-28: Sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2 a 25% em massa (T=45°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Ponto de bolha = 70,5 bar 67

Figura 4-29: Sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2 a 40% em massa (T=50°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Ponto de bolha = 99,4 bar 67

Figura 4-30: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}/C_{10}H_{18}/C_{10}H_{12}/CO_2$ e n-$C_{16}H_{34}/C_{10}H_{18}/C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 40°C 68

Figura 4-31: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}/C_{10}H_{18}/C_{10}H_{12}/CO_2$ e n-$C_{16}H_{34}/C_{10}H_{18}/C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 50°C 68

Figura 4-32: Comportamento da densidade do dióxido de carbono com a pressão.. 70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1: Classificação do petróleo 5

Tabela 3-1: Propriedades químicas 31

Tabela 3-2: Misturas analisadas X condições experimentais 31

Tabela 4-1: Pressões do ponto de bolha identificadas para o sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3% p/p) e CO_2 – Transição L-L para L-L-V 45

Tabela 4-2: Pressões do ponto de bolha identificadas para o sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10% p/p) e CO_2 – Transição L-L para L-L-V 48

Tabela 4-3: Pressões do ponto de bolha identificadas para o sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10% p/p) e CO_2 – Transição L-L para L-L-V 53

Tabela 4-4: Pressões do ponto de bolha identificadas para o sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 – Transição L para L-V 57

Tabela 4-5: Pressões do ponto de bolha identificadas para o sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10% p/p) e CO_2 – Transição L-L para L-L-V 59

Tabela 4-6: Pressões do ponto de bolha identificadas para o sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10% p/p) e CO_2 – Transição L-L para L-L-V 65

Tabela A-1: Dados de entrada para a preparação das misturas ternárias 82

Tabela B-1: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3% p/p), CO_2 a T=40°C (Método Visual) 84

Tabela B-2: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3% p/p), CO_2 a T=40°C (Método Acústico) 84

Tabela B-3: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3% p/p), CO_2 a T=45°C (Método Visual) 85

Tabela B-4: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Acústico) 85

Tabela B-5: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Visual) 86

Tabela B-6: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Acústico) 86

Tabela B-7: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Visual) 87

Tabela B-8: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Acústico) 87

Tabela B-9: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Visual) 87

Tabela B-10: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Acústico) 88

Tabela B-11: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Visual) 88

Tabela B-12: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Acústico) 89

Tabela B-13: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Visual) 89

Tabela B-14: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Acústico) 90

Tabela B-15: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Visual) 90

Tabela B-16: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Acústico) 90

Tabela B-17: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Visual) 91

Tabela B-18: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Acústico) 91

Tabela B-19: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a T=40°C (Método Visual) 92

Tabela B-20: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a T=40°C (Método Acústico) 92

Tabela B-21: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a T=45°C (Método Visual) 92

Tabela B-22: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a T=45°C (Método Acústico) 93

Tabela B-23: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a T=50°C (Método Visual) 93

Tabela B-24: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a T=50°C (Método Acústico) 93

Tabela B-25: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Visual) 94

Tabela B-26: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Acústico) 94

Tabela B-27: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Visual) 94

Tabela B-28: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Acústico) 95

Tabela B-29: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Visual) 95

Tabela B-30: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Acústico) 96

Tabela B-31: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Visual) 96

Tabela B-32: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C(Método Acústico) 97

Tabela B-33: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Visual) 97

Tabela B-34: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Acústico) 97

Tabela B-35: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Visual) 98

Tabela B-36: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Acústico) 98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Latina

Símbolo	**Descrição**
c_0	Velocidade do som
C_p	Capacidade calorífica isobárica
I	Impedância acústica
k_s	Coeficiente de compressibilidade isentrópica
k_T	Coeficiente de compressibilidade isotérmica
L	Comprimento
L_1	Fase líquida 1
L_2	Fase líquida 2
m	Massa
P	Pressão
T	Temperatura
t_s	Tempo
V	Fase vapor
V_T	Volume total da célula de equilíbrio
V	Volume molar
u	Velocidade acústica
x	Fração mássica
z	Composição global da mistura

Grega

Símbolo	**Descrição**
α	Coeficiente isobárico de expansão térmica
ρ	Densidade
τ	Período de vibração

Subscritos

Símbolo	**Descrição**
l	Fase líquida
g	Fase vapor

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O anúncio da descoberta de reservatórios de petróleo na camada do pré-sal, entre os anos de 2006 e 2007, abriu novas perspectivas para a economia brasileira. As reservas provadas somavam 14 bilhões de barris de petróleo, sendo que, somente o Campo de Tupi pode conter de 5 a 8 bilhões de barris. Nos últimos meses, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) confirmou a descoberta do Campo de Libra, cuja estimativa varia entre 3,7 a 15 bilhões de barris (BRAGA, 2010). A Figura 1-1 ilustra os campos já descobertos na camada do pré-sal entre os estados do Espírito Santo e Santa Catarina, cujos potenciais poderiam atingir cerca de 100 bilhões de barris de petróleo (DAMASCENA, 2010).

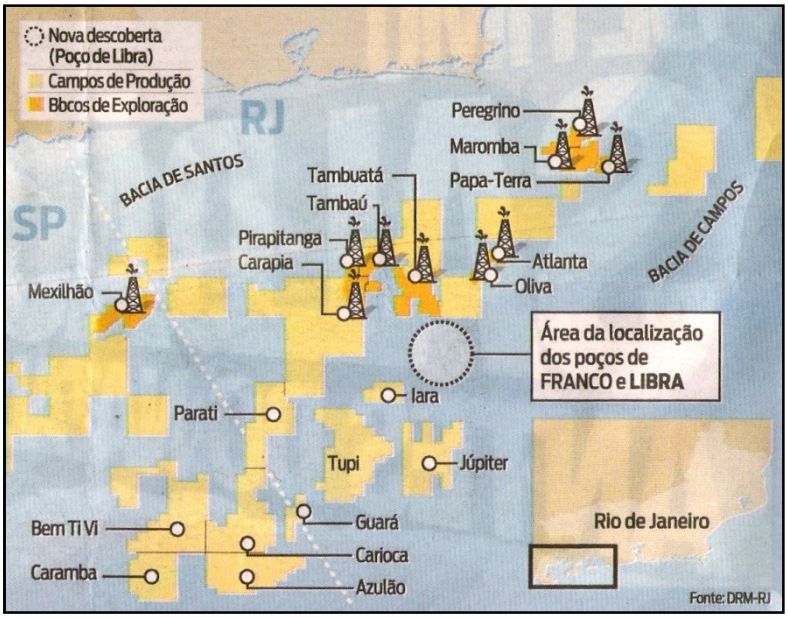

Figura 1-1: Campos de petróleo descobertos na camada do pré-sal
Fonte: Jornal O Dia (30/10/2010)

No entanto, para exploração da camada do pré-sal, importantes desafios precisam ser enfrentados no que tange à localização das acumulações em relação ao

nível do mar, com distância estimada entre 5.000 a 7.000 metros; a falta de experiência prévia com o tipo de rocha a ser perfurada; e o teor de dióxido de carbono (CO_2), extraído junto com o óleo, que poderá ser superior a 20%. Outros desafios, também, são esperados em termos logísticos, de planejamento e econômicos (PETROBRAS MAGAZINE, 2010).

Em relação aos desafios de exploração e produção, a presença de dióxido de carbono em altas concentrações acarreta tanto problemas operacionais quanto ambientais. Ou seja, o CO_2 e a água reagem, formando ácido carbônico, substância corrosiva que implicará o uso de materiais mais resistentes. Além disto, após a separação primária, o CO_2 não deverá ser lançado na atmosfera, pois é o principal contribuinte para o efeito estufa. A fim de evitar o agravamento deste problema, poços de injeção de CO_2 para recuperação secundária do petróleo estão previstos.

A demanda por dados de equilíbrio de fases a altas pressões, que auxiliem a modelagem termodinâmica destes novos campos de produção, ganha importância na indústria petrolífera. Neste sentido, o objetivo geral desta dissertação é estudar o comportamento das fases, em altas pressões, de hidrocarbonetos, água e dióxido de carbono com o intuito de contribuir com as questões do âmbito operacional-ambiental. Os objetivos específicos compreendem:

- A determinação de dados de equilíbrio de fases dos sistemas multicomponentes formados por n-hexadecano, decalina, tetralina, água e CO_2;
- A avaliação da influência da temperatura no comportamento das fases em equilíbrio;
- A avaliação da influência da presença da água no equilíbrio de fases, tendo como base os dados publicados por MEHL (2009).

A presente dissertação está estruturada em seis capítulos, a saber:

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, cujo foco é a obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases envolvendo sistemas compostos de água, dióxido de carbono, n-hexadecano, decalina e tetralina.

A metodologia experimental está discriminada no capítulo 3, cujo conteúdo compreende desde os materiais empregados na experimentação até o procedimento detalhado para a determinação das pressões do ponto de bolha dos sistemas analisados.

O capítulo 4 diz respeito aos resultados experimentais obtidos, segregados por sistemas, desde as misturas ternárias até a mistura multicomponente. Neste capítulo encontram-se as curvas do ponto de bolha das misturas, as análises e as discussões.

As conclusões e as sugestões para trabalhos futuros são encontradas no capítulo 5 e por fim, são apresentadas as referências bibliográficas, que fundamentaram o desenvolvimento desta dissertação, no capítulo 6.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão relacionadas as referências bibliográficas que fundamentaram a presente pesquisa. Primeiramente, a composição do petróleo foi apresentada de forma breve; em seguida, as técnicas mais empregadas para obtenção de dados de equilíbrio de fases foram revisadas. Por fim, referências sobre dados de equilíbrio de fases propriamente ditos foram citados para sistemas constituídos por hidrocarbonetos, água e dióxido de carbono.

2.1 A Composição do Petróleo

O petróleo, do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), é constituído majoritariamente por substâncias orgânicas denominadas hidrocarbonetos. Em uma análise elementar, o óleo cru típico apresenta cerca de 83 a 87% (em peso) de carbono e de 11 a 14% de hidrogênio. As outras substâncias também orgânicas contêm oxigênio, enxofre, nitrogênio e, eventualmente, metais na forma de sais orgânicos. Estes compostos são classificados como impurezas que necessitam ser removidas ao longo do processamento (THOMAS, 2001).

Dentre os principais hidrocarbonetos presentes no petróleo estão os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos, que se caracterizam como moléculas grandes, poli-aromáticas e com alta relação carbono/hidrogênio (THOMAS, 2001). A quantidade de cada um destes componentes varia de acordo com a acumulação.

Desta forma, o petróleo pode ser classificado com base na sua composição química, a qual fornece informações sobre a rocha-mãe e o seu grau de degradação,

bem como sobre as frações que podem ser obtidas durante o refino. Sendo assim, os óleos podem ser enquadrados nas classes apresentadas na Tabela 2-1 (THOMAS, 2001).

Tabela 2-1: Classificação do petróleo

Classificação	Composição	Exemplos de Ocorrência
Parafínica	75% ou mais de parafinas	Nordeste Brasileiro
Parafínico-naftênica	50 a 70% parafinas 25 a 40% de naftênicos	Bacia de Campos
Naftênica	>70% de naftênicos	América do Sul, Rússia, Mar do Norte
Aromática intermediária	>50% de hidrocarbonetos aromáticos 10 a 30% de asfaltenos e resinas	Oriente Médio, África Ocidental, Venezuela, Califórnia e Mediterrâneo
Aromático-naftênica	>35% de naftênicos >25% de resinas e asfaltenos	África ocidental
Aromático-asfáltica	>35% de asfaltenos e resinas	Canadá ocidental, Venezuela e Sul da França

Fonte: THOMAS, 2001

Como o petróleo é uma mistura complexa, por simplificação, optou-se, na presente pesquisa, por estudar o comportamento das fases representando-o por uma mistura de três hidrocarbonetos. Como representante da classe parafínica empregou-se o n-hexadecano; os naftênicos foi representado pelo decahidronaftaleno (decalina) e, finalmente, os aromáticos, pelo 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (tetralina).

2.2 Técnicas Experimentais para Obtenção de Dados de Transição de Fases à Alta Pressão

As técnicas experimentais amplamente citadas na literatura para a determinação de dados de equilíbrio de fases podem ser classificadas e definidas, como segue (VIEIRA de MELO, 1997):

- Métodos Dinâmicos – são aqueles em que pelo menos uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação à outra. Pode ser dividido em:
  - ✓ Extrativo (Saturação);
  - ✓ Contínuo.
- Métodos Estáticos – a característica fundamental destes métodos é o fato do sistema ser fechado, permitindo a retirada de amostras durante a experimentação (analítico) ou a composição das fases coexistentes ser determinada indiretamente (sintético).
  - ✓ Sintético;
  - ✓ Analítico.
- Método de Recirculação
- Medidas Acústicas

As subseções a seguir apresentam os conceitos, as características, as aplicações e as restrições de cada método com base no trabalho de Tese de VIEIRA DE MELO (1997) e posteriormente de TELES (2004).

2.2.1 Método Dinâmico Extrativo (Saturação)

O experimento inicia-se com o bombeamento do solvente para um saturador/célula de equilíbrio, onde se encontra o sólido ou o líquido (soluto). O tempo de residência deve ser ajustado, de modo que a saturação completa da fase vapor ocorra. A corrente de saída de topo da célula passa por uma válvula de expansão e é despressurizada até a pressão atmosférica. Esta queda de pressão acarreta a redução da solubilidade e a formação de condensado, o qual é recuperado em coletores. A fase vapor desprendida pode ser estimada volumetricamente (DOHRN & BRUNNER, 1995), enquanto a fase líquida (massa de soluto) pode ser determinada por gravimetria.

A principal vantagem deste método é a facilidade para a obtenção de amostras, permitindo detectar até pequenos valores de solubilidade. Além do que, com o aumento do tempo do experimento, é possível consegui-las em grandes quantidades. Com este método apenas a fase vapor é analisada, sendo um dos motivos para o seu emprego em análise de líquidos densos ou de sólidos. Uma dificuldade é garantir a completa saturação da fase vapor na saída do saturador. O método também não permite a visualização da transição de fases e restringe-se a misturas com duas fases em equilíbrio.

2.2.2 Método Dinâmico Contínuo

A estrutura típica do método dinâmico contínuo, também denominado de método de fluxo contínuo, é composta por duas bombas que deslocam continuamente os componentes (soluto e solvente pré-aquecidos) por um misturador até a célula de equilíbrio. Na célula, as fases líquida e vapor são separadas, escoando, ininterruptamente, para fora, onde são acumuladas e coletadas para análise.

Entre as vantagens deste método estão o fato de a amostragem das fases não perturbar o equilíbrio estabelecido; se houver necessidade de grandes volumes para análise, pode-se apenas realizar o experimento durante um tempo maior, para acumular mais material; medidas de equilíbrio de fases a altas temperaturas também são possíveis, sem decomposição térmica ou reações de polimerização, devido ao tempo de residência mais curto da mistura nos equipamentos (DOHRN & BRUNNER, 1995).

Este método é restrito para misturas caracterizadas por atingir o equilíbrio em um tempo relativamente curto e, que nas condições operacionais dos equipamentos, as fases sejam fluidas. Outra desvantagem é o alto consumo de substâncias químicas envolvidas no experimento.

2.2.3 Método Estático Sintético

Os métodos estáticos diferem dos métodos dinâmicos principalmente pelo fato de que a célula de equilíbrio, após ser carregada com o soluto e o solvente, permanece fechada até que o equilíbrio seja atingido.

Quantidades precisas de substâncias puras, cuja composição global da mistura seja conhecida no início do experimento, são introduzidas na célula de equilíbrio. As condições de pressão e temperatura são ajustadas, fazendo com que permaneça apenas na fase líquida. A célula de equilíbrio deve ser provida de uma pequena janela, pela qual se visualiza o seu interior e também de um pistão, o qual permite a variação gradual das condições de pressão.

O sistema pode operar imerso em um banho termostático com a finalidade de manter a temperatura constante. A pressão é variada até o aparecimento da fase vapor detectado visualmente pela ocorrência de turvação ou pelo aparecimento de bolhas. Isto só é possível quando os índices de refração das fases coexistentes se mostrem diferentes, o que permite a visualização nítida. Assim, configura-se o Método Visual.

Portanto, o valor da pressão do ponto de bolha ou do ponto de orvalho, a dada temperatura, corresponde à condição em que a composição global do sistema é igual à composição da fase líquida ou da fase vapor, respectivamente.

A principal vantagem é dispensar a retirada de amostras das fases e, consequentemente, preservar o estado de equilíbrio. Outra vantagem é o uso mínimo de espécies químicas, fazendo com que o custo com o experimento seja reduzido. Porém, para sistemas de três ou mais componentes, não é possível calcular a composição das fases em equilíbrio, usando-se apenas os valores de temperatura e pressão, conforme pode ser verificado pela Regra das Fases de Gibbs, para sistemas não reativos.

Em sistemas transparentes, as transições de fases - ponto de bolha, ponto de orvalho, separação líquido-líquido, início de cristalização - podem ser detectadas

visualmente ou por instrumentos ópticos (CARRIER et al., 2000), conforme previamente mencionado.

No entanto, no caso de sistemas opacos, os métodos visuais não devem ser empregados. A transição de fases pode ser determinada indiretamente pela identificação de descontinuidades em propriedades físicas, quando a temperatura, a pressão ou a composição sofrem alguma perturbação. Técnicas volumétricas que são adequadas para mudanças de fase líquido-vapor, nas quais a diferença dos volumes moleculares entre as duas fases é muito grande, não são sensíveis o suficiente para determinar separações de fases líquido-líquido ou líquido-sólido. Os métodos térmicos, os quais requerem somente uma pequena quantidade de amostra, também, são difíceis de serem utilizados em sistemas sob alta pressão (CARRIER et al., 2000).

Neste contexto, propriedades acústicas (apresentada no item 2.2.6) na faixa de freqüência do ultra-som pode ser uma alternativa interessante para estes casos. Experimentos podem ser realizados com um bom grau de acurácia, tanto em sistemas opacos quanto sob altas pressões. Além disso, a maior parte das propriedades do ultra-som é substancialmente afetada pelo estado do sistema, posto que mudanças estruturais podem causar significantes e, portanto observáveis, variações nestas propriedades (CARRIER et al., 2000).

2.2.4 Método Estático Analítico

A diferença do método estático analítico em relação ao sintético é a possibilidade de retirada de amostras das fases em equilíbrio para posterior análise. Embora, aparentemente mais complicado, o método analítico permite, por exemplo, o conhecimento das fases de sistemas multicomponente.

O conhecimento da composição da mistura a ser introduzida na célula passa a ser desnecessário, visto que será determinado por meio da análise da composição das fases coexistentes. A retirada de amostras pode interferir no estado de equilíbrio

da mistura. Então, recomenda-se o uso de célula de equilíbrio com volume variável ou válvulas especiais para amostragem (DOHRN & BRUNNER, 1995).

O procedimento experimental normalmente empregado inicia-se com a evacuação da célula e dos tubos adjacentes para a retirada de contaminantes e/ou gases condensáveis. Com isso, o componente líquido é carregado na célula e a pressurização do sistema é iniciada. Quando as condições operacionais atingem o desejado, a agitação das fases é iniciada para promover o contato e acelerar o alcance do equilíbrio.

Entre as limitações deste método está o uso de componentes do estado sólido, os quais apresentam dificuldades relacionadas ao manuseio e, também, exigem períodos mais longos para atingir o equilíbrio.

2.2.5 Método de Recirculação

O método de recirculação surgiu como uma melhoria do método estático analítico, visando solucionar o problema de queda de pressão inerente às retiradas de amostras. A célula de equilíbrio é montada com um sistema de circulação das fases, empregando bombas à alta pressão.

A circulação acarretou, pelo menos, duas melhorias: (i) redução do tempo necessário para que o sistema atinja o estado de equilíbrio e (ii) a amostragem das fases tornou-se mais fácil e segura, já que os fluidos que escoam nas linhas de circulação encontram-se em estado estacionário e representam as fases separadas no interior da célula.

Finalmente, deve-se destacar que as melhorias incorporadas no método de recirculação acarretam o aumento do custo, bem como a complexidade na montagem e na operação do aparato.

2.2.6 Medidas Acústicas

A propriedade chave das medidas acústicas é a compressibilidade isotérmica que alcança um máximo quando a transição de fases ocorre. A compressibilidade relaciona-se com a velocidade do som e medindo a variação desta propriedade em um sistema, o envelope de fases pode ser construído (KORDIKOWSKI & POLIAKOFF, 1998).

Segundo DARIDON et al. (1998), a velocidade do ultra-som (u) pode ser determinada através da medida do tempo (t_s), que o sinal de ultra-som leva para atravessar o meio em análise, conforme a equação 2.1:

$$u = \frac{L}{t_s} \tag{2.1}$$

A velocidade de propagação da onda do ultra-som é de interesse da termofísica, se esta velocidade coincidir com a velocidade do som, o que é possível somente em domínios de baixa frequência. Dentro deste domínio, a velocidade do som representa um parâmetro puramente termodinâmico, relacionado a processos adiabáticos, como apresentado a seguir (DARIDON et al., 1998):

$$c_0 = \frac{1}{(\rho \cdot k_s)^{1/2}} \tag{2.2}$$

Onde k_s é a compressibilidade isentrópica.

Ou seja, a medida da velocidade acústica (u) corresponde à velocidade do som (c_0), definida pela equação 2.2, quando o fluido não apresenta efeitos dispersivos em faixas de baixa freqüência. Para os sistemas em análise na presente dissertação, esta condição é válida porque, normalmente, hidrocarbonetos não apresentam tal efeito (DARIDON et al., 1998).

Sendo assim, a velocidade de propagação da onda de ultra-som (u), representada pela velocidade do som, pode ser correlacionada a diversas propriedades termofísicas, em termos do coeficiente de compressibilidade isentrópica (DARIDON et al., 1998).

$$k_s = \frac{1}{\rho \cdot u^2} \tag{2.3}$$

Este coeficiente é correlacionado ao de compressibilidade isotérmica, propriedade chave das medidas acústicas (KORDIKOWSKI & POLIAKOFF, 1998), pela seguinte equação (DARIDON et al., 1998):

$$k_T = k_s + \frac{T \cdot \alpha^2}{\rho \cdot C_p} \tag{2.4}$$

Onde:

α - coeficiente isobárico de expansão térmica;

C_p - capacidade calorífica a pressão constante.

Substituindo o produto $\rho \cdot k_s$ da equação 2.2 por $\frac{1}{u^2}$, a compressibilidade isotérmica pode ser expressa em termos da variação da densidade com a pressão, em um processo isotérmico (DARIDON et al., 1998).

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{u^2} + \frac{T \cdot \alpha^2}{C_p} \tag{2.5}$$

Ao integrar a equação 2.5, em relação à pressão, obtém-se a densidade do meio em função da velocidade do som (DARIDON et al., 1998).

$$\rho(p,T) = \rho(p_0,T) + \int_{p_0}^{p} u^{-2} dp + T\int_{p_0}^{p} \left(\frac{\alpha^2}{C_p}\right) dp \tag{2.6}$$

Onde p_0 é a pressão atmosférica.

Portanto, a partir do conhecimento da velocidade do som no meio, se pode prever o comportamento da densidade da mistura e, também, do coeficiente de compressibilidade isotérmica, em função da pressão, permitindo avaliar o comportamento das fases à alta pressão.

Com base nesta metodologia, a identificação do ponto de bolha é possível a partir do acompanhamento da velocidade de propagação do ultra-som com a redução da pressão. À medida que esta se aproxima do ponto de bolha, a inclinação da curva velocidade x pressão tende a atenuar e, somente após o aparecimento da

primeira bolha, a velocidade não é mais percebida. Além disso, próximo a esta região de transição, o sinal no osciloscópio torna-se instável e a amplitude diminui significativamente (WANG, et al. 1990).

2.3 Estudo do Equilíbrio de Fases à Alta Pressão de Sistemas Formados por Água e CO_2

Em 1939 já foram localizados resultados de experimentos à alta pressão com o objetivo de determinar a solubilidade do dióxido de carbono em água. WIEBE & GADDY (1939) analisaram este sistema, medindo a solubilidade do CO_2 em água nas temperaturas de 50°, 75° e 100°C, entre pressões de 25 a 700 atm. Os autores observaram que, em temperaturas mais baixas, uma mudança abrupta na solubilidade ocorria entre pressões de 100 a 200 atm e sugeriram que este fenômeno deveu-se a compressibilidade do CO_2 ser máxima de 50° a 100°C, a pressões de 100 até 200 atm, quando a fase gasosa assume propriedades da líquida, comportando-se como levemente compressível.

WIEBE & GADDY (1940) também publicaram dados de solubilidade de CO_2 em H_2O entre temperaturas de 12° a 40°C. Entre as medidas realizadas, a solubilidade máxima alcançada foi a 12°C e 300 atm, 41,07 cc. CNTP/g de H_2O. Os autores relataram dificuldades para obter dados a 10°C, acima de 50 atm, devido ao aparecimento de um sólido, possivelmente dióxido de carbono hexahidratado, com capacidade de promover o resfriamento da mistura e das linhas adjacentes. Outra adversidade encontrada no referido trabalho foi a formação de uma única fase a 12°C e pressões acima de 300 atm, indicando a miscibilidade completa do sistema. Baseados na ocorrência deste fenômeno, WIEBE & GADDY (1940) puderam qualitativamente prever o curso da curva crítica do sistema H_2O e CO_2.

A composição na fase gasosa do sistema H_2O e CO_2, denominada fase rica em CO_2, também foi estudada por WIEBE & GADDY (1941). As medidas de solubilidade da água no gás foram realizadas de 25° a 75°C em pressões até 700 atm. Segundo os autores, o comportamento da solubilidade a baixas pressões se assemelha aos

sistemas binários água/nitrogênio e água/hidrogênio. No entanto, entre 50 e 100 atm, uma região de mínima solubilidade ocorre e a partir desta região, a curva se comporta como a curva de solubilidade de CO_2 em água.

TÖDHEIDE & FRANCK (1963) reportaram dados de equilíbrio de fases líquido-vapor na faixa de temperatura de 50° a 350°C, variando a pressão de 20 a 350 MPa. Foram medidos dados de solubilidade do dióxido de carbono na fase líquida e na fase vapor. De posse destes resultados, os autores construíram, qualitativamente, a curva crítica da mistura e, também determinaram as regiões bifásicas.

O sistema água e dióxido de carbono foi estudado em pressões de até 1600 bar e na faixa de temperatura de 110° a 350°C, por TAKENOUCHI & KENNEDY (1964). O aparato experimental utilizado consiste em, basicamente, uma autoclave, válvulas de amostragem, medidores de pressão e bombas de alimentação. Os tubos capilares de Inconel X, empregados na amostragem no interior da autoclave, necessitaram ser substituídos por outros de aço inoxidável, devido à ação do ácido carbônico na superfície. Segundo os autores, os dados medidos para a fase líquida apresentaram-se em concordância com os dados de TÖDHEIDE & FRANCK (1963), porém, na fase vapor, isto não ocorreu. Os autores relacionaram esta disparidade aos métodos experimentais empregados em ambos os estudos. Outra peculiaridade relatada refere-se à inversão das fases, ou seja, sob pressões altas, a densidade da fase rica em dióxido de carbono tendeu a ultrapassar a da fase rica em água.

A solubilidade de CO_2 em água foi determinada em pressões de até 40 atm e temperatura de 30° a 80°C por MATOUS et al. (1969). Os experimentos foram realizados em uma autoclave preenchida com água e continuamente saturada com dióxido de carbono. Os resultados foram apresentados em três diferentes formas: coeficiente de absorção de Bunsens, lei de Henry e constante de solubilidade.

A solubilidade do CO_2 na fase líquida e da água na fase gasosa foi estudada por ZAWISZA & MALESINSKA (1981), considerando a faixa de pressão de 0,2 a 5 MPa e temperaturas acima de 473 K. Este sistema foi enquadrado como Tipo III na classificação de van Konynenburg & Scott, que propõe que a curva crítica da fase rica em CO_2 comece na temperatura crítica até o final do ponto crítico superior,

enquanto a curva crítica da fase líquida se inicie na temperatura crítica da água pura e atinja a área da solubilidade limite dos gases, próximo de 539 K e 200 MPa.

Densidades da fase vapor de misturas de CO_2 e H_2O foram medidas por PATEL & EUBANK (1988) com frações molares de água de 2, 5, 10, 25 e 50%. Estas medidas foram realizadas utilizando um equipamento de Burnett isocórico na faixa de temperatura de 323,15 a 498,15 K sob pressões de 27 kPa a 10,34 MPa. Segundo os pesquisadores, este equipamento permitiu realizar, com a mesma amostra, todas as corridas experimentais necessárias para construir uma curva P-ρ-T.

INOMATA et al. (1989) empregaram o aparato dinâmico para medir dados de equilíbrio de fases para o sistema CO_2, etanol e água. Para verificar a confiabilidade do equipamento, os autores mediram a solubilidade da mistura binária CO_2 e água nas condições experimentais de 24,7°C e sob pressões de 6 a 73 atm.

STERNER & BODNAR (1991) determinaram, por meio da técnica de inclusões fluidas, relações P-V-T-x do sistema formado por água e dióxido de carbono. As condições experimentais foram de 2 a 6 kb, de 400° a 700°C e com frações molares de CO_2 de 0,125 a 0,875. Os dados experimentais foram modelados como volume de excesso com a expansão de Margules em termos de composição, incorporando as equações de estado de Haar, Gallagher e Keel e, também, Shmonov e Shmulovich. Os dados experimentais foram comparados com a literatura e, segundo os autores, tenderam a corroborar os resultados obtidos por TÖDHEIDE & FRANCK (1963).

SAKO et al. (1991) realizaram ensaios em um aparato experimental do tipo estático para obter dados de equilíbrio líquido-vapor das misturas binárias CO_2/água e CO_2/furfural e da mistura ternária CO_2/água/furfural. Os resultados da mistura binária de CO_2 e água foram empregados na validação do equipamento, apresentando uma boa concordância com a literatura. As medidas foram realizadas a 348 e 421 K e em pressões até 20 MPa.

A solubilidade do dióxido de carbono em água e a diferença entre a densidade da água pura e da solução aquosa de CO_2 foram reportadas por CROVETTO & WOOD (1992). Para a realização das medidas, empregou-se uma nova versão do densímetro em tubo vibratório associado a um novo método para a identificação da transição de fases. Como resultados derivados da modelagem termodinâmica, os

autores apresentaram o volume molar aparente, densidade da solução, compressibilidade média e constante de Henry calculada para as misturas contendo uma fração molar de 0,005 a 0,009 de CO_2. Além disso, também foram estimadas pressões do ponto de bolha, cujos resultados, à alta temperatura, não apresentaram reprodutibilidade.

Dados experimentais sobre o ponto de orvalho do sistema CO_2 e H_2O foram coletados por MATHER & FRANCK (1992) em temperaturas de 225° a 275°C e pressões de 114 a 311 MPa. Os autores relataram uma discrepância observada na literatura ao longo da determinação do ponto crítico binário e do ponto de orvalho deste sistema, aproximadamente nas mesmas condições operacionais. Embora as composições da fase líquida obtida por TÖDHEIDE & FRANCK (1963) e TAKENOUCHI & KENNEDY (1964) mostrarem um bom ajuste, a localização do ponto crítico binário divergiu significativamente. O primeiro reportou a ocorrência em 60,8 MPa e 26,7% molar de CO_2, enquanto o segundo, 57,5 MPa e 23,6% molar de CO_2 (temperatura de 300°C). MATHER & FRANCK (1992), ao compararem os pontos de orvalho obtidos com os dos outros dois trabalhos supracitados, reportaram uma maior concordância com relação aos valores de TÖDHEIDE & FRANCK (1963).

MACNAUGHTON & FOSTER (1994) estudaram a solubilidade de dois poluentes em dióxido de carbono supercrítico. Um aparato dinâmico foi empregado na pesquisa nas condições 313, 323 e 333 K e de 104 a 208 bar. Os pesquisadores acharam excelente o grau de concordância dos seus achados acerca do nível de saturação do dióxido de carbono com água, ao compararem com os da literatura consultada.

Novas medidas da densidade de misturas envolvendo CO_2 e H_2O foram reportadas por FENGHOUR et al. (1996), na faixa de temperatura de 415 a 700 K sob pressões de 6 a 35 MPa. Além disso, medidas da temperatura e da pressão do ponto de orvalho foram realizadas, tendo em vista que o aparato isocórico utilizado permite obter estas propriedades em ambas as fases. A temperatura de orvalho também foi predita pelo modelo Peng-Robinson, empregando as densidades obtidas no referido trabalho e na literatura, para a otimização dos parâmetros de interação. A diferença máxima apresentada entre as medidas experimentais e o modelo

termodinâmico foi de 2,6 K, confirmando a excelência deste modelo para esta mistura.

Com o objetivo de investigar a solubilidade do CO_2 líquido em água, cuja liberação em águas profundas apresenta-se como uma solução ao aquecimento global, TENG et al. (1997) estudaram este sistema sob condições de temperatura e pressão de 278 a 293 K e 6,44 a 29,49 MPa, respectivamente. Os resultados experimentais e os preditos pela Lei de Henry Modificada apresentaram um bom ajuste. Os autores observaram que a solubilidade do CO_2 líquido em H_2O líquida é maior do que a da água em CO_2 líquido. Este efeito foi justificado pela polarização das moléculas de CO_2 decorrente das forças eletrostáticas da molécula da água, aumentando a penetração na fase aquosa.

A densidade e o volume molar de excesso da mistura CO_2 e H_2O foram determinados experimentalmente a 400°C e em pressões de 10 a 100 MPa por SEITZ & BLENCOE (1999). O experimento foi conduzido em um densímetro em tubo vibratório. Os autores compararam os resultados obtidos com aqueles reportados na literatura, indicando um ajuste pouco satisfatório. No entanto, quando comparados aos dados de FENGHOUR et al. (1996), o ajuste permaneceu dentro da incerteza experimental.

BAMBERGER et al. (2000) publicaram dados sobre a composição do CO_2 na fase aquosa, assim como da H_2O na fase vapor para as temperaturas de 323,2, 333,2 e 353,1 K, em pressões variando de 4 a 14 MPa. Estes dados foram, posteriormente, empregados nos ajustes dos parâmetros do modelo Peng-Robinson Modificado, usado para calcular a solubilidade deste sistema. Os resultados do modelo (preditos) foram comparados com os dados experimentais obtidos, bem como com dados disponíveis na literatura, apresentando um bom ajuste.

Para determinar a pressão do ponto de bolha do sistema CO_2 e H_2O, BLENCOE et al. (2001) utilizaram um aparato experimental acoplado a um tubo em U oscilado harmonicamente em 155 Hz. O período da vibração (τ) varia com a densidade do fluido, sendo assim uma mudança na inclinação da curva P x τ permite a identificação da pressão do ponto de bolha, visto que a densidade do sistema é alterada com o aparecimento da segunda fase. Estes experimentos foram realizados

a 300°C com composições molares de CO_2 variando de 0,05 a 0,40. Os resultados obtidos foram comparados com dados publicados na literatura (Figura 2-1), apresentando maior conformidade com os trabalhos de TAKENOUCHI & KENNEDY (1964) e outros pesquisadores. Os autores também analisaram os possíveis motivos para a ocorrência da discrepância entre as pesquisas de TÖDHEIDE & FRANCK (1963) e STERNER & BODNAR (1991). Após as investigações, os autores concluíram que, no primeiro trabalho, foi perdida massa de água das amostras ricas em CO_2, levando a maiores pressões e razões CO_2/H_2O para os pontos críticos nas temperaturas acima de 270°C; enquanto que o segundo utilizou pressões de homogeneização disponíveis na literatura, que poderiam estar superestimadas, na temperatura de 300°C, em 5 a 11 MPa.

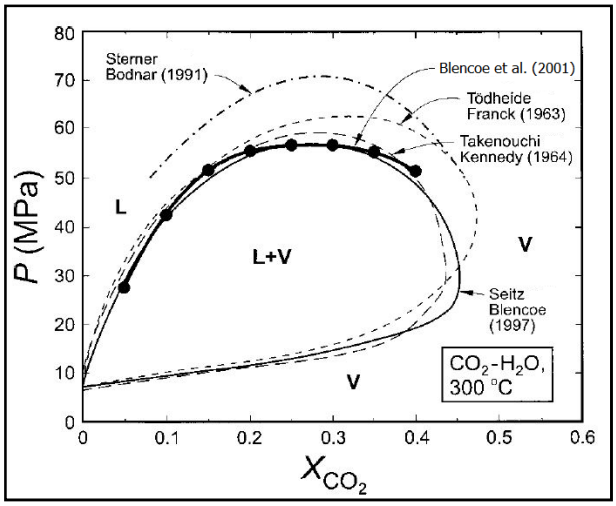

Figura 2-1: Comportamento das fases L-V determinado experimentalmente para CO_2 e H_2O a 300°C
Fonte: Adaptado de BLENCOE et al. (2001)

A solubilidade da água em CO_2 supercrítico também foi medida por SABIRZYANOV et al. (2002). Os experimentos foram conduzidos a 313 e 323 K em pressões de 8 até 20 MPa. Os autores reportaram que o comportamento do diferencial da solubilidade $(\partial y/\partial P)_T$ da água no CO_2 supercrítico está de acordo com os resultados preditos pela literatura. No entanto, uma variação substancial na solubilidade foi verificada em uma faixa estreita de pressão, nas vizinhanças da temperatura crítica do solvente puro.

CHAPOY et al. (2004) estudaram a solubilidade de CO_2 em H_2O de 274,14 a 351,31 K. A metodologia experimental empregada baseou-se na medida do ponto de bolha do sistema CO_2-H_2O sob condições isotérmicas, usando uma célula PVT. Com o trabalho observou-se que, em condições subcríticas, a solubilidade da água na fase vapor diminui com o aumento da pressão. No entanto, em condições supercríticas, um comportamento similar pôde ser notado até certa pressão, próxima de 8 a 10 MPa, quando o aumento nesta, levou a um incremento no conteúdo de água na fase rica em CO_2.

Novos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de CO_2 e H_2O foram reportados por VALTZ et al. (2004) derivados da faixa de temperatura de 278,2 a 318,2 K sob pressões de até 8 MPa. Foram representados por três modelos diferentes, cujas abordagens obtiveram bons ajustes com os novos dados experimentais e a solubilidade do CO_2 na fase aquosa foi, particularmente, bem representada.

A Tabela 2-1 apresenta, resumidamente, as referências encontradas, as condições de temperatura e pressão das análises e as técnicas experimentais empregadas.

Tabela 2-1: Referências utilizadas por sistema, condições operacionais e técnica experimental

Autores	Condições Operacionais	Técnica Experimental
Wiebe & Gaddy (1939)	50° a 100°C; 25 a 700 atm	Estático
Wiebe & Gaddy (1940)	12° a 40°C; até 500 atm	Estático
Wiebe & Gaddy (1941)	25° a 75°C; até 700 atm	Estático
Tödheide & Franck (1963)	50 a 350°C; 20 a 350 MPa	-
Takenouchi & Kennedy (1964)	110 a 350°C; até 1600 bar	Estático
Matous et al. (1969)	30° a 80°C; até 40 atm	Estático
Zawiska & Malensinska (1981)	> 473 K; 0,2 a 5 MPa	Estático
Patel & Eubank (1988)	323,15 a 498,15 K; 27 kPa a 10,34 MPa	Isocórico-Burnett
Inomata et al. (1989)	24,7°C; 6 a 73 atm	Dinâmico

Tabela 2-1: Referências utilizadas por sistema, condições operacionais e técnica experimental

Autores	Condições Operacionais	Técnica Experimental
Sterner & Bodnar (1991)	400° a 700°C; 2 a 6 kb	Inclusões fluidas
Sako et al. (1991)	348 e 421 K; até 20 MPa.	Estático
Crovetto & Wood (1992)	623, 631,7 e 642,5 K; 5 a 8 MPa acima do PB	Densímetro em tubo vibratório
Mather & Franck (1992)	225 a 275°C; 114 a 311 MPa	Estático sintético
Macnaughton & Foster (1994)	313, 323 e 333 K; 104 a 208 bar	Dinâmico contínuo
Fenghour et al. (1996)	415 a 700 K; 6 a 35 MPa	Estático
Teng et al. (1997)	278 a 293 K; 6,44 a 29,49 MPa	Estático
Seitz & Blencoe (1999)	400°C; 10 a 100 MPa	Densímetro em tubo vibratório
Bamberger et al. (2000)	323,2 a 353,1 K; 4 a 14 MPa	Dinâmico
Blencoe et al. (2001)	300°C	Densímetro em tubo vibratório
Sabirzyanov et al. (2002)	313 a 323 K; 8 a 20 MPa	Recirculação
Chapoy et al. (2004)	274,14 a 351,31 K	Estático
Valtz et al. (2004)	278,2 a 318,2 K; até 8 MPa	Estático analítico

PB – Ponto de Bolha

2.4 Estudo do Equilíbrio de Fases à Alta Pressão de Sistemas Binários ou Ternários, Envolvendo Hidrocarbonetos, Água e CO_2

Foi realizada uma busca exaustiva na literatura científica sobre o equilíbrio de fases de sistemas envolvendo dióxido de carbono, água, n-hexadecano, decalina e tetralina. O resultado da pesquisa é apresentado a seguir e demonstra a escassez de dados experimentais relativos a estes sistemas. Apenas o trabalho de BRUNNER et al. (1994) apresentou dados do sistema ternário formado por n-hexadecano, água e CO_2. Os demais artigos apresentados envolvem apenas ou CO_2 com os hidrocarbonetos ou água e um dos hidrocarbonetos.

TIFFIN et al. (1978) investigaram o comportamento das fases dos sistemas formados por CO_2/n-butil-benzeno e CO_2/*trans*-decalina, em uma célula de equilíbrio de vidro. Os resultados obtidos foram pressão, composição molar da fase líquida e volume molar, tanto para regiões líquido-vapor, quanto para líquido-líquido-vapor. As medidas realizadas foram a 0°, 25°, 50° e 75°C.

SEBASTIAN et al. (1980a) determinaram a composição das fases líquida e vapor da mistura CO_2 e n-hexadecano em quatro temperaturas de 190° a 390°C sob pressões de 20 a 50 atm. Este experimento foi conduzido em um aparato dinâmico, o qual permite a retirada de amostras de condensado a partir do topo e do fundo da célula, nas condições experimentais. As composições das fases foram determinadas por meio de cromatografia gasosa.

Dados do equilíbrio de fases da mistura formada por dióxido de carbono e tetralina foram medidos por SEBASTIAN et al. (1980b) nas isotermas de 190°, 270°, 350° e 390°C e entre pressões de 20 a 50 atm. Nestas medidas foi empregado o mesmo aparato experimental citado acima.

A solubilidade do dióxido de carbono em solventes naftênicos, ciclohexano e *trans*-decalina, foi medida por ANDERSON et al. (1986) em temperaturas entre 323 a 423 K e em pressões de até 10,7 MPa.

INOMATA et al. (1986) reportaram dados de solubilidade do dióxido de carbono em *trans*-decalina e em tetralina. Os experimentos foram conduzidos entre 345,4 a 523,6 K e na faixa de pressão de 4,1 a 23 MPa. Foi empregado um aparato experimental dinâmico, cuja estrutura permitiu a retirada de amostras da fase líquida e da fase vapor, para análise cromatográfica para a determinação das composições.

A solubilidade do dióxido de carbono em n-hexadecano foi determinada por CHAROENSOMBUT-AMON et al. (1986), utilizando um aparato experimental multipropósito. O sistema foi estudado de 35° a 70°C, desde baixas pressões até próximo à região crítica da mistura. Os autores relataram o aumento da densidade da mistura com a aproximação do ponto crítico e utilizaram a expansão de Wilson-Wegner para ajustar os dados e prever o ponto crítico da mistura.

Novos dados do equilíbrio líquido-vapor da mistura dióxido de carbono e n-hexadecano foram reportados por D'SOUZA et al. (1988). Os autores utilizaram uma célula de equilíbrio com recirculação, aumentando a eficiência da transferência de massa. As composições da fase líquida e vapor foram medidas entre temperaturas de 314 a 353 K e na faixa de pressão de 8,53 a 16,12 MPa. Os dados obtidos foram comparados com a literatura e apresentaram concordância. Os testes realizados no aparato experimental empregaram a mistura CO_2 e água a 323,5 e 348 K, sob pressões de 10 a 15 MPa. Os dados de solubilidade medidos foram comparados aos de WIEBE & GADDY (1941).

Diagramas pressão X composição mássica foram construídos por HÖLSCHER et al. (1989), a 333,2 e 393,2 K e em pressões de até 33 MPa. Entre as misturas binárias e ternárias analisadas está o sistema formado por n-hexadecano e dióxido de carbono. Os experimentos foram realizados em uma célula analítica e as composições das fases foram determinadas das seguintes formas: (i) fase vapor – por meio da utilização de equações de estado e (ii) fase líquida – através de cromatografia a gás. Segundo os autores, a miscibilidade mútua das misturas analisadas tendeu a aumentar com o aumento da pressão, enquanto a elevação da temperatura ocasionou uma redução na miscibilidade mútua do sistema formado por n-hexadecano e CO_2. Neste trabalho, também foi reportado o fenômeno de co-solvência, causado pela presença de um terceiro componente em uma mistura binária, cuja solubilidade, em dióxido de carbono, aumentou.

KIM et al. (1989) reportaram dados de solubilidade de dióxido de carbono e etano em hidrocarbonetos aromáticos (metoxibenzeno, benzaldeído, tetralina e metilnaftaleno). Os experimentos com CO_2 foram realizados na faixa de temperatura de 343 a 373 K e em pressões variando até 22 MPa. A célula de equilíbrio utilizada no referido estudo permitiu a recirculação de ambas as fases, líquida e vapor, gerando dados de equilíbrio rapidamente e com reprodutibilidade. Os resultados obtidos foram as composições das fases líquida e vapor e, também a densidade relacionada a cada fase, nas condições de temperatura e pressão dos experimentos. Os autores concluíram que as interações moleculares influenciaram a solubilidade tanto do CO_2 quanto do C_2H_6 nos hidrocarbonetos aromáticos em estudo. Em uma

escala decrescente de solubilidade do CO_2 em ambas as fases, estão: metoxibenzeno, benzaldeído, tetralina e metilnaftaleno.

A técnica volumétrica foi empregada por VAN DER STEEN et al. (1989), para obtenção da composição e da densidade das fases em equilíbrio (líquido-líquido-vapor) das misturas binárias de CO_2 com tetradecano, pentadecano e hexadecano. Os experimentos foram realizados a temperaturas de até 473 K e em pressões até 20 MPa. O objetivo do estudo, além de coletar dados experimentais, foi avaliar a acurácia da técnica volumétrica (aparato de Cailletet), a qual se mostrou aplicável para misturas de CO_2 e n-alcanos. O comportamento das fases também foi predito pelas equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson Modificada e, segundo os autores, esta não previu dados significativamente melhores que a original.

Medidas de solubilidade das misturas binárias CO_2/n-decano e CO_2/tetralina foram publicadas por CHOU et al. (1990). A experimentação foi feita nas isotermas de 71,1° e 104,4°C e em pressões próximas a crítica. O aparato experimental empregado nas análises é estático, porém com recirculação da fase vapor. As medidas de solubilidade foram realizadas em um cromatógrafo a gás e mostraram que o CO_2 é mais solúvel em n-decano que em tetralina, o que os autores justificaram por efeitos entrópicos.

SPEE & SCHNEIDER (1991) estudaram o equilíbrio de fases de diversas misturas binárias e ternárias, entre estas a mistura CO_2 e n-hexadecano. Os dados coletados foram pressão, temperatura e composição das fases líquida e vapor. Os autores perceberam que o aumento da pressão acarretou um aumento da miscibilidade mútua. Outra observação realizada foi que a mistura binária se enquadrou no Tipo III da classificação de van Konynenburg & Scott.

Composições do equilíbrio líquido-líquido e do equilíbrio líquido-vapor foram medidas para os sistemas formados por água/tetralina e água/metilnaftaleno por CHRISTENSEN & PAULAITIS (1992). Os experimentos foram conduzidos de 300° a 400°C e em pressões variando até a pressão crítica da mistura. Um aparato dinâmico foi empregado para medir a composição das fases em equilíbrio, minimizando a degradação térmica das substâncias químicas. O aparato contém uma janela de safira, pela qual os autores observaram a separação das fases, o número de fases

coexistentes e a opalescência crítica. CHRISTENSEN & PAULAITIS (1992) também reportaram no referido trabalho que a mistura binária água e tetralina apresentou características de um sistema Tipo II, segundo a classificação de van Konynenburg & Scott. Além disso, também citaram dois fatores que tenderam a influenciar nas projeções da curva P-T: (i) em altas pressões, a solubilidade mútua do equilíbrio líquido-líquido diminui com o aumento do caráter alifático e (ii) em baixas pressões, a volatilidade do hidrocarboneto aumenta com o aumento do caráter alifático.

Dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários formados por CO_2 e benzonitrila, fenilmetanol, terc-butilfenol, metoxibenzeno e tetralina foram reportados por WALTHER & MAURER (1993). Foi empregado no estudo um aparato experimental dinâmico, o qual permitiu a coleta de amostras para a determinação das composições das fases. Os resultados foram apresentados nas temperaturas de 313, 353 e 393 K e pressões de até 20 MPa, em termos de composição de CO_2 na fase líquida e dos hidrocarbonetos aromáticos na fase vapor.

A solubilidade e a densidade das misturas binárias CO_2/pentadecano e CO_2/hexadecano e da mistura ternária equimolar destas substâncias foram determinadas a 313,15 K por TANAKA et al. (1993). Os autores descreveram que este método é baseado no balanço de massa do sistema, dispensando o conhecimento da composição da mistura, cuja densidade é encontrada por meio da utilização de dois densímetros.

Efeitos de co-solvência em sistemas formados por CO_2/n-alcano/1-dodecanol foi estudado por KORDIKOWSKI & SCHNEIDER (1993). Os experimentos envolveram os hidrocarbonetos, hexadecano, nonadecano, eicosano e tetracosano, a 353,2 e 393,2 K e pressões até 25 MPa. Dados de equilíbrio de fases das misturas binárias formadas pelo dióxido de carbono e os hidrocarbonetos também foram medidos em uma célula analítica. Os autores reportaram que o efeito de co-solvência e da correspondente janela de miscibilidade diminuíram com o aumento da cadeia de alcanos, porém aumentaram com a redução da temperatura.

BRUNNER et al. (1994) mediram dados de equilíbrio de fases de misturas binárias e ternárias com os solventes hidrogênio e dióxido de carbono. Entre os sistemas analisados estão: CO_2/n-hexadecano e CO_2/n-hexadecano/água. As análises

foram realizadas na faixa de temperatura de 473,15 a 573, 15 K e pressões de 10,1 a 30,1 MPa. Os resultados experimentais apontaram, segundo os autores, para um aumento na solubilidade de n-hexadecano na fase vapor, à medida que a temperatura se elevou de 473,15 para 573,15 K. Em relação à mistura ternária, foi reportada a existência de uma região trifásica, cuja área diminuiu com o aumento da temperatura até a permanência de apenas duas fases líquidas. Equações de estado (Peng-Robinson, Redlich-Kwong Modificada, Dohrn & Prausnitz) foram empregadas na modelagem destes dados experimentais e apresentaram um bom ajuste. Contudo, os autores ressaltaram que se a quantidade de água na mistura ternária for significativa, modelos mais sofisticados deverão ser usados.

A solubilidade do dióxido de carbono em hexadecano foi medida por BREMAN et al. (1994) na faixa de temperatura de 293 a 553 K e em pressões de até 55 MPa. Segundo os autores, a solubilidade gás-líquido foi determinada usando uma pseudo-constante de Henry e a correção de Poynting.

Medidas da pressão do ponto de bolha de misturas de hidrocarbonetos (pentano e octano) e CO_2 foram realizadas por BARRUFET et al. (1995). Este experimento foi conduzido de 339 a 450 K com composições determinadas gravimetricamente, após o carregamento da célula de equilíbrio. O aparato experimental foi descrito, considerando quatro partes principais: o sistema de vácuo, o sistema hidráulico, a célula de equilíbrio e o sistema de *booster*. Os autores concluíram que a pressão do ponto de bolha é afetada positivamente com o aumento da fração molar do componente mais leve, assim como com o incremento do conteúdo de CO_2 na mistura. Além disso, reportaram o desvio nas medidas da pressão de ponto de bolha quando da presença de impurezas voláteis, as quais foram estimadas por meio da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong.

PÖHLER et al. (1996) utilizaram o método quasi-sintético para determinar a solubilidade de misturas formadas por CO_2/1-alcanol/n-alcano. As condições de temperatura e pressão foram de 288 a 393 K e entre 7,5 a 100 MPa. Medidas complementares dos sistemas binários compostos por CO_2/n-hexadecano, CO_2/1-nonanol e CO_2/n-pentadecano também foram reportadas.

ROSE et al. (2000) avaliaram a viabilidade de extrair óleo empregando etano ou dióxido de carbono supercrítico. Para validar o aparato experimental dados sobre a solubilidade do n-hexadecano e CO_2 foram medidos e comparados a dados da literatura. A validação foi realizada a 32° e 38°C e na faixa de pressão de 7,6 a 17,2 MPa.

Densidades e pressões do ponto de bolha de misturas binárias de CO_2/n-heptano e ternárias de n-butano/n-heptano/n-hexadecano foram determinadas por FENGHOUR et al. (2001). Os experimentos foram realizados de 302 a 469 K sob pressões de 0,7 a 24 MPa com composições fixas de CO_2, n-butano e n-heptano, dependendo da mistura analisada. Na constituição das misturas para o carregamento, os autores utilizaram seringas para substâncias líquidas a condições ambiente e os próprios cilindros de gases ou líquidos comprimidos, os quais foram pesados antes e depois da injeção para a determinação da massa efetiva usada no experimento.

A solubilidade do n-octadecano em CO_2 supercrítico foi estudada por EUSTAQUIO-RINCÓN & TREJO (2001). Os experimentos com n-C_{18} foram conduzidos a 310, 313, 333 e 353 K em pressões de 10 até 20 MPa. O aparato experimental foi construído pelos autores, os quais escolheram misturas binárias de CO_2/n-decano e CO_2/n-hexadecano para validar o equipamento e o procedimento experimental, comparando com dados publicados na literatura. Ao analisarem o sistema objeto da pesquisa, os autores verificaram que a concordância entre os dados obtidos e publicados não foi satisfatória, embora eles sinalizem para a dependência da solubilidade com a temperatura, cujo incremento afeta negativamente os resultados.

NIEUWOUDT & RAND (2002) estudaram o comportamento de fases de misturas de CO_2 supercrítico e parafinas (n-C_{12}, n-C_{16}, n-C_{20}, n-C_{24}, n-C_{28} e n-C_{36}) de 313 a 367 K em uma célula de equilíbrio, na qual a mudança de fase é acompanhada visualmente. Com o objetivo de reduzir o erro experimental associado à leitura da pressão do ponto de bolha a partir do aparecimento da segunda fase, os autores identificaram o intervalo de pressão, no qual se encontra a fronteira entre as fases (monofásica e bifásica) e reduções foram realizadas no tamanho deste intervalo,

permitindo encontrar, com maior acurácia, a pressão do ponto de bolha dos sistemas.

BRUNNER et al. (2006) estudaram o comportamento de 26 misturas binárias, hidrocarboneto e água, e duas misturas ternárias, hidrocarbonetos aromáticos e água. Dentre as misturas analisadas, estão água/decalina, água/tetralina e água/decalina/tetralina. Os experimentos empregaram o método estático sintético e foram realizados na faixa de temperatura de 420 a 772 K e em pressões até 54 MPa. Os autores reportaram que a mistura de água e decalina enquadra-se no Tipo III da classificação de van Konynenburg & Scott, cuja curva crítica líquido-líquido se intercepta com a líquido-gás em altas temperaturas. O sistema água e tetralina foi classificado como Tipo II. BRUNNER et al. (2006) também abordaram a influência da ausência de aromaticidade dos hidrocarbonetos no comportamento da curva P-T.

O comportamento das fases do sistema CO_2 e *cis*-decalina foram estudados por VITU et al. (2008) na faixa de temperatura de 292,75 a 373,75 K. Os experimentos foram realizados em uma célula de equilíbrio de volume variável, na qual a transição das fases é acompanhada visualmente por janelas de safira. Os autores reportaram dados sobre pontos de bolha, pontos de orvalho, pontos de equilíbrio Líquido-Líquido e pontos de equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor, incluindo o Ponto Crítico Superior (UCEP), cuja classificação, segundo van Konynenburg & Scott, enquadrou-se no Tipo III. Devido à ausência de dados publicados na literatura, os pesquisadores não puderam comparar os resultados obtidos.

A solubilidade do n-hexadecano em CO_2 foi determinada por CAMPOS et al. (2009) nas temperaturas 303,2, 313,2 e 323,2 K sob pressões de 51,7 a 535,4 kPa. Os autores observaram que a solubilidade do CO_2 na fase líquida, diminuiu à medida que a temperatura aumentou.

MEHL (2009) estudou o equilíbrio de fases de misturas contendo n-hexadecano, decalina, tetralina e CO_2. As medidas da pressão do ponto de bolha foram realizadas a 40° e 50°C, sob pressões de até 200 bar. A célula de equilíbrio empregada no estudo permitiu a realização de medidas pelos métodos visual e acústico. O estudo mostrou que a pressão do ponto de bolha aumenta com o aumento do teor de CO_2 e, a partir de determinado ponto, inicia-se um decréscimo. Diferentes autores, em

pesquisas anteriores, enquadraram estas misturas como Tipo III e Tipo IV, segundo a classificação de van Konynenburg & Scott.

A Tabela 2-2 lista as referências encontradas para este sistema e as condições, nas quais foram conduzidas as medidas, assim como as técnicas experimentais:

Tabela 2-2: Referências utilizadas por sistema, condições operacionais e técnica experimental

Autores	**Principais Sistemas**	**Condições Operacionais**	**Técnica Experimental**
Tiffin et al. (1978)	CO_2 + n-butil-benzeno; CO_2 + *trans*-decalina	0°, 25°, 50° e 75°C; até 70 atm	-
Sebastian et al. (1980a)	CO_2 + n-hexadecano	190 a 390°C; 20 a 50 atm	Dinâmico
Sebastian et al. (1980b)	CO_2 + tetralina	190°, 270°, 350° e 390°C; de 20 a 50 atm	Dinâmico
Anderson et al. (1986)	CO_2 + *trans*-decalina	323 a 423 K; até 10,7 MPa	-
Inomata et al. (1986)	CO_2 + *trans*-decalina; CO_2 + tetralina	345,4 a 523,6 K; de 4,1 a 23 MPa	Dinâmico
Charoensombut-Amon et al. (1986)	CO_2 + n-hexadecano	35° a 70°C; até a região crítica	-
D'Souza et al. (1988)	CO_2 + H_2O; CO_2 + n-hexadecano	314 a 353 K; de 8,53 a 16,12 MPa	Recirculação
Hölscher et al. (1989)	CO_2 + n-hexadecano	333,2 e 393,2 K; até 33 MPa	Estático analítico
Kim et al. (1989)	CO_2 + metoxibenzeno; CO_2 + benzaldeído; CO_2 + tetralina; CO_2 + metilnaftaleno	343 a 373 K; até 22 MPa	Dinâmico contínuo
Van Der Steen et al. (1989)	CO_2 + tetradecano; CO_2 + pentadecano; CO_2 + hexadecano;	até 473 K; até 20 MPa	Volumétrico
Chou et al. (1990)	CO_2 + n-decano; CO_2 + tetralina	71,1 e 104,4°C; pressões próximas a crítica	Estático com recirculação da fase vapor
Spee & Schneider (1991)	CO_2 + n-hexadecano	393 K; de 10 a 100 MPa	Estático analítico
Christensen & Paulaitis (1992)	H_2O + tetralina; H_2O + metilnaftaleno	300° a 400°C; até a pressão crítica	Dinâmico
Walther & Maurer	CO_2 + benzonitrila; CO_2 + fenilmetanol;	313, 353 e 393 K;	Dinâmico

Tabela 2-2: Referências utilizadas por sistema, condições operacionais e técnica experimental

Autores	Principais Sistemas	Condições Operacionais	Técnica Experimental
(1993)	CO_2 + terc-butilfenol; CO_2 + metoxibenzeno; CO_2 + tetralina	até 20 MPa	
Tanaka et al. (1993)	CO_2 + n-hexadecano; CO_2 + pentadecano + n-hexadecano	313,5 K; 1 a 7 MPa	-
Kordikowski & Schneider (1993)	CO_2 + hexadecano	353,2 e 393,2 K; até 25 MPa	Estático analítico
Brunner et al. (1994)	CO_2 + n-hexadecano; CO_2 + n-hexadecano + água	473,15 a 573, 15 K; de 10,1 a 30,1 MPa	Estático analítico
Breman et al. (1994)	CO_2 + hexadecano	293 a 553 K; até 55 MPa	Estático
Barrufet et al. (1995)	CO_2 + mistura de hidrocarbonetos	339 a 450 K	Estático
Pöhler et al. (1996)	CO_2 + hexadecano	288 a 393 K; de 7,5 a 100 MPa	Estático analítico
Rose et al. (2000)	CO_2 + hexadecano	32 e 38°C; de 7,6 a 17,2 MPa	Dinâmico extrativo
Fenghour et al. (2001)	CO_2 + n-heptano + n-hexadecano	302 a 469 K; 0,7 a 24 MPa	Estático
Eustáquio-Rincón & Trejo (2001)	CO_2 + n-octadecano	310 a 353 K; 10 a 20 MPa	Dinâmico
Nieuwoudt & Rand (2002)	CO_2 + parafinas	313 a 367 K	Estático
Brunner et al. (2006)	H_2O + decalina; H_2O + tetralina; H_2O + decalina +tetralina	420 a 772 K; até 54 MPa	Estático sintético
Vitu et al. (2008)	CO_2 + *cis*-decalina	292,75 a 373,75 K	Estático sintético
Campos et al. (2009)	CO_2 + n-hexadecano	303, 2 a 323, 2 K; 51,7 a 535,4 kPa	Estático
Mehl (2009)	CO_2 + n-hexadecano CO_2 + decalina CO_2 + tetralina CO_2 + n-hexadecano + decalina + tetralina	40 e 50°C; 200 bar	Estático sintético

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS & MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentadas as substâncias químicas empregadas nas análises, a aparelhagem experimental montada no laboratório do Grupo de Integração de Processos Químicos (GIPQ) e o procedimento usado para a obtenção das medidas de equilíbrio de fases dos sistemas formados por n-hexadecano, decalina, tetralina, água e dióxido de carbono.

3.1 Materiais

3.1.1 Substâncias Químicas

Foram utilizadas as seguintes substâncias:

- n-Hexadecano (n-$C_{16}H_{34}$) PA, comercializado pela VETEC QUÍMICA FINA, em fracos de 500 mL, com um teor mínimo de 99%. A densidade relativa, a 20°C, é 0,773/0,774;
- Decahidronaftaleno ou decalina ($C_{10}H_{18}$), comercializado pela VETEC QUÍMICA FINA, em frascos de 1.000 mL, com uma dosagem mínima de 99% da mistura de 40% (massa) do isômero *cis* e 60% (massa) do *trans* (MEHL, 2009). A densidade, a 20°C, é 0,88 g/mL;
- Tetrahidronaftaleno ou tetralina ($C_{10}H_{12}$), comercializado pela VETEC QUÍMICA FINA, em frascos de 1.000 mL, com teor de pureza de 98%. A densidade, a 20°C, é 0,9740 g/mL;
- Dióxido de Carbono (CO_2) AP, fornecido pela Linde em cilindros, com concentração mínima, na fase líquida, de 99,99% de CO_2 e máxima de 80 ppm de nitrogênio, 5 ppm de água e 10 ppm de oxigênio;

- Água destilada no laboratório, por meio da utilização do destilador tipo Pilsen/Quimis.

Algumas propriedades importantes destas substâncias estão apresentadas na Tabela 3-1 a seguir:

Tabela 3-1: Propriedades químicas

Substâncias Químicas	Peso Molecular [g/mol]	Temperatura Crítica [K]	Pressão Crítica
n-Hexadecano	226,446[a]	723,00[a]	14,00 bar[a]
Decalina	138,25[b]	687,1[b]	3,100 MPa[b]
Tetralina	132,21[b]	719,2[b]	3,515 MPa[b]
Dióxido de Carbono	44,010[a]	304,12[a]	73,74 bar[a]
Água	18,02[b]	647,10[b]	22,064 MPa[b]

[a] CAMPOS, C. E. P. S. (2009); [b] BRUNNER et al. (2006)

3.1.2 Condições Experimentais

A Tabela 3-2 abaixo apresenta as misturas preparadas com as substâncias químicas supracitadas, as relações mássicas empregadas e as isotermas analisadas.

Tabela 3-2: Misturas analisadas X condições experimentais

Misturas	Relação Mássica Água : Hidrocarboneto	Isotermas
n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2	3% e 10%	40°, 45° e 50°C
$C_{10}H_{18}$, H_2O e CO_2	10%	40°, 45° e 50°C
$C_{10}H_{12}$ e CO_2	Sem água	40°, 45° e 50°C
$C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2	10%	40°, 45° e 50°C
n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2	10%	40°, 45° e 50°C

As amostras foram preparadas variando a composição mássica de CO_2 de 0,10 a 0,85 em relação à mistura (hidrocarboneto + água). Na mistura multicomponente,

os hidrocarbonetos foram distribuídos igualmente em termos mássicos, seguindo a relação com a água supracitada.

3.1.3 Equipamentos

O Laboratório GIPQ dispõe de uma aparelhagem experimental para a obtenção de dados de equilíbrio de fases à alta pressão através dos métodos, visual e acústico, simultaneamente:

- Bomba Seringa Modelo 260D - Teledyne Isco (Figura 3-1) com capacidade de armazenamento de 266 mL e de fluxo de 0,01 a 107 mL/min, sob condições de temperatura de 5° a 40°C e pressões de até 517 bar. Esta bomba está conectada a duas válvulas agulha dispostas na entrada e na saída do reservatório, além de uma válvula de retenção, cuja função é impedir o fluxo reverso da bomba para o cilindro de CO_2. A bomba é integrada a um controlador D-Series, o qual permite operar à pressão ou fluxo constante, programar rampas para despressurizações, entre outras funções;

Figura 3-1: Cilindro de CO_2 e Bomba Seringa

- Banho Ultratermostato Criostato 521D, munido pela Nova Ética (Figura 3-2), opera com a mistura de água e etanol. O banho é responsável por resfriar o reservatório da bomba seringa, através da passagem da mistura pela camisa, bem como manter a corrente de CO_2 a ser injetada na célula a temperatura constante em 15°C, por meio da passagem da tubulação no interior do banho;

Figura 3-2: Banho Criostático

- Conjunto de válvulas agulha em aço inox 316SS (Figura 3-3), com capacidade de operar em condições de até 15.000 psi. As válvulas têm as seguintes funções: regular o fluxo de CO_2 a ser injetado na câmara da célula de equilíbrio e no pistão e permitir o reaproveitamento de parte do CO_2 utilizado na pressurização do sistema, para o reservatório da bomba seringa, enquanto o restante é aliviado através da válvula micrométrica interligada a este conjunto de válvulas;

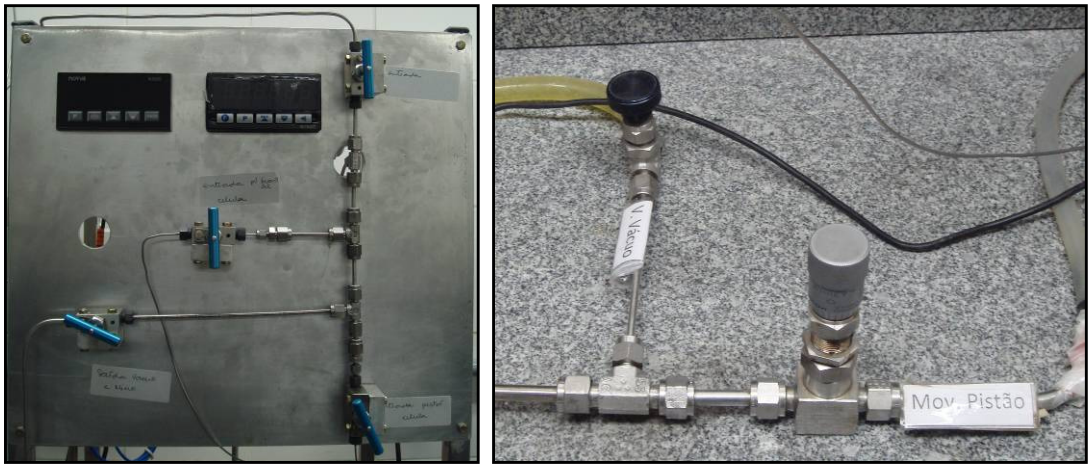

Figura 3-3: Conjunto de válvulas de injeção, alívio e vácuo

- Bomba de vácuo Exipump (Figura 3-4) com capacidade de 37 L/min e vácuo máximo de 800 mbar. Este equipamento é utilizado para retirar o ar contido dentro da câmara da célula de equilíbrio e, eventualmente, o que estiver dissolvido na amostra injetada;

Figura 3-4: Bomba de vácuo

- Balança Analítica (AR2140 - Toledo do Brasil), a qual opera com carga de 0,01 a 210 g, com um erro estimado de 0,001 g. A balança é utilizada para calcular a massa efetiva injetada na célula, pesando o recipiente e o meio de injeção antes e depois do carregamento;

Figura 3-5: Balança analítica

- Célula de Equilíbrio de volume variável, fabricada em aço inox 304 (Figura 3-6), projetada para medições tanto pelo método visual quanto pelo método acústico. A célula de equilíbrio é formada por dois compartimentos conectados através de roscas (Figura 3-7): (i) frontal – onde são adaptados os transdutores de ultra-som – construído com geometria de paredes planas e paralelas, permitindo que as ondas de ultra-som emitidas pelo transdutor emissor seja recebida, do outro lado, pelo transdutor receptor, sem ocorrência de reflexão. Possui duas janelas de safira, sendo uma frontal utilizada para interligação com a *webcam* e, outra superior, que serve para iluminação. Dispõe de três entradas na parte superior, cujas funções são: alimentação de CO_2 na câmara, tomadas de temperatura e pressão. (ii) cilíndrico – onde está localizado o pistão – responsável pela pressurização da mistura. Nesta parte, também há um batente, para que o pistão não ultrapasse o compartimento cilíndrico, tornando o aparato experimental mais seguro. A Figura 3-8 (a) e (b) ilustra a janela frontal de safira e seus anéis de vedação, bem como o pistão e os seus *o-rings*, cujo papel é vedar os dois compartimentos da célula, a câmara e o pistão, evitando a queda de pressão e a contaminação do meio em análise;

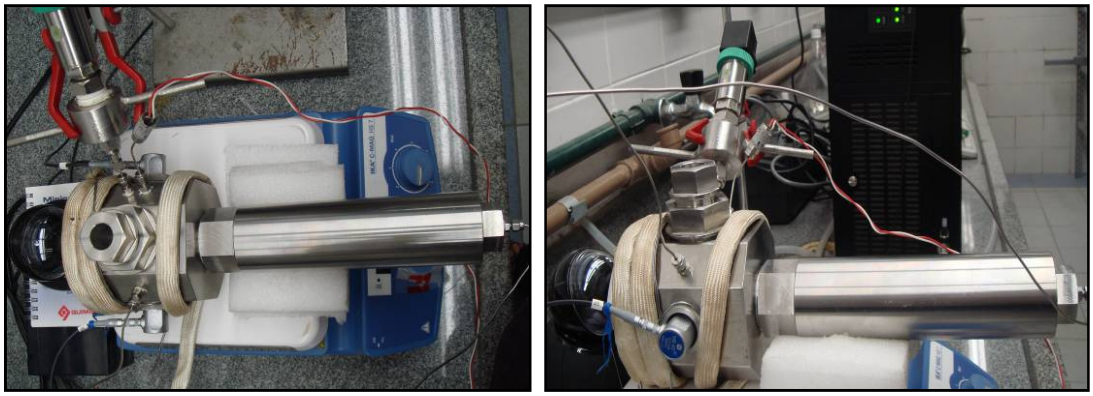

Figura 3-6: Célula de equilíbrio, vista superior e lateral

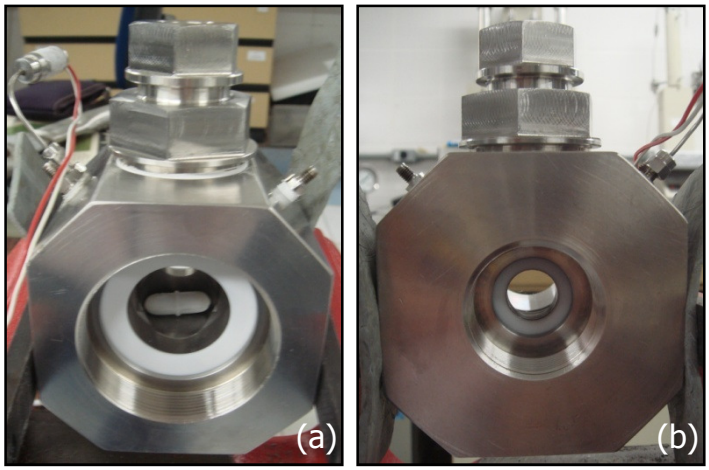

Figura 3-7: (a) Vista frontal da célula de equilíbrio; (b) Ponto de interligação da célula com o pistão

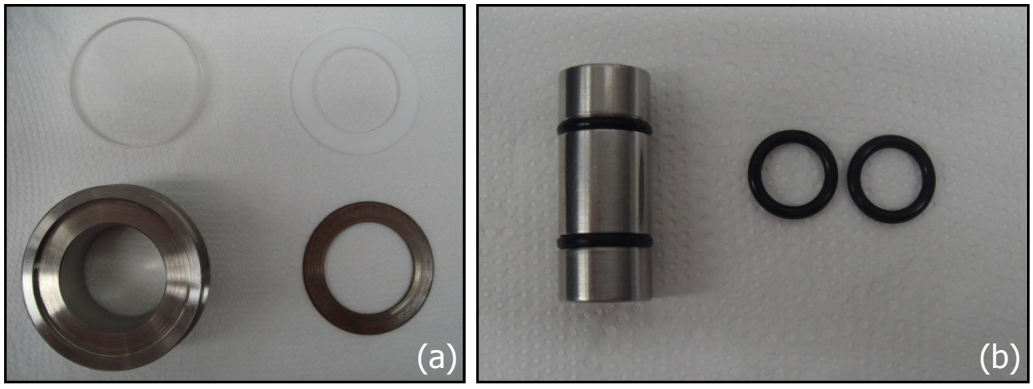

Figura 3-8: (a) Safira frontal e suas conexões; (b) Pistão e os *o-rings*

Alguns equipamentos, apresentados abaixo, complementam a função da célula de equilíbrio:

- Conjunto indicador e transdutor de pressão (Gefran 600 Modelo TK-E-1-B35D-H-V), o qual permite acompanhar as pressões a cada passo de

tempo e, visualmente, determinar aquela que corresponde à pressão do ponto de bolha;

- Conjunto Termopar (Ecil 11193 TJ2) e o indicador/controlador de temperatura (Novus N480D), conectado a fita de aquecimento (Fisatom Modelo 5 - 1,3 cm x 1,2 m). Este conjunto tem como função manter a mistura no interior da célula na isoterma de trabalho;
- Placa de agitação magnética (IKA Modelo C-MAG HS7) e a barra de agitação magnética (3 x 10 mm), responsáveis pela homogeneização dos sistemas sob análise;
- Par de transdutores (emissor e receptor) de ultra-som (General Eletric Modelo MB 4S 57749), instalado nas laterais da célula, o qual possui uma frequência de operação de até 4 MHz. O transdutor emissor converte o sinal elétrico enviado pela placa geradora em sinal de ultra-som. Este sinal atravessa o meio em análise e é recebido no transdutor receptor. Este transforma o sinal acústico em sinal elétrico. Ambas as ondas são acompanhadas, em tempo real, no osciloscópio;
- Placa geradora de sinais (MATEC Pulser/Receiver card SR 9000) interligada a um computador e, também aos transdutores, emissor e receptor;
- Osciloscópio Modelo TDS 1001B da Tektronix (Figura 3-9) é digital, largura de banda de 40 MHz, 2 canais, taxa de amostragem mínima 500 MS/s por canal, simultaneamente para medidas em tempo real. Este equipamento é utilizado para o acompanhamento da amplitude da onda acústica que atravessa o meio.

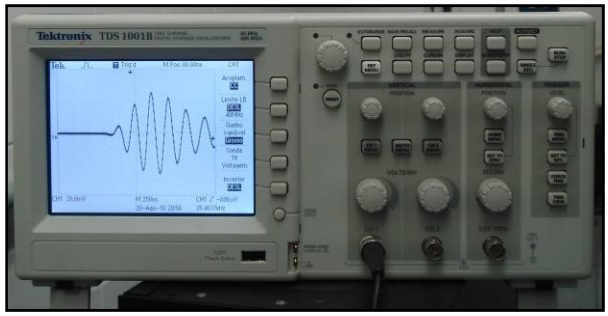

Figura 3-9: Osciloscópio

3.1.4 Interligação dos Equipamentos

A Figura 3-10 ilustra a representação esquemática da interligação dos equipamentos empregados no estudo.

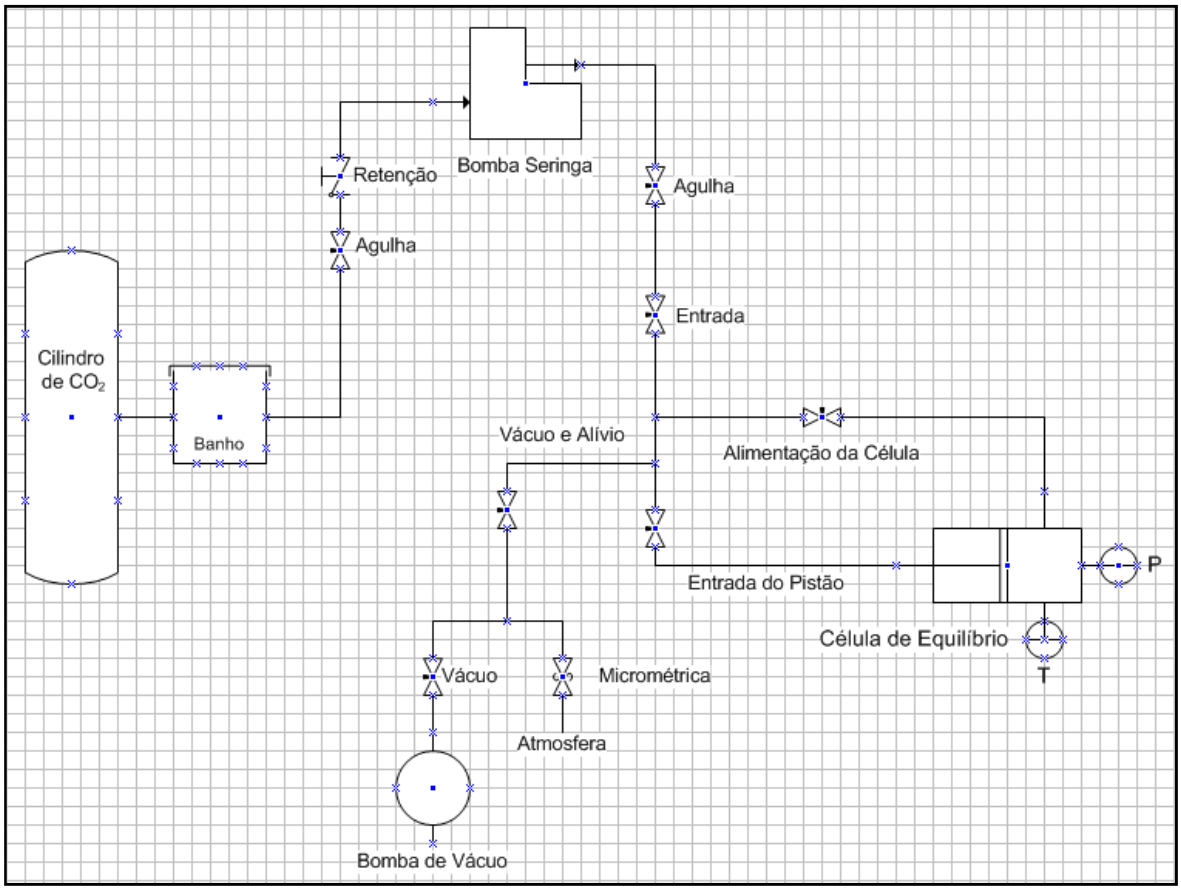

Figura 3-10: Esquemático da interligação dos equipamentos no Laboratório GIPQ

3.2 Métodos

3.2.1 Método Visual

Para medir os dados de equilíbrio de fases à alta pressão, MEHL (2009) desenvolveu e validou um procedimento experimental, o qual foi utilizado na obtenção das pressões dos pontos de bolha dos sistemas de interesse da presente pesquisa. As etapas seguidas ao longo da experimentação estão discriminadas abaixo:

- ✓ A partir de uma planilha de cálculo onde estão registradas as densidades das substâncias nas condições da injeção, o volume total da câmara e as frações mássicas de interesse, são calculadas as massas das substâncias a serem injetadas, bem como o volume de solvente necessário para a composição global em estudo, conforme as equações apresentadas no Apêndice A;
- ✓ Na balança analítica apresentada no item 3.1.2, determina-se a massa do conjunto bécher, funil/seringa e substância de interesse antes e depois da injeção na célula de equilíbrio, calculando-se, assim, a massa efetiva injetada;
- ✓ Após a injeção do soluto, realiza-se vácuo no interior da célula até a pressão máxima de 800 mbar, objetivando a retirada do ar presente na câmara, bem como aquele que eventualmente encontra-se dissolvido na solução;
- ✓ Enquanto as misturas são preparadas, o volume de CO_2 no reservatório da bomba seringa é estabilizado, com a finalidade de injetar a quantidade requerida de solvente, de acordo com a composição global em estudo. Nesta etapa, a temperatura e a pressão são mantidas constantes a 15°C e 100 bar, de forma a garantir a constância da densidade do CO_2 em 0,8901 g/mL;

- ✓ Após o carregamento do solvente, a mistura é mantida sob agitação para homogeneização e para acelerar o alcance do estado de equilíbrio, o qual é verificado pela permanência da pressão constante;
- ✓ Com o equilíbrio, inicia-se o aquecimento da mistura até a isoterma de interesse. Após o seu alcance, o sistema é mantido novamente, apenas, sob agitação, até a pressão permanecer constante;
- ✓ Neste momento, inicia-se a injeção de CO_2 no compartimento cilindríco, cuja finalidade é aumentar a pressão no interior da célula, através do movimento do pistão, de modo que o sistema permaneça apenas na fase líquida;
- ✓ Depois do desaparecimento da fase vapor, o equilíbrio é mais uma vez verificado, de maneira que a pressão permaneça constante no interior da célula por cerca de dez minutos. A partir deste ponto, inicia-se a despressurização, a taxa constante de -5 bar/min, configurada no controlador da bomba seringa. Ao longo da despressurização, determina-se a faixa de pressão, na qual ocorre o aparecimento da fase vapor;
- ✓ Conhecendo a faixa de pressão, várias pressurizações e despressurizações no sistema são conduzidas, de maneira que a pressão de bolha seja determinada, bem como a repetibilidade dos dados seja verificada;
- ✓ Para cada isoterma em estudo, esta seqüência de etapas é repetida.

3.2.2 Método Acústico

Simultaneamente ao método visual, o método acústico foi conduzido. Este consiste no envio de uma onda de ultra-som, por meio da utilização de um transdutor emissor, cuja recepção é realizada por um transdutor receptor, do outro lado da célula. Assim, a onda de ultra-som atravessa o meio (sistema sob análise) e

o sinal é enviado a um osciloscópio, permitindo o acompanhamento da amplitude da onda em tempo real.

A onda acústica tem amplitude máxima ao atravessar o meio todo na fase líquida. Com o aparecimento da primeira bolha, a amplitude do sinal de ultra-som decairá. Conhecendo esta propriedade, pode-se identificar a pressão do ponto de bolha ao longo da despressurização do sistema, através do acompanhamento da amplitude da onda.

Desta forma, simultaneamente à observação visual da transição de fases através da imagem obtida pela *webcam*, a amplitude do sinal do ultra-som é acompanhada na tela do osciloscópio. Nestas circunstâncias, as mesmas etapas realizadas para o método visual são válidas, também, para o acústico. A Figura 3-11 e a Figura 3-12 ilustram o comportamento da onda acústica na tela do osciloscópio e as imagens da *webcam* durante a despressurização de uma amostra.

As medidas simultâneas provenientes dos dois métodos são independentes e foram obtidas por dois analistas, responsáveis por acompanhar as imagens da *webcam* e do osciloscópio.

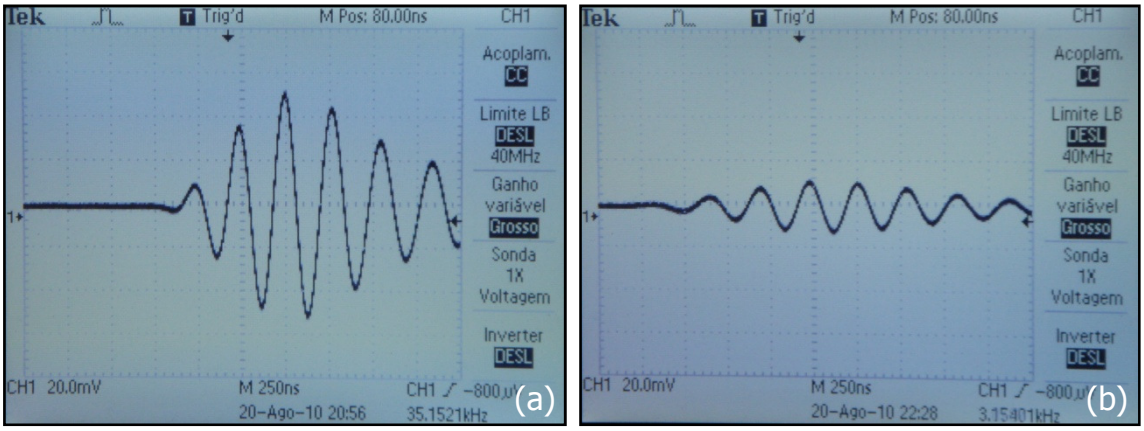

Figura 3-11: Ondas acústicas na fase líquida (a) e no aparecimento da fase vapor (b)

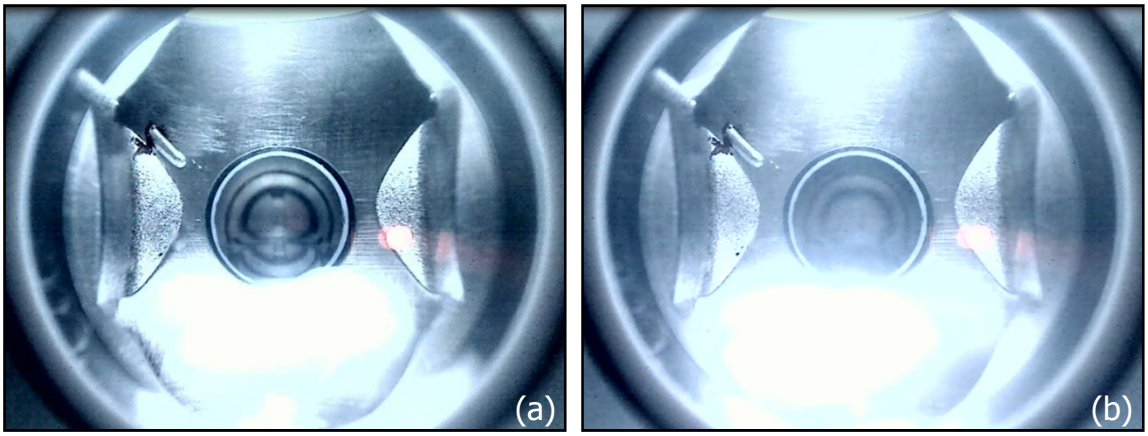

Figura 3-12: Sistema n-$C_{16}H_{34}$ + H_2O + CO_2 a 40% em massa (T=50°C). (a) Fase líquida e (b) Ponto de bolha

As metodologias visual e acústica e o aparato experimental montado no laboratório GIPQ foram validados por MEHL (2009), cujos dados obtidos foram comparados com a literatura aberta, apresentando uma boa concordância.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos ao longo da experimentação, ou seja, os valores absolutos das pressões do ponto de bolha dos sistemas analisados e as suas respectivas curvas de pressão x fração mássica de dióxido de carbono (CO_2). Os resultados estão organizados por sistemas, sendo estes:

- n-Hexadecano, água e dióxido de carbono;
- Decalina, água e dióxido de carbono;
- Tetralina e dióxido de carbono;
- Tetralina, água e dióxido de carbono;
- n-Hexadecano, decalina, tetralina, água e dióxido de carbono.

Os experimentos foram conduzidos em três isotermas, 40°, 45° e 50°C, o que permitiu verificar a influência da temperatura no ponto de bolha.

Tendo em vista a recuperação de petróleo da camada do pré-sal, onde se encontram a mistura de óleo, água e gás, a presente dissertação, também, se propôs a avaliar a influência da água no comportamento das fases, tomando como base os dados publicados por MEHL (2009). Estes dados consideraram apenas a mistura dos mesmos hidrocarbonetos com dióxido de carbono.

Com o objetivo de verificar o comportamento do sistema característico do pré-sal, alguns testes foram realizados com a mistura binária dióxido de carbono e água à alta pressão. No entanto, não foi possível alcançar o equilíbrio, o que foi evidenciado pela instabilidade da pressão de transição da fase líquida para a fase vapor. Esta peculiaridade pode ser explicada pela formação de ácido carbônico no meio, cujas reações estão ilustradas a seguir:

$$CO_{2\ (g)} \Leftrightarrow CO_{2\ (l)}$$

$$CO_{2\ (l)} + H_2O_{\ (l)} \Leftrightarrow H_2CO_{3\ (l)}$$

$$H_2CO_3 + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

Na célula de equilíbrio, quando carregada com a mistura água e CO_2, em uma determinada composição global, possivelmente se iniciam as reações citadas acima, levando à formação do ácido carbônico e conseqüentemente, dos íons bicarbonato e carbonato. À medida que pressurizações e despressurizações foram realizadas, a composição global do sistema tendeu a ser continuamente alterada, levando também a alterações constantes nas pressões de bolha medidas, indicando que o equilíbrio químico não foi atingido. Desta forma, para medições de pressões de bolha de sistemas com reações químicas reversíveis, deve ser utilizada uma metodologia experimental que permita a determinação da composição das fases em equilíbrio.

Além disso, com a realização destes experimentos, pontos de corrosão apareceram no termopar, evidenciando a formação de uma mistura corrosiva, cujo estudo deve conduzido em um aparato experimental revestido com material adequado (inerte).

Desta forma, foram estudadas misturas ternárias compostas de hidrocarboneto, água e CO_2, com fração mássica de água em relação à quantidade de hidrocarboneto correspondente a 3 e 10%.

Uma análise crítica (Item 4.7) dos métodos de identificação do ponto de bolha empregados na presente dissertação pôde ser efetuada, abordando as suas vantagens, desvantagens e sugestões para próximos trabalhos.

No Apêndice B, estão reportados todos os resultados experimentais, em triplicata, bem como o desvio padrão e suas respectivas composições.

4.1 Sistema Formado por n-Hexadecano, Água e CO_2

A mistura ternária formada por n-hexadecano, água e dióxido de carbono foi estudada, contendo duas frações mássicas de água em relação ao hidrocarboneto, sendo 3% e 10%. Os itens a seguir apresentam os resultados para estas duas misturas.

- Mistura com 3% em Massa de Água em Relação ao Hidrocarboneto

A Tabela 4-1 a seguir ilustra as pressões do ponto de bolha identificadas para a mistura formada por n-hexadecano (n-$C_{16}H_{34}$), água (H_2O) e dióxido de carbono nas temperaturas de 40°, 45° e 50°C. A Figura 4-1 ilustra a curva do ponto de bolha construída a partir destes dados.

Tabela 4-1: Pressões do ponto de bolha identificadas para o sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3% p/p) e CO_2 – Transição L-L para L-L-V

Fração Mássica de CO_2	**Pressão do Ponto de Bolha [bar]**					
	T=40°C		**T=45°C**		**T=50°C**	
	Visual	**Acústico**	**Visual**	**Acústico**	**Visual**	**Acústico**
0,10	33,1	32,7	35,2	34,7	37,0	36,7
0,20	58,5	58,2	61,0	60,9	65,1	65,1
0,30	71,4	71,3	78,5	78,5	84,1	84,1
0,40	85,0	85,1	95,6	95,6	100,0	100,1
0,50	118,2	118,9	123,2	122,5	129,3	128,5
0,60	158,1	NR	155,8	NR	159,5	NR
0,70	164,3	NR	162,6	NR	165,1	NR
0,80	158,6	NR	158,7	NR	162,6	NR

NR – Não Registrado

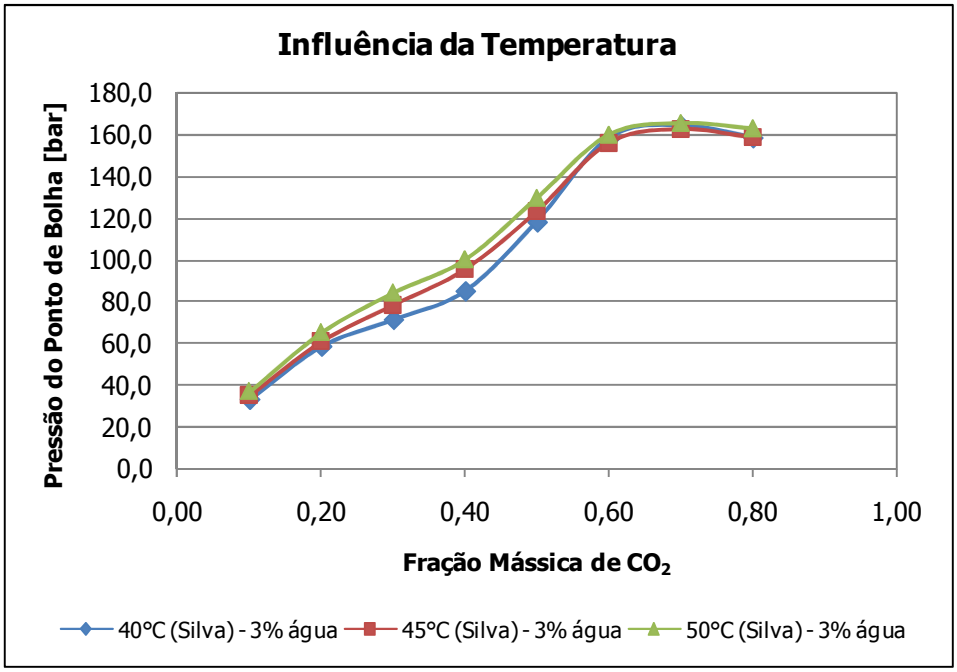

Figura 4-1: Curvas de ponto de bolha da mistura n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 40°, 45° e 50°C

Ao se analisarem os dados coletados experimentalmente, pôde-se verificar que o aumento da temperatura do sistema, neste caso contendo 3% em massa de água em relação ao hidrocarboneto, acarretou um incremento na pressão do ponto de bolha. Este incremento apresentou-se mais significativo nas composições entre 30 a 50% de dióxido de carbono, enquanto em regiões mais ricas em CO_2, esta diferença diminuiu.

Quando comparado às tendências das curvas de ponto de bolha reportadas por NIEWOUDT & DU RAND (2002) e MEHL (2009) do sistema formado apenas por n-hexadecano e CO_2, verificou-se uma semelhança, tanto em relação ao aumento da pressão de bolha com a temperatura, quanto em termos da aproximação dos valores de pressão, em misturas mais ricas em CO_2.

Na etapa de aquecimento, após o carregamento de CO_2 na célula, observou-se a presença de duas fases líquidas e uma fase vapor. À medida que a pressão do sistema foi elevada, a fase vapor tendeu a diminuir até que o seu desaparecimento foi certificado. Neste momento, apenas duas fases líquidas, sendo uma aquosa e a outra orgânica, permaneceram separadas e não se misturaram, mesmo a pressão de 160 bar.

A transição de fases caracterizou-se, basicamente, de duas formas: (i) em sistemas pobres em dióxido de carbono, esta foi verificada pelo aparecimento de pequenas bolhas, a partir da parte inferior da célula; (ii) em sistemas ricos em dióxido de carbono, a identificação da fase vapor foi percebida pelo aparecimento de névoas ou plumas de gás na lateral da célula. Além disso, nesta faixa de composição, pôde-se perceber, à medida que a pressão no interior da célula diminuía, um aumento na turvação do sistema, dificultando a visualização da transição das fases.

A Figura 4-2 (a) e a Figura 4-2 (b) ilustram o sistema composto por n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 10% em massa de CO_2 e a 40°C, sendo que em (a) o sistema encontra-se todo na fase líquida e em (b) observa-se o aparecimento da primeira bolha (fase vapor), a partir da parte inferior da célula de equilíbrio.

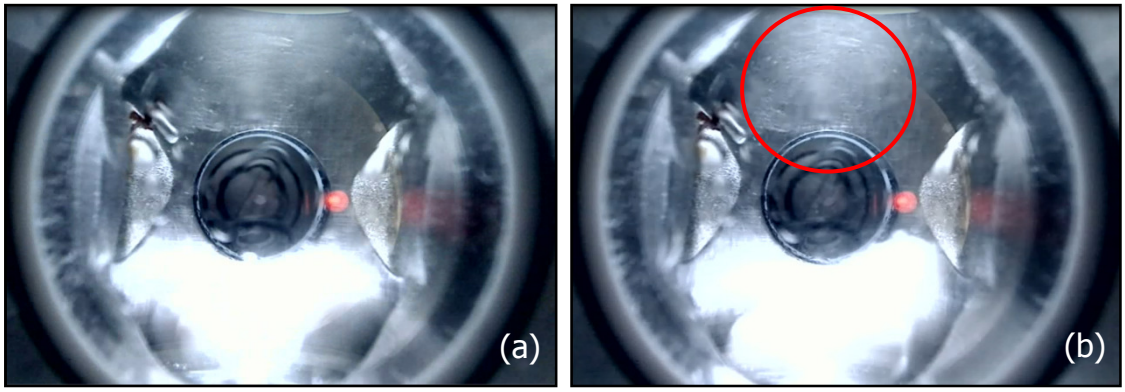

Figura 4-2: Sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 10% em massa (T=40°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 33,1 bar

A Figura 4-3 (a) e a Figura 4-3 (b) referem-se ao sistema rico em dióxido de carbono, no qual existe uma turvação, decorrente das altas concentrações de CO_2. Na Figura (b), podem ser verificadas as plumas que aparecem na lateral da célula, caracterizando o ponto de bolha.

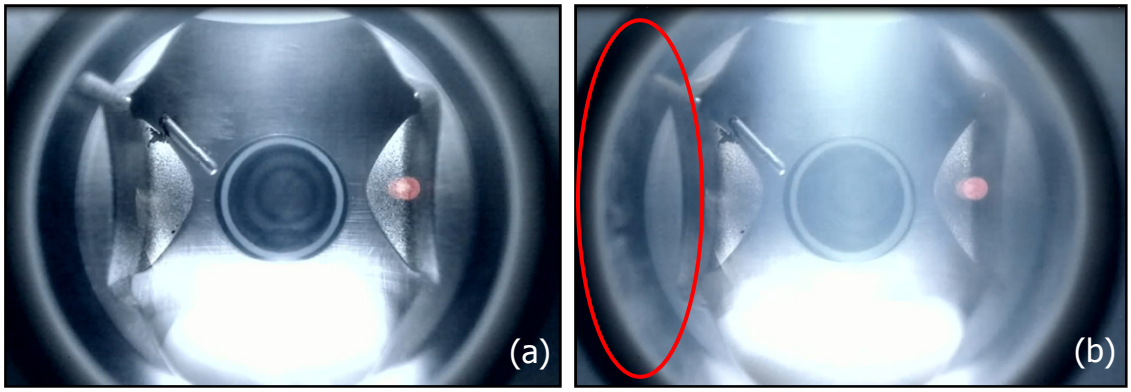

Figura 4-3: Sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 80% em massa (T=50°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 162,6 bar

- Mistura com 10% em Massa de Água em Relação ao Hidrocarboneto

Os resultados obtidos para a mistura de n-hexadecano, água e dióxido de carbono contendo 10% em massa de água estão apresentados na Tabela 4-2, para as três isotermas de interesse (40°, 45° e 50°C). A curva do ponto de bolha pode ser observada na Figura 4-4.

Tabela 4-2: Pressões do ponto de bolha identificadas para o sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10% p/p) e CO_2 – Transição L-L para L-L-V

Fração Mássica de CO_2	**Pressão do Ponto de Bolha [bar]**					
	T=40°C		**T=45°C**		**T=50°C**	
	Visual	**Acústico**	**Visual**	**Acústico**	**Visual**	**Acústico**
0,10	35,8	35,4	38,1	37,7	40,2	39,8
0,20	59,8	59,6	63,8	63,5	67,7	67,5
0,30	74,7	74,7	76,9	76,9	86,2	86,3
0,40	84,2	84,2	96,1	96,1	102,7	102,7
0,50	128,7	NR	131,6	NR	133,8	133,3
0,60	158,2	NR	156,6	NR	158,1	NR
0,70	165,0	NR	164,6	NR	166,4	NR
0,80	156,4	NR	156,5	NR	162,1	NR

NR – Não Registrado

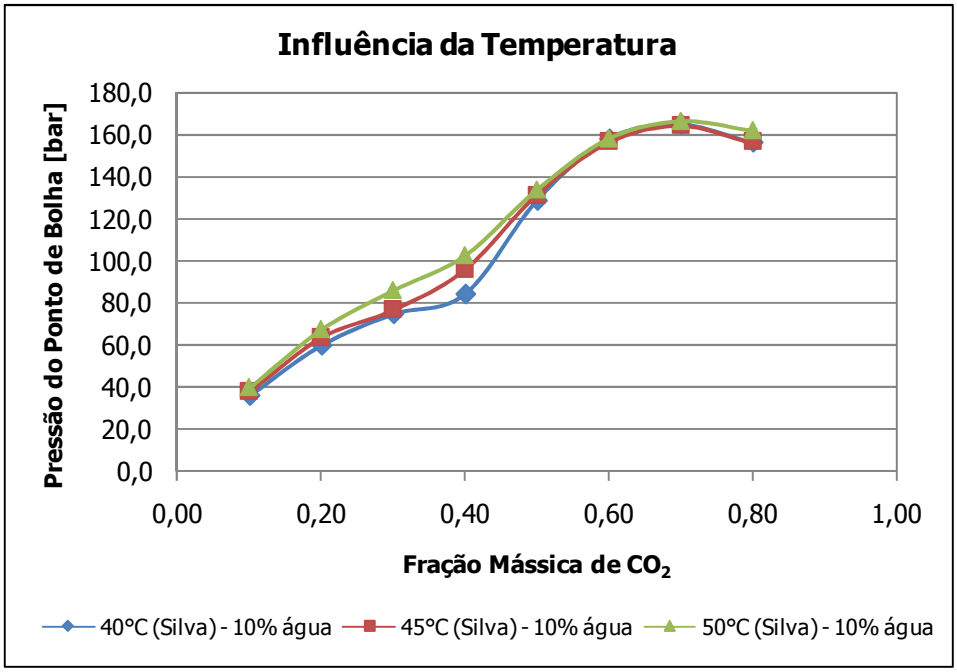

Figura 4-4: Curvas de ponto de bolha da mistura n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 40°, 45° e 50°C

Como ocorreu com a mistura envolvendo 3% (massa) de água, esta também apresentou um comportamento similar entre as curvas de ponto de bolha. Em composições mais ricas em dióxido de carbono, o efeito da temperatura sobre a pressão de bolha mostrou-se discreto. No entanto, em regiões de composição entre 20 a 40% em massa de CO_2, este efeito foi mais expressivo, como pode ser observado na Figura 4-4. Esta tendência, como já citado, também foi verificada nos trabalhos de NIEUWOUDT & DU RAND (2002) e MEHL (2009).

Em relação às observações experimentais referentes às características da transição das fases, pode-se dizer que o comportamento se manteve. Na Figura 4-5 e na Figura 4-6 estão ilustradas as misturas ricas em hidrocarboneto e em dióxido de carbono, respectivamente, evidenciando o aparecimento de micro-bolhas da parte inferior da célula, bem como a turvação do sistema.

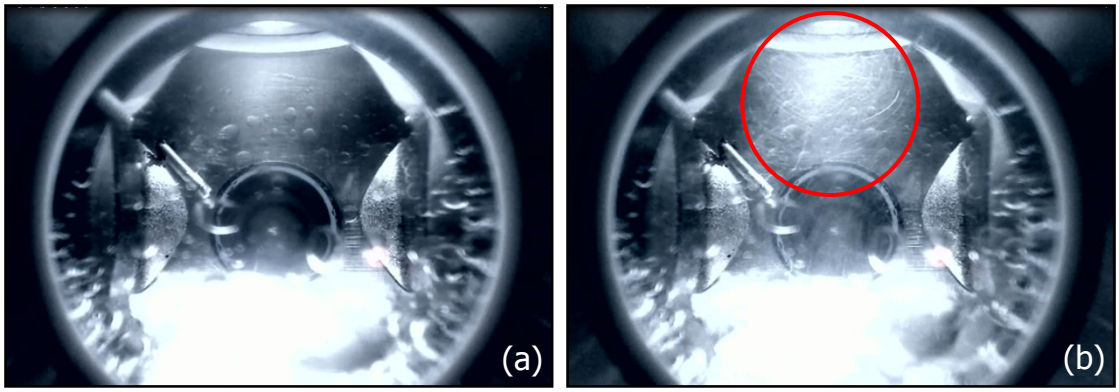

Figura 4-5: Sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 10% em massa (T=40°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 35,8 bar

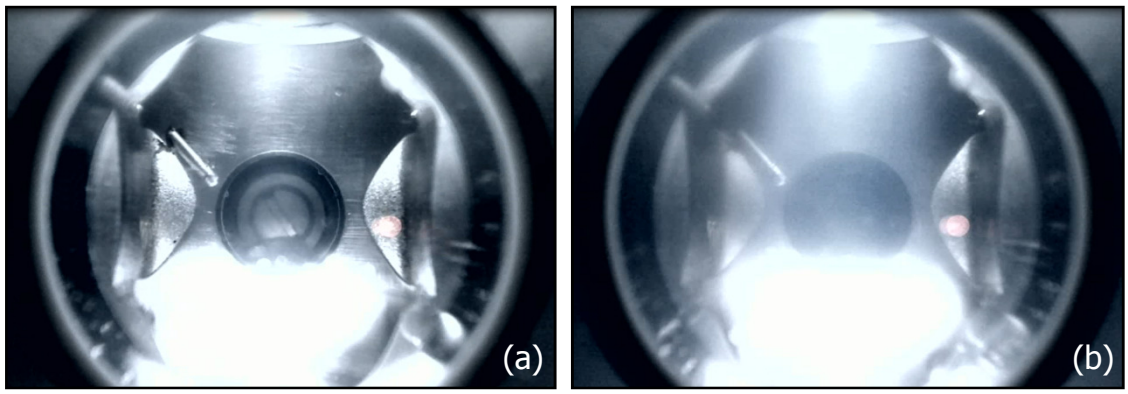

Figura 4-6: Sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O e CO_2 a 80% em massa (T=40°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 156,4 bar

Com o objetivo de verificar a influência da água no equilíbrio de fases do sistema formado por n-hexadecano e dióxido de carbono, os dados coletados nesta pesquisa foram comparados aos publicados por MEHL (2009), cujo estudo abordou a mistura binária hidrocarboneto e CO_2 nas isotermas de 40° e 50ºC.

A Figura 4-7, a Figura 4-8 e a Figura 4-9 mostram as curvas do ponto de bolha dos sistemas analisados com 0, 3 e 10% (massa) de água, nas temperaturas de 40°, 45° e 50°C, respectivamente.

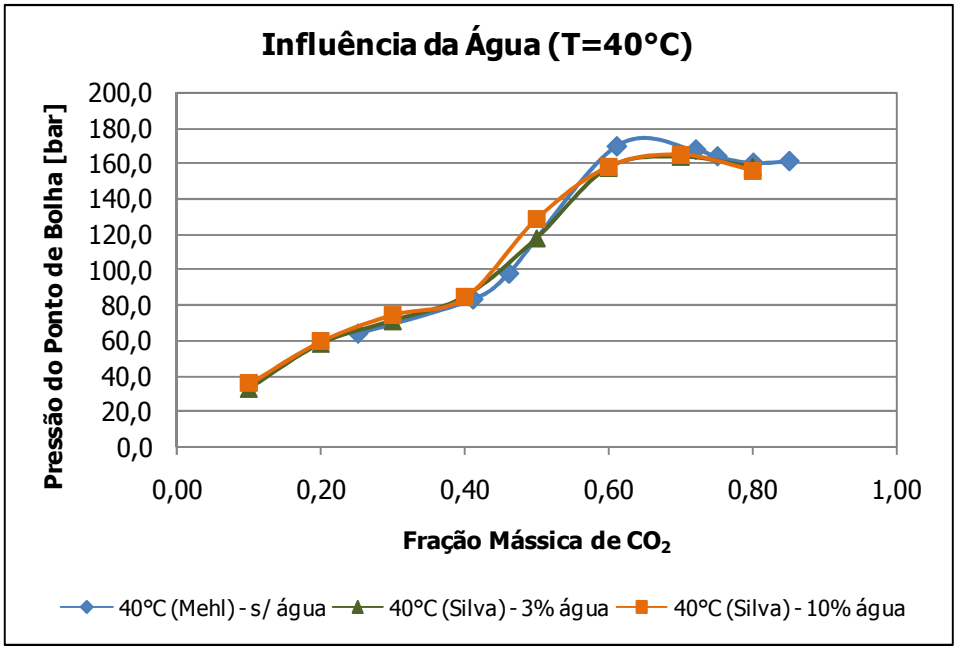

Figura 4-7: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}/CO_2$ e n-$C_{16}H_{34}/H_2O/CO_2$ a 40°C

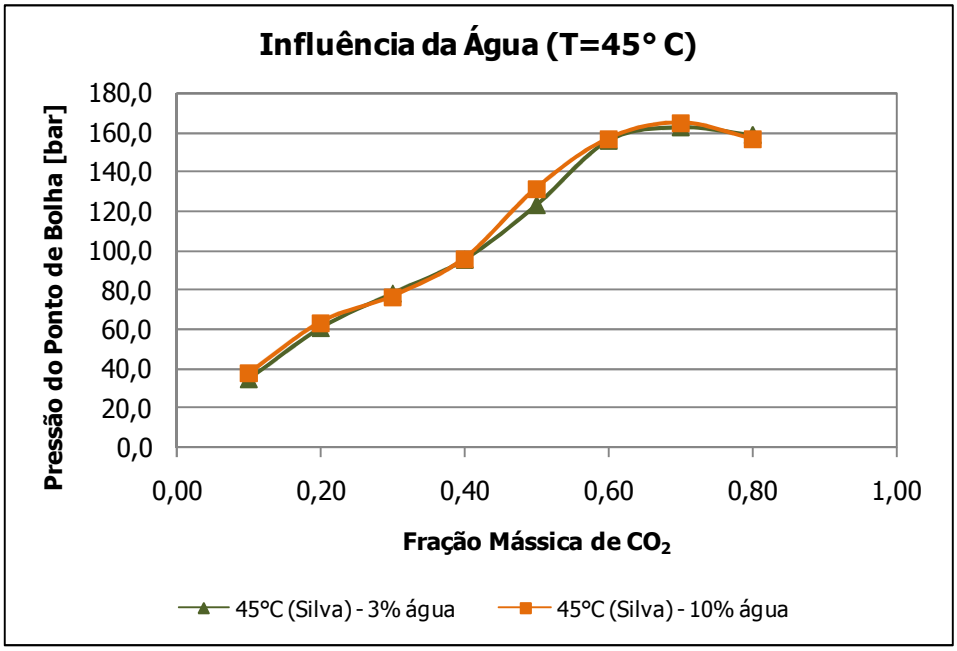

Figura 4-8: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}/CO_2$ e n-$C_{16}H_{34}/H_2O/CO_2$ a 45°C

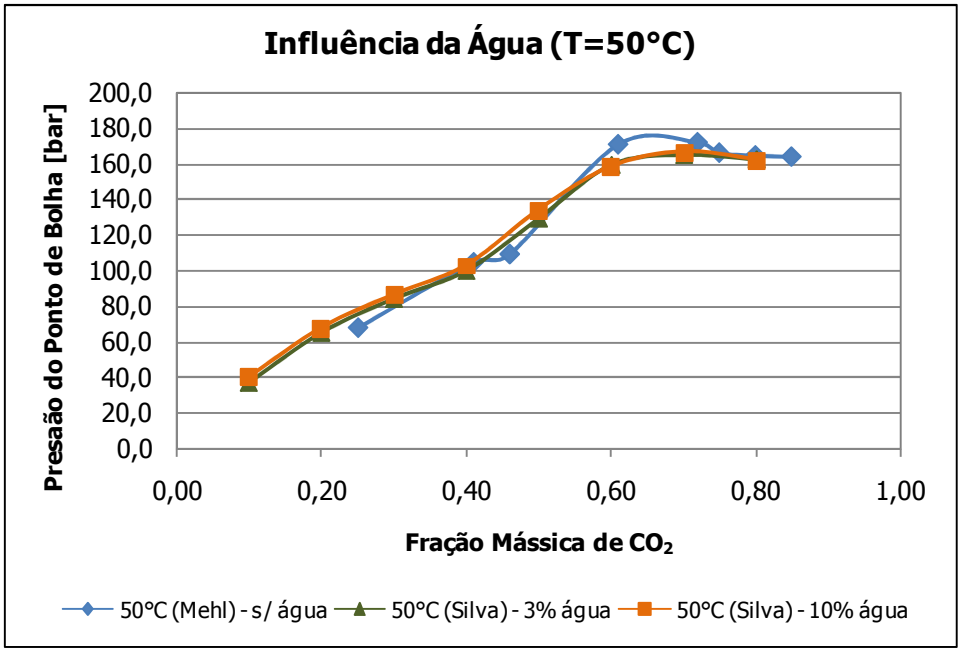

Figura 4-9: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}/CO_2$ e n-$C_{16}H_{34}/H_2O/CO_2$ a 50°C

Ao confrontar a tendência das curvas de equilíbrio ilustradas na Figura 4-7 e na Figura 4-9, foi notória a semelhança em todos os casos. Ou seja, percebeu-se que, em regiões pobres em dióxido de carbono, as pressões de bolhas tenderam a ultrapassar, discretamente, os valores obtidos por MEHL (2009). No entanto, quando a concentração de dióxido de carbono aumentou, a tendência da curva de equilíbrio se inverteu. Valores mais baixos que aqueles reportados por MEHL (2009), foram encontrados.

BRUNNER et al. (1994) realizaram experimentos envolvendo a mesma mistura ternária, diferindo apenas as condições de temperatura 473,15 e 573, 15 K. Apesar disso, algumas observações relatadas pelos autores também foram observadas na presente pesquisa. Entre estas, está a redução da janela de miscibilidade com o aumento da pressão, permanecendo apenas a fase aquosa e a fase orgânica.

Analisando os resultados gerados na presente pesquisa, outra peculiaridade também pôde ser percebida. Os valores absolutos das pressões de bolha dos sistemas contendo 3 e 10% (massa) de água tenderam à proximidade. Esta proximidade levou a análise dos sistemas subsequentes somente a empregar misturas envolvendo 10% de água. A maior diferença encontrada foi nos valores obtidos na composição contendo 50% (em massa) de dióxido de carbono.

4.2 Sistema Formado por Decalina, Água e CO_2

A Tabela 4-3 contém as pressões do ponto de bolha obtidas para o sistema formado por decalina ($C_{10}H_{18}$), água e dióxido de carbono nas temperaturas de 40°, 45° e 50°C. A partir destes dados, construiu-se a curva do ponto de bolha ilustrada na Figura 4-10 para cada isoterma em questão.

Tabela 4-3: Pressões do ponto de bolha identificadas para o sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10% p/p) e CO_2 – Transição L-L para L-L-V

Fração Mássica de CO_2	**Pressão do Ponto de Bolha [bar]**					
	T=40°C		**T=45°C**		**T=50°C**	
	Visual	**Acústico**	**Visual**	**Acústico**	**Visual**	**Acústico**
0,10	37,7	37,4	39,7	39,5	42,5	42,2
0,20	60,6	60,5	67,4	67,4	72,0	71,9
0,30	72,5	72,5	78,8	78,6	85,6	85,4
0,40	82,5	82,2	90,6	90,5	99,0	99,0
0,50	119,1	NR	120,9	NR	125,3	NR
0,60	132,0	NR	132,3	NR	136,7	NR
0,70	131,4	NR	132,5	NR	136,8	NR
0,80	109,8	NR	115,6	NR	124,5	NR

NR – Não Registrado

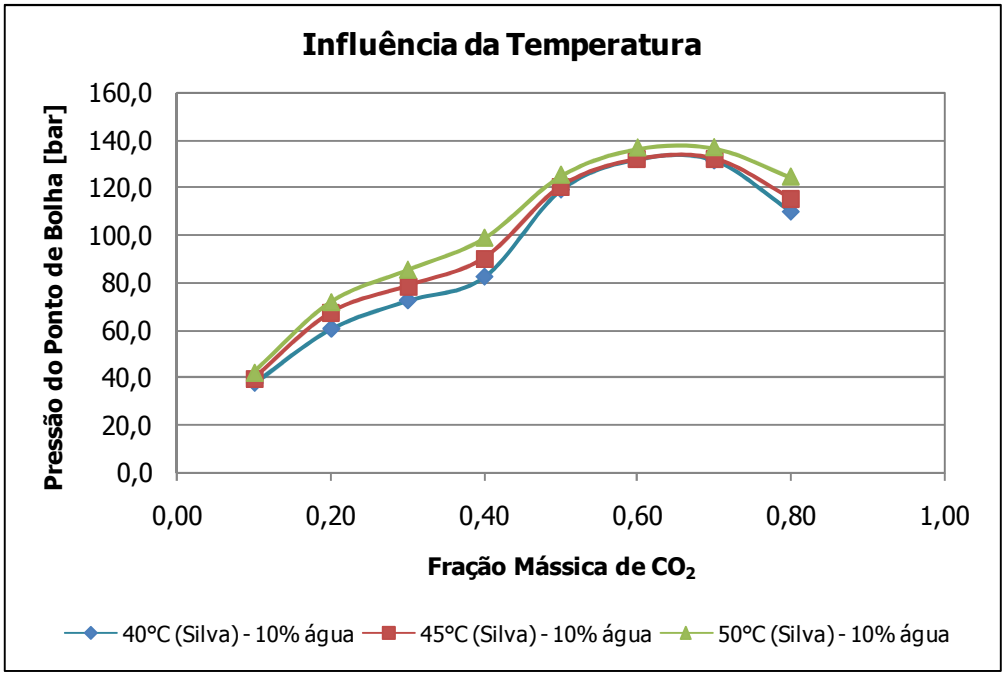

Figura 4-10: Curvas de ponto de bolha da mistura $C_{10}H_{18}$, H_2O e CO_2 a 40°, 45° e 50°C

A Figura 4-10 ilustra as curvas de ponto de bolha nas temperaturas de 40°, 45° e 50°C, as quais permitem perceber que a influência da temperatura no equilíbrio de fases desta mistura, se comportou de forma similar à observada com o sistema n-hexadecano, água e CO_2. Ou seja, em regiões pobres em CO_2, o efeito da temperatura na pressão de bolha foi maior, enquanto em regiões ricas em CO_2, a curva tendeu a se aproximar. Esta tendência da curva também foi verificada nos trabalhos de VITU et al. (2008) e MEHL (2009).

As características da transição de fases se mantiveram, com o aparecimento de pequenas bolhas, a partir da parte inferior da célula, bem como com o surgimento de uma névoa/pluma. Isto pode ser visualizado na Figura 4-11 e na Figura 4-12.

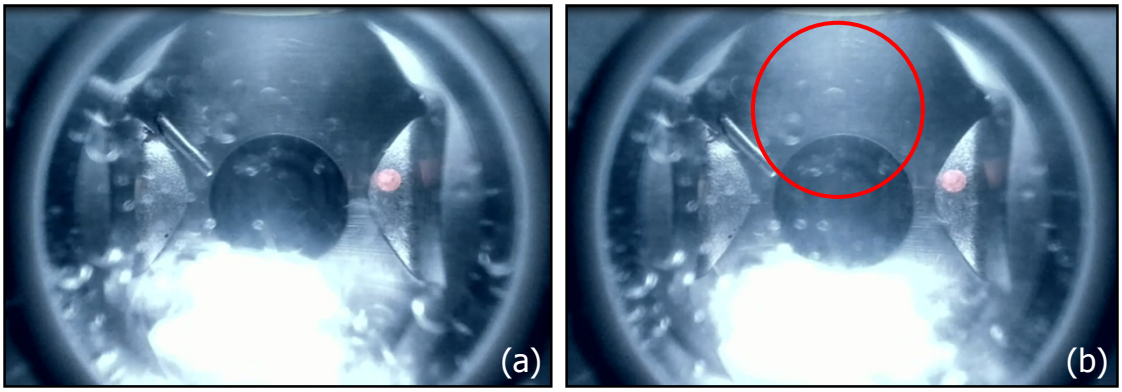

Figura 4-11: Sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O e CO_2 a 20% em massa (T=40°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 60,6 bar

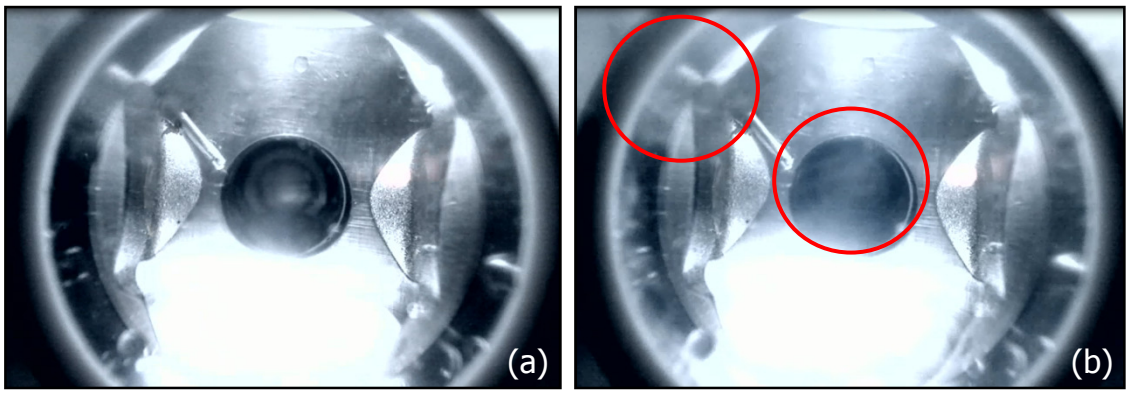

Figura 4-12: Sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O e CO_2 a 80% em massa (T=50°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 124,5 bar

Na Figura 4-13 e na Figura 4-14 estão expostas as curvas de ponto de bolha dos sistemas contendo decalina e dióxido de carbono e o mesmo sistema acrescido de 10% (massa) de água. Cada Figura apresenta as medidas realizadas nas temperaturas de 40° e 50°C, respectivamente.

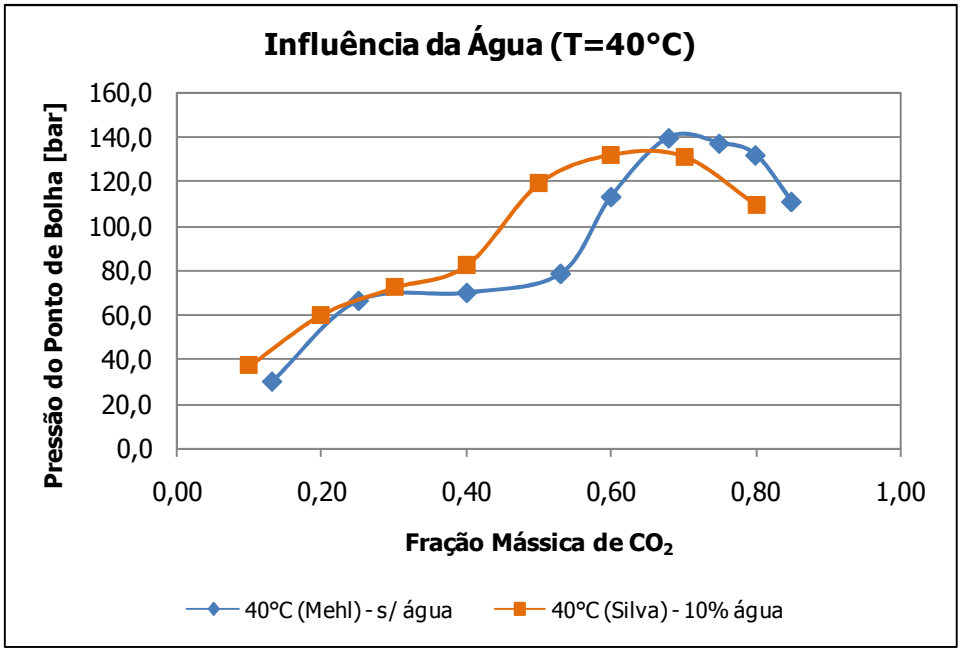

Figura 4-13: Curva de ponto de bolha das misturas $C_{10}H_{18}/CO_2$ e $C_{10}H_{18}/H_2O/CO_2$ a 40°C

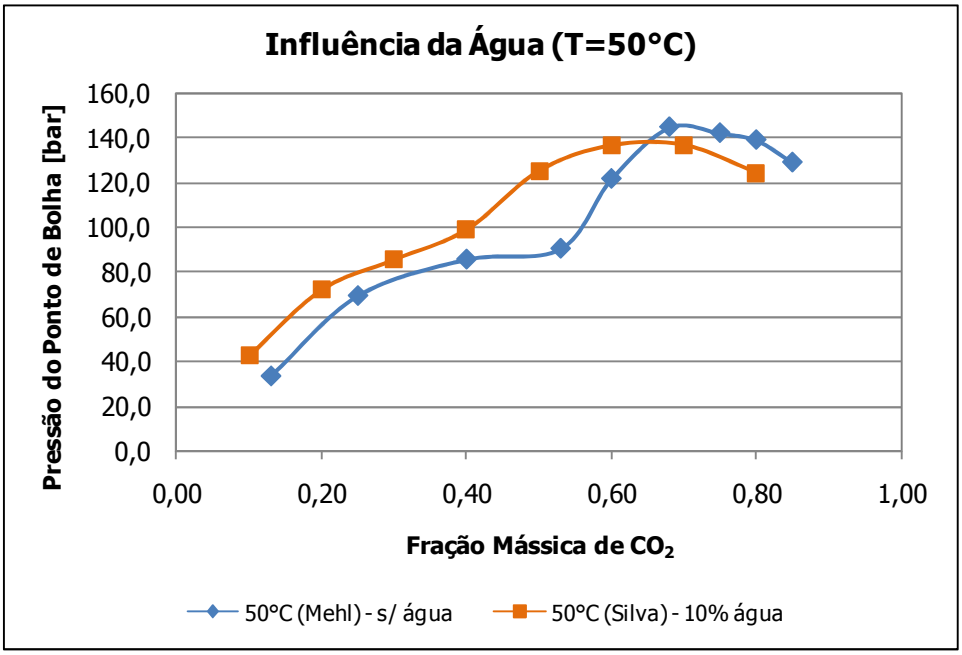

Figura 4-14: Curva de ponto de bolha das misturas $C_{10}H_{18}/CO_2$ e $C_{10}H_{18}/H_2O/CO_2$ a 50°C

Ao examinar a Figura 4-13 e a Figura 4-14, verificou-se uma tendência parecida com a obtida na mistura contendo n-hexadecano. Em concentrações mais baixas de dióxido de carbono, as pressões de bolha obtidas apresentam-se maiores que as pressões da mistura binária decalina e CO_2. Porém, quando a concentração de CO_2 aumentou, a pressão de bolha da mistura com água tendeu a valores menores.

4.3 Sistema Formado por Tetralina e CO_2

O sistema binário tetralina ($C_{10}H_{12}$) e dióxido de carbono foi estudado com o objetivo de complementar os dados publicados por MEHL (2009). Os dados da presente pesquisa foram coletados, principalmente, para avaliar a influência da água no comportamento das fases. As pressões do ponto de bolha estão na Tabela 4-4, enquanto a curva de ponto de bolha pode ser visualizada na Figura 4-15.

Tabela 4-4: Pressões do ponto de bolha identificadas para o sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 – Transição L para L-V

Fração Mássica de CO_2	Pressão do Ponto de Bolha [bar]					
	T=40°C		T=45°C		T=50°C	
	Visual	Acústico	Visual	Acústico	Visual	Acústico
0,10	36,1	35,9	38,4	38,2	40,9	40,6
0,25	67,8	67,7	73,2	73,0	78,7	78,6
0,40	88,9	88,5	96,6	96,4	106,1	105,9
0,55	154,6	NR	157,2	NR	161,2	NR
0,70	162,1	NR	164,9	NR	170,2	NR
0,85	118,8	NR	129,8	NR	139,5	NR

NR – Não Registrado

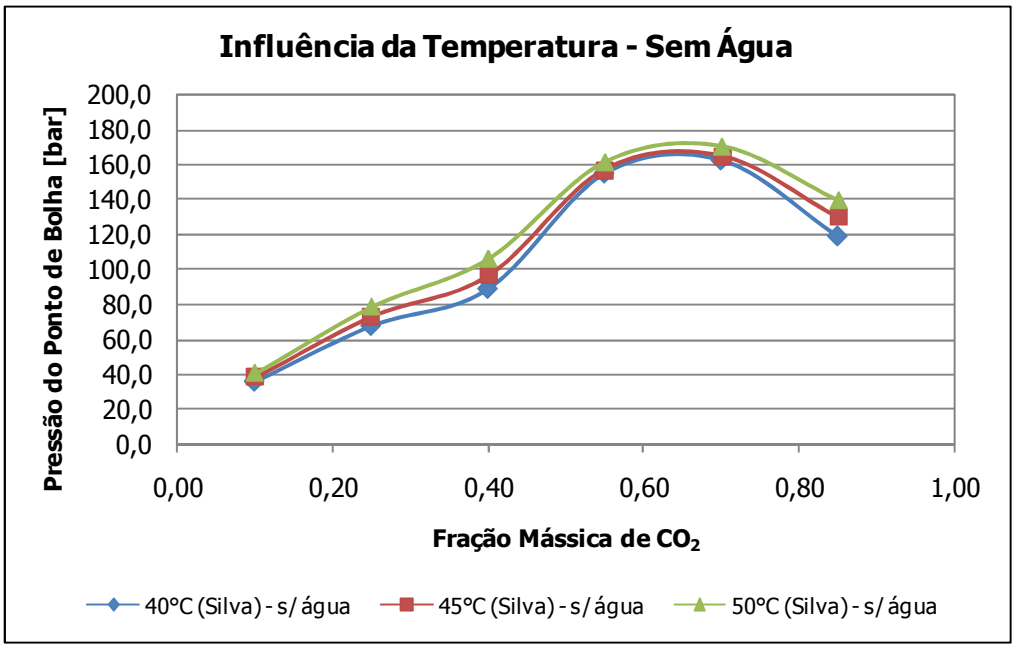

Figura 4-15: Curva de ponto de bolha da mistura $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a 40°, 45° e 50°C

Ao comparar os resultados obtidos com os publicados por MEHL (2009), para as misturas binárias formadas por n-hexadecano/CO_2 e decalina/CO_2, a presente mistura apresentou um comportamento similar. À medida que a temperatura do sistema aumentou, a pressão do ponto de bolha também se elevou, confirmando a dependência desta propriedade com a temperatura.

A transição de fases ocorreu como nos outros experimentos. Em misturas ricas em hidrocarboneto, micro-bolhas surgiram da parte inferior da célula (Figura 4-16). À medida que o teor de dióxido de carbono foi aumentando, a fase vapor tendeu a se caracterizar pela turvação do sistema (Figura 4-17), variando apenas a intensidade. Em algumas misturas, esta turvação ocorreu mais rapidamente e, em outras, mais lentamente, tornando a visualização mais difícil.

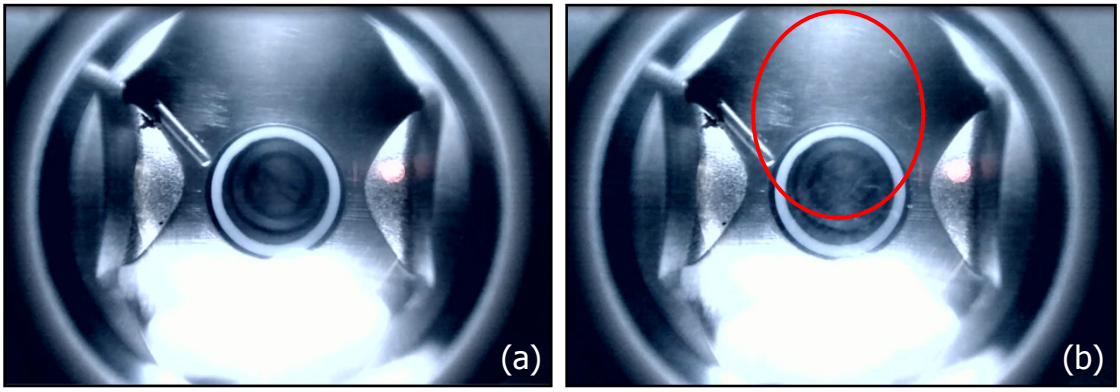

Figura 4-16: Sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a 10% em massa (T=50°C). (a) Fase Líquida e (b) Ponto de Bolha (P = 40,9 bar)

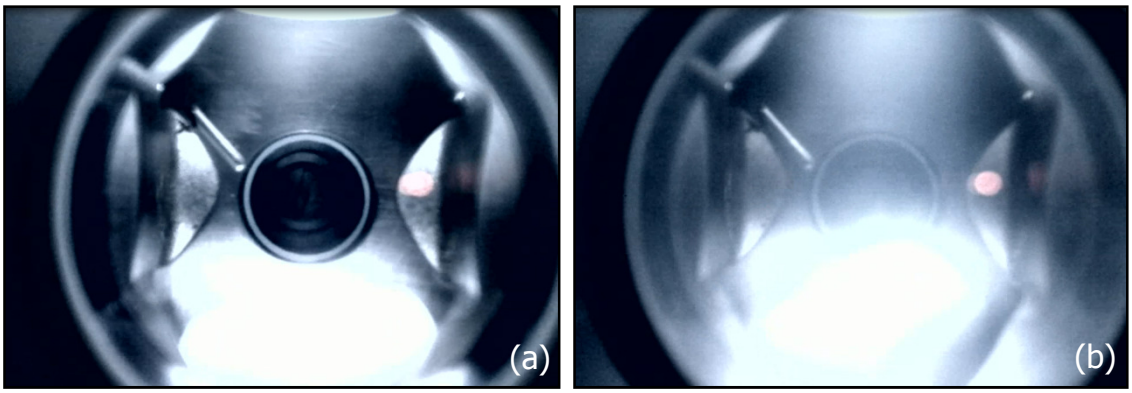

Figura 4-17: Sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a 85% em massa (T=50°C). (a) Fase Líquida e (b) Ponto de Bolha (P = 139,5 bar)

4.4 Sistema Formado por Tetralina, Água e CO_2

As pressões do ponto de bolha do sistema formado por tetralina, água e dióxido de carbono podem ser encontradas na Tabela 4-5, as quais foram medidas a 40°, 45° e 50°C. Com estes dados, construíram-se as curvas do ponto de bolha desta mistura (Figura 4-18).

Tabela 4-5: Pressões do ponto de bolha identificadas para o sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10% p/p) e CO_2 – Transição L-L para L-L-V

Fração Mássica de CO_2	**Pressão do Ponto de Bolha [bar]**					
	T=40°C		**T=45°C**		**T=50°C**	
	Visual	**Acústico**	**Visual**	**Acústico**	**Visual**	**Acústico**
0,10	38,5	38,2	41,1	40,7	43,2	42,9
0,20	62,0	61,8	64,8	64,7	69,8	69,4
0,30	73,2	72,8	80,7	80,4	87,1	86,8
0,40	95,9	95,3	102,2	101,8	110,6	110,3
0,50	144,5	NR	146,8	NR	150,7	NR
0,60	155,8	NR	158,1	NR	162,2	NR
0,70	152,9	NR	155,6	NR	162,2	NR
0,80	130,2	NR	137,2	NR	144,6	NR

NR – Não Registrado

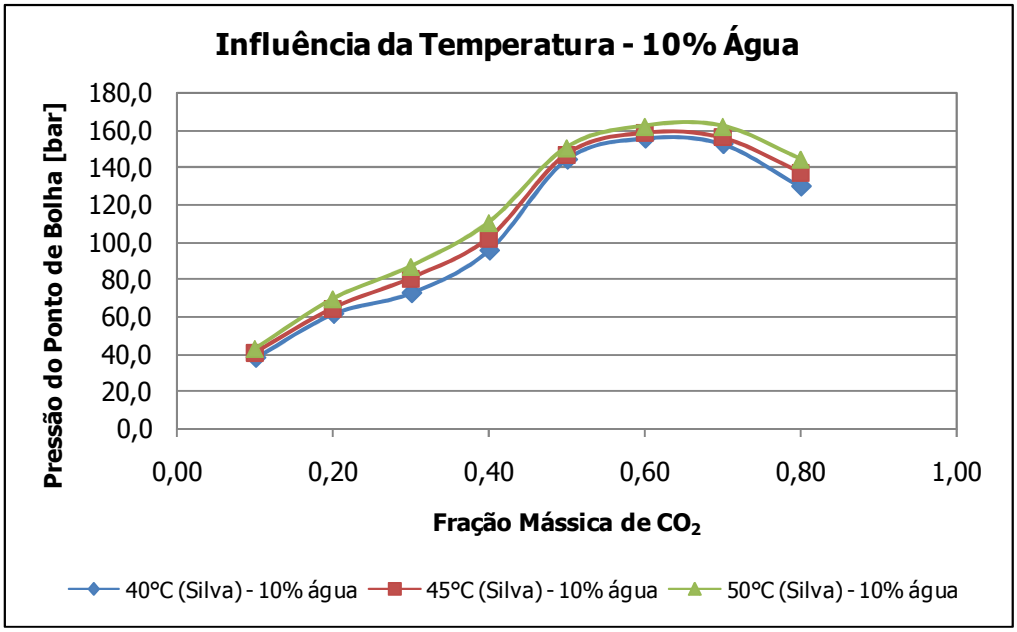

Figura 4-18: Curvas de ponto de bolha da mistura $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2 a 40°, 45° e 50°C

Ao analisar a Figura 4-18, notou-se que o efeito da variação da temperatura permaneceu como nos outros sistemas já analisados e acarretou o aumento da pressão de bolha. Outra característica que continuou foi que, em regiões de composição de CO_2 intermediárias, a diferença entre os pontos de bolha, nas isotermas em questão, foi maior e, em regiões mais ricas, esta diferença tendeu a diminuir.

As características da transição da fase L_1-L_2 para L_1-L_2-V mostraram-se similares às observadas nos demais sistemas. Resumidamente, configuram-se pelo surgimento de micro-bolhas (Figura 4-19) em sistemas ricos em tetralina e pela turvação do meio (Figura 4-20), ao passo que a fração mássica de CO_2 foi elevada.

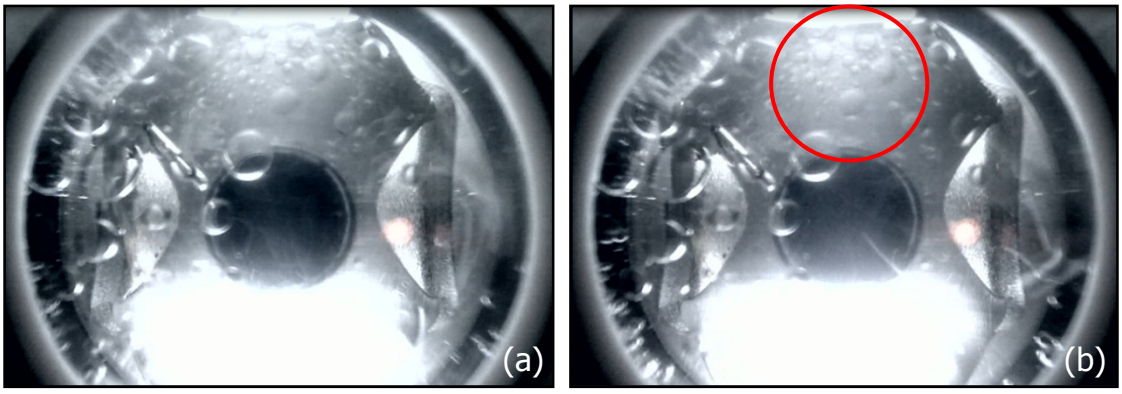

Figura 4-19: Sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2 a 30% em massa (T=45°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Ponto de bolha = 80,7 bar

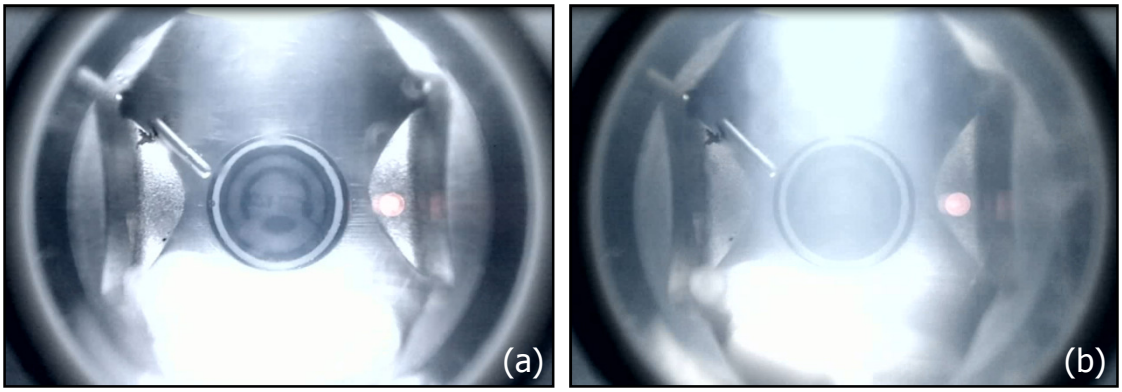

Figura 4-20: Sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2 a 70% em massa (T=45°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Ponto de bolha = 155,6 bar

As curvas de ponto de bolha para a mistura binária tetralina e dióxido de carbono são apresentadas na Figura 4-21, na Figura 4-22 e na Figura 4-23 para as temperaturas de 40°, 45° e 50°C, respectivamente sempre em comparação à mistura ternária, contendo 10% em massa de água.

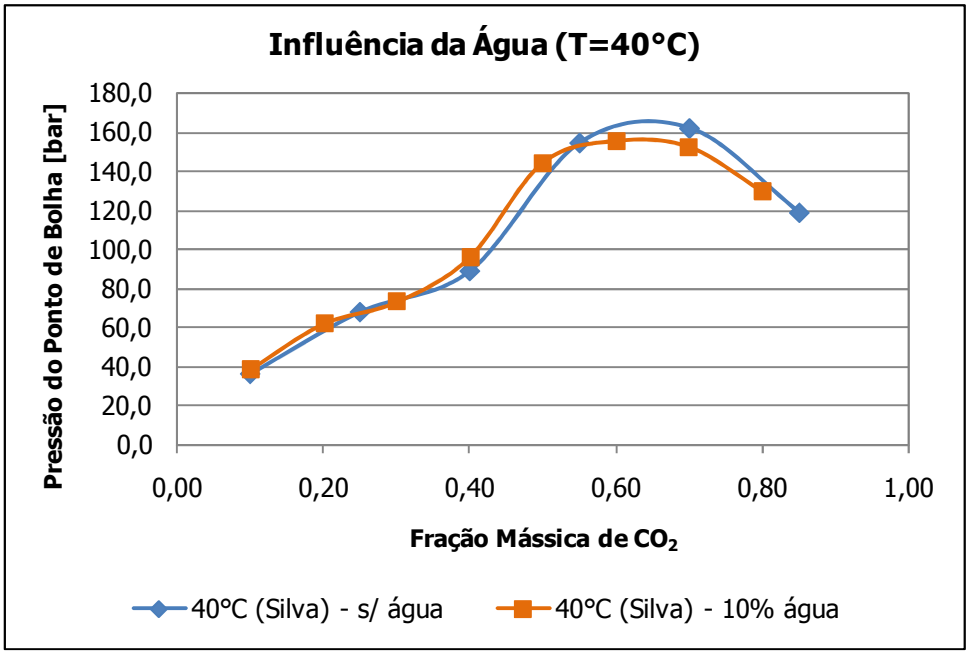

Figura 4-21: Curvas de ponto de bolha das misturas $C_{10}H_{12}/CO_2$ e $C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 40°C

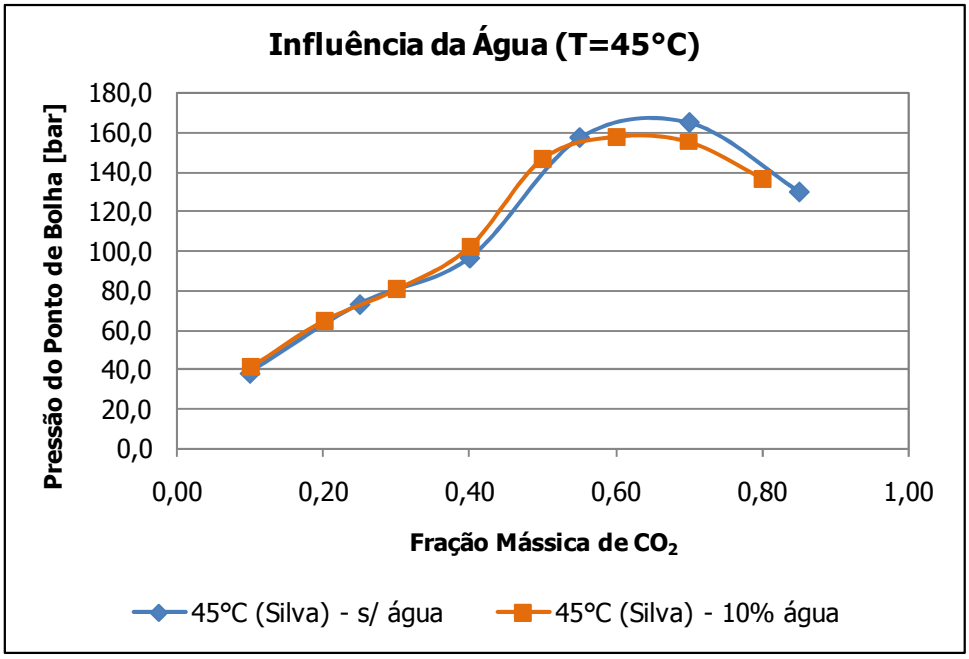

Figura 4-22: Curvas de ponto de bolha das misturas $C_{10}H_{12}/CO_2$ e $C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 45°C

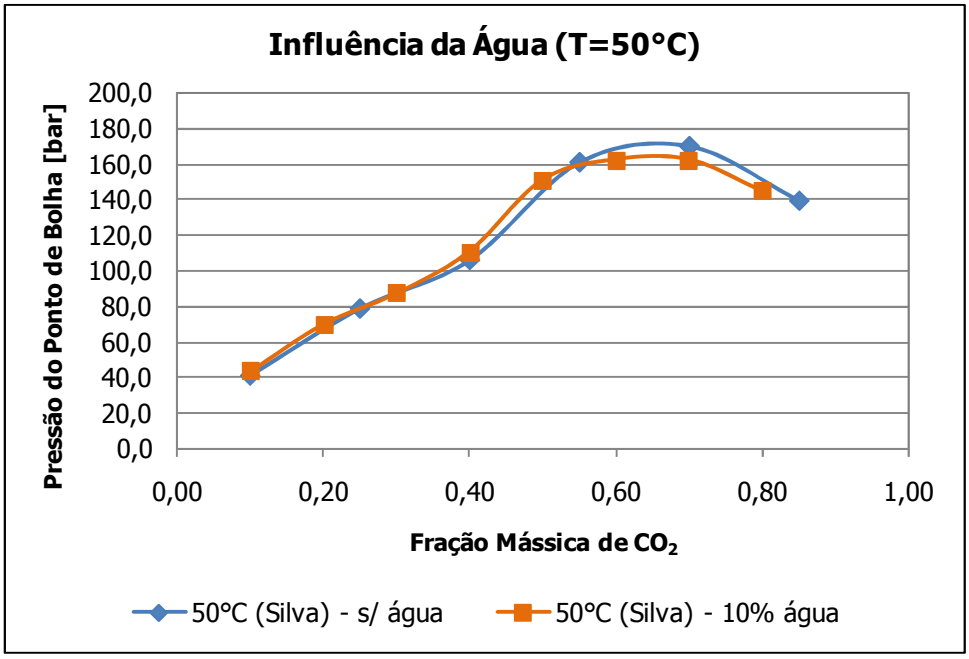

Figura 4-23: Curvas de ponto de bolha das misturas $C_{10}H_{12}/CO_2$ e $C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 50°C

Ao comparar a Figura 4-21, a Figura 4-22 e a Figura 4-23, observou-se a mesma tendência encontrada nos outros sistemas já analisados, corroborando a percepção de que, em regiões com menos CO_2, a pressão mostrou-se discretamente superior em relação à mistura binária e, à medida que foi enriquecendo, as pressões de bolha, tenderam a diminuir.

4.5 Influência do Tipo de Cadeia dos Hidrocarbonetos no Equilíbrio de Fases

Os hidrocarbonetos - n-hexadecano, decalina e tetralina - empregados na presente dissertação podem ser classificados, segundo o tipo de cadeia, como parafina normal, parafina cíclica (naftênico) e aromático, respectivamente.

Tendo em vista esta diferença, uma comparação entre as curvas dos pontos de bolha das misturas formadas por estes hidrocarbonetos, água e CO_2 foi realizada nas temperaturas de interesse (40°, 45° e 50°C), e estão ilustradas na Figura 4-24, na Figura 4-25 e na Figura 4-26.

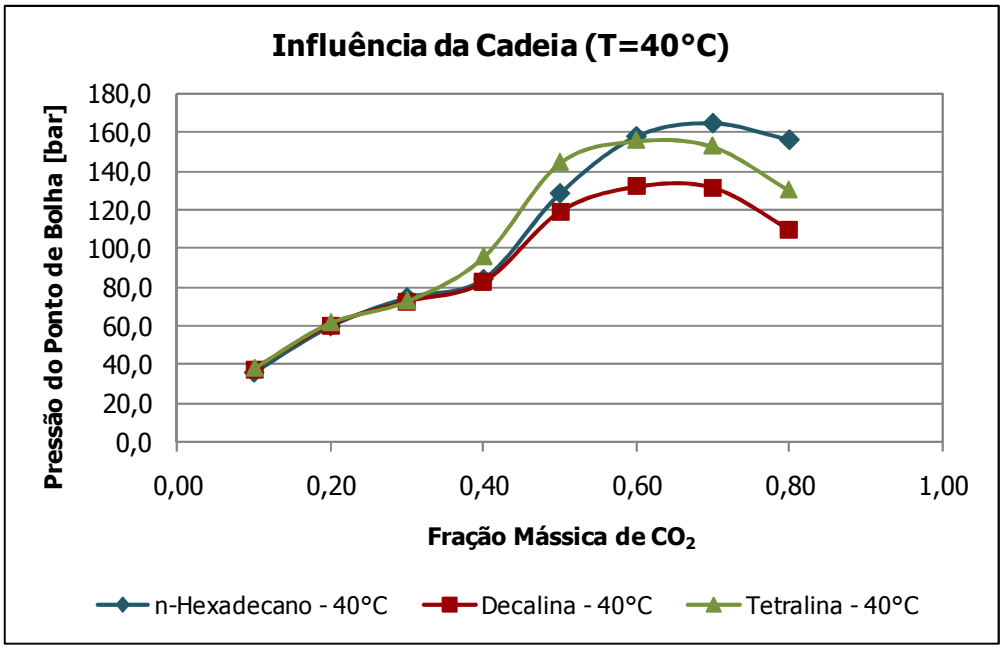

Figura 4-24: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}/H_2O/CO_2$, $C_{10}H_{18}/H_2O/CO_2$ e $C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 40°C

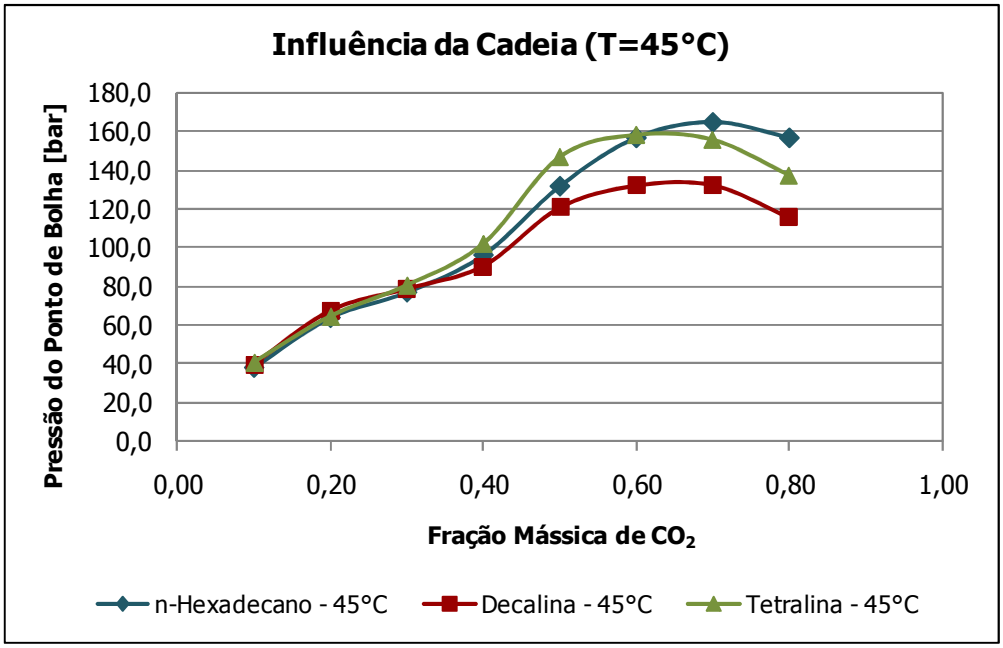

Figura 4-25: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}/H_2O/CO_2$, $C_{10}H_{18}/H_2O/CO_2$ e $C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 45°C

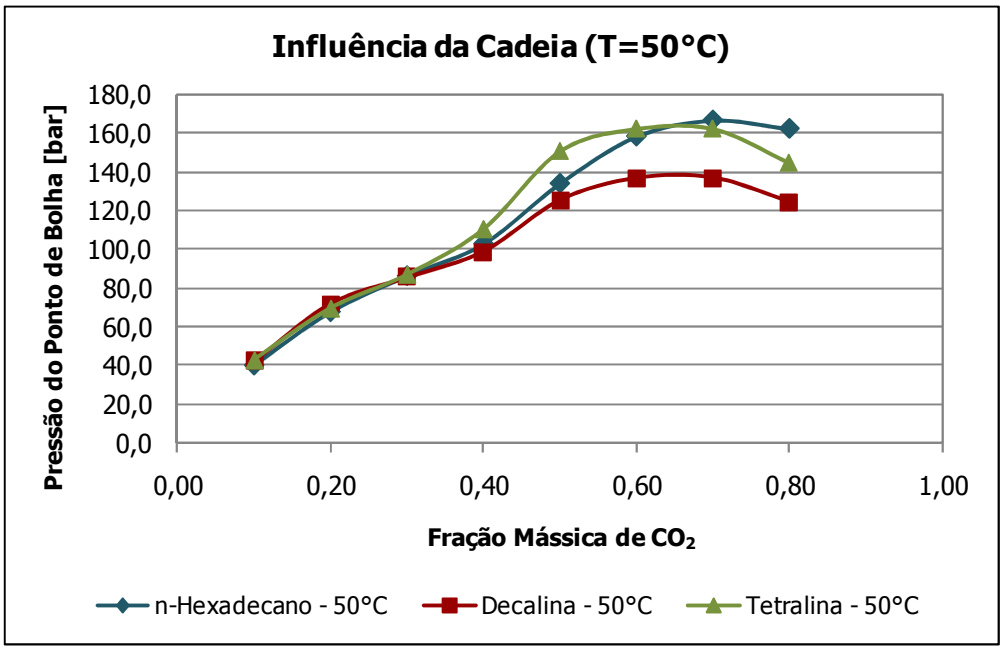

Figura 4-26: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}/H_2O/CO_2$, $C_{10}H_{18}/H_2O/CO_2$ e $C_{10}H_{12}/H_2O/CO_2$ a 50°C

Ao examinar a Figura 4-24, a Figura 4-25 e a Figura 4-26, observou-se que a tendência das curvas do ponto de bolha se repetiu nas três temperaturas estudadas. Os sistemas contendo os hidrocarbonetos decalina e tetralina alcançaram uma pressão de bolha máxima em torno da fração mássica de CO_2 de 65%, enquanto que a mistura contendo n-hexadecano, a pressão de bolha máxima corresponde à

composição de 70% (massa) de CO_2. Além disto, nas três isotermas analisadas, a maior pressão de bolha obtida, refere-se ao sistema com n-hexadecano.

De forma geral, a taxa de aumento da pressão de bolha com a fração de CO_2 é maior para os sistemas contendo hidrocarbonetos cíclico e aromático, embora com pressões máximas inferiores ao do hidrocarboneto linear, n-hexadecano.

4.6 Sistema Formado por n-Hexadecano, Decalina, Tetralina, Água e CO_2

Por fim, com o objetivo de representar, de maneira simplificada, um reservatório de petróleo submetido à alta pressão, associaram-se os três hidrocarbonetos, água e dióxido de carbono para determinar, experimentalmente, as pressões do ponto de bolha a 40°, 45° e 50°C (Tabela 4-6). As curvas de ponto de bolha construídas encontram-se ilustradas na Figura 4-27.

Tabela 4-6: Pressões do ponto de bolha identificadas para o sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10% p/p) e CO_2 – Transição L-L para L-L-V

Fração Mássica de CO_2	**Pressão do Ponto de Bolha [bar]**					
	T=40°C		**T=45°C**		**T=50°C**	
	Visual	**Acústico**	**Visual**	**Acústico**	**Visual**	**Acústico**
0,10	36,1	35,8	38,4	38,0	40,5	40,2
0,25	65,0	64,8	70,5	70,1	76,2	76,0
0,40	80,8	80,8	89,1	89,2	99,4	99,4
0,55	122,9	NR	128,6	NR	134,3	NR
0,70	131,3	NR	136,8	NR	143,4	NR
0,85	111,0	NR	119,3	NR	129,3	NR

NR – Não Registrado

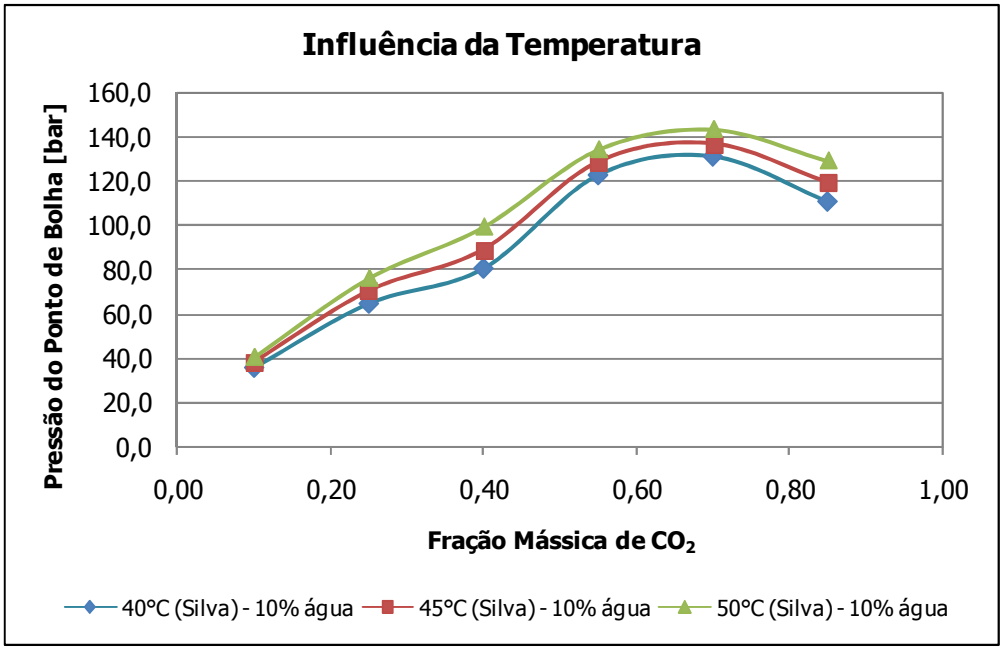

Figura 4-27: Curvas de ponto de bolha da mistura n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2 a 40°, 45° e 50°C

Ao comparar a tendência da curva de equilíbrio, em função do aumento da temperatura e da presença dos três hidrocarbonetos, observou-se que o comportamento desta mistura diferiu das outras. Ou seja, o incremento nas pressões de bolha decorrente do aumento da temperatura, se manteve ao longo de toda a curva.

Apesar da diferença observada ao longo das curvas de equilíbrio, as características da transição das fases se mantiveram. Composições com menos CO_2, a transição de fases foi percebida pelo surgimento de micro-bolhas que ascenderam da parte inferior da célula. Esta peculiaridade pode ser visualizada na Figura 4-28 (a) e (b).

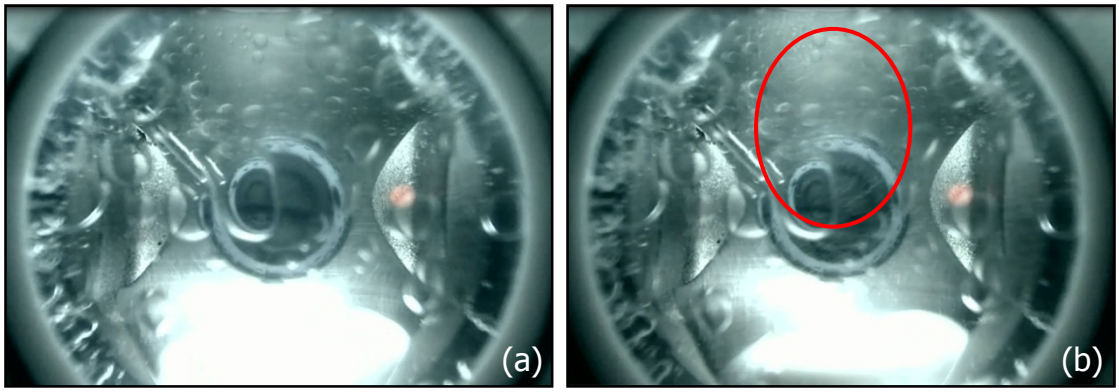

Figura 4-28: Sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2 a 25% em massa (T=45°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Ponto de bolha = 70,5 bar

Em misturas com mais dióxido de carbono, a fase vapor continuou sendo notada com a turvação do sistema (Figura 4-29) e, em alguns casos, quando esta não foi tão intensa, percebeu-se o aparecimento de plumas/névoa da lateral da célula.

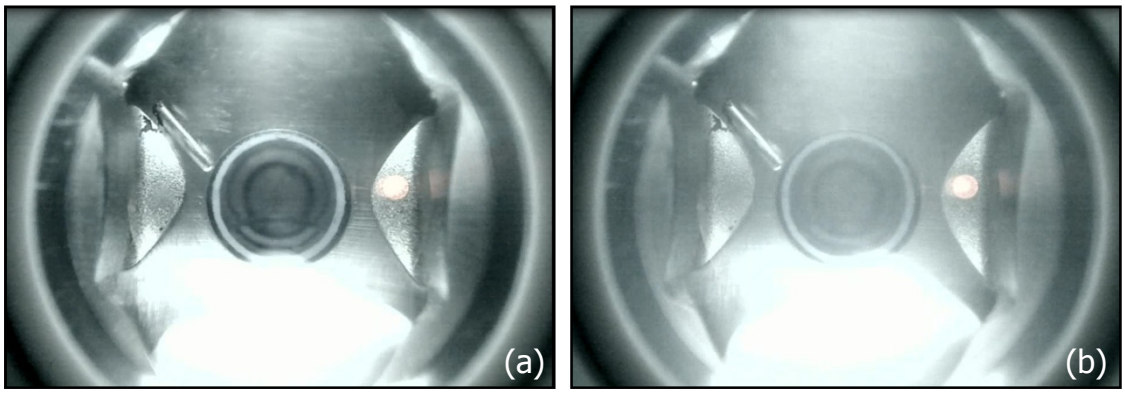

Figura 4-29: Sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O e CO_2 a 40% em massa (T=50°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Ponto de bolha = 99,4 bar

As curvas do ponto de bolha das misturas, com e sem água, estão mostradas na Figura 4-30 e na Figura 4-31 para as temperaturas de 40° e 50°C, respectivamente.

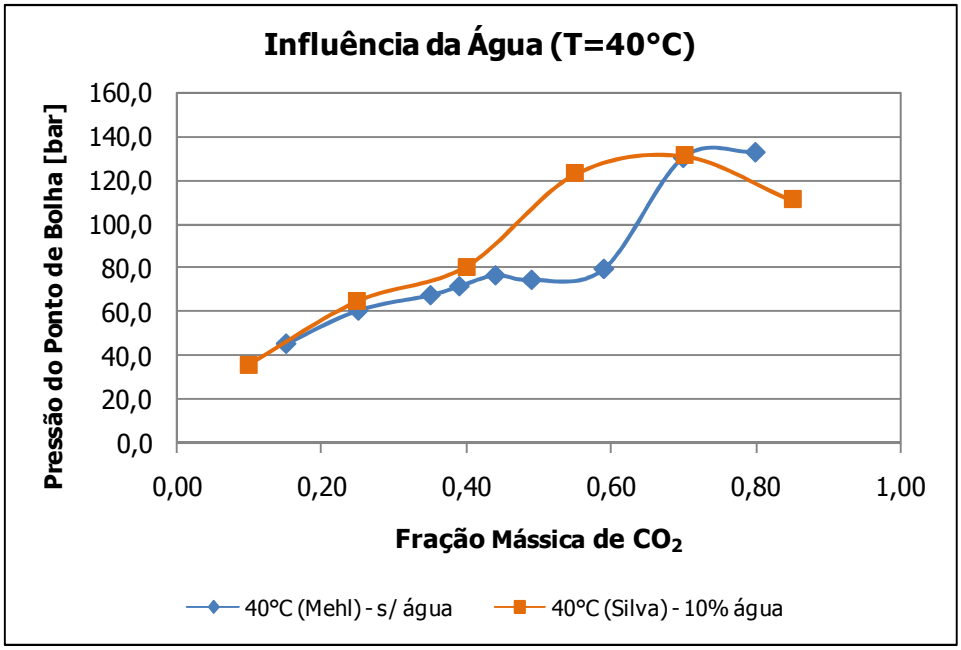

Figura 4-30: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}$/$C_{10}H_{18}$/$C_{10}H_{12}$/CO_2 e n-$C_{16}H_{34}$/$C_{10}H_{18}$/$C_{10}H_{12}$/H_2O/CO_2 a 40°C

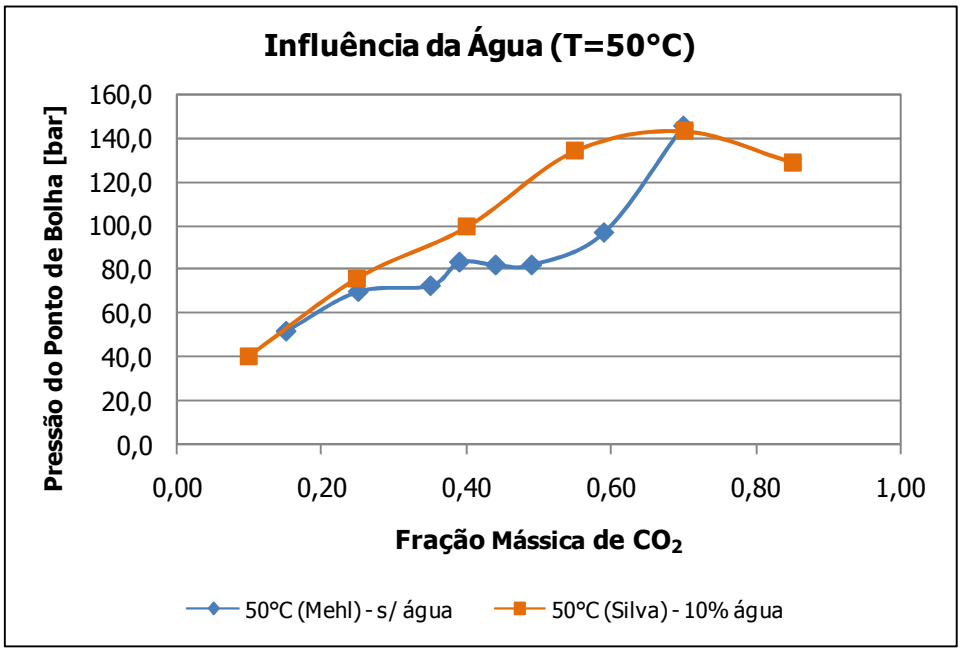

Figura 4-31: Curvas de ponto de bolha das misturas n-$C_{16}H_{34}$/$C_{10}H_{18}$/$C_{10}H_{12}$/CO_2 e n-$C_{16}H_{34}$/$C_{10}H_{18}$/$C_{10}H_{12}$/H_2O/CO_2 a 50°C

A mistura multicomponente apresentou uma tendência similar à mistura ternária (Figura 4-13 e Figura 4-14) composta por decalina, água e dióxido de carbono, cuja curva de ponto de bolha apresentou uma diferença mais acentuada em relação à mistura sem água.

Contudo, as regiões mais ricas em dióxido de carbono apresentaram a mesma tendência de todos os sistemas. Ou seja, foram obtidos valores de pressão de bolha relativamente menores que os da mistura sem água.

4.7 Análise Crítica dos Métodos Empregados na Identificação do Ponto de Bolha

Ao longo da experimentação, algumas vantagens e desvantagens puderam ser percebidas em relação à utilização dos métodos, visual e acústico, na identificação do ponto de bolha das misturas em questão.

O método visual, a princípio, é simples, pois, por meio da observação pela janela de safira da célula de equilíbrio, pode-se detectar o aparecimento da fase vapor. No entanto, para melhorar a segurança é utilizada uma *webcam*, que permite o acompanhamento em tempo real além da gravação das imagens para análise posterior.

Além disso, este método é adequado a misturas transparentes que permitam a visualização completa do meio em análise, e a partir do momento em que a turvação aparece, a percepção da fase vapor, torna-se mais complicada.

Finalmente, como este método é subjetivo, ou seja, depende do entendimento do pesquisador a identificação da fase vapor, erros referentes à interpretação podem surgir, gerando valores díspares.

Por outro lado, o método acústico que, inicialmente, independe da intervenção humana, permite o acompanhamento da amplitude da onda de ultra-som em um osciloscópio, cuja configuração deve ser mantida inalterada, pois pode influenciar, por exemplo, na velocidade da atenuação do sinal.

A medida do ponto de bolha por meio do uso do sinal do ultra-som apresentou-se bastante apropriada para misturas com baixas concentrações de dióxido de carbono (inferiores a 50% em massa), porém o seu aumento levou ao desaparecimento do sinal do ultra-som (valores de pressões de bolha não registrados

– NR). Este fenômeno pode ser explicado pelo aumento da impedância acústica, a qual é definida pelo produto da densidade do meio pela velocidade do som. Com o aumento da pressão, a densidade do meio rico em dióxido de carbono tendeu a aumentar, conforme ilustrado na Figura 4-32.

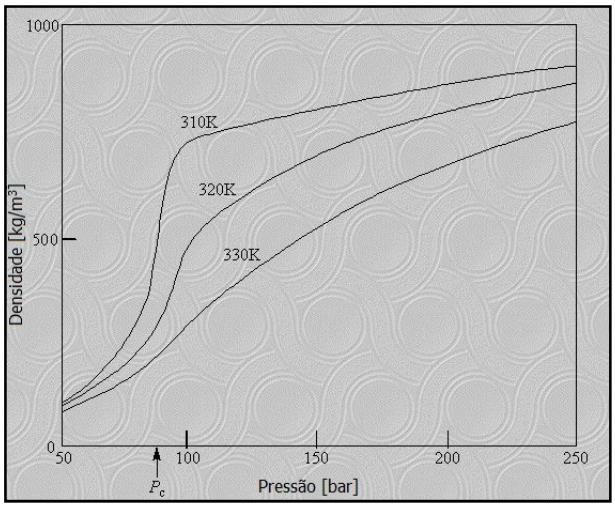

Figura 4-32: Comportamento da densidade do dióxido de carbono com a pressão
Fonte: Adaptado de UNIVERSITY OF LEEDS

Sob altas pressões, a impedância acústica aumenta na mesma proporção que a densidade do meio, fazendo com que as ondas de ultra-som fossem totalmente refletidas ao invés de serem propagadas através do meio. A impedância acústica de um meio está relacionada com a dificuldade/resistência da passagem da onda. A equação (4.1) define-a.

$$I = \rho \cdot c_0 \tag{4.1}$$

A diferença de impedância acústica define a quantidade de reflexão, ou seja, quando não há diferença, a onda é toda transmitida, porém, à medida que esta diferença aumenta, também aumentará a intensidade de reflexão (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO).

Para contornar o problema gerado pelo aumento da densidade do meio, seria necessário testar o método com outra freqüência de sinal. No entanto, o transdutor de ultra-som disponível não permite tal avaliação, deixando como uma sugestão para trabalhos futuros.

Os resultados obtidos mostram que o uso simultâneo dos dois métodos, sempre que possível, permitiu uma confirmação do valor da pressão de bolha encontrada, eliminando a subjetividade existente na determinação por meio do método visual. Cabe destacar a boa concordância entre os valores obtidos em cada um dos métodos.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES & SUGESTÕES

O principal objetivo da presente dissertação foi obter dados de equilíbrio de fases, relacionando hidrocarbonetos, água e dióxido de carbono a altas pressões, que pudessem auxiliar a modelagem termodinâmica dos poços de petróleo situados na camada do pré-sal.

Desta forma, com o emprego das metodologias, visual e acústico, conseguiu-se determinar, nas temperaturas de 40°, 45° e 50°C, as pressões do ponto de bolha das seguintes misturas: (i) n-hexadecano, água (3% em massa) e dióxido de carbono; (ii) n-hexadecano, água (10% em massa) e dióxido de carbono; (iii) decalina, água (10% em massa) e dióxido de carbono; (iv) tetralina e dióxido de carbono; (v) tetralina, água (10% em massa) e dióxido de carbono; e (vi) n-hexadecano, decalina, tetralina, água (10% em massa) e dióxido de carbono. Com exceção dos sistemas n-hexadecano/água/CO_2 e tetralina/CO_2, os demais resultados ainda não foram referidos na literatura consultada, sugerindo serem inéditos.

Ao longo da experimentação, observou-se que em todas as misturas contendo água, sempre permaneceram duas fases em equilíbrio, sendo uma aquosa e outra orgânica, mesmo a altas pressões, em torno de 200 bar.

De posse dos resultados experimentais, resumidamente, foram realizadas três análises: (a) influência da temperatura; (b) influência da presença da água; e (c) influência do tipo de cadeia dos hidrocarbonetos no equilíbrio de fases. Ao confrontar os resultados e os sistemas estudados, percebeu-se que a tendência das curvas construídas se manteve entre os sistemas. Ou seja, a pressão do ponto de bolha tendeu a aumentar com a temperatura. Ao analisar a influência da introdução da água na mistura, observou-se que, em regiões pobres em CO_2, a pressão do ponto de bolha ultrapassou a pressão dos sistemas sem água, contudo, à medida que o

teor de CO_2 se elevou, a pressão tendeu a diminuir. Finalmente, ao analisar a cadeia de hidrocarbonetos, nas isotermas de 40°, 45° e 50°C, verificou-se que a decalina apresentou o menor ponto de bolha, enquanto o n-hexadecano e a tetralina, alternaram as maiores pressões de bolha, à medida que a concentração de CO_2 aumentou.

Com a utilização do método visual, as pressões do ponto de bolha destas misturas supracitadas foram determinadas com eficiência. No entanto, algumas dificuldades foram encontradas quando o sistema continha altas concentrações de dióxido de carbono. O método acústico, empregado simultaneamente ao método visual, caracteriza-se por uma análise objetiva, que confirmou os dados obtidos pelo método visual. Contudo, a alta concentração de dióxido de carbono no meio, associado à alta pressão, acarretou um aumento da densidade, e consequentemente, da impedância acústica. Este fenômeno levou a reflexão da onda de ultra-som no meio.

Abaixo, estão listadas algumas sugestões relacionadas à mesma linha de pesquisa, que podem enriquecer o estudo direcionado ao Pré-sal:

1. A água presente na camada do pré-sal deve conter sais inorgânicos na sua formação, desta forma, continuando esta linha de pesquisa, poderia avaliar a influência da água salina no equilíbrio de fases;
2. Em relação ao desafio do aumento da impedância acústica no meio rico em dióxido de carbono, avaliações do ponto de bolha podem ser realizadas, alterando a freqüência do transdutor de ultra-som, para reduzir a reflexão das ondas no meio;
3. De forma a melhorar a determinação de dados de equilíbrio de fases, uma terceira técnica, objetiva, poderia ser implementada, como a medida da velocidade acústica;
4. Estimar a incerteza do experimento utilizado para a determinação da pressão do ponto de bolha, considerando os erros associados aos instrumentos e aos métodos experimentais empregados;

5. Investigar modelos termodinâmicos que consigam representar o comportamento das fases destes sistemas.

CAPÍTULO 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, J. M.; BARRICK, M. W.; ROBINSON Jr.; R. L. "Solubilities of Carbon Dioxide in Cyclohexane and trans-Decalin at Pressures to 10.7 MPa and Temperatures from 323 to 423 K". Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 31, p. 172-175, 1986;

BAMBERGER, A.; SIEDER, G.; MAURER, G. "High-Pressure (Vapor + Liquid) Equilibrium in Binary Mixtures of (Carbon Dioxide + Water or Acetic Acid) at Temperatures from 313 to 353 K". Journal of Supercritical Fluids, Vol. 17, p. 97-110, 2000;

BARRUFET, M. A.; WIRAWAN, F. S. "An Efficient Procedure to Measure Bubble Point Pressures for Hydrocarbon + CO_2 Mixtures". Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 40, p. 1072-1075, 1995;

BLENCOE, J. G.; NANEY, M. T.; ANOVITZ, L. M. "The CO_2-H_2O System: III. A New Experimental Method for Determining Liquid-Vapor Equilibria at High Subcritical Temperatures". American Mineralogist, Vol. 86, p. 1100-1111, 2001;

BRAGA, L. "ANP Anuncia Descoberta de Superpoço de Petróleo". Jornal O Dia, Rio de Janeiro, 30 out. 2010. Economia, p. 30;

BREMAN, B. B.; BEENACKERS, A. A. C. M.; RIETJENS, E. W. J.; STEGE, R. J. H. "Gas-Liquid Solubilities of Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Hydrogen, Water, 1-Alcohols ($1 \leq n \leq 6$), and n-paraffins ($2 \leq n \leq 6$) in Hexadecane, Octacosane, 1-Hexadecanol, Phenanthrene, and Tetraethylene Glycol at Pressures up to 5.5 MPa and Temperatures from 293 to 553 K". Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 39, p. 647-666, 1994;

BRUNNER, G.; TEICH, J.; DOHRN, R. "Phase Equilibria in Systems Containing Hydrogen, Carbon Dioxide, Water and Hydrocarbons". Fluid Phase Equilibria, Vol. 100, p. 253-268, 1994;

BRUNNER, E.; THIES, M. C.; SCHNEIDER, G. M. "Fluid Mixtures at High Pressures: Phase Behavior and Critical Phenomena for Binary Mixtures of Water with Aromatic Hydrocarbons". Journal of Supercritical Fluids, Vol. 39, p. 160-173, 2006;

CAMPOS, C. E. P. S.; VILLARDI, H. G. D.; PESSOA, F. L. P.; ULLER, A. M. C. "Solubility of Carbon Dioxide in Water and Hexadecane: Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling". Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 54, p. 2881-2886, 2009;

CAMPOS, C. E. P. S. "Estudo do Equilíbrio de Fases do Sistema Ternário Gás + Hexadecano + Água de Produção: Dados Experimentais e Modelagem Termodinâmica". Tese de Doutorado, UFRJ, 2009;

CARRIER, H.; PLANTIER, F.; DARIDON, J-L.; LAGOURETTE, B.; LU, Z. "Acoustic Method for Measurement Asphaltene Flocculation in Crude Oils". Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 27, p. 111-117, 2000;

CHAPOY, A.; MOHAMMADI, A. H.; CHARETON, A.; TOHIDI, B.; RICHON, D. "Measurement and Modelling of Gas Solubility and Literature Review of the Properties for the Carbon Dioxide-Water System". Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 43, p. 1794-1802, 2004;

CHAROENSOMBUT-AMON, T.; MARTIN, R. J.; KOBAYASHI, R. "Application of a Generalized multiproperty Apparatus to Measure Phase Equilibrium and Vapor Phase Densities of Supercritical Carbon Dioxide in n-Hexadecane Systems up to 26 MPa". Fluid Phase Equilibria, Vol. 31, p. 89-104, 1986;

CHRISTENSEN, S. P.; PAULAITIS, M. E. "Phase Equilibria for Tetralin-Water and 1-Methylnaphthalene-water Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures". Fluid Phase Equilibria, Vol. 71, p. 63-83, 1992;

CHOU, G. F.; FORBERT, R. R.; PRAUSNITZ, J. M. "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for CO_2/n-Decane, CO_2/Tetralin, and CO_2/n-decane/Tetralin at 71.1 and 104.4°C". Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 35, p. 26-29, 1990;

CROVETTO, R.; WOOD, R. H. "Solubility of CO_2 in Water and Density of Aqueous CO_2 near the Solvent Critical Temperature". Fluid Phase Equilibria, Vol. 74, p. 271-288, 1992;

DAMASCENA, J. A. "As Imensas Jazidas do Pré-sal e suas Incertezas". MedQuímica, Ago. 2010. Disponível em: <http://portalmedquimica.com.br/imprimeTexto.php?id=115>. Acesso em: 10 nov. 2010;

DARIDON, J. L.; LAGRABETTE, A.; LAGOURETTE, B. "Speed of Sound, Density, and Compressibilities of Heavy Synthetic Cuts from Ultrasonic Measurements Under Pressure". Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 30, p. 607-623, 1998;

DOHRN, R.; BRUNNER, G. "High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993)". Fluid Phase Equilibria, Vol. 106, p. 213-282, 1995;

D'SOUZA R.; PATRICK, J. R.; TEJA, A. S. "High Pressure Phase Equilibria in the Carbon Dioxide – n-Hexadecane and Carbon Dioxide – Water Systems". The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 66, p. 319-323, 1988;

EUSTAQUIO-RINCÓN, R.; TREJO, A. "Solubility of n-Octadecane in Supercritical Carbon Dioxide at 310, 313, 333, and 353 K, in the range 10-20 MPa". Fluid Phase Equilibria, Vol. 185, p. 231-239, 2001;

FENGHOUR, A.; WAKEHAM, W. A.; WATSON, J. T. R. "Densities of (Water + Carbon Dioxide) in the Temperature Range 415 K to 700 K and Pressures up to 35 MPa". Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 28, p. 433-446, 1996;

FENGHOUR, A.; TRUSLER, J. P. M.; WAKEHAM, W. A. "Densities and Bubble Points of Binary Mixtures of Carbon Dioxide and n-Heptane and Ternary Mixtures of n-Butane, n-Heptane and n-Hexadecane". Fluid Phase Equilibria, Vol. 185, p. 349-358, 2001;

HÖLSCHER, I. F.; SPEE, M.; SCHNEIDER, G. M. "Fluid-Phase Equilibria of Binary and Ternary Mixtures of CO_2 with Hexadecane, 1-Dodecanol, 1-Hexadecanol and 2-Ethoxy-Ethanol at 333.2 and 393.2 K and at Pressures up to 33 MPa". Fluid Phase Equilibria, Vol. 49, p. 103-113, 1989;

INOMATA, H.; TUCHIYA, K.; ARAI, K.; SAITO, S. "Measurement of Vapor-Liquid Equilibria at Elevated Temperatures and Pressures Using a Flow Type Apparatus". Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 19, N° 5, p. 386-391, 1986;

INOMATA, H.; ARAI, K.; SAITO, S.; OHBA, S.; TAKEUCHI, K. "Measurement and Prediction of Phase Equilibria for the CO_2-Ethanol-Water System". Fluid Phase Equilibria, Vol. 53, p. 23-30, 1989;

KIM, C.; CLARK, A. B.; VIMALCHAND, P.; DONOHUE, M. D. "High-Pressure Binary Phase Equilibria of Aromatic Hydrocarbons with CO_2 and C_2H_6". Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 34, p. 391-395, 1989;

KORDIKOWSKI, A.; SCHNEIDER, G. M. "Fluid Phase Equilibria of Binary and Ternary Mixtures of Supercritical Carbon Dioxide with Low-Volatility Organic Substances up to 100 MPa and 393 K: Cosolvency Effects and Miscibility Windows". Fluid Phase Equilibria, Vol. 90, p. 149-162, 1993;

KORDIKOWSKI, A.; POLIAKOFF, M. "Acoustic Probing of Phase Equilibria in near-Critical Fluids". Fluid Phase Equilibria, Vol. 150-151, p. 493-499, 1998;

MATHER, A. E.; FRANCK, U. "Phase Equilibria in the System Carbon Dioxide-Water at Elevated Pressures". Journal of Physical Chemistry, Vol. 96, p. 6-8, 1992;

MEHL, A. "Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos e CO_2 Supercrítico". Tese de Doutorado, UFRJ, 2009;

MATOUS, J.; SOBR, J.; NÓVAK, J. P.; PICK, J. "Solubility of Carbon Dioxide in Water at Pressures up to 40 atm". Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Vol. 34, p. 3982-3985, 1969;

MACNAUGHTON, S. J.; FOSTER, N. R. "Solubility of DDT and 2,4-D in Supercritical Carbon Dioxide and Supercritical Carbon Dioxide Saturated with Water". Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 33, p. 2757-2763, 1994;

NIEUWOUDT, I.; RAND, M. "Measurement of Phase Equilibria of Supercritical Carbon Dioxide and Paraffins". Journal of Supercritical Fluids, Vol. 22, p. 185-199, 2002;

PATEL, M. R.; EUBANK, P. T. "Experimental Densities and Derived Thermodynamic Properties for Carbon Dioxide-Water Mixtures". Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 33, p. 185-193, 1988;

PETROBRAS MAGAZINE. "Biocombustíveis", N° 56. Disponível em: < http://www.hotsitespetrobras.com.br/petrobrasmagazine/Edicoes/Edicao56/pt/>. Acesso em: 19 set. 2010;

PÖHLER, H.; SCHEIDGEN, A. L.; SCHNEIDER, G. M. "Fluid Phase Equilibria of Binary and Ternary Mixtures of Supercritical Carbon Dioxide with 1-Alkanol and an n-Alkane up to 100 MPa and 393 K – Cosolvency effect and Miscibility Windows (Part II)". Fluid Phase Equilibria, Vol. 115, p. 165-177, 1996;

ROSE, J. L.; SVRCEK, W. Y.; MONNERY, W. D. "Fractionation of Peace River Bitumen Using Supercritical Ethane and Carbon Dioxide". Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 39, p. 3875-3883, 2000;

SABIRZYANOV, A. N.; IL'IN, A. P.; AKHUNOV, A. R.; GUMEROV, F. M. "Solubility of Water in Supercritical Carbon Dioxide". High Temperature, Vol. 40, N° 2, p. 203-206, 2002;

SAKO, T; SUGETA, T.; NAKAZAWA, N.; OKUBO, T.; SATO, M.; TAGUSHI, T.; HIAKI, T; "Phase Equilibrium Study of Extraction and Concentration of Furfural Produced in Reactor Using Supercritical Carbon Dioxide". Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 24, N° 4, p. 449-455, 1991;

SEBASTIAN, H. M.; SIMNICK, J. J.; LIN, H. M.; CHAO, K. C. "Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Mixtures of Carbon Dioxide + n-Decane and Carbon Dioxide + n-Hexadecane". Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 25, p. 138-140, 1980a;

SEBASTIAN, H. M.; NAGESHWAR, G. D.; LIN, H. M.; CHAO, K. C. "Gas-Liquid Equilibria in Mixtures of Carbon Dioxide and Tetralin at Elevated Temperatures". Fluid Phase Equilibria, Vol. 4, p. 257-260, 1980b;

SEITZ, J. C.; BLENCOE, J. G. "The CO_2-H_2O System. I. Experimental Determination of Volumetric Properties at 400°C, 10-100 MPa". Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63, N° 10, p. 1559-1569, 1999;

SPEE, M.; SCHNEIDER, G. M. "Fluid Phase Equilibrium Studies on Binary and Ternary Mixtures of Carbon Dioxide with Hexadecane, 1-Dodecanol, 1,8-Octanediol and Dotriacontane at 393.2 K at Pressures up to 100 MPa". Fluid Phase Equibrilia, Vol. 65, p. 263-274, 1991;

STERNER, S. M.; BODNAR, R. J. "Synthetic Fluid Inclusions. X: Experimental Determination of P-V-T-X Properties in the CO_2-H_2O System to 6 KB and 700°C". American Journal of Science, Vol. 291, p. 1-54, 1991;

TANAKA, H.; YAMAKI, Y.; KATO, M. "Solubility of Carbon Dioxide in Pentadecane, Hexadecane, and Pentadecane + Hexadecane". Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 38, p. 386-388, 1993;

TAKENOUCHI, S.; KENNEDY, G. C. "The Binary System H_2O-CO_2 at High Temperatures and Pressures". American Journal of Science, Vol. 262, p. 1055-1074, 1964;

TELES, A. P. F. "O Uso do Ultra-som na Determinação do Equilíbrio de Fases de Sistemas Envolvendo Óleos Pesados Brasileiros em CO_2 Supercrítico". Tese de Doutorado, UFRJ, 2004;

TENG, H.; YAMASAKI, A.; CHUN, M.-K.; LEE, H. "Solubility of Liquid CO_2 in Water at Temperatures from 278 K to 293 K and Pressures from 6.44 MPa to 29.94 MPa and Densities of the Corresponding Aqueous Solutions". Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 29, p. 1301-1310, 1997;

THOMAS, J. E. "Fundamentos de Engenharia de Petróleo". 2ª edição, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2001;

TIFFIN, D. L.; De VERA, A. L.; LUCKS, K.D.; KOHN, J. P. "Phase-Equilibria Behavior of the Binary Systems Carbon Dioxide-n-Butylbenzene and Carbon Dioxide-trans-Decalin". Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 23, N° 1, p. 45-47, 1978;

TÖDHEIDE, K.; FRANCK, E. U. "Das Zweiphasengebiet und Kritische Kurve im System Kohlendioxid-Wasser bis zu Drucken Von 3500 bar". Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Vol. 37, p. 387-401, 1963;

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. "Física da Ultra-Sonografia". Disponível em: <http://www.hcnet.usp.br/inrad/departamento/graduacao/aula/apostilafisicausg.pdf >. Acesso em: 06 fev. 2011;

UNIVERSITY OF LEEDS. "Solvent Properties of Supercritical Fluids". Disponível em: <http://www.chem.leeds.ac.uk/People/CMR/props.html>. Acesso em: 04 fev. 2011;

VALTZ, A.; CHAPOY, A.; COQUELET, C.; PARICAUD, P.; RICHON, D. "Vapour-liquid Equilibria in the Carbon Dioxide-Water System, Measurement and Modelling from 278.2 to 318.2 K". Fluid Phase Equilibria, Vol. 226, p. 333-344, 2004;

VAN DER STEEN, J.; DE LOOS, Th. W.; DE SWAAN ARONS, J. "The Volumetric Analysis and Prediction of Liquid-Liquid-Vapor Equilibria in Certain Carbon Dioxide + n-Alkane Systems". Fluid Phase Equilibria, Vol. 51, p. 353-367, 1989;

VIEIRA DE MELO, S. A. B. "Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja Usando CO_2 Supercrítico". Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 1997;

VITU, S.; JAUBERT, J. N.; PAULY, J.; DARIDON, J. L. "High Pressure Phase Behaviour of the Binary System {CO_2 + cis-decalin} from (292.75 to 373.75) K". Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 40, p. 1358-1363, 2008;

WALTHER, D.; MAURER, G. "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for CO_2 + Benzonitrile, CO_2 + Benzyl Alcohol, CO_2 + 2-*tert*-Butylphenol, CO_2 + Methoxybenzene, and CO_2 + 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 20 MPa". Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 38, p. 247-249, 1993;

WANG, Z.; NUR, A. M.; BATZLE, M. L. "Acoustic Velocities in Petroleum Oils". Journal of Petroleum Technology, February, p. 192-200, 1990;

WIEBE, R.; GADDY, V. L. "The Solubility in Water of Carbon Dioxide at 50, 75 and 100°, at Pressures to 700 Atmospheres". Journal of the American Chemical Society, Vol. 61, N° 2, p. 315-318, 1939;

WIEBE, R.; GADDY, V. L. "The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical Phenomena". Journal of the American Chemical Society, Vol. 62, N° 4, p. 815-817, 1940;

WIEBE, R.; GADDY, V. L. "Vapor Phase Composition of Carbon Dioxide-Water Mixtures at Various Temperatures and at Pressures to 700 Atmospheres". Journal of the American Chemical Society, Vol. 63, N° 2, p. 475-477, 1941;

ZAWISKA, A.; MALESINSKA, B. "Solubility of Carbon Dioxide in Liquid Water and of Water in Gaseous Carbon Dioxide in the Range 0.2–5 MPa and at Temperatures up to 473 K". Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 26, p. 388-391, 1981.

APÊNDICE A

Preparação da Mistura

Para a preparação das misturas de hidrocarboneto, água e dióxido de carbono, as seguintes propriedades foram consideradas:

Tabela A-1: Dados de entrada para a preparação das misturas ternárias

Símbolo	Descrição
ρ_g	Densidade do dióxido de carbono [g/mL]
ρ_h	Densidade do hidrocarboneto em análise [g/mL]
ρ_a	Densidade da água [g/mL]
x_g	Fração mássica de CO_2
x_h	Fração mássica de hidrocarboneto
x_a	Fração mássica de água
V_T	Volume total da célula de equilíbrio

De posse destas informações, calcula-se a massa das substâncias a serem alimentadas na célula de equilíbrio.

- Massa de hidrocarboneto:

$$m_h = \left(\frac{\rho_h . \rho_a . \rho_g . V_T . x_h . (1 - x_g)}{\rho_a . \rho_g . x_h . (1 - x_g) + \rho_g . \rho_h . (1 - x_g) - \rho_h . \rho_g . x_g . (1 - x_g) + \rho_h . \rho_a . x_g} \right) \quad \text{(A.1)}$$

- Massa de água:

$$m_a = \left(\frac{(m_h - (x_h . m_h))}{x_h} \right) \quad \text{(A.2)}$$

- Massa de dióxido de carbono:

$$m_g = \left(\frac{(x_g . m_h) + (x_g . m_a)}{(1 - x_g)} \right) \tag{A.3}$$

Para determinar o volume das substâncias, divide-se a massa calculada, por meio das equações supracitadas, pela respectiva densidade.

$$V_i = \frac{m_i}{\rho_i} \tag{A.4}$$

Como a injeção da água e do hidrocarboneto na célula de equilíbrio é realizada com o uso de seringas, a massa antes e depois do carregamento deve ser considerada, de modo que a massa de dióxido de carbono a ser alimentada, possa ser corrigida e ajustada à massa efetiva de água $(m_a{}^R)$ e de hidrocarboneto $(m_h{}^R)$. Desta forma empregando as equações A.3 e A.4, os novos valores de massa e de volume de dióxido de carbono podem ser calculados.

Finalmente, conhecendo-se as massas efetivas das substâncias, pode-se estimar a fração mássica de cada componente da mistura na célula de equilíbrio.

$$x_i = \frac{m_i}{m_T} \tag{A.5}$$

APÊNDICE B

Resultados das Corridas Experimentais

Este Apêndice tem como objetivo apresentar os resultados das corridas experimentais – as pressões do ponto de bolha – das misturas binária, ternária e multicomponente estudadas na presente dissertação. Os valores estão ilustrados, em triplicata, nas tabelas, abaixo, segregados por sistema.

B.1 Sistema Formado por n-Hexadecano, Água (3% p/p) e CO_2

Tabela B-1: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3% p/p), CO_2 a T=40°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,1000	0,8726	0,0274	33,0	33,0	33,3	0,17
0,2000	0,7760	0,0240	58,4	58,5	58,7	0,15
0,3001	0,6781	0,0217	71,2	71,3	71,6	0,21
0,4004	0,5802	0,0194	85,0	85,1	85,0	0,06
0,5001	0,4828	0,0171	118,0	118,1	118,4	0,21
0,6000	0,3863	0,0137	158,2	157,8	158,2	0,23
0,6998	0,2905	0,0097	164,0	164,3	164,5	0,25
0,7999	0,1939	0,0062	158,6	158,6	158,6	0,0

Tabela B-2: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3% p/p), CO_2 a T=40°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,1000	0,8726	0,0274	32,6	32,7	32,8	0,10
0,2000	0,7760	0,0240	58,0	58,1	58,5	0,26

Tabela B-2: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3% p/p), CO_2 a T=40°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,3001	0,6781	0,0217	71,0	71,3	71,6	0,30
0,4004	0,5802	0,0194	85,0	85,1	85,3	0,15
0,5001	0,4828	0,0171	118,4	119,0	119,2	0,42
0,6000	0,3863	0,0137	NR	NR	NR	NR
0,6998	0,2905	0,0097	NR	NR	NR	NR
0,7999	0,1939	0,0062	NR	NR	NR	NR

NR – Não registrado

Tabela B-3: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3% p/p), CO_2 a T=45°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,1000	0,8726	0,0274	35,1	35,1	35,3	0,12
0,2000	0,7760	0,0240	60,9	61,1	61,0	0,10
0,3001	0,6781	0,0217	78,1	78,8	78,5	0,35
0,4004	0,5802	0,0194	95,5	95,4	95,9	0,26
0,5001	0,4828	0,0171	123,2	123,3	123,2	0,06
0,6000	0,3863	0,0137	155,7	155,9	155,9	0,12
0,6998	0,2905	0,0097	162,5	162,6	162,7	0,10
0,7999	0,1939	0,0062	158,6	158,7	158,8	0,10

Tabela B-4: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,1000	0,8726	0,0274	34,5	34,6	35,0	0,26
0,2000	0,7760	0,0240	60,8	61,0	61,0	0,12
0,3001	0,6781	0,0217	78,1	78,8	78,5	0,35
0,4004	0,5802	0,0194	95,5	95,4	95,9	0,26
0,5001	0,4828	0,0171	123,2	122,2	122,2	0,58
0,6000	0,3863	0,0137	NR	NR	NR	NR

Tabela B-4: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,6998	0,2905	0,0097	NR	NR	NR	NR
0,7999	0,1939	0,0062	NR	NR	NR	NR

Tabela B-5: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,1000	0,8726	0,0274	36,9	37,0	37,1	0,10
0,2000	0,7760	0,0240	65,1	65,1	65,2	0,06
0,3001	0,6781	0,0217	83,9	84,2	84,2	0,17
0,4004	0,5802	0,0194	99,7	99,8	100,4	0,38
0,5001	0,4828	0,0171	129,3	129,3	129,4	0,06
0,6000	0,3863	0,0137	159,5	159,5	159,5	0,0
0,6998	0,2905	0,0097	165,1	165,2	165,1	0,06
0,7999	0,1939	0,0062	162,7	162,6	162,6	0,06

Tabela B-6: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (3%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,1000	0,8726	0,0274	36,6	36,7	36,7	0,06
0,2000	0,7760	0,0240	65,0	65,1	65,1	0,06
0,3001	0,6781	0,0217	83,9	84,2	84,2	0,17
0,4004	0,5802	0,0194	99,8	99,9	100,5	0,38
0,5001	0,4828	0,0171	128,5	128,5	128,5	0,0
0,6000	0,3863	0,0137	NR	NR	NR	NR
0,6998	0,2905	0,0097	NR	NR	NR	NR
0,7999	0,1939	0,0062	NR	NR	NR	NR

B.2 Sistema Formado por n-Hexadecano, Água (10% p/p) e CO_2

Tabela B-7: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,1001	0,8106	0,0893	35,9	35,9	35,7	0,12
0,1999	0,7177	0,0824	59,6	59,9	59,9	0,17
0,3003	0,6297	0,0700	74,7	74,5	74,8	0,15
0,4000	0,5401	0,0599	84,1	84,0	84,5	0,26
0,5001	0,4498	0,0501	128,6	128,7	128,7	0,06
0,6004	0,3596	0,0400	158,2	158,1	158,2	0,06
0,7000	0,2698	0,0302	165,0	165,0	165,0	0,0
0,8004	0,1789	0,0206	156,6	156,3	156,4	0,15

Tabela B-8: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,1001	0,8106	0,0893	35,4	35,4	35,4	0,0
0,1999	0,7177	0,0824	59,4	59,6	59,9	0,25
0,3003	0,6297	0,0700	74,7	74,5	74,8	0,15
0,4000	0,5401	0,0599	84,1	84,0	84,5	0,26
0,5001	0,4498	0,0501	NR	NR	NR	NR
0,6004	0,3596	0,0400	NR	NR	NR	NR
0,7000	0,2698	0,0302	NR	NR	NR	NR
0,8004	0,1789	0,0206	NR	NR	NR	NR

Tabela B-9: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,1001	0,8106	0,0893	38,0	38,1	38,2	0,10
0,1999	0,7177	0,0824	63,9	63,8	63,8	0,06

Tabela B-9: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,3003	0,6297	0,0700	77,0	76,9	76,9	0,06
0,4000	0,5401	0,0599	95,9	96,1	96,4	0,25
0,5001	0,4498	0,0501	131,6	131,6	131,6	0,0
0,6004	0,3596	0,0400	156,5	156,6	156,6	0,06
0,7000	0,2698	0,0302	164,5	164,6	164,6	0,06
0,8004	0,1789	0,0206	156,7	156,5	156,4	0,15

Tabela B-10: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,1001	0,8106	0,0893	37,7	37,7	37,8	0,06
0,1999	0,7177	0,0824	63,7	63,4	63,5	0,15
0,3003	0,6297	0,0700	76,9	76,9	76,9	0,0
0,4000	0,5401	0,0599	95,9	96,1	96,4	0,25
0,5001	0,4498	0,0501	NR	NR	NR	NR
0,6004	0,3596	0,0400	NR	NR	NR	NR
0,7000	0,2698	0,0302	NR	NR	NR	NR
0,8004	0,1789	0,0206	NR	NR	NR	NR

Tabela B-11: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,1001	0,8106	0,0893	40,2	40,1	40,2	0,06
0,1999	0,7177	0,0824	67,7	67,6	67,7	0,06
0,3003	0,6297	0,0700	85,9	86,2	86,5	0,30
0,4000	0,5401	0,0599	102,2	102,8	103,2	0,50
0,5001	0,4498	0,0501	133,9	133,8	133,8	0,06
0,6004	0,3596	0,0400	158,1	158,1	158,1	0,0
0,7000	0,2698	0,0302	166,4	166,5	166,4	0,06

Tabela B-11: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,8004	0,1789	0,0206	161,9	162,1	162,2	0,15

Tabela B-12: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	H_2O				
0,1001	0,8106	0,0893	39,7	39,7	40,0	0,17
0,1999	0,7177	0,0824	67,6	67,4	67,6	0,12
0,3003	0,6297	0,0700	86,1	86,3	86,6	0,25
0,4000	0,5401	0,0599	102,2	102,8	103,2	0,50
0,5001	0,4498	0,0501	133,2	133,3	133,3	0,06
0,6004	0,3596	0,0400	NR	NR	NR	NR
0,7000	0,2698	0,0302	NR	NR	NR	NR
0,8004	0,1789	0,0206	NR	NR	NR	NR

B.3 Sistema Formado por Decalina, Água e CO_2

Tabela B-13: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{18}$	H_2O				
0,0998	0,8093	0,0909	37,8	37,6	37,8	0,12
0,2003	0,7201	0,0796	60,5	60,6	60,6	0,06
0,2999	0,6299	0,0702	72,5	72,6	72,5	0,06
0,3999	0,5391	0,0610	82,5	82,5	82,5	0,0
0,5000	0,4505	0,0495	119,1	119,1	119,0	0,06
0,5999	0,3598	0,0403	131,9	132,1	131,9	0,12
0,7000	0,2692	0,0308	131,2	131,5	131,4	0,15
0,7999	0,1801	0,0200	109,8	109,8	109,8	0,0

Tabela B-14: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{18}$	H_2O				
0,0998	0,8093	0,0909	37,6	37,3	37,4	0,15
0,2003	0,7201	0,0796	60,5	60,5	60,6	0,06
0,2999	0,6299	0,0702	72,5	72,6	72,3	0,15
0,3999	0,5391	0,0610	82,2	82,2	82,1	0,06
0,5000	0,4505	0,0495	NR	NR	NR	NR
0,5999	0,3598	0,0403	NR	NR	NR	NR
0,7000	0,2692	0,0308	NR	NR	NR	NR
0,7999	0,1801	0,0200	NR	NR	NR	NR

Tabela B-15: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{18}$	H_2O				
0,0998	0,8093	0,0909	39,6	39,8	39,8	0,12
0,2003	0,7201	0,0796	67,5	67,3	67,5	0,12
0,2999	0,6299	0,0702	78,7	78,9	78,8	0,10
0,3999	0,5391	0,0610	90,6	90,7	90,6	0,06
0,5000	0,4505	0,0495	121,1	120,8	120,9	0,15
0,5999	0,3598	0,0403	132,5	132,1	132,4	0,21
0,7000	0,2692	0,0308	132,3	132,6	132,6	0,17
0,7999	0,1801	0,0200	115,6	115,5	115,7	0,10

Tabela B-16: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{18}$	H_2O				
0,0998	0,8093	0,0909	39,3	39,6	39,5	0,15
0,2003	0,7201	0,0796	67,5	67,2	67,4	0,15
0,2999	0,6299	0,0702	78,0	78,9	78,8	0,49
0,3999	0,5391	0,0610	90,5	90,6	90,5	0,06
0,5000	0,4505	0,0495	NR	NR	NR	NR

Tabela B-16: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{18}$	H_2O				
0,5999	0,3598	0,0403	NR	NR	NR	NR
0,7000	0,2692	0,0308	NR	NR	NR	NR
0,7999	0,1801	0,0200	NR	NR	NR	NR

Tabela B-17: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{18}$	H_2O				
0,0998	0,8093	0,0909	42,5	42,5	42,5	0,0
0,2003	0,7201	0,0796	72,0	72,0	72,1	0,06
0,2999	0,6299	0,0702	85,5	85,7	85,5	0,12
0,3999	0,5391	0,0610	98,9	98,8	99,2	0,21
0,5000	0,4505	0,0495	125,3	125,2	125,4	0,10
0,5999	0,3598	0,0403	136,7	136,6	136,7	0,06
0,7000	0,2692	0,0308	136,8	136,9	136,8	0,06
0,7999	0,1801	0,0200	124,3	124,5	124,7	0,20

Tabela B-18: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{18}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{18}$	H_2O				
0,0998	0,8093	0,0909	42,2	42,2	42,2	0,0
0,2003	0,7201	0,0796	71,8	71,9	72,0	0,10
0,2999	0,6299	0,0702	85,5	85,7	85,1	0,31
0,3999	0,5391	0,0610	98,9	98,8	99,2	0,21
0,5000	0,4505	0,0495	NR	NR	NR	NR
0,5999	0,3598	0,0403	NR	NR	NR	NR
0,7000	0,2692	0,0308	NR	NR	NR	NR
0,7999	0,1801	0,0200	NR	NR	NR	NR

B.4 Sistema Formado por Tetralina e CO_2

Tabela B-19: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a T=40°C (Método Visual)

Fração Mássica		Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{12}$				
0,1001	0,8999	36,1	36,1	36,1	0,0
0,2500	0,7500	67,8	67,9	67,8	0,06
0,3999	0,6001	88,5	89,1	89,1	0,35
0,5500	0,4500	154,6	154,6	154,7	0,06
0,6998	0,3002	162,1	162,1	162,2	0,06
0,8500	0,1500	118,9	118,9	118,7	0,12

Tabela B-20: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a T=40°C (Método Acústico)

Fração Mássica		Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{12}$				
0,1001	0,8999	35,9	35,9	35,8	0,06
0,2500	0,7500	67,7	67,7	67,7	0,0
0,3999	0,6001	88,2	88,7	88,7	0,29
0,5500	0,4500	NR	NR	NR	NR
0,6998	0,3002	NR	NR	NR	NR
0,8500	0,1500	NR	NR	NR	NR

Tabela B-21: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a T=45°C (Método Visual)

Fração Mássica		Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{12}$				
0,1001	0,8999	38,5	38,4	38,4	0,06
0,2500	0,7500	73,3	73,1	73,1	0,12
0,3999	0,6001	96,6	96,6	96,5	0,06
0,5500	0,4500	157,2	157,2	157,2	0,0
0,6998	0,3002	164,9	164,8	164,9	0,06
0,8500	0,1500	129,9	129,8	129,8	0,06

Tabela B-22: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a T=45°C (Método Acústico)

Fração Mássica		**Pressão do Ponto de Bolha [bar]**			**Desvio Padrão**
CO_2	**$C_{10}H_{12}$**				
0,1001	0,8999	38,3	38,2	38,2	0,06
0,2500	0,7500	73,1	72,9	72,9	0,12
0,3999	0,6001	96,4	96,4	96,4	0,0
0,5500	0,4500	NR	NR	NR	NR
0,6998	0,3002	NR	NR	NR	NR
0,8500	0,1500	NR	NR	NR	NR

Tabela B-23: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a T=50°C (Método Visual)

Fração Mássica		**Pressão do Ponto de Bolha [bar]**			**Desvio Padrão**
CO_2	**$C_{10}H_{12}$**				
0,1001	0,8999	40,9	40,9	40,9	0,0
0,2500	0,7500	78,6	78,8	78,8	0,12
0,3999	0,6001	106,2	106,1	106,0	0,10
0,5500	0,4500	161,2	161,2	161,2	0,0
0,6998	0,3002	170,2	170,2	170,2	0,0
0,8500	0,1500	139,5	139,5	139,4	0,06

Tabela B-24: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$ e CO_2 a T=50°C (Método Acústico)

Fração Mássica		**Pressão do Ponto de Bolha [bar]**			**Desvio Padrão**
CO_2	**$C_{10}H_{12}$**				
0,1001	0,8999	40,6	40,7	40,6	0,06
0,2500	0,7500	78,4	78,6	78,7	0,15
0,3999	0,6001	106,0	105,9	105,9	0,06
0,5500	0,4500	NR	NR	NR	NR
0,6998	0,3002	NR	NR	NR	NR
0,8500	0,1500	NR	NR	NR	NR

B.5 Sistema Formado por Tetralina, Água e CO_2

Tabela B-25: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{12}$	H_2O				
0,0999	0,8100	0,0901	38,6	38,6	38,4	0,12
0,2004	0,7193	0,0803	62,0	62,1	61,9	0,10
0,3001	0,6296	0,0703	73,2	73,2	73,1	0,06
0,4003	0,5395	0,0602	96,1	95,8	95,8	0,17
0,4999	0,4496	0,0505	144,4	144,6	-	0,14
0,5999	0,3598	0,0403	155,7	155,8	155,9	0,10
0,6999	0,2698	0,0303	152,9	152,9	152,8	0,06
0,8000	0,1799	0,0201	130,3	130,2	130,2	0,06

Tabela B-26: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{12}$	H_2O				
0,0999	0,8100	0,0901	38,3	38,2	38,0	0,15
0,2004	0,7193	0,0803	61,8	61,8	61,9	0,06
0,3001	0,6296	0,0703	72,8	72,7	72,9	0,10
0,4003	0,5395	0,0602	95,5	95,1	95,2	0,21
0,4999	0,4496	0,0505	NR	NR	NR	NR
0,5999	0,3598	0,0403	NR	NR	NR	NR
0,6999	0,2698	0,0303	NR	NR	NR	NR
0,8000	0,1799	0,0201	NR	NR	NR	NR

Tabela B-27: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{12}$	H_2O				
0,0999	0,8100	0,0901	41,2	41,1	41,1	0,06
0,2004	0,7193	0,0803	64,9	64,7	64,7	0,12

Tabela B-27: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{12}$	H_2O				
0,3001	0,6296	0,0703	80,8	80,8	80,6	0,12
0,4003	0,5395	0,0602	102,1	102,2	102,2	0,06
0,4999	0,4496	0,0505	146,9	146,8	146,8	0,06
0,5999	0,3598	0,0403	158,1	158,1	158,2	0,06
0,6999	0,2698	0,0303	155,4	155,6	155,7	0,15
0,8000	0,1799	0,0201	137,2	137,2	137,3	0,06

Tabela B-28: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{12}$	H_2O				
0,0999	0,8100	0,0901	40,2	40,9	41,0	0,44
0,2004	0,7193	0,0803	64,9	64,7	64,4	0,25
0,3001	0,6296	0,0703	80,5	80,4	80,3	0,10
0,4003	0,5395	0,0602	101,6	101,8	102,0	0,20
0,4999	0,4496	0,0505	NR	NR	NR	NR
0,5999	0,3598	0,0403	NR	NR	NR	NR
0,6999	0,2698	0,0303	NR	NR	NR	NR
0,8000	0,1799	0,0201	NR	NR	NR	NR

Tabela B-29: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{12}$	H_2O				
0,0999	0,8100	0,0901	43,3	43,2	43,2	0,06
0,2004	0,7193	0,0803	69,8	69,7	69,8	0,06
0,3001	0,6296	0,0703	87,1	87,3	87,0	0,15
0,4003	0,5395	0,0602	110,5	110,7	110,5	0,12
0,4999	0,4496	0,0505	150,8	150,6	150,6	0,12
0,5999	0,3598	0,0403	162,3	162,1	162,1	0,12
0,6999	0,2698	0,0303	162,1	162,1	162,3	0,12

Tabela B-29: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Visual)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{12}$	H_2O				
0,8000	0,1799	0,0201	144,7	144,6	144,6	0,06

Tabela B-30: Pressões do ponto de bolha do sistema $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Acústico)

Fração Mássica			Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	$C_{10}H_{12}$	H_2O				
0,0999	0,8100	0,0901	43,1	42,8	42,9	0,15
0,2004	0,7193	0,0803	69,3	69,5	69,5	0,12
0,3001	0,6296	0,0703	86,7	87,0	86,6	0,21
0,4003	0,5395	0,0602	110,2	110,5	110,3	0,15
0,4999	0,4496	0,0505	NR	NR	NR	NR
0,5999	0,3598	0,0403	NR	NR	NR	NR
0,6999	0,2698	0,0303	NR	NR	NR	NR
0,8000	0,1799	0,0201	NR	NR	NR	NR

B.6 Sistema Formado por n-Hexadecano, Decalina, Tetralina, Água e CO_2

Tabela B-31: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C (Método Visual)

Fração Mássica					Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{12}$	H_2O				
0,1003	0,2708	0,2692	0,2693	0,0905	36,1	36,1	36,1	0,0
0,2499	0,2252	0,2252	0,2243	0,0753	65,0	65,1	64,9	0,10
0,3999	0,1800	0,1804	0,1795	0,0602	80,8	80,8	80,8	0,0
0,5501	0,1353	0,1348	0,1343	0,0456	122,8	122,9	123,0	0,10
0,7000	0,0905	0,0895	0,0895	0,0306	131,3	131,3	131,3	0,0
0,8501	0,0448	0,0449	0,0447	0,0156	110,9	111,2	110,8	0,21

Tabela B-32: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=40°C(Método Acústico)

Fração Mássica					Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{12}$	H_2O				
0,1003	0,2708	0,2692	0,2693	0,0905	35,9	35,7	35,9	0,12
0,2499	0,2252	0,2252	0,2243	0,0753	64,7	64,9	64,7	0,12
0,3999	0,1800	0,1804	0,1795	0,0602	80,8	80,8	80,8	0,0
0,5501	0,1353	0,1348	0,1343	0,0456	NR	NR	NR	NR
0,7000	0,0905	0,0895	0,0895	0,0306	NR	NR	NR	NR
0,8501	0,0448	0,0449	0,0447	0,0156	NR	NR	NR	NR

Tabela B-33: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Visual)

Fração Mássica					Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{12}$	H_2O				
0,1003	0,2708	0,2692	0,2693	0,0905	38,4	38,4	38,4	0,0
0,2499	0,2252	0,2252	0,2243	0,0753	70,4	70,5	70,5	0,06
0,3999	0,1800	0,1804	0,1795	0,0602	89,0	89,2	89,2	0,12
0,5501	0,1353	0,1348	0,1343	0,0456	128,6	128,5	128,7	0,10
0,7000	0,0905	0,0895	0,0895	0,0306	136,7	136,8	136,9	0,10
0,8501	0,0448	0,0449	0,0447	0,0156	119,4	119,4	119,1	0,17

Tabela B-34: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=45°C (Método Acústico)

Fração Mássica					Pressão do Ponto de Bolha [bar]			Desvio Padrão
CO_2	n-$C_{16}H_{34}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{12}$	H_2O				
0,1003	0,2708	0,2692	0,2693	0,0905	38,1	37,8	38,1	0,17
0,2499	0,2252	0,2252	0,2243	0,0753	69,8	70,2	70,2	0,23
0,3999	0,1800	0,1804	0,1795	0,0602	89,1	89,3	89,3	0,12
0,5501	0,1353	0,1348	0,1343	0,0456	NR	NR	NR	NR
0,7000	0,0905	0,0895	0,0895	0,0306	NR	NR	NR	NR
0,8501	0,0448	0,0449	0,0447	0,0156	NR	NR	NR	NR

Tabela B-35: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Visual)

Fração Mássica					**Pressão do Ponto de Bolha [bar]**			**Desvio Padrão**
CO_2	**n-$C_{16}H_{34}$**	**$C_{10}H_{18}$**	**$C_{10}H_{12}$**	**H_2O**				
0,1003	0,2708	0,2692	0,2693	0,0905	40,5	40,5	40,5	0,0
0,2499	0,2252	0,2252	0,2243	0,0753	76,2	76,2	76,2	0,0
0,3999	0,1800	0,1804	0,1795	0,0602	99,4	99,4	99,4	0,0
0,5501	0,1353	0,1348	0,1343	0,0456	134,3	134,3	134,3	0,0
0,7000	0,0905	0,0895	0,0895	0,0306	143,2	143,5	143,6	0,21
0,8501	0,0448	0,0449	0,0447	0,0156	129,3	129,3	129,2	0,06

Tabela B-36: Pressões do ponto de bolha do sistema n-$C_{16}H_{34}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{12}$, H_2O (10%p/p), CO_2 a T=50°C (Método Acústico)

Fração Mássica					**Pressão do Ponto de Bolha [bar]**			**Desvio Padrão**
CO_2	**n-$C_{16}H_{34}$**	**$C_{10}H_{18}$**	**$C_{10}H_{12}$**	**H_2O**				
0,1003	0,2708	0,2692	0,2693	0,0905	40,2	40,3	40,2	0,06
0,2499	0,2252	0,2252	0,2243	0,0753	76,1	76,0	75,9	0,10
0,3999	0,1800	0,1804	0,1795	0,0602	99,4	99,5	99,4	0,06
0,5501	0,1353	0,1348	0,1343	0,0456	NR	NR	NR	NR
0,7000	0,0905	0,0895	0,0895	0,0306	NR	NR	NR	NR
0,8501	0,0448	0,0449	0,0447	0,0156	NR	NR	NR	NR