UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Modelagem de Escoamento Compressível de CO_2 Supercrítico com Detecção de Vazamentos via Preditor Estocástico ARX-MIMO

Ricardo Ramos Wanderley

Orientadores:

José Luiz de Medeiros, D.Sc.
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Rio de Janeiro
Setembro de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Ricardo Ramos Wanderley

MODELAGEM DE ESCOAMENTO COMPRESSÍVEL DE CO_2 SUPERCRÍTICO COM DETECÇÃO DE VAZAMENTOS VIA PREDITOR ESTOCÁSTICO ARX-MIMO

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

Orientadores:

José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Rio de Janeiro
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Wanderley, Ricardo Ramos.

Modelagem de Escoamento Compressível de CO_2 Supercrítico com Detecção de Vazamentos via Preditor Estocástico ARX-MIMO/Ricardo Ramos Wanderley. – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

xv, 102f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2015.

MODELAGEM DE ESCOAMENTO COMPRESSÍVEL DE CO_2 SUPERCRÍTICO COM DETECÇÃO DE VAZAMENTOS VIA PREDITOR ESTOCÁSTICO ARX-MIMO

Ricardo Ramos Wanderley

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 requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

_____

José Luiz de Medeiros, D.Sc.
(Orientador)

_____

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.
(Orientadora)

_____

Márcio Luis Lyra Paredes, D.Sc.

_____

Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.

_____

Wilson Mantovani Grava, D.Sc.

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
2015

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, José Luiz e Ofélia. Ao H2CIN, ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, à Escola de Química e à Universidade Federal do Rio de Janeiro, por oferecerem estrutura. À PETROBRAS, pelo apoio direto e indireto. À CAPES, por possibilitar este trabalho.

Mujo deixou Sarajevo e foi para a América, para Chicago. Ele escrevia regularmente para Suljo, tentando convencê-lo a vir, mas Suljo não queria, relutava em deixar seus amigos e sua kafana. Por fim, depois de alguns anos, Mujo acabou convencendo Suljo e ele cruzou o oceano. Mujo o esperava no aeroporto com um enorme Cadillac. Do aeroporto eles foram até o centro da cidade e Mujo disse:
Está vendo aquele prédio ali de cem andares?
Estou vendo, disse Suljo.
Bem, o prédio é meu.
Que bom, disse Suljo.
Está vendo agora o banco no andar térreo?
Sim.
É o meu banco. Vê o Rolls-Royce estacionado na frente?
Vejo sim.
O Rolls-Royce é meu.
Parabéns, disse Suljo. Vejo que você conseguiu se dar bem.
Eles seguem para uma área residencial e Mujo aponta para uma casa, enorme e branca como um hospital.
Está vendo aquela casa? É a minha casa, disse Mujo. E aquela piscina olímpica ao lado da casa? É a minha piscina.
Ao lado da piscina havia uma mulher deslumbrante e curvilínea tomando banho de sol enquanto três crianças saudáveis nadavam alegremente.
Está vendo aquela mulher? É a minha esposa. E as crianças são meus filhos.
Muito bem, disse Suljo. Mas quem é aquele rapaz musculoso e queimado de sol que está massageando a sua esposa?
Bem, Mujo disse, aquele sou eu.

— Piada bósnia contada em "O Projeto Lazarus", Aleksandar Hemon

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.

MODELAGEM DE ESCOAMENTO COMPRESSÍVEL DE CO_2 SUPERCRÍTICO COM DETECÇÃO DE VAZAMENTOS VIA PREDITOR ESTOCÁSTICO ARX-MIMO

Ricardo Ramos Wanderley
Setembro, 2015

Orientadores: José Luiz de Medeiros, D.Sc.
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

O aquecimento global por causas antrópicas é amplamente reconhecido pela comunidade científica como uma realidade e a cada dia novas técnicas voltadas à minimização da emissão de CO_2, importante gás de efeito estufa e resultante direto de diversos processos industriais, vêm sendo testadas. Dentre essas técnicas encontram-se a Estocagem Geológica e a Recuperação Avançada de Óleo (Enhanced Oil Recovery, EOR). Ambas têm em comum o fato de dependerem do transporte de longa distância de CO_2. A alternativa mais econômica para o transporte de alta capacidade de CO_2 em longa distância consiste em dutovias a temperatura ambiente onde CO_2 circula a altas pressões como líquido ou como fluido supercrítico denso. Como fluido supercrítico denso, o CO_2 tem propriedades mistas de líquido e gás: sua densidade é típica de líquidos, podendo exceder a 1000 kg/m^3, com viscosidade uma ordem de grandeza inferior à da água a 25ºC, enquanto sua compressibilidade isotérmica é típica de gás denso. Todas estas condições são encorajadoras para o transporte de CO_2 em dutos. Contudo, até recentemente, o dimensionamento de dutos de CO_2 utilizava técnicas estabelecidas na indústria do gás natural, cujo escoamento tem características diferentes das de CO_2 denso a temperatura ambiente. Este trabalho propõe um método termodinamicamente rigoroso, baseado em EOS cúbicas, em particular Peng-Robinson, para a simulação de dutos de CO_2 líquido ou supercrítico. O modelo proposto é geral para quaisquer misturas de componentes com comportamento PVT descrito aproximadamente por EOS cúbica, sendo válido para escoamento estacionário unidimensional em uma única fase. O modelo foi implementado e apresentou bons resultados, podendo ser usado para calcular variáveis de interesse para a indústria como perfis de temperatura, pressão, velocidade e densidade no duto, bem como a influência nestes perfis da distribuição de diâmetros, topografia do terreno e da presença de contaminantes no fluido. Alguns casos foram estudados para demonstrar o modelo. Adicionalmente, foi proposta uma estratégia para detecção de vazamentos em linhas de CO_2 denso. Trata-se de um algoritmo de predição estocástica do tipo ARX-MIMO para a detecção de vazamentos, sendo desenvolvida uma demonstração dos parâmetros que devem ser levados em conta na sua calibração para o funcionamento do método. O preditor apresentou bons resultados de detecção de vazamentos em linhas de CO_2 denso quando não há erros nos medidores de pressão e vazão, piorando sensivelmente quando foram aplicados erros randômicos com desvios de até 10% nos valores medidos.

Palavras-chave: Transporte de CO_2, dutovia de CO_2, detecção de vazamentos, ARX-MIMO

Abstract of the Dissertation presented to the Graduate Program of Technology of Chemical and Biochemical Processes of Escola de Química, Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ) as part of the requirements for the degree of Master of Science.

A MODEL FOR COMPRESSIBLE FLOW OF SUPERCRITICAL CO_2 WITH LEAK DETECTION BASED ON ARX-MIMO STOCHASTIC PREDICTORS

Ricardo Ramos Wanderley
September, 2015

Supervisors: José Luiz de Medeiros, D.Sc.
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Global warming due to anthropic activities is largely recognized by the scientific community as a reality and new technologies intended to minimize the emissions of CO_2, which is an important greenhouse gas and direct result of many industrial processes, are being tested every day. Among those technologies one can find Geological Storage and Enhanced Oil Recovery (EOR). Both have in common the dependence on long distance CO_2 transportation. Pipelines at ambient temperature are the most economical way for high capacity, long distance transportation of CO_2, which flows under high pressure as a liquid or as a supercritical dense fluid. As a supercritical dense fluid, CO_2 has the properties of both liquid and gas: its density is typical of a liquid, eventually exceeding 1000 kg/m^3, with a viscosity one order below that of 25ºC water, while its isothermal compressibility is typical of dense gases. These conditions are encouraging for pipeline transportation of dense CO_2. Until recently, calculations for sizing of CO_2 pipelines used techniques typical of natural gas industry, whose flow has very different characteristics from those of dense CO_2 flow at room temperature. This study proposes a thermodynamically sound method, based on cubic EOS, particularly Peng-Robinson, for the simulation of pipelines carrying liquid or supercritical dense CO_2. The proposed model is general for any mixtures of components with PVT behavior approximately described by cubic EOS, being designed for steady-state, unidimensional compressible flow as a single phase. The model was implemented computationally and presented good results, being fast and robust, and ready to be used for calculation of variables of interest for the industry such as pressure, temperature, density and speed profiles along the pipeline, as well as to predict the influence on those profiles of factors such as the pipeline distribution of internal diameters, terrain topography, and the presence of contaminants in the fluid. Some cases have been studied to demonstrate the model. Additionally, a strategy for leak detection in dense CO_2 pipelines was proposed. It consists in a stochastic ARX-MIMO prediction algorithm for leak detection. A demonstration of which parameters must be carefully regarded for its suitable calibration has been developed. The predictor presented good leak detection results when there are no errors on the measurements of pressure and flow rate, but performed substantially worse when random errors with deviations as high as 10% were admitted on the measured variables.

Keywords: CO_2 transportation, CO_2 pipelines, leak detection, ARX-MIMO

SUMÁRIO

I — Introdução 1
II — Análise Bibliográfica 7
II.1 — Modelagem da dutovia 7
II.1.1 — Modelagem simples 7
II.1.2 — Modelagem sofisticada 10
II.2 — Efeitos de contaminantes 11
II.3 — Ocorrência de vazamentos 13
II.4 — Detecção de vazamentos 17
III — Modelagem Matemática do Sistema 23
III.1 — Equações diferenciais relevantes 24
III.2 — Parâmetros via Equação de Estado 28
III.2.1 — Cálculo de C_P 30
III.2.2— Cálculo de C_V 33
III.2.3 — Cálculo de Ξ_P 34
III.2.4 — Cálculo de Ξ_θ 35
III.2.5 — Cálculo de c 35
III.2.6 — Cálculo de demais variáveis termodinâmicas 36
III.3 — Parâmetros via outras equações 38
III.3.1 — Cálculo de μ 39
III.3.2 — Cálculo de f 41
III.4 — Parâmetros submarinos 42
III.5 — Simulação da fissura 47
III.6 — Resumo da Modelagem Matemática 48
IV — Algoritmo de Predição ARX-MIMO 51
V — Exemplos Simples da Aplicação do Modelo 57
V.1 — Caso "Texas" 57
V.2— Caso "Ridge" 60
VI — Exemplo "Bacia de Santos" 64
VI.1 — Modelagem da pipeline 64
VI.2 — Resultados do modelo: Caso Base 69
VI.3 — Resultados do modelo: Perturbações nas Variáveis de Entrada 72
VI.4 — Resultados do modelo: Vazamentos 76
VII — Aplicação do ARX-MIMO ao Exemplo “Bacia de Santos” 81
VII.1 — Seleção das variáveis de saída 84
VII.2 — Preditor ARX-MIMO com leituras precisas 85
VII.3 — Preditor ARX-MIMO com leituras imprecisas 91
VIII — Conclusões 90
Bibliografia 97

ÍNDICE DE IMAGENS

Figura I.1 — Crescimento da temperatura do planeta desde 1880 1
Figura I.2 — Utilização de CO_2 para EOR 3
Figura I.3 —Viabilidade de transporte de CO_2 por dutovia *versus* condicionamento 3
Figura I.4 — Estado das pipelines do Golfo do México em 2012 4
Figura II.1 — Frequência prevista de vazamentos *versus* espessura do duto 13
Figura III.1 — Visão esquemática do escoamento no duto 24
Figura III.2 — Obtenção do fator de atrito de Darcy através de Re e de ε/dk 42
Figura III.3 — Perfil de temperatura submarina típica de regiões tropicais e subtropicais 43
Figura III.4 — Perfil de densidade submarina típica de regiões tropicais e subtropicais 44
Figura III.5 — Perfis gerados pelas aproximações Eqs. III.116, III.117 e III.119 45
Figura III.6 — Perfil de salinidade submarina típica de regiões tropicais e subtropicais 47
Figura III.7 — Algoritmo para modelagem da *pipeline* 49
Figura III.8 — Algoritmo para modelagem da *pipeline* com surgimento de fissuras 50
Figura V.1 — Gráficos de θ, P, I e ρ em função de x para o Caso "Texas" 59
Figura V.2 — Gráficos de μ, v, c e z em função de x para o Caso "Texas" 60
Figura V.3 — Gráficos de θ, P, I e ρ em função de x para o Caso "Ridge" 62
Figura V.4 — Gráficos de μ, v, c e z em função de x para o Caso "Ridge" 63
Figura VI.1 — Campos do Pré-Sal na Bacia de Santos 65
Figura VI.2 — Perfil topográfico do Platô de São Paulo 65
Figura VI.3 — Conformação da pipeline para o Exemplo "Bacia de Santos" 66
Figura VI.4 — Perfis de P_0 com $||P_0||$ = 250 bar, $d_M(P0)$ = 50 bar e diferentes p_R 69
Figura VI.5 — Perfis de temperatura θ e de temperatura externa θ_E na *pipeline* 70
Figura VI.6 — Perfis de pressão P e de pressão externa P_E na *pipeline* 71
Figura VI.7 — Perfis de ρ, μ, v e c ao longo da *pipeline* 72
Figura VI.8 — Perturbações em P_0 para $||P_0||$ = 250 bar, d_M = 50 bar e p_R = 0,987 73
Figura VI.9 — Efeito das perturbações em P_0 em P e em Q dos vértices 4, 9 e 11 73
Figura VI.10 — Perturbações em $-W_1$ para $||-W_1||$ = 112,5 kg/s, d_M = 30 kg/s e p_R = 0,987 74
Figura VI.11 — Efeito das perturbações em $-W_1$ em P e em Q dos vértices 4, 9 e 11 74
Figura VI.12 — Perturbações em $-W_2$ para $||-W_2||$ = 112,5 kg/s, d_M = 30 kg/s e p_R = 0,987 75
Figura VI.13 — Efeito das perturbações em $-W_2$ em P e em Q dos vértices 4, 9 e 11 75
Figura VI.14 — Perturbações em P_0, $-W_1$ e $-W_2$ e efeitos em P e Q dos vértices 4, 9 e 11 76
Figura VI.15 — Efeitos de uma fissura em x_{hole} = 200 km na pressão para vários d_{hole} 77
Figura VI.16 — Efeitos de uma fissura em x_{hole} = 200 km na vazão para vários d_{hole} 77
Figura VI.17 — Efeitos de uma fissura de 10 mm na pressão para diferentes x_{hole} 78
Figura VI.18 — Efeitos de uma fissura de 10 mm na vazão para diferentes x_{hole} 78
Figura VI.19 — Efeitos de múltiplas fissuras na pressão, todas com d_{hole} = 5 mm 79
Figura VI.20 — Efeitos de múltiplas fissuras na vazão, todas com d_{hole} = 5 mm 79
Figura VI.21 — Efeitos de uma fissura em x_{hole} = 200 km na temperatura para vários d_{hole} 80
Figura VII.1 — Perfis temporais das variáveis de entrada P_0, $-W_1$ e $-W_2$ 81

Figura VII.2 — Perfis temporais das variáveis de saída P_1—P_6 82
Figura VII.3 — Perfis temporais das variáveis de saída P_7—P_{12} 82
Figura VII.4 — Perfis temporais das variáveis de saída Q_1—Q_6 83
Figura VII.5 — Perfis temporais das variáveis de saída Q_7—Q_{12} 83
Figura VII.6 — Análise do erro relativo médio para m = 4 e p = 2 87
Figura VII.7 — Resultados da predição para m = 4, p = 2 e NT = 150 88
Figura VII.8 — Resultados da predição para m = 4, p = 2 e NT = 200 88
Figura VII.9 — Resultados da predição para m = 4, p = 2 e NT = 250 89
Figura VII.10 — Erro relativo durante a detecção com m = 5, p = 2 e NT = 150 90
Figura VII.11 — Resultados da detecção com m = 4, p = 2 e NT = 150 90
Figura VII.12 — Análise do erro relativo médio para m = 3 e p = 4 com 10% de erro na leitura das variáveis de entrada e de saída 92
Figura VII.13 — Erro relativo durante a detecção com m = 3, p = 4 e NT = 250 com 10% de erro na leitura das variáveis de entrada e de saída 93
Figura VII.14 — Resultados da detecção com m = 3, p = 4 e NT = 250 com 10% de erro na leitura das variáveis de entrada e de saída 93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 —Outras fórmulas para o cálculo do diâmetro da dutovia 9
Tabela II.2 —Provável d_{hole} de acordo com e para *pipelines onshore* 13
Tabela II.3 —Efeitos nocivos do CO_2 em seres humanos..... 14
Tabela III.1 — Dados para especificação da Equação de Estado 29
Tabela III.2 — Coeficientes binários de Peng-Robinson úteis ao modelo de dutovia... 29
Tabela III.3 — Parâmetros P_C, θ_C, Z_C e ω úteis ao modelo de dutovia..... 30
Tabela III.4 — Coeficientes para o cálculo de C_P' úteis ao modelo de dutovia..... 31
Tabela III.5 — Coeficientes de Chung et al. (1988) para calcular..... 41
Tabela III.6 — Coeficientes para os polinômios Eqs. III.116—III.118..... 44
Tabela IV.1 — Polinomiais usados e nomes de modelos de predição..... 51
Tabela V.1 — Dados dos tubos do Caso "Texas" 57
Tabela V.2 — Dados dos vértices do Caso "Texas" 58
Tabela V.3 — Dados dos tubos do Caso "Ridge" 61
Tabela VI.1 — Dados auxiliares da conformação do Exemplo "Bacia de Santos" 66
Tabela VI.2 — Vértices utilizados para o Exemplo "Bacia de Santos" 67
Tabela VII.1 — Como a pressão nos vértices responde a variações nas entradas 84
Tabela VII.2 — Como a vazão nos vértices responde a variações nas entradas..... 85
Tabela VII.3 — Análise do erro relativo médio para vários valores de m e p e NT = 300 86
Tabela VII.4 — Análise do erro relativo médio para vários valores de m e p e NT = 300 com 10% de erro na leitura das variáveis de entrada e de saída..... 91

ABREVIAÇÕES

AM	*Acoustic Monitoring*
ARX	*Auto-Regressive with Extra Input*
CPM	*Computational Pipeline Monitoring*
CS	*Carbon steel* (aço-carbono)
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
EOR	*Enhanced Oil Recovery* (Recuperação Avançada de Petróleo)
EOS	*Equation of State* (Equação de Estado)
EOS-PR	Equação de Estado Peng-Robinson
ESV	Equilíbrio Sólido-Vapor
IPCC	*Intergovernmental Panel on Climate Change*
MIMO	*Multiple Input & Multiple Output*
NG	*Natural Gas* (Gás Natural)
NPW	*Negative Pressure Wave*
PR	Peng-Robinson
PVT	Referente a Pressão, Volume (Densidade) e Temperatura
RTTM	*Real Time Transient Modeling*
SCADA	*Supervisory Control and Data Acquisition*
SRK	Soave-Redlich-Kwong
VBM	*Volume Balance Methods*

NOMENCLATURA

Símbolo	*Significado*	*Unidade* (A não ser quando especificada.)
a	Parâmetro de atração da EOS	m^3/mol
a_i	Parâmetro de atração da EOS para o componente i	m^3/mol
$\overline{A}$	Energia livre de Helmholtz molar	J/mol
A_k	Área da seção transversal do elemento k da *pipeline*	m^2
b	Parâmetro de repulsão da EOS	$bar.(m^3/mol)^2$
b_i	Parâmetro de repulsão da EOS para o componente i	$bar.(m^3/mol)^2$
c	Velocidade do som	m/s
$\overline{C_P}$	Capacidade calorífica molar a pressão constante	J/mol.K
$\overline{C_V}$	Capacidade calorífica molar a volume constante	J/mol.K
d_k	Diâmetro da seção transversal do elemento k da *pipeline*	m
d_{hole}	Diâmetro da fissura na *pipeline*	m
e	Energia	J
E_1, E_2...	Parâmetros para Equação de Chung et al. (1988)	
f	Fator de atrito de Darcy	
F_C	Parâmetro para Equação de Chung et al. (1988)	
g	Aceleração da gravidade	$(9,8)\ m/s^2$
G_1, G_2	Parâmetros para Equação de Chung et al. (1988)	
$\overline{G}$	Energia livre de Gibbs molar	J/mol
h	Altura	m
$\overline{H}$	Entalpia molar	J/mol
I	Inventário de massa no sistema	kg
K_{ij}	Parâmetro de interação binária entre componentes i e j do fluido	
L_k	Comprimento do elemento k da *pipeline*	m
LE_k	Comprimento equivalente de acidentes do elemento k da *pipeline*	m
m	Massa	kg
M_M	Massa molar	kg/mol
P	Pressão	Pa
q_k	Vazão mássica no elemento k da *pipeline*	kg/s
q_{hole}	Vazão mássica do vazamento da *pipeline*	kg/s
R	Coeficiente universal dos gases perfeitos	$(8,3145)\ m^3.Pa/mol.K$

Re	Número de Reynolds	
$\bar{S}$	Entropia molar	J/mol.K
t	Tempo	s
$\bar{U}$	Energia molar	J/mol
U, W	Parâmetros da EOS	
W_1, W_2	Vazão mássica despachada no ponto de entrega	kg/s
v	Velocidade do fluido	m/s
$\bar{V}$	Volume molar do fluido	m^3/s
x	Variável espacial ao longo do eixo da *pipeline*	m
X, Y, Z	Variáveis cartesianas	m
y	Parâmetro para Equação de Chung et al. (1988)	
y_i, Y_i	Fração molar do componente i no fluido	
$\underline{Y}$	Vetor de frações molares do fluido	
Z	Coeficiente de compressibilidade	
α_k	Ângulo entre a o elemento k da pipeline e o eixo horizontal	rad
α, β	Parâmetros da EOS	
ε_k	Rugosidade do elemento k da pipeline	m
ε/k	Mínimo potencial de interação entre um par de moléculas dividido pela constante de Boltzmann; parâmetro para Equação de Chung et al. (1988)	K
ζ_{ij}, ξ_{ij}	Parâmetros binários para Equação de Chung et al. (1988)	
θ	Temperatura	K
θ^*	Parâmetro para Equação de Chung et al. (1988)	
Θ_1, Θ_2	Parâmetros para Equação de Churchill (1977)	
κ	Parâmetro para componentes muito polares para Equação de Chung et al. (1988)	
μ	Viscosidade	Pa.s
μ^*, μ^{**}	Parâmetros para Equação de Chung et al. (1988)	
μ_r	Momento de dipolo adimensionalizado para Equação de Chung et al. (1988)	
$\Xi_P = \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{\theta,\underline{y}}$	Derivada da densidade com pressão em temperatura e composição constantes. Relacionada à Compressibilidade Isotérmica do fluido	$kg/m^3.Pa$
$\Xi_\theta = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \theta}\right)_{P,\underline{y}}$	Derivada da densidade com temperatura em pressão e composição constantes. Relacionada à Expansividade Isobárica do fluido	$kg/m^3.K$
Π	Quantidade de movimento	kg.m/s
ρ	Densidade	kg/m^3
ρ_M	Parâmetro para Equação de Chung et al. (1988)	cm^3/mol

σ	Diâmetro de partícula para Equação de Chung et al. (1988)	Å
Φ_i	Parâmetro para EOS relativo ao componente i	
Ψ	Tensão de cisalhamento	Pa
Ω	Coeficiente de troca térmica	$W/m^2.K$
Ω_a , Ω_b	Parâmetro para EOS	
Ω_v	Integral de colisão de Botzmann para Equação de Chung et al. (1988)	

Sobrescritos

Símbolo	*Significado*
R	Residual
0	No estado base
,	Relativo a gás ideal

Subscritos

Símbolo	*Significado*
E	Relativo ao meio exterior
0	Relativo ao vértice de entrada da *pipeline*

Preditor ARX-MIMO

Símbolo	*Significado*	*Tamanho*
$\underline{\underline{A_k}}$	Cada matriz auto-regressiva	N_y x N_y
$\underline{\underline{A}}$	Matriz composta por matrizes A_k	N_y x N_y.m
$\underline{\underline{B_k}}$	Cada matriz referente ao *extra-input*	N_y x N_u
$\underline{\underline{B}}$	Matriz composta por matrizes B_k	N_y x N_u.p
$\underline{\underline{G}}$	Matriz de pesos	NT x NT
m	Número de matrizes A_k	
NT	Número de instantes de tempo para calibração	
N_u	Número de *inputs*	
N_y	Número de *outputs*	
p	Número de matrizes B_k	
$\underline{u}$	Vetor de *inputs*	N_u x 1
$\underline{y}$	Vetor de *outputs*	N_y x 1
$\underline{u_E}$	Vetor expandido de *inputs*	N_u.p x 1
$\underline{y_E}$	Vetor expandido de *outputs*	N_y.m x 1
$\underline{\kappa}$	Vetor expandido de *inputs* e *outputs*	N_y.m+N_u.p x 1
$\underline{\underline{K}}$	Matriz de *inputs* e *outputs*	N_y.m+N_u.p x NT
$\underline{\underline{\xi}}$	Matriz composta por matrizes A e B	N_y x N_y.m+N_u.p
$\underline{\underline{\vartheta}}$	Matriz composta por matrizes y	N_y x NT

As variáveis que aparecerem com circunflexo (ex.: $\underline{\hat{y}}$) são predições geradas pelo próprio algoritmo ARX-MIMO e não devem ser confundidas com seus pares extraídos diretamente do "mundo real" pelos sensores de pressão, vazão, etc.

I — Introdução

Embora ainda assunto de algumas controvérsias, o aquecimento global é um fato amplamente aceito pela comunidade científica no momento em que este trabalho está sendo escrito. A Figura I.1, adaptada pela *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) de Hansen et al. (2010), mostra a escalada da temperatura do planeta no último século. O período em que se deu esse aquecimento coincide com a moderna era industrial, que viu a emissão de gases como o dióxido de carbono, o metano e o óxido nitroso aumentar de maneira considerável devido a atividades humanas (Karl et al., 2003). Esses gases permanecem na atmosfera por décadas ou mesmo séculos antes de retornarem ao ciclo natural. O dióxido de carbono (CO_2), mais especificamente, teve sua concentração aumentada em não menos do que 31% desde tempos pré-industriais. Metade deste aumento ocorreu nos últimos cinquenta anos.

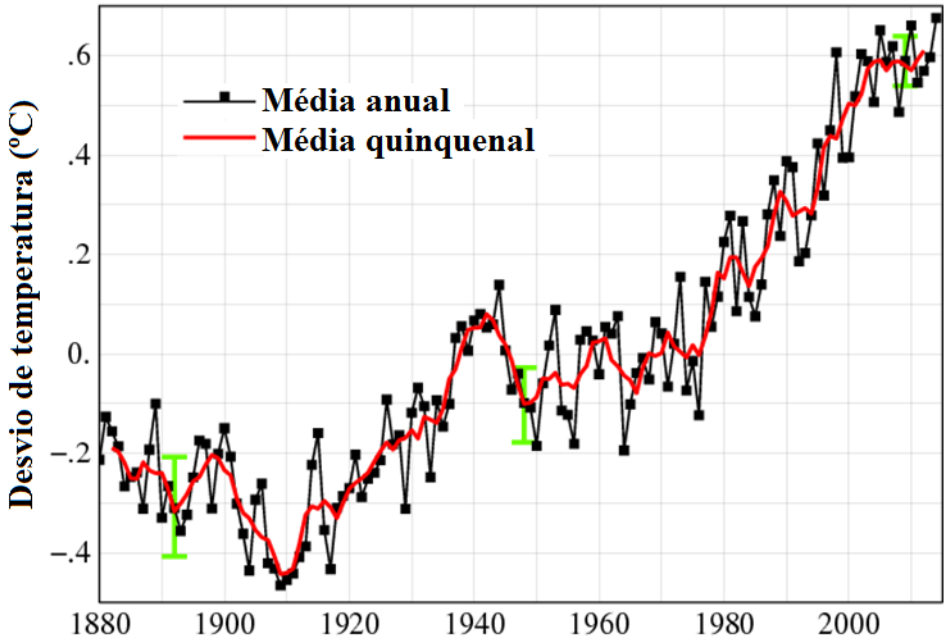

Figura I.1 — Crescimento da temperatura do planeta desde 1880
Fonte: *NASA (http://www.giss.nasa.gov/), adaptado de Hansen et al. (2010)*

Todos os gases mencionados acima contribuem para o chamado efeito estufa, através do qual o planeta retém parte do calor irradiado pelo sol. Este processo por si só não é maléfico: é ele que possibilita a vida na Terra. Mas há indícios concretos de que atividades antrópicas no último século e meio acabaram por gerar uma situação na qual a temperatura terrestre fugiu completamente do comportamento habitual (Karl et al., 2003). As consequências catastróficas desta mudança climática vão desde extinção em massa de espécies (Dell'Amore, 2014) até o desaparecimento de nações inteiras devido à escalada do nível dos oceanos (Goldberg, 2013).

Há uma miríade de pequenas e grandes tragédias sendo causadas pelo aquecimento global, e uma listagem pormenorizada delas foge completamente do escopo deste trabalho. O fato é que o relatório mais recente do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), de 2014, já assume que (1) o aquecimento global tem causas antropogênicas e (2) ele é irreversível. A política atual, portanto, é a da redução de danos. Segundo o relatório (IPCC, 2014), caso a tendência de emissões de gases

estufa se mantenha nos próximos 85 anos, em 2100 o planeta estará por volta de 4,5ºC mais quente do que estava em 1900. Caso não haja mais crescimento nas emissões, ou seja, caso se mantenham os padrões de emissão atuais, a temperatura aumentará 3ºC. Por fim, caso haja uma tendência de redução na emissão de gases estufa nos próximos 85 anos, de aproximadamente 1,5—2,3% ao ano (de modo que até 2050 já tenha havido uma redução de 50—80% da emissão de gases), a temperatura do planeta aumentará "apenas" 2ºC (Brown et al., 2014). Esta é a perspectiva otimista do IPCC para o ano 2100. Mas para que ela se concretize é necessário que haja uma mudança radical na maneira de fazer negócios nos próximos anos.

É evidente que a solução mais pragmática atualmente tanto para, em primeiro lugar, reduzir a resistência de certos setores da sociedade ao ambientalismo consciente, quanto para, em segundo lugar, mitigar o próprio aquecimento global, é a proposição de novas formas de desenvolvimento sustentável. Este constitui um vastíssimo campo de estudos. De particular interesse para este trabalho é a seguinte questão: se um dos principais gases estufa, o CO_2, continuará a ser emitido em diversos processos industriais nas próximas décadas, o que se pode fazer com esse CO_2 para que ele não contribua significativamente com o efeito estufa?

Um fim que se tem buscado para o CO_2 gerado na indústria é o conceito de Estocagem Geológica: CO_2 é injetado a altíssima pressão em depósitos subterrâneos, que podem ser poços de petróleo exaustos, jazidas de carvão ou rochas salinas. A 800 m – 1000 m abaixo do solo o CO_2 está em altíssima densidade, apresentando características próximas das de um líquido. Por processos físicos, como aprisionamento pela matriz rochosa, e químicos, como solubilização na água e formação de íons com os sais minerais ali presentes, o dióxido de carbono ficaria retido no subterrâneo. Estudos indicam que desta forma ele pode ser armazenado por até 1000 anos (IPCC, 2005). Esta técnica já vem sendo utilizada no Mar do Norte pela Noruega, no Saara argelino e nos Estados Unidos.

Uma alternativa rentável à estocagem é a utilização do dióxido de carbono no *Enhanced Oil Recovery* (EOR), ou Recuperação Avançada de Petróleo, em que CO_2 é injetado em reservatórios ainda ativos para potencializar a extração de petróleo, como mostrado na Figura I.2 de IPCC (2005). O procedimento é bastante similar ao da Estocagem Geológica. Injetado a profundidades superiores a 600 m, o CO_2 supercrítico diminui a tensão superficial e a viscosidade do óleo, auxiliando na sua extração (Lawrence, 2008). De 50% a 67% do CO_2 injetado retornam com o petróleo produzido, podendo ser reutilizado nas próximas injeções. O restante fica retido na matriz rochosa. Esta técnica é indicada para a recuperação terciária de petróleo, quando tanto a extração convencional quanto a extração por injeção de água já tiverem exaurido o reservatório (IPCC, 2005).

Um famoso caso de sucesso desta técnica é Weyburn, no Canadá, onde a prática do EOR aumentou em 60% a produção de reservatórios já bastante velhos, dando-lhes uma sobrevida (Lawrence, 2008). O destino do CO_2 utilizado em Weyburn é monitorado de perto e verifica-se que não houve vazamentos de qualquer espécie até hoje. Este exemplo bem sucedido anima investidores no mundo inteiro. Hoje se planeja utilizar CO_2 para EOR em poços *offshore* de países como Noruega, Arábia Saudita, Turquia e Brasil (IPCC, 2005).

Isto é de particular interesse para o Brasil porque, segundo consta, cerca de 44% do gás extraído no Campo de Libra consiste em CO_2 (Sallowicz, 2014). Supondo-se que se transportasse este gás a terra para ser tratado *onshore*, removendo o CO_2 para depois reenviá-lo para reinjeção, a estrutura criada para mandá-lo de volta ao mar poderia ser aproveitada para enviar também parte do dióxido de carbono emitido pelas indústrias do

litoral fluminense e/ou paulista. Isto resolveria parte do problema gerado por esses agentes poluidores e prepararia terreno para um futuro em que regulamentações acerca da disposição de CO_2 incidirão mais severamente sobre eles.

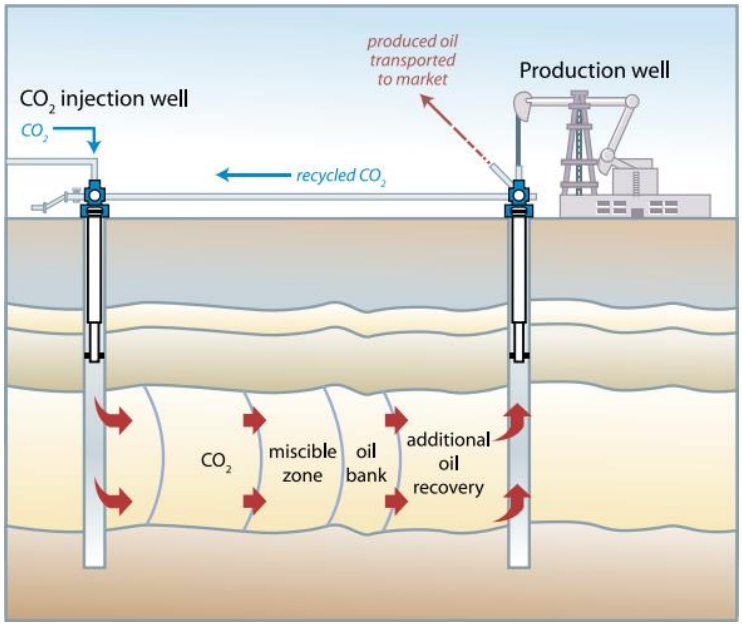

Figura I.2 — Utilização de CO_2 para EOR
Fonte: *IPCC, 2005*

Tanto a Estocagem Geológica quanto o EOR vêm sendo bastante estudados como alternativas à emissão de dióxido de carbono na atmosfera, sendo consideradas hoje as soluções mais viáveis para a questão do CO_2 em longo prazo (Rochelle, 2009). Segundo Zhao et al. (2014), estes métodos sozinhos podem reduzir de 20—40% a emissão de gás carbônico. Ambas as tecnologias são sólidas, e ambas têm casos de aplicações comerciais bem sucedidas contando a seu favor. De toda forma, o que interessa para este trabalho é que ambas necessitam que o CO_2 seja transportado do local de produção/captura ao local de injeção. Roussanaly et al. (2014) analisou a eficiência do transporte por meio de dutovias (ou *pipelines*, ou carbodutos) *versus* o transporte de CO_2 condicionado, a alta pressão e baixa temperatura, em galões. O resultado de seu estudo se encontra adaptado na Figura I.3.

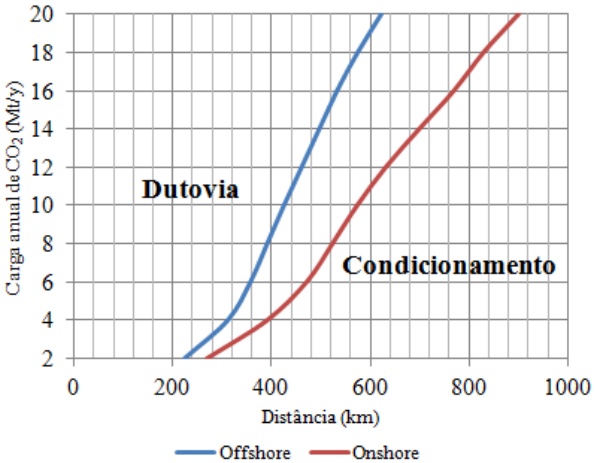

Figura I.3 —Viabilidade de transporte de CO_2 por dutovia *versus* condicionamento
Adaptado de Roussanaly et al. (2014)

Na Figura I.3, à direita da linha azul o transporte via dutovias é sempre mais eficiente. Entre a linha azul e a linha vermelha, o envio em dutovias é mais eficiente apenas para pipelines *onshore*. À esquerda da linha vermelha, enfim, o condicionamento de CO_2 para seu transporte é mais vantajoso tanto para os casos *onshore* quanto *offshore*.

A tecnologia de construção de dutovias está bem estabelecida e vem sendo usada há bastante tempo nos países desenvolvidos. Dadas condições adequadas, trata-se do meio mais seguro e eficiente para transporte tanto de óleo como de gás. A Figura I.4, adquirida do *Bureau of Ocean Energy Management, Regulation, and Enforcement* (BOEMRE) mostra o estado das dutovias de gás natural do Golfo do México que abastecem o sul dos Estados Unidos. Tratavam-se de mais de 41.000 km de dutovias em atividade e outras 1.750 km em projeto no ano de 2012.

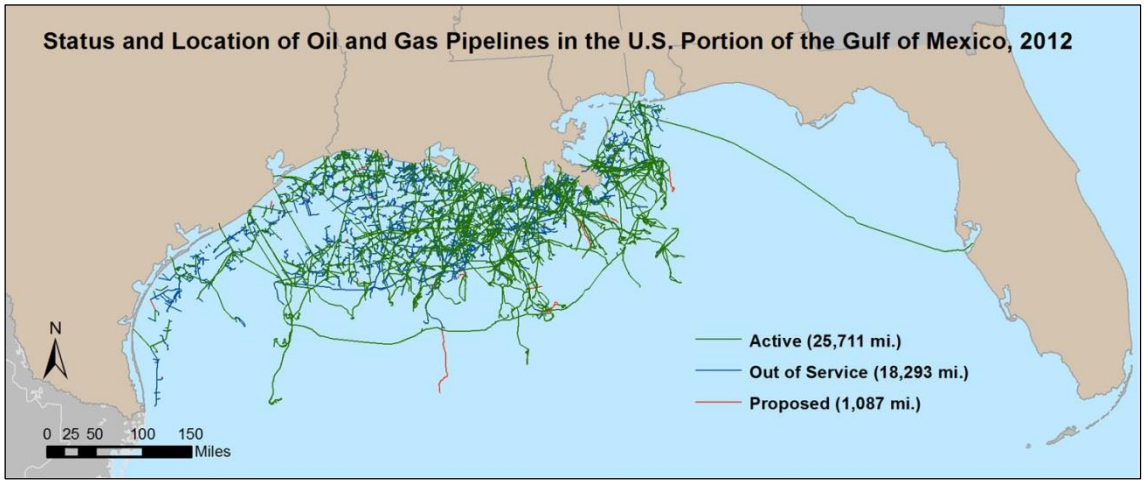

Figura I.4 — Estado das pipelines do Golfo do México em 2012
Fonte: *BOEMRE (http://www.boemre.gov/)*

Pode-se afirmar então que o estado da arte no que tange dutovias de gás natural está bem desenvolvido. Existem diversos modelos matemáticos para o projeto de *pipelines* de CO_2, alguns dos quais serão analisados mais atentamente no Capítulo II. Por ora basta indicar que a grande maioria desses modelos não é rigorosa, muitas vezes consistindo apenas de certas modificações feitas sobre modelos pré-existentes para dutovias de gás natural. Estes modelos falham em apreender o grande efeito que variações topográficas (como declives, montículos, depressões etc.) provocam sobre o CO_2 a altas pressões, que tem comportamento semelhante ao de um líquido, ganhando ou perdendo pressão de acordo com a inclinação da *pipeline*. Ao contrário da maior parte dos líquidos, contudo, o CO_2 continua a apresentar comportamento altamente compressível ao longo do escoamento e baixas viscosidades típicas de um gás. Os modelos também raramente consideram o efeito que impurezas na corrente de CO_2 têm sobre as características do fluido.

Este trabalho expõe uma metodologia termodinamicamente rigorosa, baseada na modelagem de escoamento estacionário compressível denso proposta no trabalho de Medeiros et al. (2008), para a modelagem de dutovias de CO_2, bem como de quaisquer outros fluidos, posto que:

- O escoamento esteja em estado estacionário;
- O escoamento seja unidimensional com transferência de calor ou em regime adiabático;

- O escoamento seja monofásico;
- O fluido tenha comportamento PVT efetivamente descrito pela Equação de Estado (EOS) escolhida para a simulação.

As utilidades deste modelo são várias. Prevendo-se a perda de carga do fluido ao longo da *pipeline*, pode-se considerar que pressão inicial de CO_2 ou que distribuição de diâmetros de duto se adequará melhor ao projeto tendo em vista a influência da extensão e da topografia da dutovia. Dispondo-se dos coeficientes de troca térmica apropriados e de boas projeções para a temperatura ambiente, pode-se avaliar o impacto da distribuição da temperatura externa no escoamento, incluindo variações noite/dia, inverno/verão, etc. O efeito de flutuações na pressão de origem pode ser considerado de maneira a evitar imprevistos no funcionamento da *pipeline*. Pode-se, enfim, elaborar uma análise econômica mais apurada quando se parte de um modelo mais realista de transporte de CO_2.

No contexto de vazamentos em linhas de CO_2 denso, é utilizada a modelagem de Vaz Jr. et al. (2010) para prever a ejeção estacionária de fluido denso devido a vazamentos na dutovia. Isto pode ser de interesse para a indústria porque auxilia a prevenção das consequências de falhas ou rupturas na dutovia. Como se verá, a ocorrência de rupturas ocasionará a diminuição de pressão em todos os pontos da dutovia, o que pode provocar dificuldades no escoamento ou mesmo sua completa interrupção.

Por fim, propõe-se um algoritmo simples para a detecção de vazamentos na dutovia. Trata-se do método de predição ARX-MIMO originalmente desenvolvido por Vaz Jr. et al. (2010) para detecção de vazamentos em redes de escoamento incompressível, aqui adaptado para séries temporais geradas em modo pseudo-estacionário com dutos de alta pressão com CO_2 denso. Sendo um algoritmo de predição, o ARX-MIMO prevê um comportamento esperado para as variáveis de saída do sistema a partir do quadro de variáveis de entrada. No momento de um vazamento ou outra anomalia dentro da faixa de sensibilidade do método, o padrão de respostas preditas apresenta fortes discrepâncias com respeito ao padrão observado, sendo a falha ou anomalia detectada. Note-se que o método só terá chance de sucesso se a anomalia ou falha estiver localizada na estrutura do sistema, afetando sua integridade física (como uma ruptura, obstrução de linha, abertura de válvula de alívio ou mesmo fechamento/abertura súbita de válvula manual), mas não no padrão das variáveis de entrada. Isto é, uma alteração no padrão de variáveis de entrada seria até certo ponto compensada pelo preditor ARX-MIMO, que manteria aderência à resposta do sistema e seria, portanto, incapaz de detectar mudanças. Neste trabalho, apenas fissuras serão consideradas. Cabe informar que o método não localiza ou estima o calibre do vazamento, apenas acusa com alguma sensibilidade sua ocorrência e a janela de tempo em que permaneceu ativo.

Desta forma, este trabalho está dividido em oito capítulos, sendo o primeiro esta Introdução. Os demais são:

- **Capítulo II — Análise Bibliográfica**, no qual se fará um breve escrutínio no que já foi feito acerca dos temas tratados neste trabalho;
- **Capítulo III — Modelagem Matemática do Sistema**, no qual todos os cálculos que possam ser necessários ao modelo de dutovia escoando fluido compressível denso serão explicitados e comentados;

- **Capítulo IV — Algoritmo de Predição ARX-MIMO**, no qual a metodologia ARX será brevemente discutida e implementada para detecção de vazamentos em linhas de fluido compressível denso;
- **Capítulo V — Exemplos Simples da Aplicação do Modelo**, no qual dois casos de estudo serão tratados para exibir a aplicabilidade do modelo de dutovia escoando fluido compressível denso e comentar suas nuances;
- **Capítulo VI — Exemplo "Bacia de Santos"**, no qual é proposto um caso um pouco mais complexo do que os dois apresentados no Capítulo V, escolhendo-se este caso em particular para analisar o efeito de perturbações e de fissuras;
- **Capítulo VII — Aplicação do ARX ao Exemplo "Bacia de Santos"**, no qual o algoritmo ARX é aplicado ao caso analisado no Capítulo VI para demonstrar sua eficiência na detecção de anormalidades em dutovia escoando fluido compressível denso;
- **Capítulo VIII — Conclusões**.

II — Análise Bibliográfica

Este Capítulo fará uma rápida análise bibliográfica dos temas que serão tratados ao longo do resto do trabalho.

II.1 — Modelagem da dutovia

Os modelos para escoamento de CO_2 encontrados na literatura podem ser divididos em dois tipos: modelos simples e modelos sofisticados.

Modelos simples estão fundamentalmente interessados apenas em correlacionar o diâmetro da dutovia, a velocidade do fluido e a perda de carga para fins de projeto. Modelos sofisticados, por sua vez, são capazes de devolver os perfis de pressão e de temperatura do fluido na *pipeline*, e costumam fazer menos simplificações.

A utilização de um ou de outro tipo de modelo vai depender do grau de precisão que se espera obter dos resultados. Para ter apenas uma estimativa inicial da perda de carga da *pipeline* para um determinado diâmetro de duto, por exemplo, pode-se utilizar um modelo simples. Contudo, com o desenvolvimento da computação e mais e mais modelos sendo capazes de resolver as equações para o fluido real em questão de segundos, há poucos motivos para optar pelos métodos simples em detrimento dos sofisticados.

A seguir será feito um breve apanhado das técnicas de modelagem simples e das técnicas de modelagem sofisticadas.

II.1.1 — Modelagem simples

Boa parte dos artigos acerca do transporte de CO_2 por dutovias está interessada no custo de instalação e de operação da *pipeline*. Uma revisão compreensiva deles encontra-se em Knoope et al., 2013. Em geral, todos pretendem calcular o diâmetro da dutovia para que certa velocidade e/ou certa perda de carga por metro de duto sejam obtidas. (Isso porque o custo fixo de uma dutovia, *capital expenditure* ou CAPEX, é comumente calculado em relação direta com seu diâmetro e comprimento ou, quando muito, em relação ao seu peso, que nada mais é do que uma combinação de diâmetro, comprimento e material.)

A ElementEnergy (2010), por exemplo, propõe a seguinte Eq. II.1 para o cálculo do diâmetro d. A Eq. II.2, por sua vez, calcula a perda de carga por metro $\Delta P/L$ partindo do diâmetro escolhido.

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot q}{v_m \cdot \pi \cdot \rho_m}} \tag{II.1}$$

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{32 \cdot f_F \cdot q^2}{\rho_m \cdot \pi^2 \cdot d^5} \tag{II.2}$$

Na Eq. II.1, q é a carga em kg/s, v_m é a velocidade média desejada para o fluido em m/s e ρ_m é a densidade média do CO_2 em kg/m³. Na Eq. II.2, f_F é o fator de atrito de Fanning. A maneira que a ElementEnergy (2010) propõe para calcular o fator de atrito

de Darcy f, o quádruplo do fator de atrito de Fanning e que será mais utilizado ao longo deste trabalho ($f = 4.f_F$), é dada pela Eq. II.3.

$$f = \frac{1{,}325}{\left(\ln\left(\frac{\varepsilon/d}{3{,}7} + \frac{5{,}74}{Re(d)^{0{,}9}} \right) \right)^2} \tag{II.3}$$

Na Eq. II.3, ε/d é a rugosidade relativa do duto e Re(d) é o número de Reynolds, que também depende do diâmetro d.

Está bem claro que estas fórmulas desconsideram variações de densidade e de velocidade do fluido na dutovia. Curiosamente, elas são utilizadas por diversos autores para o dimensionamento de dutovias de CO_2 (Wildenborg et al., 2004; Kazmierczak et al., 2009; Chandel et al., 2010). O fato é que estas equações, ao admitirem uma densidade média, perdem informações importantes acerca da topografia da *pipeline*. McCoy (2009), de maneira um pouco mais rigorosa, propôs a Eq. II.4 para o cálculo do diâmetro d.

$$d = \left(-\frac{64 \cdot Z_m^{\,2} \cdot R^2 \cdot \theta_m^{\,2} \cdot f_F \cdot q^2 \cdot L}{\pi^2 \cdot \left(M_M \cdot Z_m \cdot R \cdot \theta_m \cdot \left(P_2^{\,2} - P_1^{\,2} \right) + 2 \cdot g \cdot P_m^{\,2} \cdot M_M^{\,2} \cdot \Delta h \right)} \right)^{\frac{1}{5}} \tag{II.4}$$

Na Eq. II.4, Z_m, θ_m e P_m são, respectivamente, compressibilidade, temperatura e pressão médias. Já M_M é a massa molar da mistura, L é o comprimento do duto, g é a aceleração da gravidade, Δh é a diferença entre as alturas das duas extremidades da dutovia e P_1 e P_2 são pressão de entrada e pressão de saída do fluido. Adicionalmente, enquanto a temperatura média θ_m é apenas uma média aritmética da temperatura em ambas as extremidades da *pipeline*, McCoy (2009) frisa que a pressão média P_m deve ser calculada de maneira diferente, uma vez que o perfil de pressão não é linear ao longo da dutovia. Segundo o autor, esta deve ser calculada pela Eq. II.5. De posse de P_m e θ_m calcula-se Z_m.

$$P_m = \frac{2}{3} \cdot \left(P_2 + P_1 - \frac{P_2 \cdot P_1}{P_2 + P} \right) \tag{II.5}$$

Além de mais rigorosa do que aquela da ElementEnergy (2010), a equação proposta por McCoy (2009) tem o adendo de precisar ser resolvida de maneira iterativa, pois o fator de atrito de Fanning f_F é calculado pela Eq. II.6 e, portanto, depende de d.

$$\frac{1}{2\sqrt{f_F}} = -2 \cdot \log_{10}\left(\frac{\varepsilon/d}{3{,}7} - \frac{5{,}02}{Re(d)} \cdot \log_{10}\left(\frac{\varepsilon/d}{3{,}7} - \frac{5{,}02}{Re(d)} \cdot \log_{10}\left(\frac{\varepsilon/d}{3{,}7} - \frac{13}{Re(d)} \right) \right) \right) \tag{II.6}$$

Incidentalmente, nenhuma dessas duas aproximações para o fator de atrito nas Eqs. (II.3) e (II.6) será utilizada neste trabalho, pois ambas foram geradas apenas para escoamentos em regime de transição ou em regime turbulento, não sendo apropriadas no caso de escoamento laminar segundo Churchill (1977). Por este motivo o fator de

atrito de Darcy será estimado neste trabalho pela Equação de Churchill (1977), que é uma equação universal capaz de cobrir todos os regimes de escoamento monofásico compressível ou incompressível em dutos (laminar, transição e turbulento). É verdade que o escoamento em uma dutovia dificilmente será em regime laminar segundo Fang et al. (2011), mas a ampla aplicabilidade do método de Churchill (1977), sua razoável precisão e sua implementação simples e livre de processos iterativos justificam esta escolha. De todo modo, voltando ao algoritmo de McCoy (2009), as Eqs. II.4 e II.6 devem ser resolvidas iterativamente até o fator de atrito de Fanning f_F e o diâmetro do duto d atingirem valores estáveis.

O cálculo de McCoy (2009), que parte de uma resolução aproximada da equação de balanço de energia na *pipeline*, é bastante mais elaborado do que o da ElementEnergy (2010), mas também perde sensibilidade ao considerar temperatura, pressão e compressibilidade médias. De todo modo, como já foi afirmado, o intuito dessas equações é calcular o diâmetro e a perda de carga rapidamente para que o restante da análise econômica possa ser elaborado. A Tabela II.1, adaptada de Knoope et al. (2013), traz mais algumas equações para o cálculo do diâmetro da dutovia.

Tabela II.1 — Outras fórmulas para o cálculo do diâmetro da dutovia

Fórmula	**Fonte**
$d = \sqrt{\frac{32 \cdot f_F \cdot q^2 \cdot L}{\pi^2 \cdot \rho_m \cdot \Delta P}}$	Heddle et al. (2003) Van den Broek et al. (2010)
$d = \left(\frac{4^{\frac{10}{3}} \cdot f_M \cdot q^2 \cdot L}{\pi^2 \cdot \rho_m{}^2 \cdot \Delta h + \frac{\Delta P}{\rho_m \cdot g}} \right)^{\frac{3}{16}}$	Piessens et al. (2008)
$d = \left(- \frac{G \cdot Z_m \cdot \theta_m \cdot q^2 \cdot f_F \cdot L \cdot \eta^2}{73{,}06 \cdot \left(\frac{P_1}{1000} \right)^2 - \left(\frac{P_2}{1000} \right)^2 - 0{,}06836 \cdot G \cdot P_m \cdot Z_m \cdot \theta_m \cdot \Delta h} \right)^{\frac{1}{5}}$	Ogden et al. (2004)

Notas: f_M = coeficiente de atrito de Manning; G = gravidade específica (1,519); η = eficiência da *pipeline*

Fonte: *Knoope et al. (2013)*

Segundo Knoope et al. (2013), todas as fórmulas apresentadas até aqui para o cálculo do diâmetro dão resultados mais ou menos semelhantes dependendo dos parâmetros de entrada. Mais interessante do que isso, contudo, é a faixa de velocidade operacional ótima segundo os artigos: de 1—2 m/s no caso da ElementEnergy (2010) e 2—4 m/s no caso de Ogden et al. (2004). De modo geral, portanto, pode-se avaliar que uma *pipeline* cuja carga escoa entre 1—4 m/s provavelmente estará bem dimensionada.

A espessura do duto é tipicamente calculada através da fórmula para máxima tensão anular permissível para o tubo, Eq. II.7 (McCoy, 2009; ElementEnergy, 2010; Knoope et al., 2013; Wetenhall et al., 2014). Nesta equação, σ_h é a tensão anular exercida pelo fluido nas paredes do duto, do qual d_o é o diâmetro externo e t é a espessura. Os parâmetros e, a e σ_{SMYS} são, respectivamente, fator de solda, fator de *design* e mínima tensão de escoamento do material do duto.

$$\sigma_h = \frac{P \cdot d_o}{2 \cdot t} \leq e \cdot a \cdot \sigma_{SMYS} \qquad \text{(II.7)}$$

O fator de *design* é um parâmetro de segurança que está associado aos locais por onde passa a dutovia: em regiões mais povoados, as chances de haver vítimas no caso de um acidente aumentam e a = 0,30, implicando uma espessura maior para o duto. Locais parcamente povoados têm a = 0,72 (PD8010-1, 2014). Estes valores se referem à realidade britânica. As diretrizes para a escolha deste fator são definidas pelos órgãos responsáveis em cada país e não serão mais debatidas aqui. Adicionalmente, tanto Bao et al. (2013) quanto Knoope et al. (2014) afirmam que a espessura da dutovia deve ser ao menos 1% do seu diâmetro externo para *pipelines onshore* e 2,5% para *pipelines offshore*.

II.1.2 — Modelagem sofisticada

Há metodologias de modelagem bem mais sofisticadas na literatura. Chaczykowski et al. (2012), por exemplo, usando os mesmos balanços de massa, momento e energia utilizados no artigo de Medeiros et al. (2008) e, consequentemente, neste presente trabalho, chegaram a uma tríade de equações diferenciais parciais em tempo e espaço para a simulação do escoamento em carbovias. Estas equações foram resolvidas iterativamente pelo método Runge-Kutta de quarta ordem, gerando-se perfis de variação de pressão e de temperatura na saída da *pipeline* em resposta a degraus nas variáveis de entrada. Mas Chaczykowski et al. (2012) não explicitaram a forma das equações em parâmetros distribuídos e nem indicaram como melhor resolvê-las, o que este presente trabalho se propõe a fazer. Antes, contudo, é interessante elaborar um pouco sobre outros dos modelos sofisticados.

Muitas simulações são feitas utilizando o *software* HYSYS®. A unidade *Compressible Gas Pipe* utiliza os dados da corrente de entrada e/ou de saída para resolver de forma aproximada as três equações de balanço que este trabalho e o de Chaczykowski et al. (2012) também utilizam. É o caso de Mazzoccoli et al. (2014) e de Witkowski et al. (2013), por exemplo. Mas cabe notar que CO_2 a 200 bar e 40ºC não é um gás "aos olhos" do HYSYS®, e sim um líquido: uma carga com essas especificações não pode ser inserida na unidade *Compressible Gas Pipe*, devendo ser tratada por uma unidade apropriada para líquidos, apesar de não ter o comportamento idêntico ao de um líquido. Outros autores que fazem uso do HYSYS® optam por utilizar a unidade *Pipe Segment* para escoamento líquido ou bifásico, como foi o caso de Kam (2010) e Esmaeili (2012), todos usando o modelo Beggs & Brill para escoamento bifásico. (De modo similar, Wetenhall et al., 2014, empregam o método Beggs & Brill no *software* PIPESIM®.)

O modelo Beggs & Brill foi desenvolvido entre 1973 e 1977 para correlacionar o regime de escoamento bifásico do fluido com o número de Froude e as condições de entrada na linha. Ele foi baseado no trabalho dos pesquisadores com uma mistura de ar e água em diversas condições de operação. Os regimes de escoamento bifásico contemplados pelo modelo são quatro: segregado (estratificado, ondular e anular), intermitente (*plug* e *slug*), distribuído (bolha e névoa) e de transição. O *holdup* líquido é calculado de acordo com o regime de escoamento bifásico e corrigido por um fator relacionado à inclinação do duto, e a partir dele é criado um fator de atrito misto para o cálculo da perda de carga (AspenTech, 2005). Cabe mencionar que o método Beggs & Brill é capaz de recuperar os casos limites de escoamento compressível com 100% gás e de escoamento incompressível com 100% líquido. Ou seja, aparentemente Beggs & Brill atenderia a quadros de escoamento monofásico como os preconizados neste trabalho. Porém há uma real limitação na abordagem Beggs & Brill com respeito ao

presente contexto de fluido compressível denso: simplesmente este método não é suportado por arcabouço termodinâmico adequado via EOS para estas condições, arcabouço este que é necessário para prever rápidas transformações PVT (i.e. envolvendo rápidas transformações de temperatura, pressão e densidade) que ocorrem facilmente no escoamento em alta densidade com topografia acidentada em sistemas levemente supercríticos como o caso CO_2. Ou seja, surgiriam erros de cunho termodinâmico (interferência mútua de perfis de temperatura e pressão, por exemplo) na modelagem do escoamento. Por este motivo uma descrição mais detalhada do método Beggs & Brill não será encaminhada aqui.

Ainda no campo dos *softwares*, podem-se citar também trabalhos feitos em CFD (*Computational Fluid Dynamics*), como o de Liu et al. (2014), em que uma Equação de Estado foi acoplada ao algoritmo para a modelagem de um pequeno trecho de carboduto. O problema do CFD é que *pipelines* tendem a ter muitos quilômetros de comprimento e apenas algumas polegadas de diâmetro, sendo complexo criar uma malha ao mesmo tempo sofisticada o bastante para justificar o uso do CFD e simples o bastante para que os balanços sejam resolvidos em tempo hábil. Existe um motivo, afinal, para que a maioria dos modelos para dutovias sejam unidimensionais. Seus comprimentos são muito grandes para que seja interessante complicar os cálculos considerando-se o perfil bidimensional do fluido em escoamento.

Por fim, Medeiros et al. (2008) apresentaram recentemente uma modelagem em parâmetros distribuídos, termodinamicamente rigorosa, de escoamento compressível, unidimensional, estacionário, de CO_2 líquido ou supercrítico denso em dutovias. A modelagem é baseada em EOS cúbicas (PR ou SRK) podendo lidar com o escoamento monofásico em altas pressões de CO_2 puro ou de misturas multicomponentes, compressíveis ou não. Além de EOS cúbica, o modelo utiliza a Equação de Churchill (1970) para Fator de Atrito de Darcy generalizado e a Equação de Chung et al. (1988) para prever a viscosidade de fluidos compressíveis densos em alta pressão. O modelo foi aplicado para linhas de transporte e injeção de CO_2 líquido ou supercrítico para aplicações de EOR em campos de petróleo, podendo prever os impactos no escoamento compressível denso associados a (1) condições de despacho do fluido na origem, (2) topografia do terreno percorrido pelo duto, (3) composição do fluido e presença de contaminantes no CO_2, (4) distribuição de diâmetros na linha, (5) distribuição de acidentes na linha como válvulas e conexões, (6) distribuição de múltiplos pontos de entrada e saída da linha, (7) influência da temperatura externa ao duto e de condições de troca térmica com o exterior, (8) presença de máquinas de fluxo na linha como compressores *boosters*, turbinas e bombas, (9) presença de trocadores de calor na linha. Neste modelo é gerado, em cada segmento linear da linha, um sistema de equações diferenciais ordinárias nas variáveis dependentes temperatura, pressão e inventário de fluido, tendo a posição axial do duto como variável independente. O sistema é integrado numericamente via métodos de predição-correção implementados em Matlab. Devido à importância deste modelo para este trabalho, ele será tratado com detalhes no Capítulo III.

II.2 — Efeitos de contaminantes

Alguns artigos foram escritos sobre a influência de contaminantes na corrente de CO_2 no desempenho de dutovias. Os estudos encontrados acerca do assunto utilizam-se da EOS Peng-Robinson e da resolução para o caso estacionário dos balanços de massa, momento e energia na *pipeline*— em outras palavras, das mesmas ferramentas utilizadas no presente trabalho. Desta forma, pode ser interessante resumir suas descobertas.

Wetenhall et al. (2014) avaliaram que a presença de impurezas de até 2% em mol na carga não aumentam os custos fixos em relação àqueles obtidos para uma dutovia transportando CO_2 puro. Contudo, mesmo pequenos teores de contaminantes tipicamente mais leves do que o CO_2 (como O_2, N_2, H_2, CH_4 etc) podem exigir que a corrente de CO_2 seja despachada com pressão inicial em média 3% maior para chegar ao final da dutovia com a mesma pressão. Isto ocorre porque tais gases leves expandem o fluido, reduzindo sua densidade, mesmo em alta pressão, e, consequentemente, causam aumento de velocidade para mesma vazão mássica, ocasionando maior perda de carga por comprimento de duto do que a sofrida por CO_2 puro. Além disso, como medida de segurança, é desejável manter a pressão em todos os pontos da *pipeline* sempre acima do *cricondenbar*, que é a máxima pressão do envelope ELV do fluido, ou seja, a pressão acima da qual não há presença de fase vapor na mistura independentemente da temperatura. A presença de contaminantes cuja pressão crítica P_C está abaixo daquela do CO_2 aumenta o *cricondenbar* do fluido, o que inevitavelmente implica maior pressão de operação do carboduto de modo a evitar-se formação de fase vapor.

A presença de contaminantes de pressão crítica P_C abaixo da do CO_2, por outro lado, diminui a viscosidade do fluido, enquanto contaminantes cujas P_Cs são superiores às do CO_2 geram maiores viscosidades e, portanto, maiores efeitos de atrito no escoamento (Wetenhall et al., 2014).

Uma presença forte de contaminantes leves no fluido, de até 15%, implica uma *pipeline* de diâmetro até 6% maior do que o original, segundo Wetenhall et al. (2014). De acordo com estes autores, e também com Zhao et al. (2014), devem ser fortemente evitadas cargas com mais de 4% em mol de contaminantes, ou seja, com fração de CO_2 inferior a 96%.

Zhao et al. (2014) mencionam existir uma linha no diagrama de densidade *versus* temperatura em misturas de CO_2, acima do envelope ELV, na qual a taxa de variação da densidade com a temperatura atinge o máximo (ou seja, onde vale a Eq. II.8). Próxima ao ponto crítico, esta linha recebe dos autores o nome de *quasi-critical line*. Desenvolveu-se um polinômio para representar esta região, apresentado na Eq. II.9 e válido apenas para CO_2 puro. Zhang et al. (2014) argumentam que a operação ótima de uma dutovia deve estar distante desta linha, na qual variações bruscas da densidade do fluido podem causar consequências imprevisíveis.

$$\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta^2}\right)_{P,\underline{y}} = 0 \qquad \text{(II.8)}$$

$$\theta_{QCL} = -63{,}61 + 21{,}72 \cdot P - 1{,}488 \cdot P^2 + 0{,}03897 \cdot P^3 - 0{,}00009923 \cdot P^4 \qquad \text{(II.9)}$$

Segundo Zhang et al. (2014), a presença de contaminantes apolares traz a *quasi-critical line* para temperaturas mais baixas, enquanto contaminantes polares implicam temperaturas mais altas. Esta análise, contudo, pode ser ignorada quando a pressão de operação for superior a 140 bar, quando a variação de densidade na *quasi-critical line* deixa de ser preocupante. De todo modo, o artigo recomenda especial cuidado para evitar uma fração alta de contaminantes apolares.

Por fim, Zhao et al. (2014) afirmam que a presença de uma pequena fração de metano na mistura diminui a pressão de saturação da água na carga, o que pode facilitar a operação da *pipeline*. Naturalmente, água deve ser retirada previamente ao transporte do CO_2, pois se trata de um composto potencialmente problemático na presença de CO_2 devido à possível formação de ácido carbônico, H_2CO_3, prejudicial à manutenção da

dutovia. A presença de água também pode acarretar a formação de hidratos. Quanto menor a pressão de saturação da água na mistura, portanto, melhor.

Não foram encontrados quaisquer artigos sobre a presença de contaminantes em concentração superior a 10% em mol. Esta é mais uma motivação para o desenvolvimento do modelo aqui apresentado, que é flexível a composições menos concentradas CO_2.

II.3 — Ocorrência de vazamentos em dutos de CO_2

Não existem muitos estudos acerca do efeito de fissuras em dutovias de CO_2, e aqueles que existem inevitavelmente não conseguem fazer uma análise fenomenologicamente rigorosa de um evento, para todos os efeitos, probabilístico. Brown et al. (2014) inclusive comentam que a análise de dados experimentais de vazamentos controlados demonstram um desvio tão grande dos resultados em relação ao equilíbrio termodinâmico que não seria possível prevê-los com uma Equação de Estado. O que se pode acrescentar é que tanto Xie et al. (2014), com dados experimentais, como Duncan et al. (2014), com argumentos teóricos, afirmam que o vazamento de CO_2 é um processo isotérmico.

Cooper et al. (2014) fizeram um estudo acerca de vazamentos em *pipelines onshore* de CO_2 e correlacionaram os diâmetros de fissuras mais prováveis com as espessuras das paredes dos dutos de acordo com a Tabela II.2. Além disso, o artigo associa a frequência de vazamentos com a espessura dos dutos segundo a Figura II.1. Cabe frisar, porém, que estas são análises próprias apenas para o caso em terra.

Tabela II.2 — Provável d_{hole} de acordo com espessura de parede para *pipelines onshore*

Espessura do duto (mm)	**Provável diâmetro da fissura (mm)**
$t < 9{,}5$	$d_{hole} = 150$
$t \subset [9{,}5;\ 11{,}9)$	$d_{hole} = 75$
$t \geq 11{,}9$	desprezível

Fonte: *Cooper et al. (2014)*

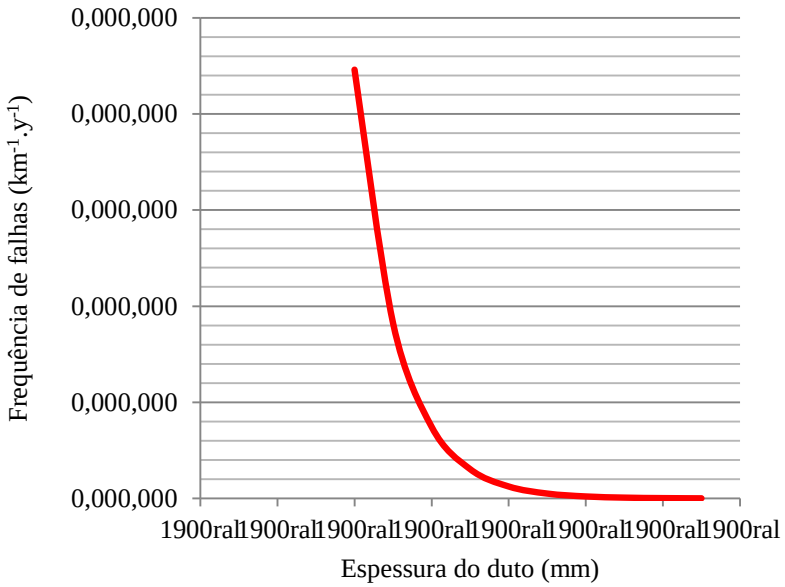

Figura II.1 — Frequência prevista de vazamentos *versus* espessura do duto
Adaptado de Cooper et al. (2014)

De acordo com Gorenz et al. (2013), a sequência de acontecimentos após a ocorrência de uma fissura em ambiente atmosférico a 1 bar (no oceano, sob alta profundidade, o quadro seria muitíssimo diferente) segue aproximadamente o seguinte padrão:

- Despressurização da dutovia no ponto de ruptura, gerando uma onda de propagação no interior da *pipeline* e, se a queda de pressão for grande o bastante, o envelope ELV é atingido com formação de duas fases no interior do duto;
- Expansão sônica do fluido na descarga da fissura, havendo aqui, a 1 bar, também a possibilidade de formação de duas fases, CO_2 vapor e CO_2 sólido a -78ºC (não há a possibilidade de haver CO_2 líquido à pressão atmosférica), caso a queda de temperatura associada atinja o *locus* ESV — i.e., o Equilíbrio Sólido-Vapor — a 1 bar e -78ºC abaixo do Ponto Triplo de CO_2 (-57ºC, 5.2bar);
- Forte resfriamento do ar ao redor do duto, provocando condensação e congelamento das partículas de água ali presentes;
- Chuva de partículas de gelo seco (CO_2 sólido) e formação de uma cobertura congelada que rapidamente começa a sublimar;
- Dispersão da nuvem de CO_2. Esta nuvem de CO_2 é mais pesada do que o ar e tenderá a se depositar em regiões mais baixas, de depressão. Isto é de grande preocupação para a segurança pública: o gás é incolor e inodoro, podendo causar danos sérios à população mesmo não sendo considerado tóxico nem inflamável (Cooper et al., 2014; Duncan et al., 2014 — ver Tabela II.3).

Tabela II.3 — Efeitos nocivos do CO_2 em seres humanos

Concentração de CO_2 (%v/v)	**Tempo de exposição**	**Efeitos**
17—30	até 1 minuto	perda de controle, inconsciência, convulsões, coma, morte
10—15	de 1 a vários minutos	náuseas, tontura, tremores musculares, inconsciência
7—10	alguns minutos	inconsciência
6	1,5 minutos a 1 hora	dor de cabeça, taquicardia, falta de ar, tontura, sudorese
4—5	de 1 a 2 minutos	distúrbios de visão e de audição
3	menos de 16 minutos	dor de cabeça, falta de ar
2	várias horas	tremores

Fonte: *Cooper et al. (2014)*

O pulso de "pressão negativa" gerado no interior da *pipeline* no momento da ruptura dura alguns milissegundos, depois dos quais a pressão do fluido volta a se aproximar do valor normal no ponto de vazamento. Esta oscilação pode ser acusada por sensores na detecção de vazamentos (McAllister, 2013). Mas isto será tratado na Seção II.4.

Apesar dos dados da Tabela II.3, o fato é que se estima que o transporte de CO_2 seja menos perigoso do que o de gás natural. Segundo Duncan et al. (2014), entre 1990 e 2001 houve proporcionalmente mais acidentes em *pipelines* de CO_2 do que nas de metano, talvez por se tratar de uma tecnologia menos estabelecida — na verdade, sabe-

se que foi prática corrente nos Estados Unidos a adaptação de gasodutos para o transporte de CO_2, e que certas operações unitárias necessárias às carbovias, como a secagem da carga, estavam longe da perfeição nesses primeiros momentos. Isto pode explicar os acidentes. De toda forma, estes causaram menos prejuízos financeiros do que os com gás natural e não houve absolutamente nenhum ferido. Não há, até o momento, registros de mortos ou de prejudicados por vazamentos de dutovias de CO_2. Mas Duncan et al. (2014) afirmam não haver dados sobre acidentes em dutovias de CO_2 o bastante para qualquer tipo de conclusão estatística sobre os riscos. Se a malha de dutovias de CO_2 se espalhar conforme o planejado, inevitavelmente mais CO_2 *pipelines* deverão começar a passar por regiões densamente habitadas, em especial na Europa (Duncan et al., 2014).

Portanto, a questão de se *pipelines* de CO_2 são mais ou menos seguras do que as de gás natural ainda divide três grupos de indivíduos: os que dizem que sim, são mais seguras; os que dizem que não, são menos seguras; e os que dizem que ambas apresentam os mesmos riscos. Os três se baseiam predominantemente em argumentos teóricos. Defensores dos carbodutos apontam para a baixa toxicidade e nenhuma inflamabilidade do CO_2, enquanto alguns mais cautelosos citam as maiores pressões de operação de *pipelines* de CO_2, maiores concentrações de componentes corrosivos e a ausência de aroma do gás carbônico como riscos extras. Em diversos países, tais como a Holanda, projetos de instalação de carbodutos foram recentemente cancelados por conta da pressão de cidadãos receosos com os riscos (Leeuwen et al., 2013).

Acrescente-se, aliás, que o fato de não haver registros de acidentes fatais em dutovias de CO_2 não é o mesmo que dizer que nunca houve vítimas fatais relacionadas a operações com CO_2 denso a altas pressões de maneira geral. Considerem-se os seguintes casos (Zhang et al., 2013):

- Répcelak, Hungria, 1969. Em um pátio estavam quatro vasos de CO_2 líquido a 15 bar e -30ºC. O primeiro vaso estava sendo preenchido quando, por provável falha do indicador de nível, sua capacidade foi excedida e ele explodiu. Estilhaços deste vaso atingiram e danificaram um segundo vaso, que também explodiu. Entre os detritos gerados pelas duas explosões, cujo raio de destruição foi de aproximadamente 400 m, estavam um casco de 2,8 toneladas atirado a 150 m de distância e um estilhaço de 1 tonelada atirado a 250 m de distância. Um terceiro vaso foi arrancado de suas fundações e a rápida expansão do CO_2 nele contido o lançou feito um míssil contra o laboratório de processamento.
- Fukushima, Japão, 1969. Um vaso de CO_2 líquido teve suas válvulas fechadas para reparos. Apesar de fora de operação, ele ainda estava 50% cheio e recebia continuamente calor externo. Eventualmente todo o CO_2 líquido dentro do tanque foi vaporizado, aumentando a pressão e a temperatura no interior do vaso, levando-o enfim a explodir. O raio de destruição foi de aproximadamente 50 m. Da fábrica que abrigava o tanque só restaram as pilastras.
- Haltern, Alemanha, 1976. Um vagão de trem carregava 231 toneladas de CO_2 líquido a 27 bar e -15ºC. Testemunhas alegam ter visto uma pluma de CO_2 sendo lançada continuamente da válvula de alívio do tanque. Subitamente ocorreu a explosão, lançando estilhaços a alturas de até 360 m. Houve uma vítima fatal.
- Worms, Alemanha, 1988. Um tanque de CO_2 a 20 bar e -20ºC armazenava 30 toneladas de material. O tanque estava sendo alimentado

com CO_2 líquido quando o sistema de controle de nível parou de funcionar adequadamente. Sob alta pressão, o excesso de CO_2 começou a escapar pela válvula de alívio, expandindo-se e resfriando, o que terminou por congelar a válvula que não pôde mais fechar apesar da queda de pressão. Com esta fora de jogo, a contínua e elevada ejeção de CO_2 vaporizante fez a temperatura do vaso despencar em minutos a temperaturas abaixo de -50^oC, ultrapassando o limite de transição vítrea do aço-carbono do tanque (*embrittlement*). Com a resistência mecânica do vaso totalmente comprometida, especialmente nos cordões de solda, o ainda alto inventário de CO_2 líquido sob 20 bar provocou a explosão. Mais de 80% da carcaça do vaso foi arremessada a uma distância de 300 m no interior do rio Reno e nunca foi recuperada. Três técnicos que lutavam para destravar a válvula de alívio perderam a vida.

Dos cinco vasos que explodiram nos quatro exemplos anteriores, estudos mostram que ao menos três o fizeram através do mecanismo conhecido como BLEVE (*Boiling Liquid-Expanding Vapor Explosion*). Os fenômenos envolvidos no BLEVE de CO_2 são complexos e têm sido recentemente alvos de diversas análises (Van der Voort et al., 2013; Huang et al., 2014), havendo ao menos um estudo sobre o risco de BLEVEs durante a reinjeção de CO_2 para EOR (Zhou et al., 2014). Concluiu-se que pode haver a ocorrência de BLEVEs em dutos de CO_2 devido a rasgos e rupturas nas paredes do tubo. Embora o poder de destruição destas explosões seja fortemente reduzido pelo fato do CO_2 não ser nem inflamável e nem particularmente tóxico, a onda de choque provocada por elas já se provou, em mais de uma ocasião, fatal.

Assim, certas características dos vazamentos em linhas de CO_2 líquido ou supercrítico denso, que os distinguem radicalmente dos vazamentos de líquidos incompressíveis ou gases pouco densos, compreendem a união dos seguintes itens: (1) linhas de CO_2 são fabricadas em aço-carbono (CS), material com excelentes resistência mecânica e elasticidade desde que a temperatura esteja entre -30^oC e 850^oC, sendo que não muito abaixo de -30^oC há um limite conhecido como transição vítrea (*embrittlement*) abaixo do qual a maioria dos materiais CS perde grande parte de sua elasticidade e resistência mecânica, tornando-se quebradiços e frágeis; (2) linhas de CS apresentam cordões circulares de solda a cada 10 m ou 12 m, sendo sabido que tanto termicamente quanto quimicamente e mecanicamente soldas apresentam resistências inferiores às do CS do duto; (3) a linha, não sendo um duto submarino, está em temperatura e pressão ambiente, mas as pressões internas são sempre acima de 100 bar, preferencialmente 200 bar ou mais, sendo a densidade do fluido acima de 850 kg/m^3; (4) uma ruptura de pequeno porte com, por exemplo, de 10 mm a 15 mm de diâmetro, irá ocasionar uma ejeção de CO_2 vapor sônico com partículas de gelo seco da ordem de 50 kg/s implicando a absorção de calor devido à súbita vaporização (efeito Joule-Thomson) e aceleração à velocidade sônica da ordem de 1 MJ/kg; (5) estes efeitos térmicos corresponderão à absorção de carga térmica da ordem de 50 MW; (6) além dos efeitos ambientais decorrentes da ejeção de 50 kg/s de CO_2, a carga térmica (negativa) da ordem de 50 MW forçará instantâneo resfriamento criogênico do metal CS, excelente condutor térmico, imediatamente deixando grandes porções de metal em temperaturas abaixo de -30^oC recobertas por gelo de condensação da atmosfera que isolará termicamente o duto, aumentando ainda mais sua queda de temperatura; (7) neste momento, o grande inventário de CO_2 supercrítico denso ou líquido em alta pressão no interior do duto, encontrará a condição de colapso mecânico do metal (provavelmente no cordão de solda mais próximo) em *embrittlement* literalmente detonando grandes

porções da *pipeline* em gigantescas explosões de CO_2 criogênico com particulado de gelo seco a -78ºC; (8) o arremesso, em todas as direções, de grande quantidade de metralha de metal quebradiço em cacos cortantes (*shrapnel*) e a grande onda de choque gerada causarão destruições em um raio de mais de 100 m do ponto de colapso; (9) por fim, a nuvem densa de CO_2 vapor, carregada com pó de gelo seco a -78ºC, será capaz de asfixiar e queimar mucosas pulmonares de qualquer forma de vida animal em um raio de até 200 m do ponto de colapso. Este quadro dantesco talvez possa explicar porque analistas hesitam em considerar linhas de CO_2 em alta pressão como de menor periculosidade relativamente às de gás natural.

O caso de vazamentos em alto mar, por sua vez, é mais complexo. Segundo Kam (2010), o CO_2 vazado *offshore* é disperso rapidamente, sendo difícil de detectar e diagnosticar a fissura. Isto provoca grandes danos à biodiversidade marinha e perdas substanciais de fluido. De acordo com simulações numéricas, percebeu-se que flutuações provocadas por medições de baixa qualidade são facilmente interpretadas como vazamentos pela maioria dos sensores convencionais, disparando falsos alarmes. Mas o ruído de medição apresentado por Kam (2010) para embasar esta afirmação tem desvio padrão de até 10% do valor da variável medida, gerando discrepâncias de fato bastante grosseiras.

Pouco se sabe, afinal, sobre o vazamento em alto mar de *pipelines* de CO_2. O modelo de escoamento em rupturas de vazamento apresentado neste trabalho é apropriado para prever descargas de líquidos em alta pressão e visa apenas estimar descargas de CO_2 em rupturas expostas a altas pressões externas que possam garantir que tais descargas escoem como líquido. Com a quantificação de tais descargas pelo citado modelo, geram-se perturbações nas condições do escoamento que podem ser distinguidas pela ferramenta de predição ARX-MIMO do padrão normal de operação, levando à detecção da ocorrência.

Na verdade, como esta rápida análise bibliográfica indica, fissuras em dutovias de CO_2 líquido ou supercrítico denso podem gerar ejeções bifásicas em ESV de CO_2, especialmente quando ocorrem sob baixa pressão externa como em águas rasas ou na atmosfera a 1 bar. Todavia, em condições submarinas a mais de 1000 m de profundidade, sob pressões externas de 100 bar ou mais, e temperaturas de 4ºC ou menos, rupturas de dutos de CO_2 denso podem muito bem ejetar CO_2 líquido a 4ºC cuja pressão de vapor de 40 bar é inferior à externa garantindo o estado líquido. Esta condição é totalmente compatível com o modelo de ejeção apresentado neste trabalho que é adequado para modelar ejeções de líquidos incompressíveis. Este CO_2 ejetado *offshore* em águas profundas e frias não criaria bolhas. Devido à sua baixa solubilidade em água salgada e à sua densidade superior à de água salgada, ele escoaria como uma corrente líquida mais densa do que a água do mar, se depositando como uma camada sobre o leito marinho, dissolvendo-se muito lentamente na salmoura, de modo que não representaria perigo imediato de ascender rumo à superfície e à atmosfera. Como as únicas *pipeline* de CO_2 *offshore* no momento se encontram no Mar do Norte, conhecido pelas suas águas rasas, esta hipótese por ora não poderá ser testada.

II.4 — Detecção de vazamentos

Antes de recapitular os métodos existentes para detecção de vazamentos, convém fazer uma revisão de que tipos de sensores se encontram tipicamente em uma dutovia.

Para se medir a vazão de um fluido na dutovia, o método mais empregado costuma ser a placa de orifício (McAllister, 2013). Trata-se de uma placa vazada

colocada no caminho do escoamento. Após passar pelo orifício, o fluido perde um pouco de pressão e ganha velocidade. Medidores registram a pressão do fluido antes e depois de passar pela placa. A Equação de Bernoulli (Eq. II.10) acoplada à conservação de matéria (Eq. II.11) antes e depois da placa completam o cálculo para a velocidade (Eq. II.12), através da qual é possível obter a vazão. Nas Eqs. II.11 e II.12, A_1 é a área transversal do duto e A_2 é a área do orifício.

$$p_1 + \frac{1}{2} \cdot \rho_1 \cdot {v_1}^2 = p_2 + \frac{1}{2} \cdot \rho_2 \cdot {v_2}^2 \tag{II.10}$$

$$A_1 \cdot v_1 \cdot \rho_1 = A_2 \cdot v_2 \cdot \rho_2 \Rightarrow v_2 = \frac{A_1 \cdot v_1 \cdot \rho_1}{A_2 \cdot \rho_2} \tag{II.11}$$

$$v_1 = \sqrt{\frac{2 \cdot (p_2 - p_1)}{\left(\rho_1 - \rho_2 \cdot \left(\frac{A_1 \cdot \rho_1}{A_2 \cdot \rho_2}\right)^2\right)}} \Rightarrow v_1 = \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p}{\langle \rho \rangle \cdot \left(1 - \left(\frac{A_1}{A_2}\right)^2\right)}} \tag{II.12}$$

Note-se que, na Eq. II.12, é necessário que se saiba *a priori* a densidade do fluido. Mesmo que se faça uma aproximação de que a densidade é idêntica antes e depois da placa (o que não se pode garantir para o CO_2 supercrítico, por exemplo), é preciso que se tenha uma noção da densidade média da carga. Estima-se que os erros causados por esse tipo de sensor sejam da ordem de 5% ou mais do valor real da variável (McCallister, 2013).

Outro método possível para a medição de vazão é a utilização de turbinas axiais na *pipeline*. Este método correlaciona a rotação das pás causada pelo escoamento com a velocidade do fluido (McCallister, 2013). Ultimamente vêm sendo desenvolvidos métodos ultrassônicos, também para identificar a velocidade. Note-se que há poucos métodos que identifiquem diretamente a vazão mássica, sem o auxílio de algum conhecimento sobre a densidade da carga, dentre os quais se destaca a família de métodos Coriolis (McCallister et al., 2013).

Medidores de pressão vão desde os mais simples, em geral hidrodinâmicos, aos mais sofisticados, eletrônicos, baseados em transdutores como os de silicone. Estes transdutores reagem e emitem sinais diferentes de acordo com a pressão a que eles estão submetidos. Também existem transdutores que medem a densidade do fluido através da frequência de suas vibrações (McCallister, 2013). Curiosamente, o *Pipeline Rules of Thumb Handbook* (2013) não faz qualquer menção a sensores de temperatura aplicados a dutovias, mas sabe-se que o uso de termopares é comumente utilizado em *pipelines* em operação.

Existe, portanto, uma enorme área de desenvolvimento em instrumentação de dutovias. A utilização de equipamentos eletrônicos é de particular interesse em *pipelines offshore*, onde as medições nunca poderiam ser diretamente lidas de modo convencional. As medições coletadas pelos sensores são enviadas para o sistema SCADA (*Supervisory Control and Data Acquisition*), que processa os dados, opera os controladores processa os modelos implementados para detecção de falhas (McAllister, 2013).

Para a detecção de vazamentos, pode-se contar tanto com métodos baseados no exterior quanto no interior. Entre os métodos baseados no exterior encontram-se inspeção visual e olfativa (recomenda-se a adição de um componente de odor forte a gases incolores, como é feito com o gás natural no Brasil), utilização de fibra ótica para identificação de hidrocarbonetos vazados no ambiente (Liang et al., 2012) e detecção de

vibrações acústicas no corpo do duto, tipicamente causadas por rupturas (Zhou et al., 2011).

Existe em geral um interesse maior no desenvolvimento de métodos de detecção internos. Isto porque se considera aplicar os algoritmos de detecção também a *pipelines offshore*, instaladas a grandes profundidades subaquáticas, sob condições extremamente desfavoráveis à identificação baseada no exterior.

De um modo geral, podem-se dividir os métodos de detecção internos nas seguintes categorias (Pascal et al., 1992; Sun et al., 2014; Vaz Jr. et al., 2010):

- Métodos baseados em balanço de massa ou volume (VBM – *Volume Balance Methods*);
- Métodos baseados em NPW (*Negative Pressure Wave*);
- Métodos baseados em detecção acústica (AM – *Acoustic Monitoring*);
- Métodos baseados em medição de pressão e vazão em tempo real (CPM – *Computational Pipeline Monitoring*);
- Métodos baseados em modelos transientes de tempo real (RTTM – *Real Time Transient Modeling*), dentre os quais:
    - RTTM-Ph ou *RTTM Phenomenological*: usam modelagem dinâmica fenomenológica da rede de escoamento para predições em tempo real;
    - RTTM-BB ou *RTTM Black-Box*: usam preditores estocásticos periodicamente treinados para aderência à resposta da rede.

Destes métodos, os mais simples, mais comumente empregados (Reddy et al., 2011) e, por conseguinte, mais frequentemente problemáticos são os métodos VBM. A teoria é bastante simples: mede-se o que sai da dutovia, subtrai-se disso o que entra na dutovia e o que presume estar empacotado dentro das tubulações e espera-se que o balanço seja satisfeito. Caso a vazão de descarga seja menor do que a esperada, assume-se que está ocorrendo um vazamento (Abhulimen et al., 2004).

A força dos métodos VBM reside em, teoricamente, necessitar de apenas duas medidas: a da taxa de massa/volume que entra e a da taxa de massa/volume que sai da *pipeline*. Contudo, para um fluido compressível, o cálculo da massa empacotada no interior da dutovia pode ser bastante complexo (Pascal et al., 1992). Assim, além das duas medidas de vazão, são necessários diversos dados acerca do perfil de temperatura e de pressão na dutovia, e o método, cujo principal mérito seria depender de pouca instrumentação, perde sua atratividade. Além do mais, como já visto, há poucos instrumentos para a medição direta da vazão mássica/volumétrica do sistema, necessitando-se de todo modo de um modelo que associe a densidade do fluido a outros parâmetros operacionais. É comum que se associem métodos VBM a um balanço de momento, o que mais uma vez torna necessária a existência de um modelo apropriado (Reddy et al., 2011).

Métodos NPW se baseiam na onda de pressão negativa que percorre a *pipeline* logo após a ocorrência de uma fissura (ver Seção II.3). Esta onda se propaga na velocidade do som e eventualmente atinge as duas extremidades da dutovia providas de transdutores para medir a pressão. Uma interpolação entre os momentos em que a NPW foi acusada por cada transdutor e a distância entre os dois deve tornar fácil a localização do vazamento. Contudo, esta família de métodos depende de uma leitura contínua das pressões, visto que o efeito da descompressão dura alguns milissegundos, e tende a ser ineficiente para vazamentos pequenos ou lentos demais (Sun et al., 2014). Ademais, sua eficiência na localização do vazamento depende na constância da velocidade do som no

fluido ao longo de toda a extensão da dutovia, o que só seria válido em gases ideais sob condições isotérmicas (Reddy et al., 2011).

Métodos AM usam detecção acústica baseada nas ondas de propagação que viajam pelo material da *pipeline* na ocasião de uma fissura ou de um vazamento (Ozevin et al., 2012). Similarmente aos métodos NPW, são necessários medidores sensíveis e de leitura contínua. Esta técnica é ineficiente com vazamentos muito pequenos e necessita de um bom tratamento de dados para separar os ruídos típicos do processo para a análise de anomalias.

Métodos CPM fazem registro em tempo real de várias medições de pressão e vazão da *pipeline* e necessitam obrigatoriamente estar acopladas a um processamento numérico estatístico, normalmente simples e baseado em planilhas, capaz de acusar quadros de anormalidades com respeito a médias e flutuações históricas obtidas em regime estacionário. Segundo Verde et al. (2014), a utilização de um arcabouço estacionário dificulta a posterior localização dos pontos de vazamento em um caso de múltiplas fissuras, mas isto quando se considera o cenário típico em que pressão e vazão são medidas apenas nas duas extremidades da *pipeline*: uma malha de sensores bem espalhados pela dutovia deve ser capaz de acusar múltiplos vazamentos através de seus efeitos no perfil do fluido.

Métodos RTTM-Ph ou RTTM Fenomenológicos são, em teoria, a melhor alternativa para detecção de vazamentos, pois utilizam um modelo dinâmico de base físico-matemática – resolvendo equações distribuídas espacialmente e transientes de balanços de massa, energia e momento, com suporte de propriedades termodinâmicas via EOS – para prever o comportamento da rede de escoamento em tempo real. Um vazamento é detectado quando houver divergências acima do ruído estatístico entre a previsão do modelo e o quadro de medições. A dificuldade com estes métodos consiste na sua peça chave que seria um simulador em tempo real do sistema de escoamento, capaz de gerar respostas rápidas e confiáveis. Tais simuladores são inevitavelmente de alto custo e não costumam ser rápidos para sistemas de grande porte. Além disto, métodos RTTM-Ph frequentemente falham pela simples incapacidade dos modelos de incorporar todas as variações possíveis nas condições de operação e nos parâmetros termodinâmicos e composicionais dos fluidos envolvidos (Liang et al., 2012). Modelos matemáticos têm sempre limites de aplicabilidade, e a fuga desses limites implica perda da eficiência do método de detecção. Além do mais, a classe RTTM-Ph torna necessário um grande número de sensores e uma vigorosa coleta de dados para ser funcional e escapar dos ruídos típicos do sistema (Abhulimen et al., 2004; Kam, 2010; Ni et al., 2014).

Métodos RTTM-BB ou *RTTM Black-Box*, por outro lado, operam de forma similar aos RTTM-Ph, porém utilizando estruturas preditivas de muito mais fácil construção e menor custo que modelos dinâmicos fenomenológicos. Estas estruturas são conhecidas como preditores estocásticos ou preditores *Black-Box* e não utilizam nenhum princípio físico no seu desenvolvimento. Exemplos destas estruturas preditoras são Redes Neuronais e Preditores Auto-Regressivos ARX, ARMAX, etc. Em contrapartida, os métodos desta categoria necessitam de treinamento periódico com os dados operacionais da rede em séries temporais para calibração via estimação de seus parâmetros. Uma vez treinado o preditor, ele poderá ser usado para detectar anomalias através de divergências entre as previsões e medições registradas em séries temporais.

Métodos *RTTM Black-Box* são por vezes colocados na categoria de métodos de aprendizado, pois periodicamente utilizam dados de séries temporais do sistema para treinar e aprimorar suas respostas, "aprendendo" a reconhecer padrões de comportamento sadio e/ou sob a ação de danos ou anomalias da rede. Existem diversos

algoritmos de aprendizado disponíveis na literatura. Estes algoritmos têm que processar um imenso grupo de dados a respeito do sistema e tirar deles conclusões acerca do que constitui o comportamento normal da dutovia e o que constitui uma anomalia, possivelmente uma fissura. Algoritmos tais como *Locally Linear Embedding* (LLE) e Isomap, outros baseados em Decomposição em Autovalores Laplacianos, outros baseados em Classificação Espectral ou em Redes Neuronais (Liang et al., 2012). Esta é a região onde se encontra a vanguarda da detecção de vazamentos, isto é, como tratar os dados armazenados pelo SCADA para melhor supervisionar o processo.

Um representante recente da classe *RTTM Black-Box* é a metodologia apresentada em Vaz Jr. et al. (2010) baseada em preditores estocásticos ARX-MIMO para detectar, localizar e quantificar vazamentos em redes de escoamento de fluidos incompressíveis a partir de séries temporais de medições de pressão e vazão da rede de escoamento. São utilizados dois preditores ARX-MIMO: o Detector e o Localizador. O Detector é um preditor ARX-MIMO convencional treinado periodicamente com série temporal de dados da rede em condições normais. Na ocorrência de um vazamento, normalmente o sistema de aquisição de dados não torna simples aos operadores humanos perceber a ocorrência. Todavia, um preditor ARX-MIMO devidamente treinado irá perceber a alteração no sistema, fazendo com que a sua predição, baseada em um treinamento com a rede sadia, se afaste instantaneamente e agudamente do quadro de registros em tempo real da *pipeline* avariada. Enquanto a avaria permanecer ativa, as predições do Detector se afastarão inquestionavelmente das medidas em, pelo menos, uma das variáveis rastreadas pelo Detector. A segunda peça da metodologia de Vaz Jr. et al. (2010) é o Localizador, um preditor ARX-MIMO DUAL com dois filtros de entradas, o primeiro sendo o filtro de entradas convencionais e o segundo um filtro para entrada de sinais de caracterização de vazamentos em termos de calibre e posição. Este segundo filtro equivale ao "*tuning dial*" de um receptor de rádio, de forma que a localização e quantificação (calibre e posição) do vazamento são "sintonizadas", submetendo sinais de vazamento a este filtro até que o Localizador seja capaz de reproduzir o comportamento da rede de escoamento avariada. Quando isto ocorrer, normalmente via um método de otimização multivariável, a localização e quantificação do vazamento terão sido obtidas. A construção do Localizador envolve treinamentos exaustivos com situações de danos ativos conhecidos na rede (situações estas geradas no âmbito de simuladores fenomenológicos), de forma que o Localizador possa reconhecer ("farejar") o padrão e as características do(s) vazamento(s) ativo(s) e assim quantificá-los e localizá-los. No trabalho de Vaz Jr. et al. (2010), os dados em séries temporais da rede de escoamento, tanto sadia quanto sob vazamentos, são gerados por simulador estacionário para rede de escoamento incompressível sujeito a entradas variantes no tempo e operando em modo pseudo-estacionário.

O presente trabalho baseia-se no conteúdo Detector de Vaz Jr. et al. (2010) erguido em preditores ARX-MIMO, não sendo implementada a etapa do Localizador. Em particular trata-se de um método alimentado com várias medições de pressões e vazões acoplada a um modelo estacionário da *pipeline* de CO_2 em escoamento compressível denso, simulador este que trabalha em modo pseudo-estacionário para emular o comportamento dinâmico do sistema. O Detector aqui implementado é constantemente atualizado por meio do algoritmo ARX-MIMO. O artigo de Vaz Jr. et al. (2010) é a indicação mais persuasiva na literatura de que um algoritmo estocástico de predição também pode ser aplicado a escoamento de fluidos compressíveis que será tentado aqui. Entretanto, há outras inevitáveis limitações de escopo. O modelo apresentado neste trabalho, por exemplo, teria que ser complementado por algum

conhecimento externo para ser capaz de computar os efeitos das variações na temperatura da água do mar ou na composição da carga.

Detecções de vazamento se pautam por dois parâmetros: sensibilidade e confiabilidade (Zhang et al., 2009). Sensibilidade é a capacidade do algoritmo de detecção de registrar mesmo as menores anomalias, enquanto confiabilidade é a capacidade do algoritmo de não se deixar enganar por falsos indícios de vazamentos que na realidade são apenas variações naturais no processo. Métodos das classes VBM, CPM e RTTM-Ph são tipicamente sensíveis, mas não são particularmente confiáveis. Eles requerem um modelo bastante preciso para que possam delimitar bem a linha que separa flutuações típicas de comportamento atípico. Já métodos NPW e AM podem ser confiáveis, mas as exigências sobre a medição para que eles funcionem bem ainda os torna menos sensíveis do que o ideal. Acima de tudo isso, na verdade, paira o espectro do tratamento de dados. Diversos dos trabalhos citados nesta Seção II.4 (Zhou et al., 2011; Liang et al., 2012; Ni et al., 2014; Sun et al., 2014) são voltados ao tratamento estatístico de dados, seja por métodos bayesianos ou por entropia informacional.

Cabe acrescentar, por último, que na presença de grandes vazamentos existem válvulas espaçadas ao longo da *pipeline* que se encarregam de isolar a seção danificada para reduzir as perdas (Rusin et al., 2015). Estas válvulas devem ser bem projetadas para que nenhuma seção fique mais vulnerável do que as demais. De todo modo, a consequência disto é que grandes vazamentos não são um problema tão grande para a indústria quanto pequenos vazamentos, pois grandes fissuras são facilmente identificadas e tratadas enquanto pequenos rompimentos provocam um prejuízo constante que dificilmente é percebido a não ser pelo emprego de técnicas de detecção adequadas.

III — Modelagem Matemática do Sistema

Este capítulo trata da modelagem matemática de um duto de escoamento compressível em regime estacionário. O duto é dividido em diversas seções retilíneas de seção e diâmetro constante. Os trechos retilíneos têm parâmetros geométricos independentes uns dos outros, de modo que o índice k é associado ao trecho retilíneo k da dutovia. As premissas da modelagem são:

- Regime estacionário de escoamento;
- Fluido de composição constante e igual em todos os pontos de entrada e saída;
- Escoamento monofásico compressível unidimensional em cada trecho da dutovia;
- *Pipeline* com topologia em árvore — isto é, sem ciclos, com um ou múltiplos pontos de entrada e um ou múltiplos pontos de saída;
- *Pipeline* discretizada em trechos lineares de seção, diâmetro, rugosidade de parede e inclinação constantes;
- Modelagem PVT via EOS cúbica geral, como por exemplo Peng-Robinson;
- Viscosidade dinâmica para fluidos compressíveis densos multicompostos via modelagem de Chung et al. (1988);
- Fator de atrito universal via Churchill (1977).

A Seção III.1 mostra como são derivadas as equações diferenciais em estado estacionário com distribuição espacial nas três variáveis dependentes pressão P, temperatura θ e inventário I, a partir dos balanços de massa, momento e energia em um volume de controle do trecho k da dutovia.

Inicialmente o contexto é transiente, sendo logo em seguida invocada a condição estacionária, de modo que a variável independente final é apenas a posição axial ao longo do trecho k de duto, x. O objetivo é um desenvolvimento de modelo de escoamento compressível em regime estacionário com suporte por EOS idêntico ao apresentado em Medeiros et al. (2008). Todas as variáveis na modelagem são expressas no sistema SI estrito (por exemplo, pressão estritamente expressa em Pa, volume em m^3, densidade em kg/m^3, entalpia molar em J/mol, capacidade calorífica molar em J/mol.K, temperatura em K, etc).

As três equações diferenciais ordinárias em x contêm propriedades termodinâmicas e propriedades de transporte relativas ao fluido que percorre a *pipeline*. As primeiras podem ser obtidas diretamente via propriedades de gás ideal corrigidas pela EOS e seus cálculos são explicitados na Seção III.2. As demais propriedades têm de ser adquiridos por meio de equações auxiliares e seus cálculos são explicitados na Seção III.3.

No caso de projetos de dutos *offshore*, há também parâmetros, como a temperatura do exterior θ_E e a pressão do exterior P_E, que numa análise mais rigorosa deveriam advir de dados retirados do sistema real — isto é, de medições experimentais feitas em alto mar. Não dispondo destes dados, utilizaram-se correlações simples com a profundidade oceânica, as quais estão explicitadas na Seção III.4, para se obter os parâmetros necessários. Finalmente, a Seção III.5 demonstra como são simulados os vazamentos causados por fissuras na *pipeline*, posto que estas fissuras ocorram em regiões onde $P > P_E$. A Seção III.6 faz um resumo de tudo o que foi visto neste Capítulo III.

III.1 — Equações diferenciais relevantes

Os cálculos que seguem nesta e nas duas próximas Seções deste capítulo são baseados nos trabalhos de Medeiros et al. (2008) e Trotta (2014). A modelagem final do escoamento é idêntica à modelagem de Medeiros et al. (2008). A obtenção das equações diferenciais relevantes para o modelo utilizado neste trabalho pode ser feita a partir da Figura III.1.

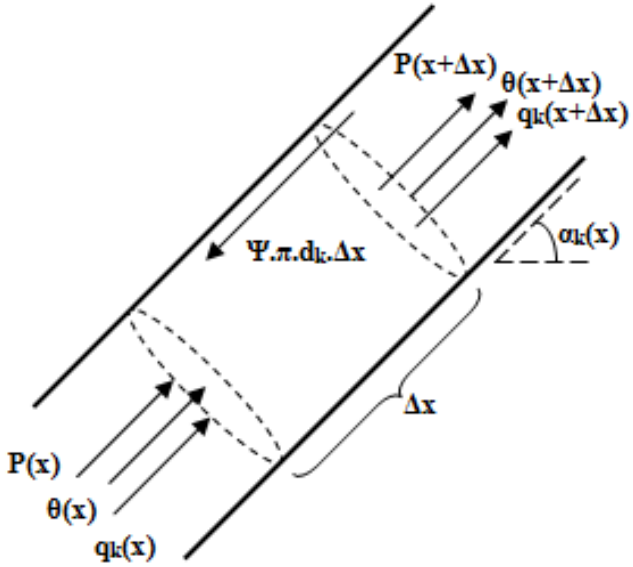

Figura III.1 — Visão esquemática do escoamento no duto

O balanço de massa transiente para o volume de controle apresentado na Figura III.1 é dado pela Eq. III.1. Explicitando-se que a massa neste volume pode ser escrita como $m = A_k.\Delta x.\rho$, e que a área da seção transversal A_k e o segmento Δx são constantes, chega-se à Eq. III.2. Nesta mesma equação, aplica-se o limite quando Δx é infinitesimal para a obtenção da derivada parcial.

$$\frac{\partial m}{\partial t} = q_k\big|_x - q_k\big|_{x+\Delta x} \tag{III.1}$$

$$A_k \cdot \Delta x \cdot \frac{\partial \rho}{\partial t} = q_k\big|_x - q_k\big|_{x+\Delta x} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{A_k} \cdot \lim_{\Delta x \to 0} \frac{q_k\big|_{x+\Delta x} - q_k\big|_x}{\Delta x} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{A_k} \cdot \frac{\partial q_k}{\partial x} \tag{III.2}$$

No estado estacionário, a densidade (assim como as demais variáveis) não depende do tempo. Da Eq. III.2 obtém-se a Eq. III.3, que apenas indica que a vazão mássica q_k é constante ao longo das seções da *pipeline*.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{dq_k}{dx} = 0 \tag{III.3}$$

O balanço de momento é dado pela Eq. III.4. É bastante claro que a velocidade pode ser escrita como $v = q_k/A_k.\rho$ e que, portanto, o momento pode ser escrito como $\Pi = m.v = (A_k.\Delta x.\rho).(q_k/A_k.\rho) = \Delta x.q_k$. Com estas substituições é possível chegar à Eq. III.5.

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = A_k \cdot P\big|_x - A_k \cdot P\big|_{x+\Delta x} + q_k \cdot v\big|_x - q_k \cdot v\big|_{x+\Delta x} - A_k \cdot \Delta x \cdot \rho \cdot g \cdot \mathrm{sen}(\alpha_k) - \Psi \cdot \pi \cdot d_k \cdot \Delta x \tag{III.4}$$

$$\Delta x \cdot \frac{\partial q_k}{\partial t} = A_k \cdot P\big|_x - A_k \cdot P\big|_{x+\Delta x} + \left(\frac{{q_k}^2}{A_k \cdot \rho}\right)\Bigg|_x - \left(\frac{{q_k}^2}{A_k \cdot \rho}\right)\Bigg|_{x+\Delta x} - A_k \cdot \Delta x \cdot \rho \cdot g \cdot \mathrm{sen}(\alpha_k) - \Psi \cdot \pi \cdot d_k \cdot \Delta x \tag{III.5}$$

Na Eq. III.5 acima, a tensão de cisalhamento Ψ está relacionada ao fator de atrito de Darcy f sendo calculada na Seção III.3 pela Eq. III.6 utilizada em Medeiros (2008) em que LE_k/L_k é o coeficiente de comprimento equivalente de acidentes na seção k de *pipeline* por unidade de comprimento da seção k da *pipeline* L_k, enquanto LE_k representa o comprimento equivalente de acidentes na seção k de *pipeline*.

$$\Psi \cdot \pi \cdot d_k = \frac{f}{2} \cdot \left(1 + \frac{LE_k}{L_k}\right) \cdot \frac{q_k \cdot |q_k|}{A_k \cdot \rho \cdot d_k} \tag{III.6}$$

Como já feito para o balanço de massa, aplica-se o limite quando Δx tende a zero para gerar as Eqs. III.7—III.8.

$$\frac{\partial q_k}{\partial t} = -A_k \cdot \lim_{\Delta x \to 0} \frac{P\big|_{x+\Delta x} - P\big|_x}{\Delta x} - \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\left(\frac{{q_k}^2}{A_k \cdot \rho}\right)\Big|_{x+\Delta x} - \left(\frac{{q_k}^2}{A_k \cdot \rho}\right)\Big|_x}{\Delta x} - A_k \cdot \rho \cdot g \cdot \mathrm{sen}(\alpha_k) - \Psi \cdot \pi \cdot d_k \tag{III.7}$$

$$\frac{\partial q_k}{\partial t} = -A_k \cdot \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{\partial\left(\frac{{q_k}^2}{A_k \cdot \rho}\right)}{\partial x} - A_k \cdot \rho \cdot g \cdot \mathrm{sen}(\alpha_k) - \Psi \cdot \pi \cdot d_k \tag{III.8}$$

$$\frac{\partial q_k}{\partial t} = -A_k \cdot \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{2 \cdot q_k}{A_k \cdot \rho} \cdot \frac{\partial q_k}{\partial x} + \frac{{q_k}^2}{A_k \cdot \rho^2} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x} - A_k \cdot \rho \cdot g \cdot \mathrm{sen}(\alpha_k) - \Psi \cdot \pi \cdot d_k \tag{III.9}$$

Como q_k é invariável no tempo, uma vez que o sistema está no estado estacionário como já indicado pela Eq. III.3, a Eq. III.9 pode ser dividida por A_k em ambos os lados e reescrita na forma da Eq. III.10.

$$\frac{dP}{dx} - \left(\frac{q_k}{A_k \cdot \rho}\right)^2 \cdot \frac{d\rho}{dx} - = -\rho \cdot g \cdot \mathrm{sen}(\alpha_k) - \frac{\Psi \cdot \pi \cdot d_k}{A_k} \tag{III.10}$$

O balanço de energia no elemento de volume é dado pela Eq. III.11. Com a velocidade v já tendo sido reescrita anteriormente, e sabendo-se que $e = A_k.\Delta x.\rho.U/M_M$, pode-se chegar à Eq. III.12 (Medeiros et al., 2008; Trotta, 2014).

$$\frac{\partial e}{\partial t} = q_k \cdot \left(\frac{\overline{H}}{M_M} + \frac{v^2}{2} + g \cdot h \right)\Bigg|_x - q_k \cdot \left(\frac{\overline{H}}{M_M} + \frac{v^2}{2} + g \cdot h \right)\Bigg|_{x+\Delta x} + \Omega \cdot \pi \cdot d_k \cdot \Delta x \cdot \left(\theta_E - \theta\right) \tag{III.11}$$

$$\frac{A_k \cdot \Delta x}{M_M} \cdot \frac{\partial\left(\rho \cdot \overline{U}\right)}{\partial t} = q_k \cdot \left(\frac{\overline{H}}{M_M} + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{q_k}{\rho \cdot A_k} \right)^2 + g \cdot h \right)\Bigg|_x - q_k \cdot \left(\frac{\overline{H}}{M_M} + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{q_k}{\rho \cdot A_k} \right)^2 + g \cdot h \right)\Bigg|_{x+\Delta x} + \\ + \Omega \cdot \pi \cdot d_k \cdot \Delta x \cdot \left(\theta_E - \theta\right) \tag{III.12}$$

Aplicando-se o limite quando Δx tende a zero, obtém-se a Eq. III.13.

$$\frac{\partial\left(\rho \cdot \overline{U}\right)}{\partial t} = -\frac{M_M}{A_k} \cdot \left(\frac{\overline{H}}{M_M} + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{q_k}{\rho \cdot A_k} \right)^2 + g \cdot h \right) \cdot \frac{\partial q_k}{\partial x} - \frac{q_k}{A_k} \cdot \frac{\partial \overline{H}}{\partial x} - \frac{M_M \cdot {q_k}^2}{\rho^2 \cdot {A_k}^3} \cdot \frac{\partial q}{\partial x} + \frac{M_M \cdot {q_k}^3}{\rho^3 \cdot {A_k}^3} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x} - \\ - \frac{M_M}{A_k} \cdot q_k \cdot g \cdot \operatorname{sen}\left(\alpha_k\right) + \frac{M_M \cdot \Omega \cdot \pi \cdot d_k \cdot \left(\theta_E - \theta\right)}{A_k} \tag{III.13}$$

Após as considerações de estado estacionário e da invariância de q_k ao longo da *pipeline* (Eq. III.3), e dividindo-se ambos os lados da Eq. III.13 por $M_M.q_k/\rho.A_k$, chega-se à Eq. III.14.

$$\frac{\rho}{M_M} \cdot \frac{d\overline{H}}{dx} - \left(\frac{q_k}{\rho \cdot A_k} \right)^2 \cdot \frac{d\rho}{dx} = -\rho \cdot g \cdot \operatorname{sen}\left(\alpha_k\right) + \frac{\Omega \cdot \rho \cdot \pi \cdot d_k \cdot \left(\theta_E - \theta\right)}{q_k} \tag{III.14}$$

Nas Eqs. III.10 e III.14 aparecem derivadas totais da densidade molar e da entalpia molar, mas ambas dependem das derivadas em pressão e temperatura, estas, por sua vez, distribuídas espacialmente. Na Eq. III.15, utiliza-se a regra da cadeia para abrir a derivada parcial de ρ. Desta mesma equação surgem as definições de Ξ_θ e de Ξ_P, propriedades termodinâmicas obtidas via EOS que serão utilizados daqui para frente.

$$\frac{d\rho}{dx} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right)_{P,\underline{y}} \cdot \frac{d\theta}{dx} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{\theta,\underline{y}} \cdot \frac{dP}{dx} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial x} = \Xi_\theta \cdot \frac{d\theta}{dx} + \Xi_P \cdot \frac{dP}{dx} \tag{III.15}$$

Similarmente, a Eq. III.16 faz uso da regra da cadeia para abrir a derivada espacial da entalpia molar.

$$\frac{d\overline{H}}{dx} = \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial \theta} \right)_{P,\underline{y}} \cdot \frac{d\theta}{dx} + \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P} \right)_{\theta,\underline{y}} \cdot \frac{dP}{dx} \Rightarrow \frac{d\overline{H}}{dx} = \overline{C_P} \cdot \frac{d\theta}{dx} + \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P} \right)_{\theta,\underline{y}} \cdot \frac{dP}{dx} \tag{III.16}$$

A derivada parcial da entalpia molar pela pressão a temperatura constante pode ser obtida substituindo-se uma das Relações de Maxwell (Eq. III.37, explorada mais à frente) na Eq. III.17. A Eq. III.18 pode ser obtida pela regra da cadeia, levando-se em conta o fato de que $\rho(V) = M_M/V$. Substituindo-se esta última na Eq. III.17, chega-se por fim à Eq. III.19.

$$d\overline{H} = \overline{V} \cdot dP + \theta \cdot d\overline{S} \Rightarrow \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P}\right)_{\theta,\underline{y}} = \overline{V} + \theta \cdot \left(\frac{\partial \overline{S}}{\partial P}\right)_{\theta,\underline{y}} \Rightarrow \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P}\right)_{\theta,\underline{y}} = \overline{V} - \theta \cdot \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \theta}\right)_{P,\underline{y}} \quad \text{(III.17)}$$

$$\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \theta}\right)_{P,\underline{y}} = -\frac{\overline{V}^2}{M_M} \cdot \Xi_\theta \quad \text{(III.18)}$$

$$\left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P}\right)_{\theta,\underline{y}} = \frac{M_M}{\rho} \cdot \left(1 + \frac{\theta \cdot \Xi_\theta}{\rho}\right) \quad \text{(III.19)}$$

Desta forma, a derivada total da entalpia molar no espaço é dada pela Eq. III.20.

$$\frac{d\overline{H}}{dx} = \overline{C_P} \cdot \frac{d\theta}{dx} + \frac{M_M}{\rho} \cdot \left(1 + \frac{\theta \cdot \Xi_\theta}{\rho}\right) \cdot \frac{dP}{dx} \quad \text{(III.20)}$$

Substituindo-se a Eq. III.15 na Eq. III.10 obtém-se a Eq. III.21, que é manipulada com o objetivo de chegar à Eq. III.22.

$$\frac{dP}{dx} - \left(\frac{q_k}{A_k \cdot \rho}\right)^2 \cdot \left(\Xi_\theta \cdot \frac{d\theta}{dx} + \Xi_P \cdot \frac{dP}{dx}\right) - = -\rho \cdot g \cdot \text{sen}(\alpha_k) - \frac{\Psi \cdot \pi \cdot d_k}{A_k} \quad \text{(III.21)}$$

$$\left(1 - \Xi_P \cdot \left(\frac{q_k}{A_k \cdot \rho}\right)^2\right) \cdot \frac{dP}{dx} - \Xi_\theta \cdot \left(\frac{q_k}{A_k \cdot \rho}\right)^2 \cdot \frac{d\theta}{dx} = -\rho \cdot g \cdot \text{sen}(\alpha_k) - \frac{\Psi \cdot \pi \cdot d_k}{A_k} \quad \text{(III.22)}$$

Similarmente, as Eqs. III.15 e III.20 podem ser substituídas em Eq. III.14 para gerar a Eq. III.23. Esta última é manipulada para resultar na Eq. III.24.

$$\frac{\rho}{M_M} \cdot \left(\overline{C_P} \cdot \frac{d\theta}{dx} + \frac{M_M}{\rho} \cdot \left(1 + \frac{\theta \cdot \Xi_\theta}{\rho}\right) \cdot \frac{dP}{dx}\right) - \left(\frac{q_k}{\rho \cdot A_k}\right)^2 \cdot \left(\Xi_\theta \cdot \frac{d\theta}{dx} + \Xi_P \cdot \frac{dP}{dx}\right) = -\rho \cdot g \cdot \text{sen}(\alpha_k) + \frac{\Omega \cdot \rho \cdot \pi \cdot d_k \cdot (\theta_E - \theta)}{q_k} \quad \text{(III.23)}$$

$$\left(1 - \Xi_P \cdot \left(\frac{q_k}{\rho \cdot A_k}\right)^2 + \frac{\theta \cdot \Xi_\theta}{\rho}\right) \cdot \frac{dP}{dx} + \left(\frac{\rho \cdot \overline{C_P}}{M_M} - \Xi_\theta \cdot \left(\frac{q_k}{\rho \cdot A_k}\right)^2\right) \cdot \frac{d\theta}{dx} = -\rho \cdot g \cdot \text{sen}(\alpha_k) + \frac{\Omega \cdot \rho \cdot \pi \cdot d_k \cdot (\theta_E - \theta)}{q_k} \quad \text{(III.24)}$$

É prático isolar as funções para a derivada em P e para a derivada em θ extraídas das Eqs. III.22 e III.24. Estas seriam as Eqs. III.25 e III.26, que podem ser integradas ao longo do trecho k da *pipeline* para a simulação do escoamento. A Eq. III.27 pode ser integrada juntamente às duas últimas para calcular o inventário da rede I, isto é, a quantidade total de matéria que percorre o sistema.

$$\frac{dP}{dx} = \frac{\left(\frac{q_k}{\rho \cdot A_k}\right)^2 \cdot \Xi_\theta \cdot \left(\frac{\Psi \cdot \pi \cdot d_k}{A_k} - \frac{\Omega_k \cdot \rho \cdot \pi \cdot d_k \cdot \left(\theta_E - \theta\right)}{q_k}\right) - \frac{\rho \cdot \overline{C_P}}{M_M} \cdot \left(\rho \cdot g \cdot \mathrm{sen}\left(\alpha_k\right) + \frac{\Psi \cdot \pi \cdot d_k}{A_k}\right)}{\left(\frac{q_k}{\rho \cdot A_k}\right)^2 \cdot \left(\frac{\theta \cdot \Xi_\theta{}^2}{\rho} - \frac{\rho \cdot \overline{C_P}}{M_M}\right) + \frac{\rho \cdot \overline{C_P}}{M_M}} \qquad \text{(III.25)}$$

$$\frac{d\theta}{dx} = \frac{\left(1 - \left(\frac{q_k}{\rho \cdot A_k}\right)^2 \cdot \Xi_P\right) \cdot \left(\frac{\Psi \cdot \pi \cdot d_k}{A_k} - \frac{\Omega_k \cdot \rho \cdot \pi \cdot d_k \cdot \left(\theta_E - \theta\right)}{q_k}\right) + \frac{\theta \cdot \Xi_\theta}{\rho} \cdot \left(\rho \cdot g \cdot \mathrm{sen}\left(\alpha_k\right) + \frac{\Psi \cdot \pi \cdot d_k}{A_k}\right)}{\left(\frac{q_k}{\rho \cdot A_k}\right)^2 \cdot \left(\frac{\theta \cdot \Xi_\theta{}^2}{\rho} - \frac{\rho \cdot \overline{C_P}}{M_M}\right) + \frac{\rho \cdot \overline{C_P}}{M_M}} \qquad \text{(III.26)}$$

$$\frac{dI}{dx} = \rho \cdot A_k \qquad \text{(III.27)}$$

Está claro que muitos parâmetros devem ser calculados antes de se proceder ao cálculo dos integrandos das Eqs. III.25—III.27. Alguns desses parâmetros, como ρ, Ξ_θ e Ξ_P, vêm da EOS escolhida para o fluido. A tensão de cisalhamento na parede Ψ, por sua vez, necessita de uma equação constitutiva adicional. Por fim, o parâmetro θ_E diz respeito ao ambiente que circunda a *pipeline*, e deverá ser avaliado por considerações adicionais.

III.2 — Parâmetros via Equação de Estado

As Eqs. III.28 e III.29 são, respectivamente, a Equação de Estado para um gás ideal e a Equação de Estado cúbica genérica. Nesta última, a substituição dos termos U e W resulta nas equações de Van der Waals, de Redlich-Kwong, de Soave-Redlich-Kwong e de Peng-Robinson, como apontado na Tabela III.1.

Neste trabalho será utilizada somente a EOS-PR. Segundo Mazzoccoli et al. (2014), esta é a EOS cúbica que melhor se adequa à modelagem do CO_2 nas condições típicas de *pipelines*. Segundo estes autores, na verdade, as melhores EOS para simulação de carbodutos são a GERG e a LKP, mas estas EOS não são cúbicas e serão, portanto, desconsideradas. Zhao et al. (2013) reiteram que a EOS-PR é apropriada para a modelagem de CO_2 supercrítico, frisando que sua escolha é recomendada para casos em que a fração molar de dióxido de carbono na mistura é sobrepujante às demais. Curiosamente, Brown et al. (2014) afirmam de passagem que esta EOS não é apropriada para CO_2 em fase densa, sem apresentar maiores discussões. Na verdade, EOS cúbicas não costumam obter resultados muito precisos no cálculo do volume molar (nem, portanto, da densidade molar, da compressibilidade, da expansividade etc.). Estudos incipientes vêm sendo realizados no sentido de obter parâmetros que adaptariam essas EOS ao comportamento do CO_2, permitindo uma melhor modelagem dos dados PVT. Por ora, assume-se apenas que a EOS-PR é a melhor EOS cúbica para o que este trabalho se propõe a fazer. Propõe-se a adaptação no futuro dos cálculos apresentados aqui para modelos como GERG, LKP e SAFT.

Sabe-se que EOS cúbicas tipicamente erram a densidade do CO_2, o que evidentemente afetará o cálculo dos coeficientes Ξ_θ e Ξ_P. Propõe-se a investigação de parâmetros aplicáveis à EOS próprios para a obtenção desses fatores. Além disso, compreende-se que, próximo ao ponto crítico, os resultados da EOS deixem a desejar

quando comparados a dados empíricos. Isto, entretanto, não deve afetar estas simulações, posto que as condições de escoamento do CO_2 distam bastante do ponto crítico.

$$P = \frac{R \cdot \theta}{\overline{V}} \tag{III.28}$$

$$P = \frac{R \cdot \theta}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\overline{V}^2 + U \cdot \overline{V} \cdot b + W \cdot b^2} \tag{III.29}$$

Tabela III.1 — Dados para especificação da Equação de Estado

EOS	**U**	**W**	**Ω_A**	**Ω_B**	**$\Phi(\theta)$**
VDW	0	0	0,42188	0,12500	1
RK	1	0	0,42748	0,08664	$(\theta/\theta_C)^{-0,5}$
SRK	1	0	0,42748	0,08664	$(1+g(\omega).(1-(\theta/\theta_C)^{0,5}))^2$ $g(\omega) = 0,48508+1,55171.\omega-0,15610.\omega^2$
PR	2	-1	0,45724	0,07780	$(1+g(\omega).(1-(\theta/\theta_C)^{0,5}))^2$ $g(\omega) = 0,37464+1,54226.\omega-0,26992.\omega^2$

Para compor a EOS cúbica é preciso calcular os valores de a_k e de b_k para cada componente da mistura através das Eqs. III.30 e III.31. Depois disso, a e b de mistura podem ser calculados via Eqs. III.32 e III.33. Na Eq. III.32, K_{ij} é o parâmetro binário de interação. Na ausência deste parâmetro, assume-se que seu valor seja nulo. Alguns parâmetros K_{ij} de EOS-PR que talvez sejam interessantes para a simulação de *pipelines* de CO_2 foram retirados da base de dados de simuladores comerciais de processo e compilados na Tabela III.2.

$$a_k = \frac{\Omega_A \cdot \left(R \cdot \theta_{C_k}\right)^2}{P_{C_k}} \tag{III.30}$$

$$b_k = \frac{\Omega_B \cdot R \cdot \theta_{C_k}}{P_{C_k}} \tag{III.31}$$

$$a = \sum_{i=1}^{C}\sum_{j=1}^{C} y_i \cdot y_j \cdot \sqrt{a_i} \cdot \sqrt{a_j} \cdot \sqrt{\Phi_i} \cdot \sqrt{\Phi_j} \cdot \left(1 - K_{ij}\right) \tag{III.32}$$

$$b = \sum_{i=1}^{C} y_i \cdot b_i \tag{III.33}$$

Tabela III.2 — Coeficientes binários de EOS-PR úteis ao modelo de dutovia

K_{ij}	**j = CO_2**	**j = CH_4**	**j = C_2H_6**	**j = C_3H_8**	**j = H_2O**	**j = N_2**
i = CO_2	—	0,10000	0,12980	0,13500	0,04450	-0,02000
i = CH_4	0,10000	—	0,00224	0,00683	0,50000	0,036000
i = C_2H_6	0,12980	0,00224	—	0,00126	0,50000	0,050000
i = C_3H_8	0,13500	0,00683	0,00126	—	0,50000	0,080000
i = H_2O	0,04450	0,50000	0,50000	0,50000	—	-0,31560
i = N_2	-0,02000	0,036000	0,050000	0,080000	-0,31560	—

Fonte: *Base de dados de simuladores comerciais comuns*

A Tabela III.3, por sua vez, apresenta os parâmetros críticos P_C, θ_C e Z_C para os mesmos componentes contemplados na Tabela III.2, bem como seus respectivos fatores acêntricos ω e suas massas molares M_M. Todos esses dados são adaptados de Smith et al. (2007).

Tabela III.3 — Parâmetros P_C, θ_C, Z_C e ω úteis ao modelo de dutovia

Componente	P_C (bar)	θ_C (K)	Z_C	ω	M_M (g/mol)
CO_2	73,83	304,2	0,274	0,224	44,011
CH_4	45,99	190,6	0,286	0,012	16,043
C_2H_6	48,72	305,3	0,279	0,100	30,070
C_3H_8	42,48	369,8	0,276	0,152	44,097
H_2O	220,55	647,1	0,229	0,345	18,015
N_2	34,00	126,2	0,289	0,038	28,014

Fonte: *Smith et al., 2007*

Para os cálculos que vêm logo a seguir, é útil dispor das Relações de Maxwell. São as Eqs. III.34—III.37, que relacionam as derivadas parciais de importantes variáveis termodinâmicas.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{S}}\right)_{\bar{V},\underline{y}} = -\left(\frac{\partial \theta}{\partial \bar{V}}\right)_{\bar{S},\underline{y}} \tag{III.34}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \bar{S}}\right)_{P,\underline{y}} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_{\bar{S},\underline{y}} \tag{III.35}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_{\bar{V},\underline{y}} = \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{V}}\right)_{\theta,\underline{y}} \tag{III.36}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P}\right)_{\theta,\underline{y}} = -\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \theta}\right)_{P,\underline{y}} \tag{III.37}$$

Também serão utilizadas a Eq. III.38, resultante da aplicação da regra da cadeia, e as Eqs. III.39 e III.40, frutos da derivação por partes.

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \theta}\right)_{P,\underline{y}} \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_{\bar{V},\underline{y}} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_{\theta,\underline{y}} = -1 \tag{III.38}$$

$$d\left(P \cdot \bar{V}\right) = \bar{V} \cdot dP + P \cdot d\bar{V} \tag{III.39}$$

$$d\bar{V} = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_{\theta,\underline{y}} \cdot dP \tag{III.40}$$

III.2.1 — Cálculo de C_P

A capacidade calorífica molar real da mistura é dada pela soma da capacidade calorífica molar do gás ideal, que pode ser obtida através de correlações com a temperatura, com a capacidade calorífica residual molar. A Eq. III.41 contempla o cálculo da capacidade calorífica molar a pressão constante. Para capacidade calorífica

molar a volume constante, a simbologia é similar trocando-se o índice P por V. Vale lembrar também da relação entre C_P' e C_V' (Eq. III.42).

$$\overline{C_P} = \overline{C_P}' + \overline{C_P}^R \tag{III.41}$$

$$\overline{C_P}' = \overline{C_V}' + R \tag{III.42}$$

Embora C_P' não seja obtido via EOS, ele o será através da aplicação de um simples polinômio, dado pela Eq. III.43 com quatro coeficientes próprios para cada componente. Alguns deles foram retirados de Smith et al. (2007) e encontram-se na Tabela III.4.

$$\overline{C_P}' = a + b \cdot \theta + c \cdot \theta^2 + d \cdot \theta^{-2} \tag{III.43}$$

Tabela III.4 — Coeficientes para o cálculo de C_P' úteis ao modelo de dutovia

Componente	a/R	$b.10^3/R$	$c.10^6/R$	$d.10^{-5}/R$
CO_2	5,457	1,045	0,000	-1,157
CH_4	1,702	9,081	-2,164	0,000
C_2H_6	1,131	19,225	-5,561	0,000
C_3H_8	1,213	28,785	-8,824	0,000
H_2O	3,470	1,450	0,000	0,121
N_2	3,280	0,593	0,000	0,040

Fonte: *Smith et al., 2007*

A correlação dada pela Eq. III.43 tem validade recomendada até 1500ºC para todos os hidrocarbonetos presentes na Tabela III.4 e de até 2000ºC para CO_2, água e nitrogênio. Para misturas, basta que se encontre o C_P' de cada molécula separadamente e se tire uma média de todas as moléculas do sistema balanceadas por suas respectivas frações molares.

Os cálculos a seguir visam demonstrar como é calculado o C_P^R. A Eq. III.44 é a definição de entalpia residual molar, enquanto a Eq. III.45 explicita qual a derivada parcial da entalpia pela pressão a temperatura e composição constantes. A esta última pode ser aplicada a Relação de Maxwell dada pela Eq. III.37.

$$\overline{H}^R = \int_0^P \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} - \left(\frac{\partial \overline{H}'}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} dP \tag{III.44}$$

$$\left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} = \overline{V} + \theta \cdot \left(\frac{\partial \overline{S}}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} \Rightarrow \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} = \overline{V} - \theta \cdot \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \theta} \right)_{P, \underline{y}} \tag{III.45}$$

Para gás ideal (Eq. III.28), demonstra-se pela Eq. III.46 que a entalpia não varia com a pressão quando temperatura e composição se mantêm constantes, o que reduz a Eq. III.44 à Eq. III.47.

$$\left(\frac{\partial \overline{H}'}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} = \overline{V} - \frac{R \cdot \theta}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial \overline{H}'}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} = 0 \tag{III.46}$$

$$\overline{H}^{R} = \int_{0}^{P} \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} dP \tag{III.47}$$

Agora substitui-se a Eq. III.45 na Eq. III.47 gerando a Eq. III.48. Esta integral pode ser separada em duas partes. À primeira parte aplica-se a Eq. III.39, apresentada há pouco, o que resulta em duas novas integrais, uma em (P.V) e outra apenas em V. Considerando-se que para gás ideal vale a Eq. III.28, chega-se enfim à Eq. III.49.

$$\begin{aligned} &\overline{H}^{R} = \int_{0}^{P} \overline{V} - \theta \cdot \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \theta} \right)_{P, \underline{y}} dP \Rightarrow \overline{H}^{R} = \int_{0}^{P} \overline{V} \cdot dP - \int_{0}^{P} \theta \cdot \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \theta} \right)_{P, \underline{y}} dP \Rightarrow \\ &\Rightarrow \overline{H}^{R} = \int_{\left(P \cdot \overline{V}\right)}^{\left(P \cdot \overline{V}\right)} d\left(P \cdot \overline{V}\right) - \int_{\infty}^{\overline{V}} P \cdot d\overline{V} - \int_{0}^{P} \theta \cdot \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \theta} \right)_{P, \underline{y}} dP \end{aligned} \tag{III.48}$$

$$\overline{H}^{R} = P \cdot \overline{V} - R \cdot \theta - \int_{\infty}^{\overline{V}} P \cdot d\overline{V} - \int_{0}^{P} \theta \cdot \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \theta} \right)_{P, \underline{y}} dP \tag{III.49}$$

O último termo da Eq. III.49 é uma integral em P. Com a Eq. III.40, pode-se transformar a variável de integração de P para V, permitindo então que as duas últimas integrais sejam aglutinadas, resultando na Eq. III.50.

$$\overline{H}^{R} = P \cdot \overline{V} - R \cdot \theta + \int_{\overline{V}}^{\infty} P - \theta \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_{\overline{V}, \underline{y}} d\overline{V} \tag{III.50}$$

A derivação parcial da pressão pela temperatura a volume e composição constantes, valendo para qualquer uma das EOS cúbicas, é dada pela Eq. III.51. Com esta, a Eq. III.50 pode ser reescrita como Eq. III.52. (A relação entre os parâmetros U e W apresentadas na Eq. III.29 genérica e os parâmetros α e β utilizados de agora em diante são dados na Eq. III.53.)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_{\overline{V}, \underline{y}} = \frac{R}{\overline{V} - b} - \frac{1}{\left(\overline{V} + \alpha \cdot b\right) \cdot \left(\overline{V} - \beta \cdot b\right)} \cdot \frac{da}{d\theta} \tag{III.51}$$

$$\begin{aligned} &\overline{H}^{R} = P \cdot \overline{V} - R \cdot \theta + \left(\theta \cdot \left(\frac{da}{d\theta} \right) - a \right) \cdot \int_{\overline{V}}^{\infty} \frac{1}{\left(\overline{V} + \alpha \cdot b\right) \cdot \left(\overline{V} - \beta \cdot b\right)} d\overline{V} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \overline{H}^{R} = P \cdot \overline{V} - R \cdot \theta + \left(\theta \cdot \left(\frac{da}{d\theta} \right) - a \right) \cdot \frac{1}{\left(\alpha + \beta\right) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{\overline{V} + \alpha \cdot b}{\overline{V} - \beta \cdot b} \right) \end{aligned} \tag{III.52}$$

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{U}{2} \right)^{2} - W} + \frac{U}{2}; \; \beta = \sqrt{\left(\frac{U}{2} \right)^{2} - W} - \frac{U}{2} \tag{III.53}$$

Deriva-se agora esta última equação pela temperatura, mantendo-se a pressão e a composição constantes, para que se obtenha o C_P^R (Eq. III.54).

$$\overline{C_P}^R = P \cdot \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \theta}\right)_{P,\underline{y}} - R + \left(\frac{d^2 a}{d\theta^2}\right) \cdot \frac{\theta}{(\alpha+\beta)\cdot b} \cdot \ln\left(\frac{\overline{V}+\alpha\cdot b}{\overline{V}-\beta\cdot b}\right) - \\ -\left(\theta \cdot \left(\frac{da}{d\theta}\right) - a\right) \cdot \frac{1}{\left(\overline{V}+\alpha\cdot b\right)\cdot\left(\overline{V}-\beta\cdot b\right)} \cdot \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \theta}\right)_{P,\underline{y}} \qquad \text{(III.54)}$$

A utilização da Eq. III.38 (da regra da cadeia) juntamente com a aplicação de derivadas parciais na EOS-PR gera a Eq. III.55, na qual é dada a derivada parcial do volume molar pela temperatura à pressão e composição constantes.

$$\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \theta}\right)_{p,\underline{y}} = \frac{\dfrac{R}{\overline{V}-b} - \dfrac{1}{\left(\overline{V}+\alpha\cdot b\right)\cdot\left(\overline{V}-\beta\cdot b\right)} \cdot \left(\dfrac{da}{d\theta}\right)}{\dfrac{R\cdot\theta}{\left(\overline{V}-b\right)^2} - \dfrac{a\cdot\left(2\cdot\overline{V}+(\alpha-\beta)\cdot b\right)}{\left(\overline{V}+\alpha\cdot b\right)^2\cdot\left(\overline{V}-\beta\cdot b\right)^2}} \qquad \text{(III.55)}$$

Finalmente, as Eqs. III.56—III.59, obtidas pela aplicação direta do cálculo diferencial sobre a Eq. III.32, mostram como são obtidas as derivadas primeira e segunda do parâmetro a com a temperatura.

$$\frac{da}{d\theta} = \frac{1}{2}\cdot\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} y_i \cdot y_j \cdot a_i^{1/2} \cdot a_j^{1/2} \cdot \left(\Phi_i^{-1/2}\cdot\Phi_j^{1/2}\cdot\left(\frac{d\Phi_i}{d\theta}\right) + \Phi_i^{1/2}\cdot\Phi_j^{-1/2}\cdot\left(\frac{d\Phi_j}{d\theta}\right)\right)\cdot\left(1-K_{ij}\right) \qquad \text{(III.56)}$$

$$\frac{d^2 a}{d\theta^2} = \frac{1}{4}\cdot\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} y_i \cdot y_j \cdot a_i^{1/2} \cdot a_j^{1/2} \cdot \left(\left(\Phi_i^{-1/2}\cdot\Phi_j^{-1/2} - \Phi_i^{-3/2}\cdot\Phi_j^{1/2}\right)\cdot\left(\frac{d\Phi_i}{d\theta}\right) + 2\cdot\Phi_i^{-1/2}\cdot\Phi_j^{1/2}\cdot\left(\frac{d^2\Phi_i}{d\theta^2}\right) + \right. \\ \left. + \left(\Phi_i^{-1/2}\cdot\Phi_j^{-1/2} - \Phi_i^{1/2}\cdot\Phi_j^{-3/2}\right)\cdot\left(\frac{d\Phi_j}{d\theta}\right) + 2\cdot\Phi_i^{1/2}\cdot\Phi_j^{-1/2}\cdot\left(\frac{d^2\Phi_j}{d\theta^2}\right)\right)\cdot\left(1-K_{ij}\right) \qquad \text{(III.57)}$$

$$\frac{d\Phi_k}{d\theta} = -g(\omega_k)\cdot\theta^{-1/2}\cdot\sqrt{\frac{\Phi_k}{\theta_{C_k}}} \qquad \text{(III.58)}$$

$$\frac{d^2\Phi_k}{d\theta^2} = \frac{g(\omega_k)}{2}\cdot\left(\frac{g(\omega_k)}{\theta\cdot\theta_{C_k}} + \theta^{-3/2}\cdot\sqrt{\frac{\Phi_k}{\theta_{C_k}}}\right) \qquad \text{(III.59)}$$

Feitos os cálculos, soma-se o C_P^R obtido ao C_P' encontrado via correlação com a temperatura (Eq. III.43) para obter-se o C_P real, como já indicado pela Eq. III.41.

III.2.2 — Cálculo de C_V

O método para o cálculo de C_V^R é bastante similar ao do cálculo de C_P^R e será discutido um pouco menos detalhadamente. A Eq. III.60 define a energia interna residual molar, enquanto a Eq. III.61 indica a derivada parcial da energia interna molar pelo volume molar mantendo-se as demais propriedades termodinâmicas constantes. A esta última equação aplica-se a Relação de Maxwell dada pela Eq. III.36. Demonstra-se

pela Eq. III.62 que esta derivada parcial é nula para o caso do gás ideal (Eq. III.28), o que faz com que a Eq. III.60 se resuma à Eq. III.63.

$$\overline{U}^{R} = \int_{\infty}^{\overline{V}} \left(\frac{\partial \overline{U}}{\partial \overline{V}} \right)_{\theta, \underline{y}} - \left(\frac{\partial \overline{U'}}{\partial \overline{V}} \right)_{\theta, \underline{y}} d\overline{V} \tag{III.60}$$

$$\left(\frac{\partial \overline{U}}{\partial \overline{V}} \right)_{\theta, \underline{y}} = -P + \theta \cdot \left(\frac{\partial \overline{S}}{\partial \overline{V}} \right)_{\theta, \underline{y}} \Rightarrow \left(\frac{\partial \overline{U}}{\partial \overline{V}} \right)_{\theta, \underline{y}} = -P + \theta \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_{\overline{V}, \underline{y}} \tag{III.61}$$

$$\left(\frac{\partial \overline{U'}}{\partial \overline{V}} \right)_{\theta, \underline{y}} = -P + \frac{R \cdot \theta}{\overline{V}} \Rightarrow \left(\frac{\partial \overline{U'}}{\partial \overline{V}} \right)_{\theta, \underline{y}} = 0 \tag{III.62}$$

$$\overline{U}^{R} = \int_{\overline{V}}^{\infty} P - \theta \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_{\overline{V}, \underline{y}} d\overline{V} \tag{III.63}$$

Esta integral é idêntica à presente na Eq. III.50. Seu valor é dado pela Eq. III.64. A derivada parcial da energia interna residual molar pela temperatura, a volume e composição constantes, é o próprio C_V^R (Eq. III.65). De fato, C_V^R e C_P^R estão intimamente relacionados segundo a Eq. III.66, bastando comparar as Eqs. III.54 e III.65 para percebê-lo.

$$\overline{U}^{R} = \left(\theta \cdot \left(\frac{da}{d\theta} \right) - a \right) \cdot \frac{1}{(\alpha + \beta) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{\overline{V} + \alpha \cdot b}{\overline{V} - \beta \cdot b} \right) \tag{III.64}$$

$$\overline{C_V}^{R} = \left(\frac{d^2 a}{d\theta^2} \right) \cdot \frac{\theta}{(\alpha + \beta) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{\overline{V} + \alpha \cdot b}{\overline{V} - \beta \cdot b} \right) \tag{III.65}$$

$$\overline{C_P}^{R} = \overline{C_V}^{R} + \frac{P - \left(\theta \cdot \left(\frac{da}{d\theta} \right) - a \right)}{(\overline{V} + \alpha \cdot b) \cdot (\overline{V} - \beta \cdot b)} \cdot \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \theta} \right)_{p, \underline{y}} - R \tag{III.66}$$

A derivada segunda do parâmetro a pela temperatura já foi apresentada anteriormente (Eq. III.57). Somando-se o C_V^R ao C_V' dado pela Eq. III.42 chega-se facilmente ao valor do C_V real.

III.2.3 — Cálculo de Ξ_P

Este coeficiente, relacionado à compressibilidade isotérmica do fluido, indica como a densidade molar varia com a pressão, mantidas as demais variáveis de estado. Em outras palavras, é dado pela Eq. III.67, na qual se leva em conta a relação fundamental entre densidade e volume e aplica-se a regra da cadeia.

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} = -\frac{M_M}{\overline{V}^2} \cdot \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} \tag{III.67}$$

A derivada parcial do volume molar pela pressão, a temperatura e composição constantes, é apenas a inversa da derivada parcial da pressão pelo volume molar (dada pela Eq. III.68 e já usada antes para compor a Eq. III.55). A obtenção da Eq. III.69 torna-se, então, trivial.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \overline{V}}\right)_{\theta,\underline{y}} = -\frac{R\cdot\theta}{\left(\overline{V}-b\right)^2} + \frac{a\cdot\left(2\cdot\overline{V}+(\alpha-\beta)\cdot b\right)}{\left(\overline{V}+\alpha\cdot b\right)^2\cdot\left(\overline{V}-\beta\cdot b\right)^2} \tag{III.68}$$

$$\Xi_P = \frac{M_M}{\overline{V}^2}\cdot\frac{1}{\dfrac{R\cdot\theta}{\left(\overline{V}-b\right)^2} - \dfrac{a\cdot\left(2\cdot\overline{V}+(\alpha-\beta)\cdot b\right)}{\left(\overline{V}+\alpha\cdot b\right)^2\cdot\left(\overline{V}-\beta\cdot b\right)^2}} \tag{III.69}$$

III.2.4 — Cálculo de Ξ_θ

Este coeficiente, relacionado à expansividade isobárica do fluido, é derivado de forma semelhante ao anterior. A definição de Ξ_θ, analogamente à Eq. III.67, é dada pela Eq. III.70. A derivada parcial do volume molar pela temperatura já foi obtida anteriormente na Eq. III.55, e sua substituição na Eq. III.70 gera a Eq. III.71.

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \theta}\right)_{P,\underline{y}} = -\frac{M_M}{\overline{V}^2}\cdot\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \theta}\right)_{P,\underline{y}} \tag{III.70}$$

$$\Xi_\theta = -\frac{M_M}{\overline{V}^2}\cdot\frac{\dfrac{R}{\overline{V}-b} - \dfrac{1}{\left(\overline{V}+\alpha\cdot b\right)\cdot\left(\overline{V}-\beta\cdot b\right)}\cdot\left(\dfrac{da}{d\theta}\right)}{\dfrac{R\cdot\theta}{\left(\overline{V}-b\right)^2} - \dfrac{a\cdot\left(2\cdot\overline{V}+(\alpha-\beta)\cdot b\right)}{\left(\overline{V}+\alpha\cdot b\right)^2\cdot\left(\overline{V}-\beta\cdot b\right)^2}} \tag{III.71}$$

III.2.5 — Cálculo de c

A velocidade do som no fluido é dada pela raiz quadrada da derivada parcial da pressão pela densidade molar, mantidas constantes entropia e composição (Eq. III.72). Similarmente à Eq. III.67, encontra-se a Eq. III.73 considerando-se a relação entre volume e densidade. A diferença é que desta vez a compressão é isentrópica, não isotérmica.

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{S,\underline{y}}} \tag{III.72}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{S,\underline{y}} = -\frac{\overline{V}^2}{M_M}\cdot\left(\frac{\partial P}{\partial \overline{V}}\right)_{\overline{S},\underline{y}} \tag{III.73}$$

Pode-se definir S como função de T e V ou de T e P, obtendo-se assim as Eqs. III.74 e III.75 para a diferencial da entropia. A elas foram também aplicadas as Relações de Maxwell dadas respectivamente pelas Eqs. III.36 e III.37.

$$d\bar{S} = \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{V}}\right)_{\theta,\underline{y}} \cdot d\bar{V} + \frac{\overline{C_V}}{\theta} \cdot d\theta \Rightarrow d\bar{S} = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_{\bar{V},\underline{y}} \cdot d\bar{V} + \frac{\overline{C_V}}{\theta} \cdot d\theta \tag{III.74}$$

$$d\bar{S} = \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P}\right)_{\theta,\underline{y}} \cdot dP + \frac{\overline{C_P}}{\theta} \cdot d\theta \Rightarrow d\bar{S} = -\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \theta}\right)_{P,\underline{y}} \cdot dP + \frac{\overline{C_P}}{\theta} \cdot d\theta \tag{III.75}$$

A derivação destas duas últimas equações a V e S constantes resulta respectivamente nas igualdades dadas pelas Eqs. III.76 e III.77. Substituindo-se então a Eq. III.76 na Eq. III.77 atinge-se rapidamente a Eq. III.78.

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \bar{V}}\right)_{\bar{S},\underline{y}} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_{\bar{V},\underline{y}} \cdot \frac{\theta}{C_V} \tag{III.76}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_{\bar{S},\underline{y}} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial \bar{V}}\right)_{\bar{S},\underline{y}} \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial \bar{V}}\right)_{P,\underline{y}} \cdot \frac{\overline{C_P}}{\theta} \tag{III.77}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_{\bar{S},\underline{y}} = -\frac{\overline{C_P}}{\overline{C_V}} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_{\bar{V},\underline{y}} \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial \bar{V}}\right)_{P,\underline{y}} \tag{III.78}$$

Aplicando-se a Eq. III.78 à Eq. III.73, chega-se à Eq. III.79, onde ainda pode haver uma simplificação via regra da cadeia (Eq. III.38).

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{S,\underline{y}} = \frac{\bar{V}^2}{M_M} \cdot \frac{\overline{C_P}}{\overline{C_V}} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_{\bar{V},\underline{y}} \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial \bar{V}}\right)_{P,\underline{y}} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{S,\underline{y}} = -\frac{\bar{V}^2}{M_M} \cdot \frac{\overline{C_P}}{\overline{C_V}} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_{\theta,\underline{y}} \tag{III.79}$$

Torna-se bastante claro que há uma relação entre a derivada da densidade com pressão em temperatura e composição constantes, Ξ_P, e a velocidade do som, intermediada pela razão entre C_P e C_V. De fato, o valor da velocidade do som no fluido vem naturalmente de três das quatro últimas grandezas termodinâmicas calculadas neste capítulo, de acordo com a Eq. III.80.

$$c = \sqrt{\frac{\overline{C_P}}{\overline{C_V}} \cdot \frac{1}{\Xi_P}} \tag{III.80}$$

III.2.6 — Cálculo de demais variáveis termodinâmicas

Neste trabalho, não houve nem interesse nem necessidade de se calcular variáveis termodinâmicas como entalpia, entropia, energia interna e energias livres de Helmholtz e de Gibbs. Contudo, como se reconhece que estes parâmetros são úteis para

diversos estudos e como já se andou um longo caminho demonstrando várias relações nesta Seção III.2, decidiu-se demonstrar a obtenção de outras variáveis.

A entropia residual molar da carga pode ser calculada pela Eq. III.81, similar à Eq. III.44 para entalpia residual molar. Utilizando-se a relação de Maxwell Eq. III.37 e considerando-se a Eq. III.28 para gases ideais é possível obter a Eq. III.82, com a qual se transforma a Eq. III.81 na Eq. III.83.

$$\bar{S}^{R} = \int_{0}^{P} \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} - \left(\frac{\partial \bar{S}'}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} dP \tag{III.81}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} = -\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \theta} \right)_{P, \underline{y}} \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{S}'}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} = -\frac{R}{P} \tag{III.82}$$

$$\bar{S}^{R} = \int_{0}^{P} \frac{R}{P} - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \theta} \right)_{P, \underline{y}} dP \tag{III.83}$$

A Eq. III.84 a seguir mostra como a integral da Eq. III.83 pode ser resolvida. Utilizou-se, mais uma vez, das Eqs. III.39 e III.40 para a resolução.

$$\begin{aligned}
\bar{S}^{R} &= R \cdot \int_{0}^{P} \frac{dP}{P} - \int_{\infty}^{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \theta} \right)_{P, \underline{y}} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right)_{\theta, \underline{y}} d\bar{V} \Rightarrow \\
&\Rightarrow \bar{S}^{R} = R \cdot \int_{(P \cdot \bar{V})}^{P \cdot \bar{V}} \frac{d\left(P \cdot \bar{V}\right)}{P \cdot \bar{V}} - R \cdot \int_{\infty}^{\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}} + \int_{\infty}^{\bar{V}} \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_{\bar{V}, \underline{y}} d\bar{V} \Rightarrow \\
&\Rightarrow \bar{S}^{R} = R \cdot \ln\left(\frac{P \cdot \bar{V}}{R \cdot \theta} \right) + \int_{\bar{V}}^{\infty} \frac{R}{\bar{V}} - \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_{\bar{V}, \underline{y}} d\bar{V} \Rightarrow \\
&\Rightarrow \bar{S}^{R} = R \cdot \ln\left(\frac{P \cdot \bar{V}}{R \cdot \theta} \right) + \int_{\bar{V}}^{\infty} \frac{R}{\bar{V}} - \frac{R}{\bar{V} - b} + \frac{\frac{da}{d\theta}}{\left(\bar{V} + \alpha \cdot b\right) \cdot \left(\bar{V} - \beta \cdot b\right)} d\bar{V} \Rightarrow \\
&\Rightarrow \bar{S}^{R} = R \cdot \ln\left(\frac{P \cdot \left(\bar{V} - b\right)}{R \cdot \theta} \right) + \frac{\frac{da}{d\theta}}{(\alpha + \beta) \cdot b} \cdot \ln\left(\frac{\bar{V} + \alpha \cdot b}{\bar{V} - \beta \cdot b} \right)
\end{aligned} \tag{III.84}$$

Pode-se representar a entalpia como função da pressão e da temperatura. Fazendo-se isso, a variação de entalpia se relaciona à variação dessas duas variáveis de acordo com a Eq. III.85. Mas há interesse no momento apenas para o caso de gás ideal (Eq. III.28), e já foi visto na Eq. III.46 que a derivada parcial da entalpia pela pressão a temperatura constante em gases ideais vale zero.

$$d\bar{H} = \bar{C_P} \cdot d\theta + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_{\theta, \underline{y}} \cdot dP \Rightarrow d\bar{H}' = \bar{C_P}' \cdot d\theta \tag{III.85}$$

A variação de entropia em relação à pressão e à temperatura já foi mostrada na Eq. III.75. Similarmente à Eq. III.84, deseja-se simplificá-la para o caso de gás ideal. Isto é feito na Eq. III.86.

$$d\bar{S} = \frac{\overline{C_P}}{\theta} \cdot d\theta - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \theta} \right)_{P,\underline{y}} \cdot dP \Rightarrow d\bar{S}' = \frac{\overline{C_P}'}{\theta} \cdot d\theta - \frac{R}{P} \cdot dP \tag{III.86}$$

A integração das Eqs. III.85 e III.86 de uma condição base θ_0 e P_0 a uma nova condição θ e P é dada pelas Eqs. III.87 e III.88, onde se utilizou o polinômio de C_P' dado pela Eq. III.43.

$$\Delta\bar{H}' = \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{\overline{C_P}'}{\theta} d\theta \Rightarrow \Delta\bar{H}' = a \cdot (\theta - \theta_0) + \frac{b}{2} \cdot (\theta^2 - {\theta_0}^2) + \frac{c}{3} \cdot (\theta^3 - {\theta_0}^3) - d \cdot (\theta^{-1} - {\theta_0}^{-1}) \tag{III.87}$$

$$\Delta\bar{S}' = \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{\overline{C_P}'}{\theta} d\theta - R \cdot \int_{P_0}^{P} \frac{dP}{P} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta\bar{S}' = \int_{\theta_0}^{\theta} \left(a \cdot \theta^{-1} + b + c \cdot \theta + d \cdot \theta^{-3} \right) d\theta - R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0} \right) \Rightarrow \tag{III.88}$$

$$\Rightarrow \Delta\bar{S}' = a \cdot \ln\left(\frac{\theta}{\theta_0} \right) + b \cdot (\theta - \theta_0) + \frac{c}{2} \cdot (\theta^2 - {\theta_0}^2) - \frac{d}{2} \cdot (\theta^{-2} - {\theta_0}^{-2}) - R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0} \right)$$

De posse dos parâmetros H_0 e S_0 para o estado base, pode-se obter a entalpia e a entropia reais para qualquer nova condição com as Eqs. III.89 e III.90. Necessita-se apenas das Eqs. III.52, III.84, III.85 e III.86 para tanto.

$$\bar{H} = \bar{H}^0 - \bar{H}^R(P_0, \theta_0) + \Delta\bar{H}' + \bar{H}^R(P, \theta) \tag{III.89}$$

$$\bar{S} = \bar{S}^0 - \bar{S}^R(P_0, \theta_0) + \Delta\bar{S}' + \bar{S}^R(P, \theta) \tag{III.90}$$

Os demais parâmetros termodinâmicos energia interna molar, energia livre de Helmholtz molar e energia livre de Gibbs molar são então diretamente obtidos das Eqs. III.91—III.93.

$$\bar{U} = \bar{H} - P \cdot \bar{V} \tag{III.91}$$

$$\bar{A} = \bar{U} - \theta \cdot \bar{S} \tag{III.92}$$

$$\bar{G} = \bar{H} - \theta \cdot \bar{S} \tag{III.93}$$

III.3 — Parâmetros via outras equações

Propriedades de transporte e o fator de atrito necessários à resolução do modelo não podem ser obtidos via EOS. É necessário estimar a viscosidade de fluido compressível μ em alta pressão e densidade. O método escolhido é o de Chung et al. (1988). O fator de atrito de Darcy segue via correlação de Churchill (1977).

III.3.1 — Cálculo de μ

Todos os cálculos referentes à viscosidade μ foram obtidos em Prausnitz et al. (2001) e serão demonstrados a seguir.

Primeiramente é necessário estimar ε/k, onde ε é o mínimo potencial de interação entre um par de moléculas e k é a constante de Boltzmann. Também é necessário calcular σ, o "diâmetro da esfera" ou "diâmetro de colisão" da molécula. Estas duas grandezas estão relacionadas às propriedades críticas θ_C e V_C pelas Eqs. III.94 e III.95. Na Eq. III.94, θ_C e ε/k são dados em K. Na Eq. III.95, V_C deve ser inserido em cm³/mol para gerar σ em Å.

$$\frac{\varepsilon}{k} = \frac{\theta_C}{1{,}2593} \tag{III.94}$$

$$\sigma = 0{,}809 \cdot V_C^{\frac{1}{3}} \tag{III.95}$$

Com ε/k, obtém-se a temperatura reduzida θ* segundo a Eq. III.96. Nela, θ_r é a temperatura reduzida pelo valor crítico $\theta_r = \theta/\theta_C$.

$$\theta^* = \frac{\theta}{\varepsilon/k} \Rightarrow \theta^* = 1{,}2593 \cdot \theta_r \tag{III.96}$$

Pode-se agora calcular a integral de colisão de Boltzmann Ωv através da aproximação de Neufeld et al. (1972) dada pela Eq. III.97.

$$\Omega_v = 1{,}16145 \cdot (\theta^*)^{-0{,}14874} + 0{,}52487 \cdot \exp(-0{,}77320 \cdot \theta^*) + 2{,}16178 \cdot \exp(-2{,}43787 \cdot \theta^*) \tag{III.97}$$

O método de Chung et al. (1988) também faz uso de um fator de correção F_C que considera os efeitos da geometria da molécula e sua polaridade. O cálculo de F_C é feito pela Eq. III.98, onde ω é o fator acêntrico, μ_r é o momento de dipolo adimensionalizado e κ é um fator de associação especial para moléculas altamente polares, como alcoóis e ácidos. Uma vez que as moléculas tratadas neste trabalho são, em geral, apolares, μ_r e κ não serão mais discutidos aqui.

$$F_C = 1 - 0{,}2756 \cdot \omega + 0{,}059035 \cdot \mu_r^{\,4} + \kappa \tag{III.98}$$

As Eqs. III.94 e III.95 são aplicáveis apenas a um componente por vez. Para fluidos multicomponentes, algumas correlações são necessárias para se obter $(\varepsilon/k)_m$ e σ_m, bem como M_{Mm} (massa molar da mistura) e ω_m (fator acêntrico da mistura). Estas correlações são explicitadas nas Eqs. III.99—III.106, sendo que as quatro primeiras equações devolvem parâmetros de interação binária e as quatro últimas devolvem os parâmetros de mistura. Nas Eqs. III.99 e III.100, ξ e ς são coeficientes de interação binários comumente igualados à unidade. Obtidos os parâmetros de mistura, basta utilizá-los no lugar dos parâmetros monocomponentes nas Eqs. III.96, III.97 e III.98 para encontrar θ^*_m, Ω_{vm} e F_{Cm}.

$$\sigma_{ij} = \xi_{ij} \cdot \sqrt{\sigma_i \cdot \sigma_j} \tag{III.99}$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{ij} = \zeta_{ij} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_i}{k} \cdot \frac{\varepsilon_j}{k}} \tag{III.100}$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \tag{III.101}$$

$$M_{Mij} = \frac{2 \cdot M_{Mi} \cdot M_{Mj}}{M_{Mi} + M_{Mj}} \tag{III.102}$$

$$\sigma_m{}^3 = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} y_i \cdot y_j \cdot \sigma_{ij}{}^3 \tag{III.103}$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_m = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \frac{y_i \cdot y_j \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{ij} \cdot \sigma_{ij}{}^3}{\sigma_m{}^3} \tag{III.104}$$

$$\omega_m = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \frac{y_i \cdot y_j \cdot \omega_{ij} \cdot \sigma_{ij}{}^3}{\sigma_m{}^3} \tag{III.105}$$

$$M_{Mm} = \left(\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \frac{y_i \cdot y_j \cdot \sqrt{M_{Mij}} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{ij} \cdot \sigma_{ij}{}^2}{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_m \cdot \sigma_m{}^2} \right)^2 \tag{III.106}$$

De posse de $(\varepsilon/k)_m$ e σ_m é possível também, retroativamente, voltar às Eqs. III.94 e III.95 e obter θ_{Cm} em K e V_{Cm} em cm³/mol. Estes dois valores serão importantes a seguir.

Deve-se agora calcular um parâmetro y pela Eq. III.107, em que ρ_{Mm} é um tipo de densidade dado em cm³/mol, não sendo nada mais do que $\rho_{Mm} = M_{Mm}/\rho$ (onde M_{Mm} está em g/mol e ρ está em g/cm³). Com y, pode-se calcular o parâmetro G_1 via Eq. III.108.

$$y = \frac{\rho_{M_m} \cdot V_{C_m}}{6} \tag{III.107}$$

$$G_1 = \frac{1 - 0{,}5 \cdot y}{(1-y)^3} \tag{III.108}$$

Com y e G_1 é preciso calcular G_2. Antes, é preciso notar que as próximas equações dependem de dez parâmetros E_k e que cada um desses parâmetros tem associado a si uma equação polinomial $E_k = a_k + b_k.\omega_m + c_k.\mu_{rk}{}^4 + d_k.\kappa$ cujos coeficientes estão explicitados na Tabela III.5.

Tabela III.5 — Coeficientes de Chung et al. (1988) para calcular $E_k = a_k+b_k.\omega_m+c_k.\mu_{rk}^4+d_k.\kappa$

k	**a_k**	**b_k**	**c_k**	**d_k**
1	6,324	50,412	-51,680	1189,0
2	$1{,}210.10^{-3}$	$-1{,}154.10^{-3}$	$-6{,}257.10^{-3}$	0,03728
3	5,283	254,209	-168,48	3898,0
4	6,623	38,096	-8,464	31,42
5	19,745	7,630	-14,354	31,53
6	-1,900	-12,537	4,985	-18,15
7	24,275	3,450	-11,291	69,35
8	0,7972	1,117	0,01235	-4,117
9	-0,2382	0,06770	-0,8163	4,025
10	0,06863	0,3479	0,5926	-0,727

Adaptado de Prausnitz et al. (2001)

O cálculo de G_2 e de μ^{**} pode ser feito segundo as Eqs. III.109 e III.110.

$$G_2 = \frac{E_1 \cdot \frac{1-\exp(-E_4 \cdot y)}{y} + E_2 \cdot G_1 \cdot \exp(-E_5 \cdot y) + E_3 \cdot G_1}{E_1 \cdot E_4 + E_2 + E_3} \qquad \text{(III.109)}$$

$$\mu^{**} = E_7 \cdot G_2 \cdot y^2 \cdot \exp\left(E_8 + E_9 \cdot (\theta^*)^{-1} + E_{10} \cdot (\theta^*)^{-2}\right) \qquad \text{(III.110)}$$

Com μ^{**} pode-se calcular μ^* através da Eq. III.111 e, finalmente, μ através da Eq. III.112. A viscosidade μ obtida por esta última equação é dada em μP. Para convertê-la às unidades do SI, Pa.s, basta lembrar que 1 μP = 10^{-6} P = 0,1 Pa.s.

$$\mu^* = \frac{(\theta^*)^{\frac{1}{2}}}{\Omega_v} \cdot F_C \cdot \left(\frac{1}{G_2} + E_6 \cdot y\right) + \mu^{**} \qquad \text{(III.111)}$$

$$\mu = \mu^* \cdot \frac{36{,}344 \cdot (M_{Mm} \cdot \theta_{Cm})^{\frac{1}{2}}}{V_{Cm}^{\frac{3}{2}}} \qquad \text{(III.112)}$$

Segundo Prausnitz et al. (2001), o método de Chung et al. (1988) costuma gerar resultados com erros de menos de 5% em relação aos valores obtidos experimentalmente.

III.3.2 — Cálculo de f

O fator de atrito de Darcy f é um parâmetro adimensional que relaciona a tensão de cisalhamento do escoamento na parede do duto com o Número de Reynolds Re e a rugosidade relativa da parede do duto ε/d_k.

As equações que descrevem f são todas aproximações matemáticas do método gráfico de cálculo, o Gráfico de Moody, mostrado na Figura III.2. Pode-se notar que há três regiões no Gráfico de Moody: a região de escoamento laminar, a região de transição e a região de turbulência completa. A maioria das equações propostas para f funciona bem apenas nestas duas últimas regiões. A equação mais compacta para o fator de atrito

de Darcy que também dá bons resultados na região de escoamento laminar é a Equação de Churchill (Churchill, 1977), tendo sido ela a escolhida para este trabalho.

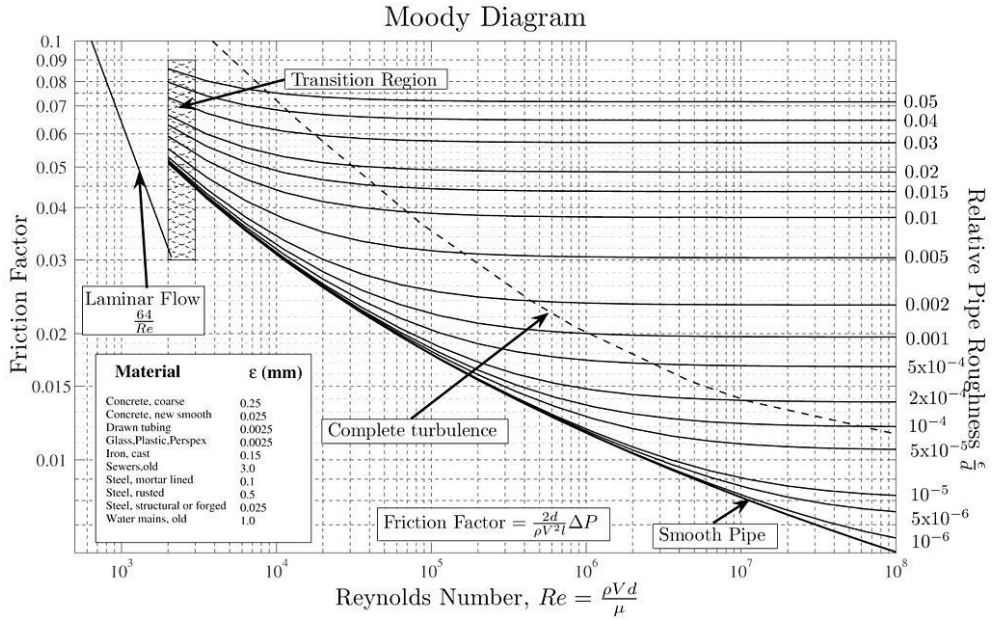

Figura III.2 —Obtenção do fator de atrito de Darcy através de Re e de ε/d_k
Fonte: *Wikipedia (http://en.wikipedia.org/wiki/Moody_chart)*

Primeiramente, necessita-se do número de Reynolds Re do fluido em escoamento. Este número é dado pela conhecida Eq. III.113.

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho \cdot v \cdot d_k}{\mu} \Rightarrow \mathrm{Re} = \frac{4 \cdot q_k}{\pi \cdot d_k \cdot \mu} \tag{III.113}$$

O cálculo dos parâmetros Θ_1 e Θ_2 da Equação de Churchill encontra-se explicitado na Eq. III.114, enquanto a própria Equação de Churchill é a Eq. III.115.

$$\Theta_1 = \left(-2{,}457 \cdot \ln\left(\left(\frac{7}{\mathrm{Re}} \right)^{0{,}9} + 0{,}27 \cdot \frac{\varepsilon}{d_k} \right) \right)^{16} \; ; \; \Theta_2 = \left(\frac{37530}{\mathrm{Re}} \right)^{16} \tag{III.114}$$

$$f = 8 \cdot \left(\left(\frac{8}{\mathrm{Re}} \right)^{12} + \left(\Theta_1 + \Theta_2 \right)^{-\frac{3}{2}} \right)^{\frac{1}{12}} \tag{III.115}$$

Segundo Fang et al. (2011), a fórmula de Churchill gera resultados com aproximadamente 2% de erro em relação aos dados experimentais.

III.4 — Parâmetros submarinos

O modelo apresentado nos capítulos anteriores requer, além de propriedades do fluido transportado, algumas informações referentes ao exterior da *pipeline*, quais sejam: a que pressão ela está submetida, qual a temperatura do material circundante e

qual o seu coeficiente de troca térmica. No caso específico de uma *pipeline* submarina, tornam-se necessários ao modelo alguns dados referentes a ambientes marinhos. Debaixo da água, contudo, variações destes parâmetros com a profundidade são mais críticas do que em condições atmosféricas, sendo necessário, portanto, que se façam algumas avaliações de perfis submarinos.

Os estudos feitos destes perfis para este trabalho não são rigorosos. É evidente que as condições submarinas do litoral paulista serão um pouco diferentes dos perfis submarinos do litoral argelino, por exemplo, assim como é esperado que o perfil de uma determinada região a 5 km do litoral seja diferente do perfil desta mesma região a 100 km da praia. Mas como este trabalho se presta, em primeiro lugar, a expor o algoritmo, e não a fazer uma análise excessivamente técnica da situação específica do platô de São Paulo, procedeu-se adiante com cálculos estimados. Assume-se que os valores encontrados para as variáveis submarinas sejam razoáveis, portanto, mas não rigorosamente corretos. Para uma análise mais meticulosa das propriedades termodinâmicas da água do mar, recomenda-se Safarov et al. (2009).

A *National Earth Science Teachers Association* (NESTA) disponibiliza em sua página na *internet* o perfil de temperatura submarina típico de regiões tropicais e subtropicais, como é o caso do Brasil. Alguns pontos foram coletados e encontram-se apresentados na Figura III.3.

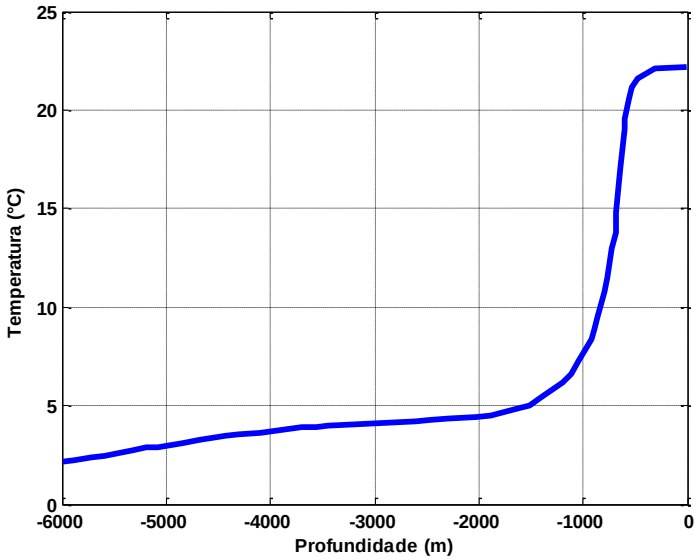

Figura III.3 — Perfil de temperatura submarina típica de regiões tropicais e subtropicais
Adaptado da NESTA (2011) (http://www.nestanet.org/)

A NESTA também disponibiliza em sua página um perfil de densidade da água, que se encontra adaptado na Figura III.4. Com este perfil de densidade é possível obter uma equação mais precisa para a pressão.

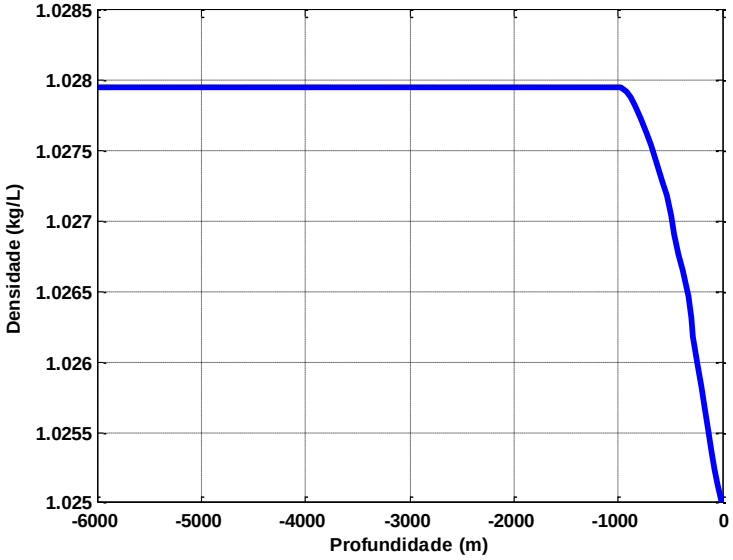

Figura III.4 — Perfil de densidade submarina típica de regiões tropicais e subtropicais
Adaptado da NESTA (2011) (http://www.nestanet.org/)

Para facilitar a aplicação destas curvas ao modelo, decidiu-se aproximá-las por polinômios de grau dez com a função *polyfit* do Matlab. (Esta aproximação é válida apenas para a faixa $-6000 \leq z \leq 0$.) Polinômios de graus mais baixos geraram perfis muito diferentes daqueles das Figuras III.3 e III.4, enquanto polinômios de graus mais altos não tiveram desempenho significativamente superior para justificar o aumento de grau. Esses polinômios encontram-se expressos nas Eqs. III.116 e III.117 e seus coeficientes podem ser obtidos na Tabela III.6.

$$\theta_E(Z) = \sum_{i=0}^{10} p_{\theta i} \cdot z^i \qquad \text{(III.116)}$$

$$\rho_E(Z) = \sum_{i=0}^{10} p_{\rho i} \cdot z^i \qquad \text{(III.117)}$$

A curva de pressão pode ser obtida integrando-se a densidade ao longo de toda a coluna d'água, multiplicando o resultado pela aceleração da gravidade e acrescentando-o da pressão atmosférica. Como a densidade ρ_E pode ser aproximada por um polinômio de grau dez, sua integração gerará um polinômio de grau onze para P_E (Eq. III.118). Os coeficientes deste polinômio também se encontram na Tabela III.6.

$$P_E(Z) = \sum_{i=0}^{11} p_{Pi} \cdot z^i \qquad \text{(III.118)}$$

Tabela III.6 — Coeficientes para os polinômios Eqs. III.116—III.118

Coeficiente	**j = θ_E (K)**	**j = ρ_E (kg/m³)**	**j = P_E (bar)**
p_{j0}	$2{,}9482.10^{2}$	$1{,}0250.10^{3}$	1,01325
p_{j1}	$-8{,}6113.10^{-2}$	$-3{,}2707.10^{-3}$	$-1{,}0055.10^{-1}$
p_{j2}	$-3{,}2752.10^{-4}$	$8{,}5076.10^{-6}$	$1{,}6043.10^{-7}$
p_{j3}	$-4{,}2954.10^{-7}$	$2{,}0716.10^{-8}$	$-2{,}7820.10^{-10}$
p_{j4}	$-3{,}0013.10^{-10}$	$1{,}9368.10^{-11}$	$-5{,}0807.10^{-13}$

$\mathbf{p_{j5}}$	$-1{,}2665.10^{-13}$	$1{,}0135.10^{-14}$	$-3{,}7999.10^{-16}$
$\mathbf{p_{j6}}$	$-3{,}3867.10^{-17}$	$3{,}2684.10^{-18}$	$-1{,}6571.10^{-19}$
$\mathbf{p_{j7}}$	$-5{,}7808.10^{-21}$	$6{,}6469.10^{-22}$	$-4{,}5805.10^{-23}$
$\mathbf{p_{j8}}$	$-6{,}1067.10^{-25}$	$8{,}3188.10^{-26}$	$-8{,}1508.10^{-27}$
$\mathbf{p_{j9}}$	$-3{,}6389.10^{-29}$	$5{,}8568.10^{-30}$	$-9{,}0675.10^{-31}$
$\mathbf{p_{j10}}$	$-9{,}3538.10^{-34}$	$1{,}7765.10^{-34}$	$-5{,}7456.10^{-35}$
$\mathbf{p_{j11}}$	—	—	$-1{,}5843.10^{-39}$

Curiosamente, esta última Eq. III.118 para P_E gera um perfil retilíneo, e sua aproximação por uma reta via regressão linear devolve coeficiente de correlação idêntico à unidade. Isto quer dizer que a pressão pode ser convenientemente aproximada pela equação da reta, Eq. III.119. Esta equação será aplicada ao modelo no lugar da Eq. III.118 por questões de praticidade. Note-se que ela é apenas uma versão matemática da conhecida regra de que, a cada 10 m de coluna d'água, a pressão aumenta em aproximadamente 1 bar.

$$P_E(z) = -0{,}1 \cdot z + 1{,}01325 \qquad \text{(III.119)}$$

Os perfis gerados por estas equações podem ser vistos na Figura III.5. Perceba-se que eles apresentam desvios em relação aos perfis originais obtidos da NESTA, o que é particularmente claro no caso de θ_E. Acredita-se, contudo, que estes desvios sejam pequenos o bastante para não afetar significativamente os cálculos posteriores.

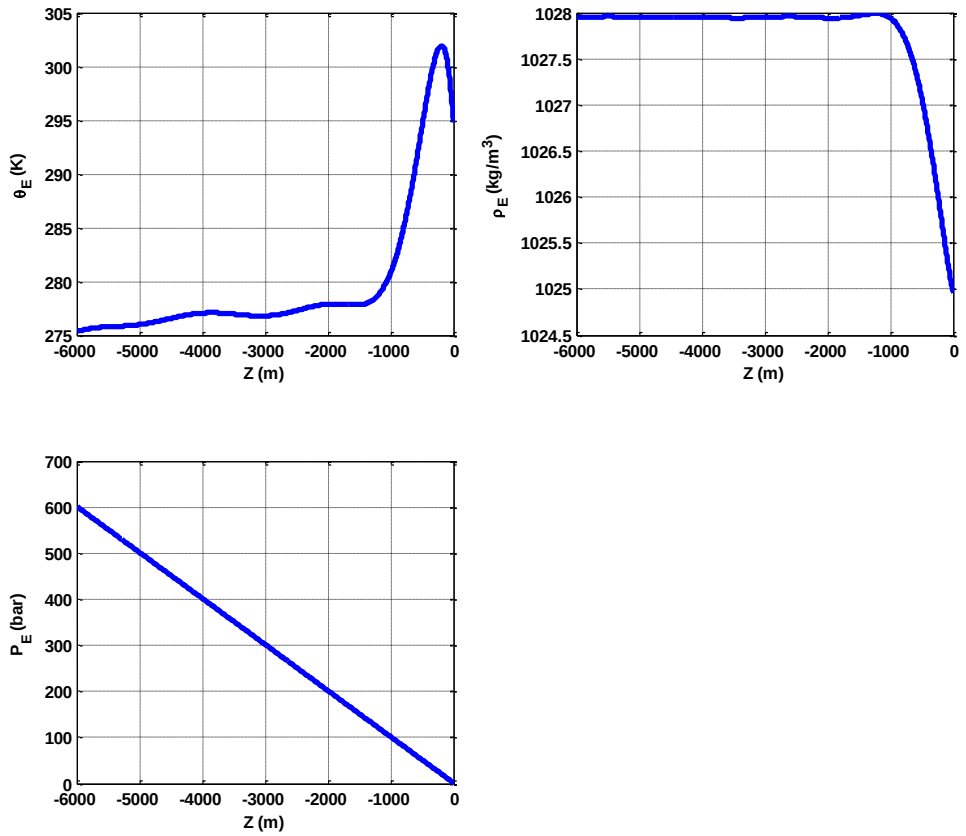

Figura III.5 — Perfis gerados pelas aproximações Eqs. III.116, III.117 e III.119

É importante acrescentar aqui que outras maniras de se modelar θ_E foram tentadas. Utilizaram-se aproximações sigmoidais, bem como diversas outras que supostamente geram um perfil tal qual o da Figura III.3 em forma de "S". Não cabe aqui mencioná-las, mas nenhuma deu bons resultados. Tipicamente, em simulações para a indústria, aproxima-se a temperatura externa do mar como 4ºC ao longo de toda a coluna d'água. Optou-se por prosseguir com a aproximação polinomial por ela ser um pouco mais realista do que a utilização de uma temperatura média, ainda que não tenha sido inteiramente bem sucedida. Ao mesmo tempo, não faz sentido para este trabalho se aprofundar muito na modelagem deste perfil. Recomenda-se, para estudos futuros, que se tente modelá-lo dividindo-o em mais de uma parte, com um polinômio válido para cada uma, ou que se busque outra forma para a obtenção de bons resultados.

Outro parâmetro submarino que não foi tratado ainda é o coeficiente de troca térmica Ω_k das seções da *pipeline* com a água do mar. Um estudo mais rigoroso sobre este parâmetro e como ele varia com a profundidade poderia enveredar na seguinte direção:

- A salinidade marinha também varia com a profundidade, como o prova a Figura III.6, adaptada da NESTA (2011).
- Bradshaw et al. (1970) criaram um modelo para calcular o coeficiente de expansividade térmica β_E dependente da pressão, da temperatura e da salinidade da água. Este coeficiente pode ser calculado para cada nova profundidade Z.
- A variação da viscosidade da água do mar ν_E pode ser avaliada a cada profundidade de acordo com a Equação de Andrade desde que se tenha seus valores experimentais para algumas temperaturas diferentes (Prausnitz et al., 2001), o que é facilmente obtenível.
- A condutividade térmica k_E da água também é dependente da salinidade e da temperatura, e Sharqawy (2012) desenvolveu uma equação simples para correlacionar estes parâmetros.
- O C_P dá água do mar $C_{P,E}$, na falta de correlações adequadas, pode ser interpolado para diferentes temperaturas. Não foram encontrados artigos sobre como ele varia de acordo com a pressão e a salinidade, mas supõe-se que, ao menos em relação à pressão, o $C_{P,E}$ seja pouco dependente.
- De posse de k_E e $C_{P,E}$ é simples calcular α_E, o coeficiente de difusividade térmica. Com ν_E e α_E calcula-se o número de Prandtl. Novamente com ν_E, α_E e β_E calcula-se o número de Rayleigh. Considerando-se que no mar o mecanismo de troca térmica prevalecente seja o da convecção natural, pode-se combinar o número de Rayleigh e o número de Prandtl para obter o número de Nusselt, de onde sai o coeficiente de troca térmica da água do mar. (Para o caso em que houver muita turbulência debaixo d'água, existe um artigo, ainda que não muito proveitoso para este estudo em particular, de Smedman et al., 2007, sobre como este comportamento pode afetar o coeficiente de troca térmica.)

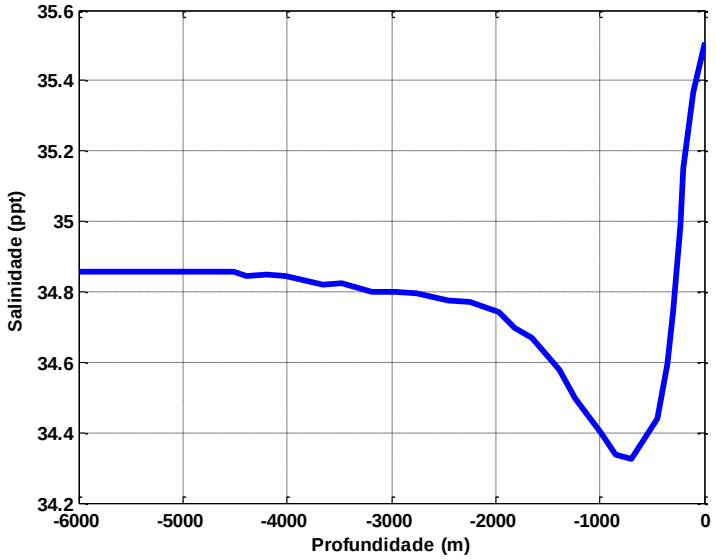

Figura III.6 — Perfil de salinidade submarina típica de regiões tropicais e subtropicais
Adaptado da NESTA (2011) (http://www.nestanet.org/)

Inicialmente tentou-se tomar este caminho para o cálculo de Ω_k. Contudo, os cálculos resultaram em valores muito altos para o coeficiente de troca térmica, da ordem de 150—500 W/m².K. Valores reportados na literatura são muito menores do que esses. Caso se deseje prosseguir neste caminho em trabalhos futuros, uma análise mais minuciosa deverá ser feita. De todo modo, o foco deste presente trabalho nunca foi o estudo dos perfis submarinos de parâmetros de interesse para a Engenharia Química. Esta discussão deverá ser, então, deixada para o futuro.

Dito isso, decidiu-se adotar Ω_k = 20 W/m².K dado por Cristiansen (2011) em *pipelines* sem isolamento, de modo a aproveitar o frio do ambiente marinho para auxiliar na manutenção do CO_2 a uma alta densidade (Ω_k = 2 W/m².K em *pipelines* com isolamento segundo Cristiansen, 2011).

III.5 — Simulação da fissura

A fissura na pipeline é simulada neste trabalho como sendo um furo circular de diâmetro d_{hole}. O equacionamento segue a proposição em Vaz Jr et al. (2010). Assume-se também que, uma vez tendo ocorrido o furo, forma-se uma passagem entre o interior do tubo e o meio externo cujo comprimento é igual ao diâmetro $L_{hole} = d_{hole}$. Esta premissa, além de facilitar os cálculos, é razoável, pois o material deslocado na eventualidade de uma fissura criará um "caminho" tipicamente maior do que a mera espessura da *pipeline*.

Começando-se com a Equação de Bernoulli (Eq. III.120), pode-se considerar que a velocidade, a densidade e a altura do fluido em ambos os lados da fissura são próximas o bastante ($v \approx v_E \approx \langle v \rangle$, $\rho \approx \rho_E \approx \langle \rho \rangle$, $h \approx h_E$) para que o único motor que compense a perda de carga no furo seja a diferença de pressão entre interior e exterior da *pipeline* (Eq. III.121).

$$P + \frac{\rho \cdot v^2}{2} + \rho \cdot g \cdot h = P_E + \frac{\rho_E \cdot v_E^{\,2}}{2} + \rho_E \cdot g \cdot h_E + \frac{f}{2} \cdot \frac{L_{hole}}{d_{hole}} \cdot \langle \rho \rangle \cdot \langle v \rangle^2 \qquad \text{(III.120)}$$

$$P = P_E + \frac{f}{2} \cdot \frac{L_{hole}}{d_{hole}} \cdot \rho \cdot v^2 \tag{III.121}$$

Lembrando que $v = q/A.\rho$ chega-se rapidamente à Eq. III.122. Pode-se agora cortar L_{hole} com d_{hole}, cujos valores são iguais por hipótese, explicitar A_{hole} como função de d_{hole} e isolar q_{hole} para enfim gerar a Eq. III.123. É por esta equação que se calcula a vazão mássica perdida na ocorrência de uma fissura.

$$P = P_E + \frac{f}{2} \cdot \frac{L_{hole}}{d_{hole}} \cdot \frac{q_{hole}^{\ 2}}{A_{hole}^{\ 2} \cdot \rho} \tag{III.122}$$

$$q_{hole} = \frac{\pi \cdot d_{hole}^{\ 2}}{4} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot (P - P_E) \cdot \rho}{f}} \tag{III.123}$$

Duas coisas devem ser realçadas sobre a Eq. III.123. A primeira é que a ocorrência de um vazamento naturalmente implicará perda de vazão naquele ponto, o que fará com que a pressão local caia, tornando-se menor do que a inicialmente calculada, modificando também ρ e f. Isto obviamente afeta a vazão de saída q_{hole}. Ou seja, deverá ser feito um cálculo iterativo, em que os valores de P, ρ e f são atualizados para cada novo valor q_{hole}, até que a igualdade proposta pela Eq. III.123 seja efetivamente alcançada. A segunda é que esta Eq. III.123 é válida somente para $P > P_E$. Se a pressão externa P_E for porventura maior do que a pressão interna P, água do mar entrará pela fissura e inundará a *pipeline*, mudando a composição da carga e muito possivelmente gerando uma nova fase. Este caso, muito mais complexo, não será abordado neste trabalho.

III.6 — Resumo da Modelagem Matemática

O resumo da modelagem matemática do sistema apresentado nesta Seção III.6 é, na verdade, um algoritmo para a simulação do escoamento na *pipeline*. Este algoritmo está apresentado na Figura III.7.

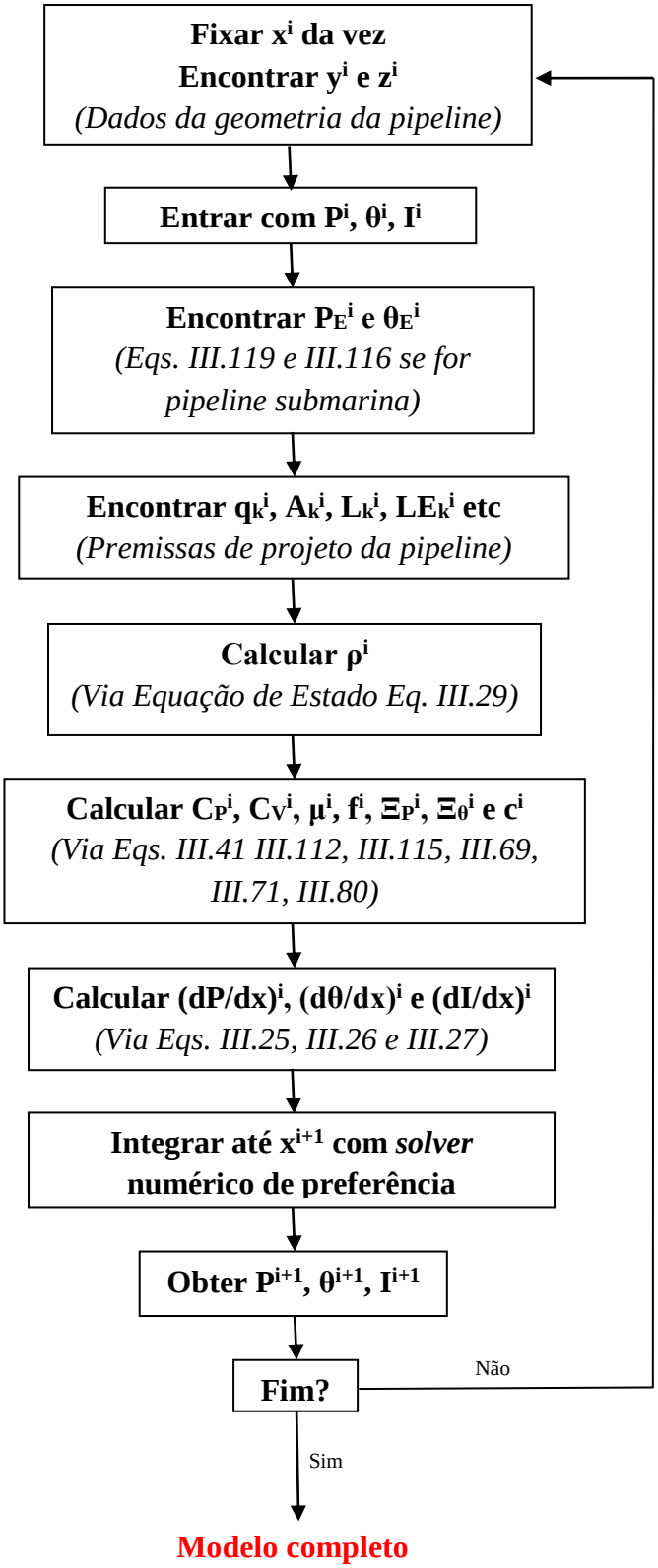

Figura III.7 — Algoritmo para modelagem da *pipeline*

A Figura III.8 ilustra o algoritmo que deve ser utilizado no caso de fissuras.

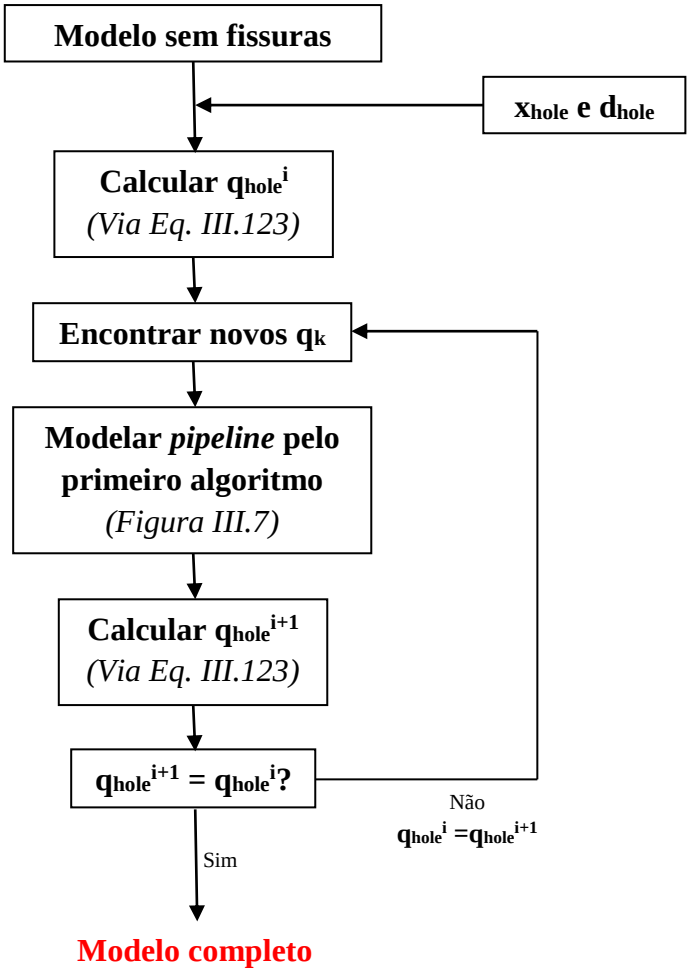

Figura III.8 — Algoritmo para modelagem da *pipeline* com surgimento de fissuras

As equações diferenciais Eqs. III.25, III.26 e III.27 são integradas por meio da função *ode15s* do Matlab, que faz uso de fórmulas de diferenciação numérica (NDFs) para a resolução do problema. Esta função é prática para problemas conhecidos como "*stiff*", que podem ter resolução numérica instável a menos que se usem passos de integração muito pequenos. Este é tipicamente o caso de sistemas em que pressão e temperatura são as variáveis de integração.

IV — Algoritmo de Predição ARX-MIMO

Neste trabalho será utilizado para a detecção de vazamentos um modelo de predição, completamente baseado em séries temporais, i.e., utilizando dados do processo para a etapa de treinamento e de operação. Este modelo, conforme aqui utilizado em *pipelines* e dutos, foi apresentado pela primeira vez por Vaz Jr. et al. (2010), sendo a implementação aqui utilizada exatamente a mesma destes autores.

No que tange à teoria da predição de comportamentos dinâmicos em geral, existem diversos modelos e abordagens na literatura. Uma maneira relativamente simples de modelar a resposta dinâmica de dado sistema para uma série de entradas conhecida e uma série de distúrbios desconhecida é utilizando uma aproximação polinomial linear (ou melhor: uma razão entre aproximações polinomiais — Ljung, 1987), como pode ser visto na Eq. IV.1, geral.

$$\sum_{i=0}^{N_A+1} A_i \cdot y(t-i) = \frac{\sum_{i=0}^{N_B} B_i \cdot u(t-i)}{\sum_{i=0}^{N_F} F_i \cdot u(t-i)} + \frac{\sum_{i=0}^{N_C} C_i \cdot e(t-i)}{\sum_{i=0}^{N_D} D_i \cdot e(t-i)} \tag{IV.1}$$

Esta Eq. IV.1 pode ser reescrita, para mais fácil visualização, como a Eq. IV.2.

$$y(t) = \frac{\sum_{i=0}^{N_B} B_i \cdot u(t-i)}{\sum_{i=0}^{N_F} F_i \cdot u(t-i)} + \frac{\sum_{i=0}^{N_C} C_i \cdot e(t-i)}{\sum_{i=0}^{N_D} D_i \cdot e(t-i)} - \sum_{i=1}^{N_A} A_i \cdot y(t-i) \tag{IV.2}$$

Na Eq. IV.2, y são as saídas do sistema e u são as entradas, enquanto e é um ruído branco de variância $\sigma^2 = 1$ e média $||e|| = 0$. A aplicação de uma razão polinomial ao ruído branco visa obter uma boa aproximação para as perturbações do sistema. De posse de valores u e y antigos, podem-se obter os coeficientes dos polinômios A, B, C, D e F para modelar o valor presente da saída y(t). É evidente que, quanto mais parâmetros forem utilizados no modelo, mais longa deverá ser a série de dados necessária a uma boa avaliação dos polinômios. Por exemplo, optando-se por utilizar o caso geral, haverá $N_A+N_B+N_C+N_D+N_F$ parâmetros a serem calculados. Para uma aproximação razoável, seria desejável um número bem maior do que esse de valores u e y pregressos.

De toda forma, a Eq. IV.2 apresenta apenas a forma geral desta família de modelos. Optando-se por desconsiderar alguns parâmetros é possível encontrar modelos mais simples, os quais são demonstrados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 — Polinomiais usados e nomes de modelos de predição

Polinomiais usados	**Nome do modelo**
B	FIR (*Finite impulse response*)
AB	ARX
ABC	ARMAX
AC	ARMA
ABD	ARARX
ABCD	ARARMAX

BF	OE (*Output error*)
BFCD	Box-Jenkins

Adaptado de Ljung (1987)

O efeito de distúrbios é considerado apenas nos modelos que fazem uso dos polinômios C e D, ou seja, ARMA, ARARX, ARARMAX e Box-Jenkins. O modelo ARMA, por sua vez, não faz uso de entradas conhecidas, enquanto os modelos FIR, OE e o já mencionado Box-Jenkins não fazem uso da série de saídas anteriores.

O modelo que será utilizado nesse trabalho é o ARX, ou *auto-regressive extra input*. O fator "*auto-regressive*" vem dos valores anteriores de y, enquanto o fator "*extra input*" vem dos valores de u, as entradas conhecidas. Caso se considerasse o efeito de perturbações, poder-se-ia acrescentar um fator MA "*moving average*" (formando assim um ARMAX), um fator AR "*auto-regressive*" (formando assim um ARARX) ou mesmo ambos (formando assim um ARARMAX). Mas não estão sendo consideradas perturbações imprevistas na *pipeline* e, assim, não há necessidade dos polinômios C e D. Similarmente, a inclusão do polinômio F oneraria desnecessariamente os cálculos de parâmetros.

A forma geral do preditor ARX é dada pela Eq. IV.3. Esta forma, contudo, é válida apenas para um sistema SISO (*single input, single output*), onde há apenas uma variável de entrada e uma variável da saída. No caso analisado, que é MIMO (*multiple inputs, multiple outputs*), existe mais de uma variável de entrada e de saída, o que faz com que y e u sejam vetores e, naturalmente, A e B sejam matrizes. Isto é explicitado na Eq. IV.4.

$$\hat{y}(t) = \sum_{i=0}^{p-1} B_i \cdot u(t-i) - \sum_{i=1}^{m} A_i \cdot y(t-i) \tag{IV.3}$$

$$\underline{\hat{y}}(t) = \sum_{i=0}^{p-1} \underline{\underline{B_i}} \cdot \underline{u}(t-i) - \sum_{i=1}^{m} \underline{\underline{A_i}} \cdot \underline{y}(t-i) \tag{IV.4}$$

Perceba-se nas Eqs. IV.3 e IV.4 que o vetor de saídas y à esquerda é representado com um "circunflexo". Isto visa salientar que o que é calculado não é o valor real de y, mas sim sua aproximação quando o modelo de predição é válido. O "circunflexo" será utilizado de agora em diante para todas as situações em que uma determinada variável for calculada pelo algoritmo, e não absorvida do mundo real.

Esta equação matricial Eq. IV.4 pode ser transposta, o que resulta na Eq. IV.5. Como neste trabalho considera-se que há três entradas u e quatro saídas y, a Eq. IV.5 pode ser aberta na Eq. IV.6, o que facilitará representações posteriores. Reforce-se, contudo, que o modelo pode comportar um número arbitrário de entradas e de saídas.

$$\underline{\hat{y}}^{T}(t) = \sum_{i=0}^{p-1} \underline{u}(t-i)^{T} \cdot \underline{\underline{B_i}}^{T} - \sum_{i=1}^{m} \underline{y}(t-i)^{T} \cdot \underline{\underline{A_i}}^{T} \tag{IV.5}$$

$$\begin{pmatrix} \hat{y}_{1,t} & \hat{y}_{2,t} & \hat{y}_{3,t} & \hat{y}_{4,t} \end{pmatrix} = \sum_{i=0}^{p-1} \begin{pmatrix} u_{1,t-i} & u_{2,t-i} & u_{3,t-i} \end{pmatrix} \cdot \underline{\underline{B_i}}^{T} - \sum_{i=1}^{m} \begin{pmatrix} y_{1,t-i} & y_{2,t-i} & y_{3,t-i} & y_{4,t-i} \end{pmatrix} \cdot \underline{\underline{A_i}}^{T} \tag{IV.6}$$

A Eq. IV.7 logo abaixo define as matrizes estendidas de polinômios A e B. Nestas matrizes estendidas, cada submatriz A_k e B_k multiplica o conjunto de dados pregressos do instante t-k para a composição do modelo. Cada matriz A_k tem tamanho (N_y x N_y) e cada matriz B_k tem tamanho (N_y x N_u), em que N_u é o número de entradas u

e N_y é o número de saídas y. Isto quer dizer que o tamanho de A é (N_y x N_y.m) e o tamanho de B é (N_y x N_u.p).

$$\underline{\underline{B}}^T = \begin{pmatrix} \underline{\underline{B_0}}^T \\ \underline{\underline{B_1}}^T \\ \cdots \\ \underline{\underline{B_{p-1}}}^T \end{pmatrix}; \ \underline{\underline{A}}^T = \begin{pmatrix} \underline{\underline{A_1}}^T \\ \underline{\underline{A_2}}^T \\ \cdots \\ \underline{\underline{A_m}}^T \end{pmatrix} \tag{IV.7}$$

Serão criados também os vetores expandidos u_E e y_E (Eqs. IV.8 e IV.9) tais que o tamanho de u_E seja (N_u.p x 1) e o tamanho de y_E seja (N_y.m x 1). Estes vetores comportam todos os dados pregressos utilizados pelo modelo para todas as diversas entradas e saídas, respectivamente.

$$\underline{u_E}^T(t) = \begin{pmatrix} u_{1,t} & u_{2,t} & u_{3,t} & u_{1,t-1} & u_{2,t-1} & u_{3,t-1} & \cdots & u_{1,t-p} & u_{2,t-p} & u_{3,t-p} \end{pmatrix} \tag{IV.8}$$

$$\underline{y_E}^T(t) = \begin{pmatrix} y_{1,t-1} & y_{2,t-1} & y_{3,t-1} & y_{4,t-1} & \cdots & y_{1,t-m} & y_{2,t-m} & y_{3,t-m} & y_{4,t-m} \end{pmatrix} \tag{IV.9}$$

Com as matrizes expandidas A, B, u_E e y_E dadas pelas Eqs. IV.7—IV.9, pode-se simplificar a Eq. IV.7 na Eq. IV.10.

$$\begin{pmatrix} \hat{y}_{1,t} & \hat{y}_{2,t} & \hat{y}_{3,t} & \hat{y}_{4,t} \end{pmatrix} = \underline{u_E}^T(t) \cdot \underline{\underline{B}}^T - \underline{y_E}^T(t) \cdot \underline{\underline{A}}^T \tag{IV.10}$$

Mas é possível simplificar mais, criando-se duas novas matrizes expandidas, ξ e κ, sendo ξ uma matriz de parâmetros e κ um vetor de dados pregressos. Estas são dadas pela Eq. IV.11. A matriz ξ tem tamanho (N_y x N_y.m+N_u.p) e o vetor κ tem tamanho (N_y.m+N_u.p x 1). É importante notar que a matriz de parâmetros ξ é invariável com o tempo, enquanto a matriz κ, por depender dos dados obtidos imediatamente antes de cada instante t, varia com o tempo.

$$\underline{\underline{\xi}}^T = \begin{pmatrix} \underline{\underline{B}}^T \\ \underline{\underline{A}}^T \end{pmatrix}; \ \underline{\kappa}^T(t) = \begin{pmatrix} \underline{u_E}^T(t) & -\underline{y_E}^T(t) \end{pmatrix} \tag{IV.11}$$

Aplicando-se as simplificações dadas pela Eq. IV.11 à Eq. IV.10, obtém-se a Eq. IV.12.

$$\begin{pmatrix} \hat{y}_{1,t} & \hat{y}_{2,t} & \hat{y}_{3,t} & \hat{y}_{4,t} \end{pmatrix} = \underline{\kappa}^T(t) \cdot \underline{\underline{\xi}}^T \tag{IV.12}$$

Como já foi ressaltado, y(t) e κ(t) variam com o tempo. Para a calibração do modelo, contudo, é interessante que se utilize um bom número NT de instantes de tempo t. Desta forma, a Eq. IV.12 acima pode ser expandida na Eq. IV.13, em que NT é o último dos instantes de tempo envolvidos na calibração.

$$\begin{pmatrix} \hat{y}_{1,t_1} & \hat{y}_{2,t_1} & \hat{y}_{3,t_1} & \hat{y}_{4,t_1} \\ \hat{y}_{1,t_2} & \hat{y}_{2,t_2} & \hat{y}_{3,t_2} & \hat{y}_{4,t_2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \hat{y}_{1,NT} & \hat{y}_{2,NT} & \hat{y}_{3,NT} & \hat{y}_{4,NT} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{\kappa}^T(t_1) \\ \underline{\kappa}^T(t_2) \\ \cdots \\ \underline{\kappa}^T(NT) \end{pmatrix} \cdot \underline{\underline{\xi}}^T \tag{IV.13}$$

Por simplicidade, serão criadas novas matrizes estendidas ϑ "circunflexo" e K, tais que o tamanho de ϑ "circunflexo" seja (N_y x NT) e o tamanho de K seja (N_y.m+N_u.p x NT). Estas matrizes são explicitadas na Eq. IV.14.

$$\underline{\underline{\hat{\vartheta}}}^T = \begin{pmatrix} \hat{y}_{1,t_1} & \hat{y}_{2,t_1} & \hat{y}_{3,t_1} & \hat{y}_{4,t_1} \\ \hat{y}_{1,t_2} & \hat{y}_{2,t_2} & \hat{y}_{3,t_2} & \hat{y}_{4,t_2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \hat{y}_{1,NT} & \hat{y}_{2,NT} & \hat{y}_{3,NT} & \hat{y}_{4,NT} \end{pmatrix}; \underline{\underline{K}}^T = \begin{pmatrix} \underline{\kappa}^T(t_1) \\ \underline{\kappa}^T(t_2) \\ \cdots \\ \underline{\kappa}^T(NT) \end{pmatrix} \tag{IV.14}$$

Com estas novas matrizes, a Eq. IV.13 pode ser reescrita na forma da Eq. IV.15.

$$\underline{\underline{\hat{\vartheta}}}^T = \underline{\underline{K}}^T \cdot \underline{\underline{\xi}}^T \tag{IV.15}$$

Na fase de treinamento, naturalmente deseja-se que os valores dos y "circunflexo" preditos pelo ARX-MIMO sejam o mais próximo possível dos y alimentados (medidos) ao algoritmo. Assim, deseja-se obter uma matriz ξ que promova a igualdade da Eq. IV.15. É muito improvável que, na prática, esta matriz exista. O que se pode desejar, portanto, é uma matriz que reduza a diferença entre o lado esquerdo e o direito da Eq. IV.15, ou seja, um ξ para qual a Eq. IV.16 abaixo atinja o seu valor mínimo. Note-se agora que não se está usando mais ϑ "circunflexo" porque, na fase de treinamento, ϑ é referente a uma matriz composta por valores das variáveis de saída obtidos diretamente do processo, não preditos.

$$f\left(\underline{\underline{\xi}}\right) = \underline{\underline{K}}^T \cdot \underline{\underline{\xi}}^T - \underline{\underline{\vartheta}}^T \tag{IV.16}$$

Como dito no parágrafo anterior, na fase de treinamento, o ϑ utilizado é composto por medições. Em contrapartida, quer-se calcular exatamente o ξ que minimize a diferença apresentada na Eq. IV.16. Este ξ será de agora em diante denominado ξ "circunflexo", uma vez que ele também é gerado pelo próprio algoritmo.

Sem entrar em detalhes, pode-se provar que, por máxima verossimilhança (Vaz Jr. et al., 2010), a minimização da diferença em Eq. IV.16 pode ser dada pela Eq. IV.17, em que a operação Tr(x) é o traço de x. Introduz-se também na Eq. IV.17 uma matriz G de pesos. Esta matriz está aí para indicar a possibilidade de que o implementador do algoritmo aponte que dados alimentados ao preditor são mais confiáveis e que dados são menos confiáveis. Se todos forem igualmente confiáveis, como será considerado neste trabalho, a matriz G nada mais é do que uma matriz identidade de tamanho (t_N x t_N). Isto fará com que cada variável de entrada u e cada variável de saída y obtidas do processo terão o mesmo peso no modelo.

$$\hat{\underline{\underline{\xi}}} = \min_{\underline{\underline{\xi}}} \mathrm{Tr}\left[\frac{1}{2}\cdot\left(\underline{\underline{K}}^{T}\cdot\underline{\underline{\xi}}^{T}-\underline{\underline{\vartheta}}^{T}\right)^{T}\cdot\underline{\underline{G}}\cdot\left(\underline{\underline{K}}^{T}\cdot\underline{\underline{\xi}}^{T}-\underline{\underline{\vartheta}}^{T}\right)\right] \tag{IV.17}$$

A resolução da minimização acima se reduz à Eq. IV.18 abaixo. Esta, por sua vez, pode ser transposta, retornando finalmente a Eq. IV.19. Desta maneira, pode-se calcular facilmente a matriz de parâmetros ξ "circunflexo" com base nas matrizes ϑ e ξ, ambas contendo apenas valores medidos do processo, cujas composições já foram explicitadas na Eq. IV.14.

$$\hat{\underline{\underline{\xi}}}^{T} = \left(\underline{\underline{K}}\cdot\underline{\underline{G}}\cdot\underline{\underline{K}}^{T}\right)^{-1}\cdot\left(\underline{\underline{K}}\cdot\underline{\underline{G}}\cdot\underline{\underline{\vartheta}}^{T}\right) \tag{IV.18}$$

$$\hat{\underline{\underline{\xi}}} = \underline{\underline{\vartheta}}\cdot\underline{\underline{G}}\cdot\underline{\underline{K}}^{T}\cdot\left(\underline{\underline{K}}\cdot\underline{\underline{G}}\cdot\underline{\underline{K}}^{T}\right)^{-1} \tag{IV.19}$$

Atente-se apenas uma última vez para o fato de, na fase de treinamento, ϑ não ter "circunflexo", i.e., utilizam-se os valores de saída reais do sistema. Na fase de operação, por sua vez, a Eq. IV.15 pode ser incrementada colocando-se um "circunflexo" sobre ξ, salientando que essa matriz de parâmetros também foi obtida pelo algoritmo, transformando-se na Eq. IV.20.

$$\hat{\underline{\underline{\vartheta}}} = \hat{\underline{\underline{\xi}}}\cdot\underline{\underline{K}} \tag{IV.20}$$

Resumindo:

FASE DE TREINAMENTO: Usar equações IV.8, IV.9, IV.11 e IV.14 para montar matriz K de variáveis de entrada e saída. Usar equação IV.14 para montar matriz ϑ sem "circunflexo". Propor matriz G de pesos. Com essas três matrizes, obter matriz de parâmetros ξ "circunflexo" utilizando a Eq. IV.19.

FASE DE OPERAÇÃO: Extrair matrizes A "circunflexo" e B "circunflexo" da matriz ξ "circunflexo" utilizando-se da Eq. IV.11. Subdividi-las em suas submatrizes de formação A_i e B_i "circunflexo" através da Eq. IV.7. Calcular os valores preditos de y "circunflexo" com Eq. IV.5.

Os parâmetros necessários a este modelo ARX são m, p e NT. O parâmetro m refere-se à ordem de instantes de tempo pregressos das saídas y que são utilizados para compor a predição ARX-MIMO, enquanto o parâmetro p refere-se à ordem de instantes de tempo pregressos das entradas u que são utilizados na predição. O parâmetro NT diz respeito somente ao número de pontos na janela de treinamento para calibração do preditor. Cada instante t na calibração gera N_y novas equações. Considerando-se que é necessário preencher todas as posições de todas as matrizes A_k e B_k, há $m.N_y^2+p.N_y.N_u$ incógnitas no modelo — ou seja, são necessários no mínimo $m.N_y+p.N_u$ instantes NT para a calibração. (Por exemplo, escolhendo-se m = p = 3 e sendo N_y= 4 e N_u = 3, há a necessidade de NT ≥ 21). Isto é representado na Eq. IV.21.

$$NT \geq m\cdot N_y + p\cdot N_u \tag{IV.21}$$

Uma maneira de se melhorar o desempenho do ARX-MIMO é a adimensionalização e escalonamento das variáveis, de preferência reajustando-as para que variem na faixa de -1 a 1. Isto pode auxiliar na redução de erros numéricos durante a inversão de matrizes. Neste trabalho, contudo, não se realizou a adimensionalização das variáveis.

V — Exemplos Simples da Aplicação do Modelo

Uma vez que já foi apresentado o modelo matemático do transporte via *pipeline* no Capítulo III, é interessante analisar algumas de suas aplicações. Serão dados neste Capítulo dois exemplos prévios de sua utilização. Estes são casos simples em que não se fará a simulação de fissuras nem de perturbações. Um terceiro caso, mais complexo e de maior interesse para este trabalho, será apresentado no Capítulo VI. Por ora os dois exemplos são apenas:

- *Caso "Texas"*: a reprodução dos resultados de Medeiros et al. (2008) visando validar a implementação computacional do modelo. Simula-se uma *pipeline onshore* em que corre CO_2 comprimido contaminado com metano e nitrogênio, utilizando-se compressores, *coolers*, aquecedores e turbinas para facilitar o transporte.
- *Caso "Ridge"*:experimenta-se modelar um caso de *pipeline offshore* em que um *mid-ocean ridge*, uma cordilheira submarina, deve ser vencida pela pressão do bombeamento.

V.1 — Caso "Texas"

Este caso foi apresentado por Medeiros et al. (2008) para exemplificar seu modelo de *pipeline* para fluido compressível denso. Como este é o mesmo modelo utilizado neste trabalho, a reprodução deste exemplo visa acima de tudo validar o algoritmo implementado no *Matlab* através da comparação entre os resultados obtidos aqui e os de Medeiros et al. (2008). As utilidades necessárias para compressão, aquecimento e resfriamento devem ser calculadas por fora com a própria EOS ou outras correlações.

O Caso "Texas" trata do transporte de uma carga de 300 ton/h de composição 95% CO_2, 2% CH_4 e 3% N_2. A pressão inicial de bombeamento é de 200 bar e a temperatura é de 283,15 K. Claramente o inventário I na entrada da *pipeline* é de 0 kg. Demais dados são apresentados nas Tabelas V.1 e V.2.

Tabela V.1 — Dados dos tubos do Caso "Texas"

Tubo	L_k (m)	d_k (m)	ε_k(m)	Ω_k (kW/m².K)	Acidentes	LE_k (m)
1	100.000	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
2	50.000	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
3	100.000	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
4	100.000	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
5	100.000	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
6	50.005	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
7	150.000	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
8	50.007	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
9	100.000	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
10	100.000	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
11	70.000	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
12	10	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
13	990	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta + 1 T	36,38

14	29.000	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	1válvula gaveta	3,2725
15	2.500	0,35	$4{,}57.10^{-5}$	5.10^{-3}	—	—

Tabela V.2 — Dados dos vértices do Caso "Texas"

Vértice	**x (m)**	**y (m)**	**z (m)**	**θ_E (K)**	**W (kg/s)**	**Equipamento**	**Esps. de Equipamento**
1	0	0	150	293,15	0	—	—
2	100.000	0	150	293,15	0	—	—
3	150.000	0	150	293,15	0	—	—
4	250.000	0	150	293,15	0	—	—
5	350.000	0	150	293,15	0	—	—
6	450.000	0	150	293,15	0	Compressor + *Cooler*	P_{out} = 200 bar θ_{out} = 310,15 K
7	500.005	0	850	293,15	0	—	—
8	650.005	0	850	293,15	0	—	—
9	700.012	0	0	293,15	0	—	—
10	800.012	0	0	293,15	0	—	—
11	900.012	0	0	293,15	0	—	—
12	970.012	0	0	293,15	0	Aquecedor	θ_{out}= 378,15 K
13	970.022	0	0	293,15	0	Turbina + *Cooler*	P_{out} = 70 bar θ_{out} = 310,15 K
14	971.012	0	0	293,15	-41,7	—	—
15	1.000.012	0	0	293,15	0	—	—
16	1.002.512	0	-2.500	340,15	-41,7	—	—

As Figuras V.1 e V.2 apresentam os resultados da simulação. A carga injetada na *pipeline* primeiro percorre 450 km à mesma altitude de 150 m. Nesta primeira seção, a temperatura θ do fluido lentamente entra em equilíbrio com a temperatura exterior θ_E, enquanto a pressão cai continuamente por conta do atrito com o tubo (Figura V.1). A queda de pressão e o aumento de temperatura fazem cair também a densidade ρ e a viscosidade μ, bem como a velocidade do som no fluido c (Figura V.2), ao passo que o escoamento acelera pela perda de densidade.

Em x = 450 km, assinalado pela primeira linha tracejada vertical vermelha nas Figuras V.1 e V.2, um compressor e um *cooler* elevam a temperatura e a pressão da carga. Imediatamente depois, esta carga deve vencer um aclive de 700 m de altura e inclinação de aproximadamente 0,80º. Apesar de ser uma escalada suave, pode-se perceber que a queda de pressão é mais dramática aqui do que quando não há aclive.

Após atingido o topo do platô em x = 500,005 km, demarcado pela segunda linha tracejada vermelha, pode-se observar o mesmo comportamento da primeira seção. De x = 650,005 km a x = 700,012 km (terceira e quarta linhas tracejadas vermelhas respectivamente) há uma queda de 850 m com inclinação de aproximadamente -0,97º. Pressão, temperatura, densidade, viscosidade e velocidade do som no fluido crescem

nesta seção, sendo acompanhadas pela queda de velocidade do fluido pela compressão gravitacional.

Segue-se uma nova seção plana até x = 970,012 km, onde ocorre aquecimento seguido de expansão e resfriamento dez metros adiante. Este aquecimento prévio visa aumentar a energia gerada pela turbina. Quase um quilômetro depois ocorre a primeira descarga, de 41,7 kg/s. Por questões de resolução, estes três eventos estão condensados pela quinta e última linha tracejada vermelha. Pode-se perceber que a expansão até 70 bar afetou drasticamente a densidade, a viscosidade e a velocidade do som no fluido. A velocidade do fluido v dobra de por volta de 1 m/s para 2 m/s. De fato, o comportamento da carga passa do semelhante ao de um líquido a semelhante ao de um vapor. Isto é bem exemplificado pela densidade, que cai de por volta de 800 kg/m³ a 200 kg/m³, e pela viscosidade, que cai de por volta de 0,07 cP a 0,02 cP.

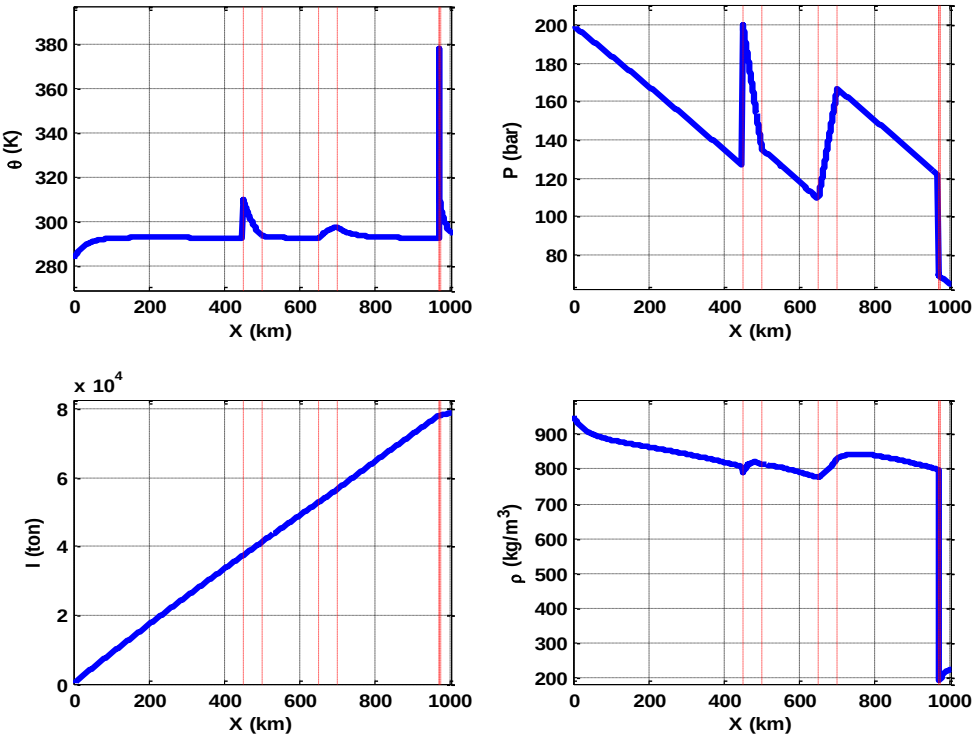

Figura V.1 — Gráficos de θ, P, I e ρ em função de X para o Caso "Texas"

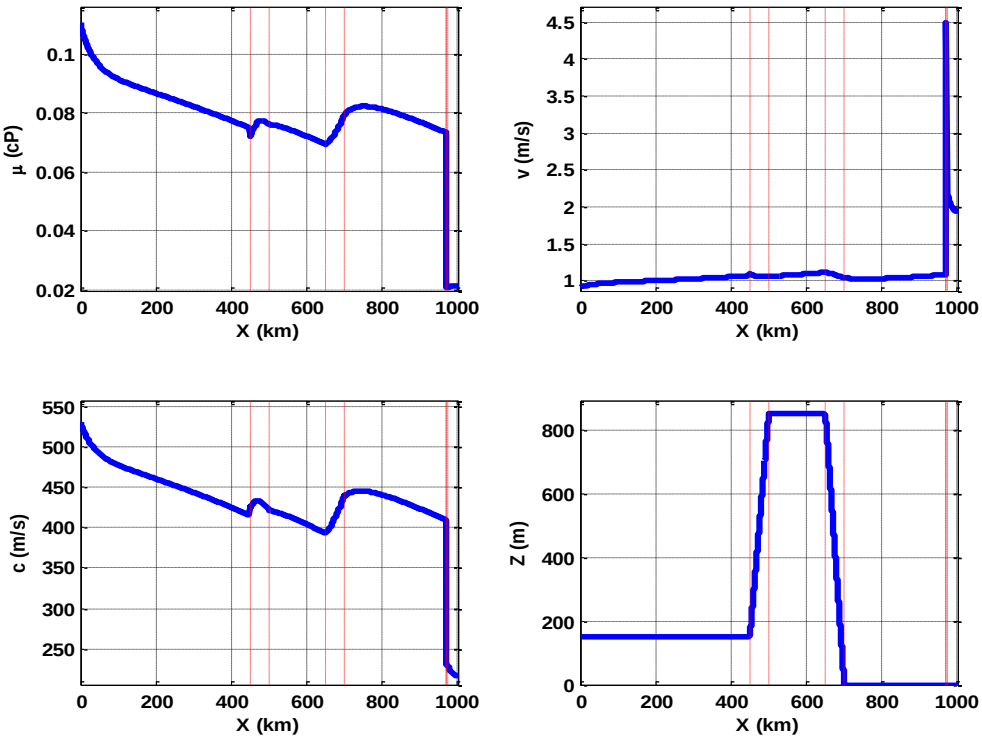

Figura V.2 — Gráficos de μ, v, c e z em função de X para o Caso "Texas"

Após estes últimos eventos, a *pipeline* segue por mais 29 km antes de dar uma última guinada para baixo, afundando-se 2.500 m abaixo do solo com uma inclinação de -90º para fazer a injeção de CO_2. Esta última seção não está apresentada nas Figuras V.1 e V.2. O que ocorre é um aumento drástico da pressão, da temperatura e da densidade até o ponto de descarga.

Devem-se fazer algumas observações sobre os resultados da simulação:

- Os resultados estão completamente de acordo com os de Medeiros et al. (2008), validando o algoritmo implementado no *Matlab*.
- CO_2 sob alta pressão, ao contrário do gás natural, é muito denso e tem propriedades parecidas às de um líquido, sofrendo fortíssimo efeito da gravidade em seções onde há inclinação da *pipeline*.
- A velocidade do fluido na *pipeline* varia entre 1 m/s e 2 m/s, valores muito razoáveis para o transporte compressível em dutos. De fato, de acordo com Knoope et al. (2013), esta é a faixa ótima de operação para uma *pipeline offshore* de CO_2.

V.2 — Caso "Ridge"

Este caso simula o escoamento em uma *pipeline* de 300 km de extensão que, após descer do nível do mar até a profundidade de aproximadamente 2000 m, encontra à sua frente uma dorsal oceânica de 1500 m de altura. Seu perfil pode ser verificado no último quadro da Figura V.4. Essa cordilheira faz com que a pressão na *pipeline* caia neste ponto. A simulação prova que, por conta da baixa perda de carga típica do

escoamento de CO_2, este obstáculo pode ser vencido sem a ajuda de pontos de recompressão.

A carga que entra na *pipeline* é de 450 kg/s a pressão inicial P_0 = 200 bar e temperatura inicial θ_0 = 30ºC. Para tornar este exemplo mais interessante, foram simulados os casos em que esta corrente é composta por 90% de CO_2 e 10% de metano e 90% de CO_2 e 10% de propano. Demais informações sobre a *pipeline* são dadas na Tabela V.3. Pressão externa P_E e temperatura externa θ_E são calculadas de acordo com a profundidade Z seguindo as correlações apresentadas na Seção III.4.

Tabela V.3 — Dados dos tubos do Caso "Ridge"

Tubo	**L_k (m)**	**d_k (m)**	**ε_k(m)**	**Acidentes**	**LE_k (m)**
1	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
2	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
3	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
4	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
5	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
6	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
7	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
8	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
9	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
10	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
11	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
12	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
13	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
14	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725
15	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	1 válvula gaveta	3,2725

Os resultados da simulação podem ser vistos nas Figuras V.3 e V.4.

Percebe-se na Figura V.3 que, descendo em direção à plataforma submarina, a pressão sobe de 200 bar a aproximadamente 300 bar e a temperatura cai continuamente de 303 K até por volta de 280 K. A subida da dorsal meso-oceânica provoca tanto uma grande queda da pressão quanto uma queda da temperatura devido à expansão que o fluido compressível experimenta no aclive pelo efeito da gravidade. Mas ambas voltam a subir com a descida da cordilheira onde o regime agora é de compressão gravitacional. Depois de vencido o obstáculo, pressão e temperatura voltam a descer lentamente por conta do atrito do fluido com as paredes da *pipeline*.

É interessante notar a influência do tipo de impureza nesses parâmetros. Quando o contaminante é metano, ganha-se menos pressão em momentos de descida do que quando ele é propano. O perfil de temperatura não difere muito entre os dois cenários, mas pode-se talvez dizer que o propano faz com que a temperatura seja mais estável em situações como a da subida da dorsal.

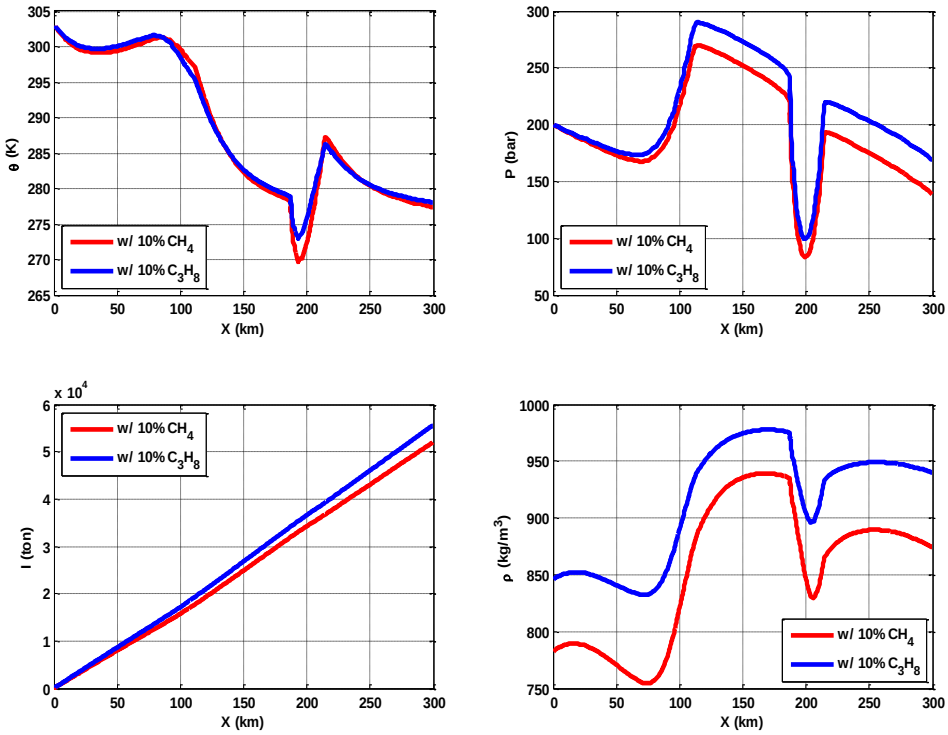

Figura V.3 — Gráficos de θ, P, I e ρ em função de X para o Caso "Ridge"

Na Figura V.3 podem-se ainda observar os perfis de inventário I e de densidade ρ do fluido. A densidade aumenta sempre que o fluido desce um declive e cai quando ele sobe, mas não cai o bastante para comprometer o escoamento. A influência dos contaminantes não é digna de nota, lembrando-se que as diferenças entre os perfis ocorrem principalmente porque o metano tende a reduzir a densidade do fluido mais do que propano.

Na Figura V.4 pode-se observar que a carga com propano é mais viscosa e tem menor velocidade do que aquela com metano, o que também é causado pela diferença de massa molar dos componentes. A velocidade do fluido sobe quando este escala a dorsal e cai quando ele desce, o que pode parecer contra intuitivo. Vale lembrar que $v = q_k/A_k.\rho$, ou seja, se P↓ então ρ↓ e v↑, justificando este resultado. Por fim, pode-se notar que a velocidade do som no fluido c é maior quando o contaminante é propano, por conta da maior densidade neste caso.

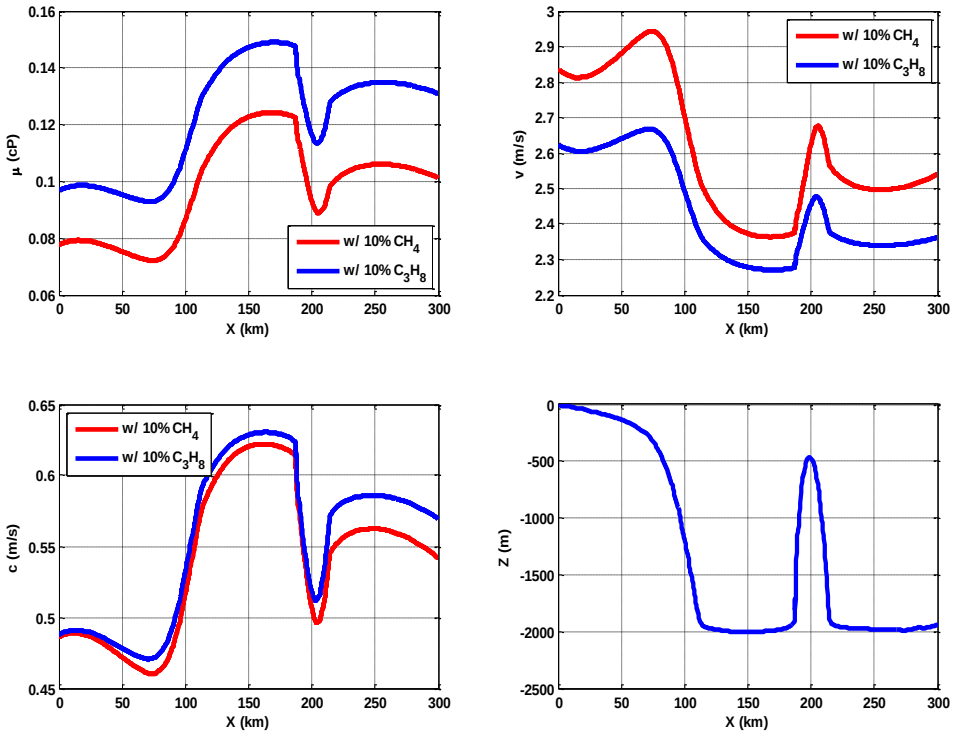

Figura V.4 — Gráficos de μ, v, c e z em função de X para o Caso "Ridge"

Por último, cabe notar que a pequena inflexão que se encontra nos primeiros 100 km dos gráficos de θ, ρ, μ, v e c, nas Figuras V.3 e V.4, se deve apenas à má adaptação do polinômio de décimo grau ao verdadeiro perfil de temperatura externa θ_E (ver Seção III.4). Este é um pequeno problema que vai se repetir sempre que se fizerem simulações *offshore* ao longo deste trabalho, por falta de melhor modelo para θ_E. Mas vale ressaltar que, apesar de tudo, esta aproximação é um pouco mais correta do que simplesmente aferir uma temperatura externa θ_E única para todo o espectro de profundidade do oceano, como geralmente é feito. Além disso, em geral se tem maior interesse nas condições do fluido na descida para o platô e no platô em si, e as fraquezas deste modelo se localizam na plataforma continental.

VI — Exemplo "Bacia de Santos"

O exemplo aqui analisado é situado na Bacia de Santos do Polo Pré-Sal, região produtora de óleo e gás onde está boa parte dos campos do Pré-Sal. Todos os desenvolvimentos aqui testados foram concebidos dentro do escopo dos trabalhos do Laboratório H2CIN da Escola de Química da UFRJ em parceria com PETROBRAS (Medeiros et al., 2014; Medeiros, 2014).

Sabe-se que há grande quantidade de CO_2 no gás natural extraído em alguns dos campos do Pré-Sal. Uma alternativa para o tratamento desse gás seria enviá-lo via *pipeline* para o litoral paulista, tratá-lo em uma planta *onshore* e enviar o CO_2 liquefeito de volta aos poços via nova *pipeline* que entregaria o fluido em poços de injeção para auxiliar na recuperação de petróleo, o chamado *Enhanced Oil Recovery* (EOR). Além disso, as muitas indústrias do Estado de São Paulo poderiam um dia utilizar este sistema para enviar seu CO_2 produzido para Estocagem Geológica em campos depletados (Medeiros et al., 2014; Medeiros, 2014). O modelo apresentado neste trabalho pode ser usado para simular as condições do retorno do CO_2 para injeção nos campos da Bacia de Santos.

Este Capítulo será dividido em quatro seções. Na Seção VI.1 serão apresentados os dados configuracionais necessários à definição da *pipeline sub-sea* de CO_2: extensão, topografia, diâmetro, rugosidade de parede, vértices e suas posições, segmentos da dutovia, etc. Na Seção VI.2, são apresentados os resultados do modelo em modo estacionário, sem presença de perturbações nas variáveis de entrada (isto é, estas estarão com seus valores de estado estacionário estáveis), nem de vazamentos. Esta resolução corresponde ao aqui chamado Caso Base. Na Seção VI.3 serão apresentados os resultados do modelo respondendo em modo pseudo-estacionário a flutuações (perturbações) nas variáveis de entrada (*inputs*) selecionadas. Finalmente, na Seção VI.4 serão apresentados os resultados do modelo respondendo em modo estacionário a ocorrências de vazamentos em algumas posições e calibres selecionados, porém sem presença de perturbações nas variáveis de entrada, que estarão com seus valores do Caso Base.

É importante ressaltar que todos os dados referentes às definições para geração dos resultados apresentados (posições de entrega de fluido, diâmetros de linha, rugosidade de parede, material dos dutos, orientação e localização espacial da dutovia, vazões, pressões de despacho, composição de fluido, padrões de flutuação de variáveis de entrada do sistema, posições e calibres de vazamentos, etc.) pertencem a cenários fictícios, que, embora plausíveis no contexto dos trabalhos do Laboratório H2CIN na área de Exploração & Produção do Polo Pré-Sal, foram criados especificamente para as demonstrações desta dissertação.

Além do mais, não se está interessado em fazer, neste trabalho, o projeto de uma *pipeline*. Sabe-se que o tamanho que foi gerado aqui é muito grande, o que sugeriria o transporte de CO_2 condicionado (ver Figura I.3) ou a busca por uma nova conformação da dutovia. Nada disso altera os resultados desta análise, que visa testar o modelo de Medeiros et al. (2008).

VI.1 — Modelagem da *pipeline*

A Figura VI.1 enfoca a área de produção do Polo Pré-Sal da Bacia de Santos e pode ser encontrada no *website* da PETROBRAS. Ela apresenta os principais campos

de óleo e gás da Bacia de Santos conhecidos até 2008. Considera-se neste trabalho uma *pipeline* de despacho de CO_2 liquefeito que partirá do litoral paulista e seguirá 370 km em direção ao oceano no sentido oeste-leste, ao fim dos quais fará um ângulo de 92,5º rumo ao norte e continuará por mais 280 km. Neste trecho sul-norte de 280 km haverá 3 pontos de entregas de CO_2 situados em 3 vértices específicos da linha: (1) entrega na posição 55 km; (2) entrega na posição 110 km; e (3) a última entrega no final da linha em 280 km. Considera-se que estas entregas têm valores, respectivamente, de 112,5 kg/s, 112,5 kg/s e 225 kg/s. Esta última descarga tem o dobro do valor das demais por tratar-se de uma simplificação do caso em que ocorreriam duas entregas em um mesmo vértice, de modo que se poderia dizer que a *pipeline* visa suprir quatro poços, e não três.

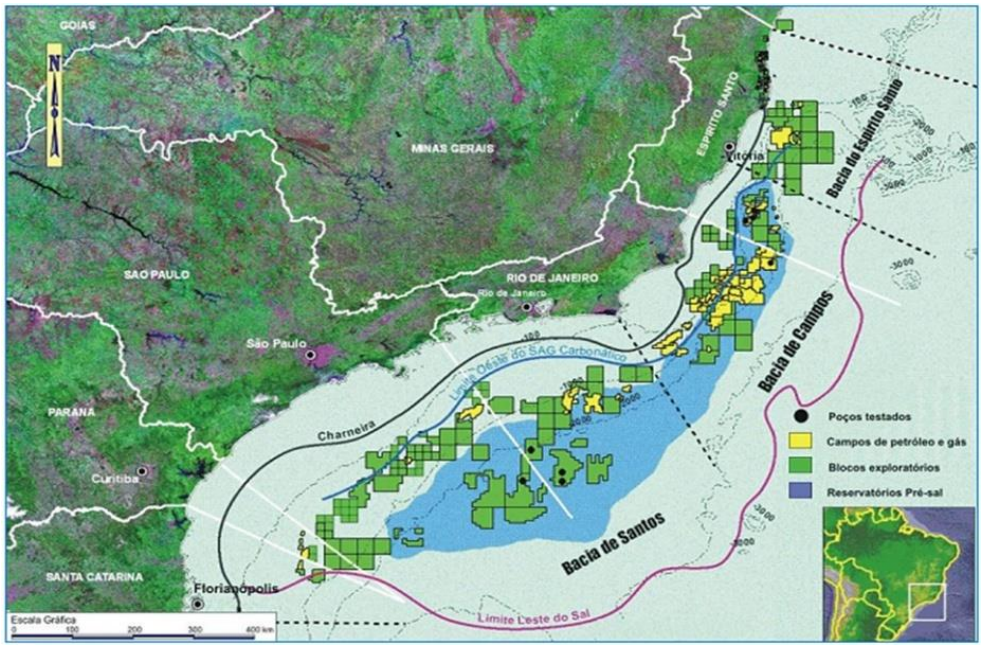

Figura VI.1 — Campos do Pré-Sal na Bacia de Santos
Fonte: *Palestra de José Sérgio Gabrielli de Azevedo na ABDIB em 11/09/2008*

A Figura VI.1 não é o bastante para a construção do modelo: é preciso também ter um perfil topográfico batimétrico do sistema geológico da região em questão, conhecido como Platô de São Paulo, para projetar a conformação da *pipeline*. Este perfil é dado pela Figura VI.2 (Medeiros et al., 2014; Medeiros, 2014). Nela é possível perceber que, após uma plataforma continental relativamente extensa e chata, há uma queda abrupta de aproximadamente 2000 m, conhecida como "talude", até que se atinja o Platô de São Paulo.

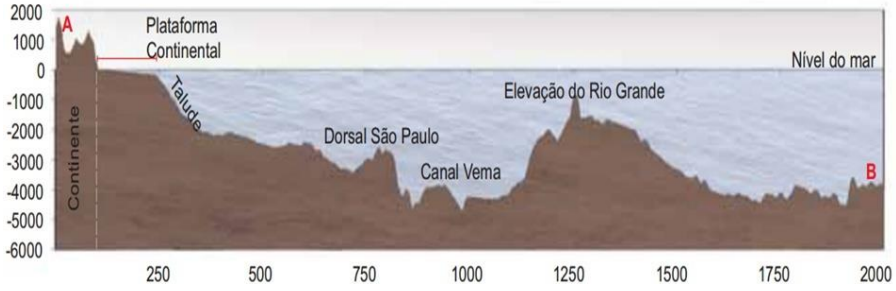

Figura VI.2 — Perfil topográfico do Platô de São Paulo
Fonte: *Medeiros et al. (2014); Medeiros (2014)*

Os pontos da Figura VI.2 foram coletados pelo *Engauge Digitizer*. Com estes pontos e com as considerações feitas no primeiro parágrafo desta Seção VI.1 é possível projetar a conformação da *pipeline*, como pode ser visto na Figura VI.3. Marcados em preto estão os pontos de descarga de CO_2 nos supostos poços de injeção fictícios para estabelecer este exemplo no contexto do Pré-Sal.

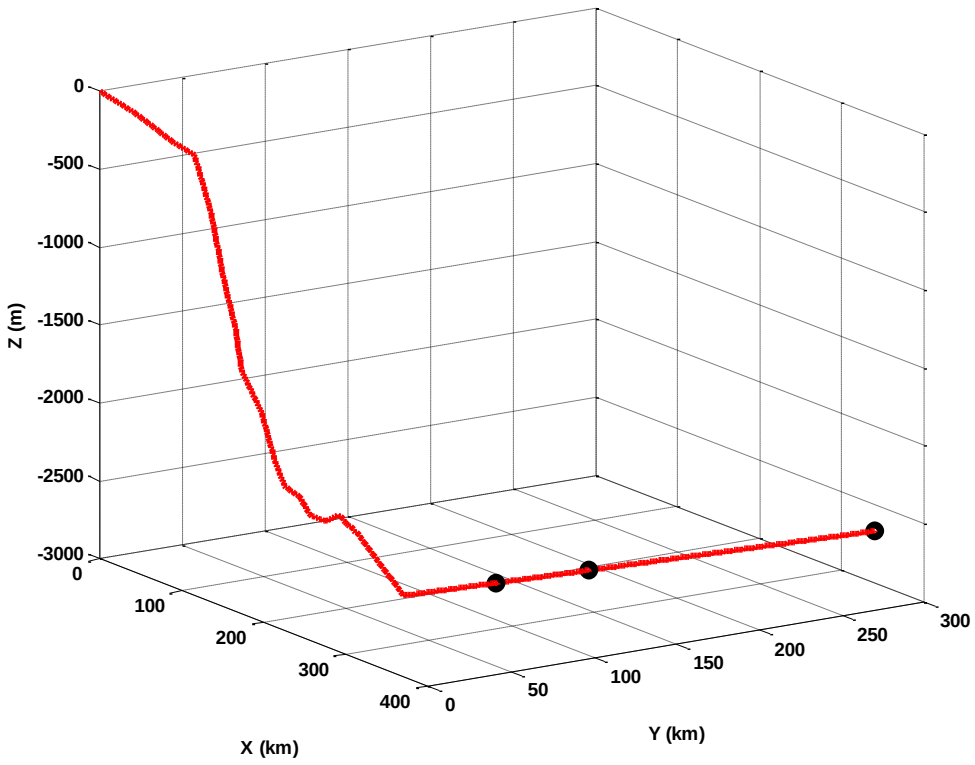

Figura VI.3 — Conformação da pipeline para o Exemplo "Bacia de Santos"

Considera-se que a vazão total a transportar é de 450 kg/s, dos quais 112,5 kg/s entregues no primeiro ponto de descarga, 112,5 kg/s no segundo e 225 kg/s no terceiro. O fluido tem composição de 95% CO_2 e 5% CH_4 em mol, com temperatura de despacho de 30ºC e pressão de despacho de 250 bar. Demais definições acerca da suposta *pipeline* para o Exemplo "Bacia de Santos" são dadas na Tabela VI.1.

Tabela VI.1 — Dados auxiliares da conformação do Exemplo "Bacia de Santos"

Tubo	**L_k (m)**	**D_k (m)**	**ε (m)**	**Ω (W/m².K)**	**Acidentes**	**LE_k (m)**
1	100.000	0,508	$4{,}57.10^5$	20	1 válvula gaveta	3,2725
2	100.000	0,508	$4{,}57.10^5$	20	1 válvula gaveta	3,2725
3	100.000	0,508	$4{,}57.10^5$	20	1 válvula gaveta	3,2725
4	50.000	0,508	$4{,}57.10^5$	20	1 válvula gaveta	3,2725
5	20.000	0,508	$4{,}57.10^5$	20	1 válvula gaveta	3,2725
6	50.000	0,508	$4{,}57.10^5$	20	1 válvula gaveta	3,2725
7	5.000	0,508	$4{,}57.10^5$	20	1 válvula gaveta + 1 T	36,38
8	50.000	0,508	$4{,}57.10^5$	20	1 válvula gaveta	3.2725
9	5.000	0,508	$4{,}57.10^5$	20	1 válvula gaveta + 1 T	36,38
10	100.000	0,508	$4{,}57.10^5$	20	1 válvula gaveta	3,2725
11	50.000	0,508	$4{,}57.10^5$	20	1 válvula gaveta	3,2725

12	20.000	0,508	$4,57.10^5$	20	1 válvula gaveta + 1 T	36,38

Naturalmente, tratando-se de uma *pipeline offshore*, não há pontos de recompressão nem trocadores de calor ao longo de sua extensão.

Para avaliar melhor o efeito de perturbações e de fissuras na *pipeline*, é útil fixar alguns vértices onde se encontrariam, possivelmente, instrumentos de medição. Estes vértices já estão na Tabela VI.1, mas a Tabela VI.2 explicita suas posições. Os vértices com sensores darão origem a variáveis de resposta (*outputs)* do sistema em estudo em modo pseudo-estacionário.

A simulação em modo pseudo-estacionário consiste em gerar um padrão aproximado de resposta dinâmica de um sistema que pode ser aceitável se o sistema responde rapidamente. No presente caso, embora o CO_2 seja um fluido compressível, na maioria das condições testadas ele sempre se apresenta em alta densidade, acima de 820 kg/m^3, com velocidade sônica acima de 550 m/s, o que o caracteriza como sendo razoavelmente distinto de um gás como metano, cuja velocidade sônica é de apenas 350 m/s mesmo em alta pressão. As altas densidade e velocidade sônica fazem com que as respostas dinâmicas do sistema sejam mais rápidas do que um gasoduto típico com gás natural de densidade próxima a 250 kg/m^3. Isto justifica a utilização em pseudo-estacionário do modelo de *pipeline* em estudo.

Tabela VI.2 — Vértices utilizados para o Exemplo "Bacia de Santos"

Vértice	**X (m)**	**Y (m)**	**Z (m)**
1	0	0	0
2	100.000	0	-157,96
3	200.000	0	-1.720,6
4	300.000	0	-2.156,4
5	350.000	0	-2.384,1
6	370.000	0	-2.484,1
7	372.209,5	49.951,2	-2.495,1
8	372.430,4	54.946,3	-2.496,2
9	374.639,9	104.897,4	-2.507,3
10	374.860,8	109.892,5	-2.508,4
11	379.279,7	209.794,9	-2.530,5
12	381.489,2	259.746	-2.541,5

Um sistema de rede de escoamento em árvore, em regime estacionário, tem de receber uma especificação em cada um de seus vértices (Medeiros, 2008; Vaz Jr. et al., 2010). No caso, as especificações são de três tipos: (1) especificação de pressão (P) como no vértice 1 de despacho ou no vértice final de um segmento de vazamento onde a pressão externa é conhecida; (2) especificação de vazão externa (W, W>0 para entradas; W<0 para saídas) para vértices de entrada/saída de fluido; (3) especificação de vazão externa nula (W=0) para vértices meramente de junção de segmentos da linha onde não há entrada/saída de fluido de/para o exterior.

Assim as variáveis de entrada (*inputs*) do presente modelo seriam todas estas especificações. Todavia, a maioria destas variáveis de especificação tem valores trivialmente constantes. Por exemplo, os vértices de junção de tubos são normalmente especificados com W=0, como ocorre com vértices 2, 3, 4 e 5. Assim, como no presente caso, a maioria dos vértices terá especificação de vazão externa nula (W=0) ou constante em alguns dos pontos de saída (W<0), as variáveis de entrada *(inputs*) deste

sistema serão apenas aquelas que terão padrões dinâmicos associados que correspondem a flutuações/perturbações temporais. Estas serão apenas as três seguintes especificações de vértices: (1) a pressão de despacho do fluido no vértice 1 da *pipeline* P_0; (2) a vazão mássica da primeira entrega de fluido W_1 ($W1<0$); e (3) a vazão mássica da segunda entrega de fluido W_2 ($W2<0$). Para cada uma dessas variáveis os seguintes parâmetros são necessários:

- Média da variável de entrada: admite-se que a média de cada variável de entrada é o seu valor no Caso Base, ou seja, $||P_0|| = 250$ bar, $||W_1|| = 112,5$ kg/s e $||W_2|| = 112,5$ kg/s.
- Desvio máximo da variável de entrada: é o máximo de desvio em relação ao valor médio que se aceita para a variável de entrada sujeita a flutuações, dado que ela siga uma distribuição normal em torno de sua média. Neste trabalho são associados apenas comportamentos normais com desvio padrão σ para as entradas, de modo que o desvio máximo é $d_M = 3.\sigma$, já que a probabilidade de uma variável aleatória com distribuição normal atingir um valor afastado de sua média em $\pm 3.\sigma$ é praticamente nula. Admitiram-se $d_M(P_0) = 50$ bar, $d_M(W_1) = 30$ kg/s e $d_M(W_2) = 30$ kg/s.
- Probabilidade de repetição: No contexto de séries temporais com determinado intervalo de tempo entre instantes de aquisição, dado um valor da variável de entrada no instante t, a probabilidade de repetição expressa a probabilidade do instante t+1 apresentar o mesmo valor desta variável. Com uma probabilidade de repetição $p_R \approx 1$, uma variável de entrada raramente exibirá flutuação/perturbação. Com probabilidade de repetição $p_R \approx 0$, as valores em t+1 das variáveis de entrada P_0, W_1 e W_2 terão correlação baixíssima com seus valores antecessores em t e seguirão com maior aleatoriedade. O efeito desta p_R sobre a pressão inicial P_0 pode ser observada na Figura VI.4. Para este trabalho, assumiu-se $p_R = 0,975$ para as três variáveis de entrada com perturbação.

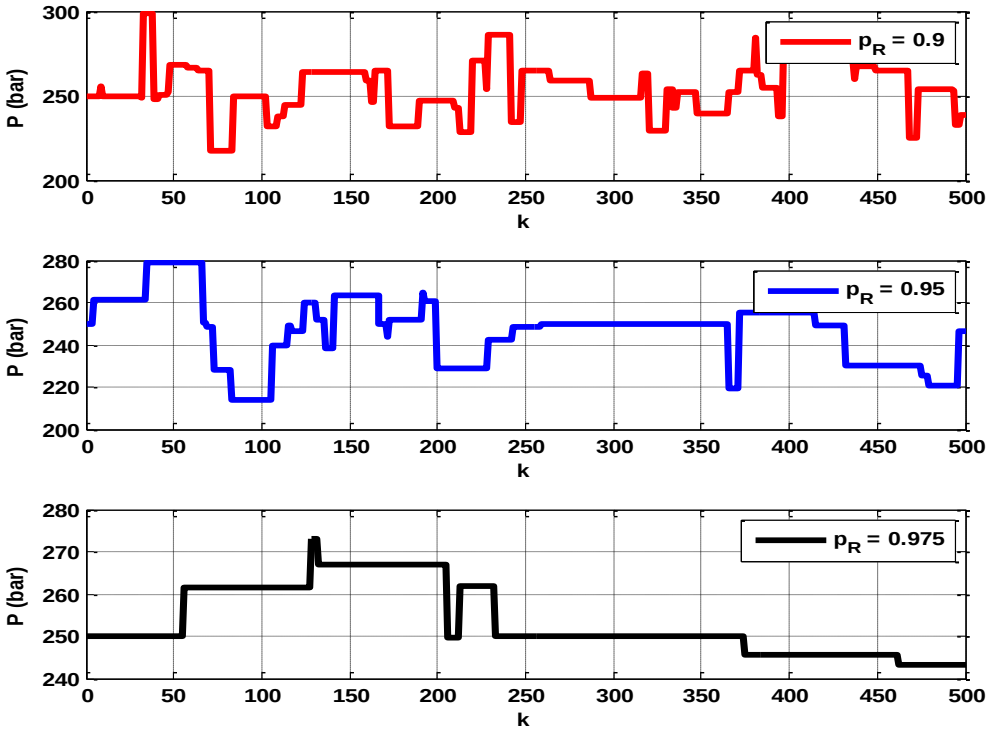

Figura VI.4 — Perfis de P_0 com $||P_0||$ = 250 bar, $d_M(P_0)$ = 50 bar e diferentes p_R

Pode-se perguntar agora como um modelo criado para simular escoamentos no estado estacionário pode prever o efeito de perturbações no tempo. Na verdade, ele não é capaz de fazer isso. O que ele faz é prever como será o novo estado estacionário após uma dada perturbação. Este é o espírito do modo pseudo-estacionário citado anteriormente. Cada perturbação se propaga no meio com a velocidade do som, a qual, como já se viu, é diferente para cada ponto da *pipeline*.

Considere-se uma velocidade do som no fluido média $||c||$. A *pipeline* deste Exemplo "Bacia de Santos" tem 650.000 m de extensão, mas a máxima distância entre dois vértices é de 100.000 m. Um evento que ocorra exatamente no ponto médio entre dois desses vértices demorará um tempo $t_{max} = 50000.||c||^{-1}$ para ser acusado. Este valor é um bom parâmetro para avaliar quanto tempo um mecanismo de predição como o ARX-MIMO precisa para acusar um distúrbio inesperado na *pipeline*.

VI.2 — Resultados do modelo: Caso Base

Os resultados do Caso Base do modelo serão apresentados na forma de figuras para melhor visualização. Vale ressaltar aqui que, como a *pipeline* faz um ângulo praticamente reto (92,5º) rumo ao norte em profundidade aproximadamente constante a partir de X = 370 km, o que se está representando nas abscissas não é o X real (como o X da Figura XI.3, por exemplo), mas um X' referente à distância percorrida ao longo do eixo central da dutovia, com Y sendo então rebatido para que os resultados possam ser vislumbrados em um gráfico bidimensional.

A Figura VI.5 mostra o perfil de temperatura θ ao longo do eixo X'. Mostra também, para efeito de comparação, o perfil de temperatura externa θ_E. Cabe lembrar aqui que o aumento de temperatura seguido de inflexão nos primeiros quilômetros da

pipeline é uma consequência da dificuldade em modelar a temperatura externa θ_E via polinômio (ver Seção III.4). Na realidade, nos primeiros 120 km da *pipeline* a temperatura externa seria constante e aproximadamente igual a 23 ºC. Isto é importante de ser lembrado porque, como pode ser visto na Figura VI.5, a temperatura θ é bastante influenciada pela temperatura externa θ_E, aproximando-se de seu perfil. Quanto mais isolamento se dá à tubulação, menor o Ω (fixado em 20 W/m².K aqui) e mais independente θ será de θ_E. Mas não é interessante deixar Ω muito baixo: a temperatura externa do oceano é uma maneira natural de retirar calor do fluido, facilitando seu escoamento.

A Figura VI.6 mostra o perfil de pressão P ao longo do eixo X. Como era de se esperar, a pressão cai nos primeiros 120 km por conta do atrito, mas sobe vertiginosamente à medida que a *pipeline* desce o talude, chegando até aproximadamente 290 bar. Esta pressão um tanto alta indica que poderia ser utilizada uma pressão inicial menor, mas serão mantidos os parâmetros iniciais por simplicidade. Terminado o talude, a pressão volta a cair conforme a *pipeline* avança pelo Platô de São Paulo.

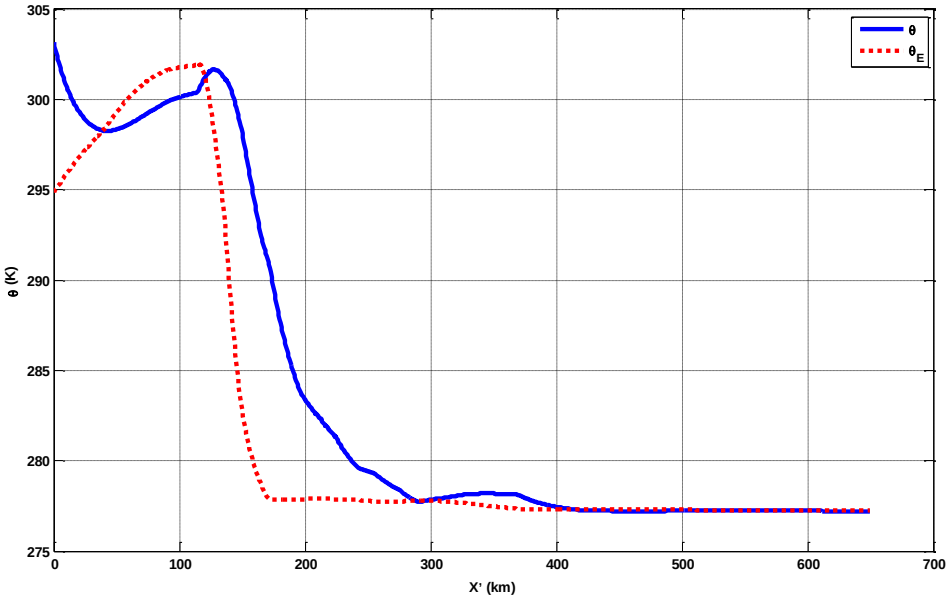

Figura VI.5 — Perfis de temperatura θ e de temperatura externa θ_E na *pipeline*

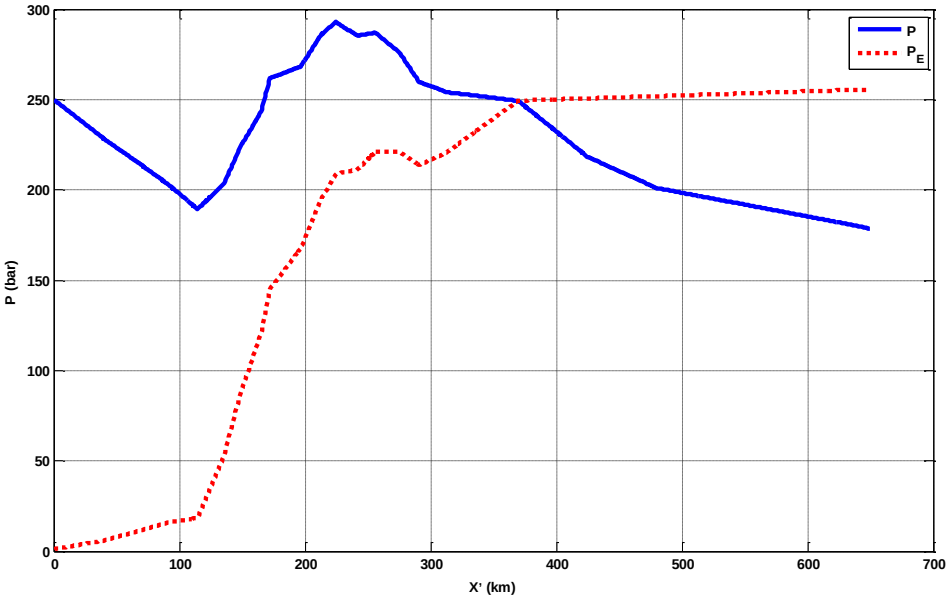

Figura VI.6 — Perfis de pressão P e de pressão externa P_E na *pipeline*

A Figura VI.6 também dá o perfil de pressão no exterior da *pipeline*. Pode-se notar que a diferença de pressão $P\text{-}P_E$ é muito maior nos primeiros quilômetros da linha. Após aproximadamente 370 km, na verdade, a pressão externa se torna superior à pressão interna. Isto quer dizer que não se pode, a partir deste ponto, utilizar o modelo de vazamento apresentado neste trabalho para simular vazamentos, como já foi comentado na própria Seção III.5.

Demais propriedades que podem ser interessantes são mostradas na Figura VI.7. A densidade ρ e a viscosidade μ, como era de se esperar, aumentam conforme sobe a pressão e desce a temperatura. Após atingirem seus máximos logo após a descida do talude, seus valores decrescem lentamente por conta do atrito que reduz a pressão do escoamento nos quilômetros restantes. O mesmo pode ser dito sobre a velocidade do som no fluido c, que varia de 500 m/s a 650 m/s e que tem média $\|c\| = 589{,}1$ m/s (de modo que t_{max} = 1min25s). Quanto à velocidade do próprio fluido, esta oscila de 2,6 m/s a 2,3 m/s até a primeira entrega, quando cai para 1,7 m/s, perdendo mais 0,6 m/s após a segunda descarga. Ela nunca é inferior a 1 m/s, o que garante a viabilidade do escoamento.

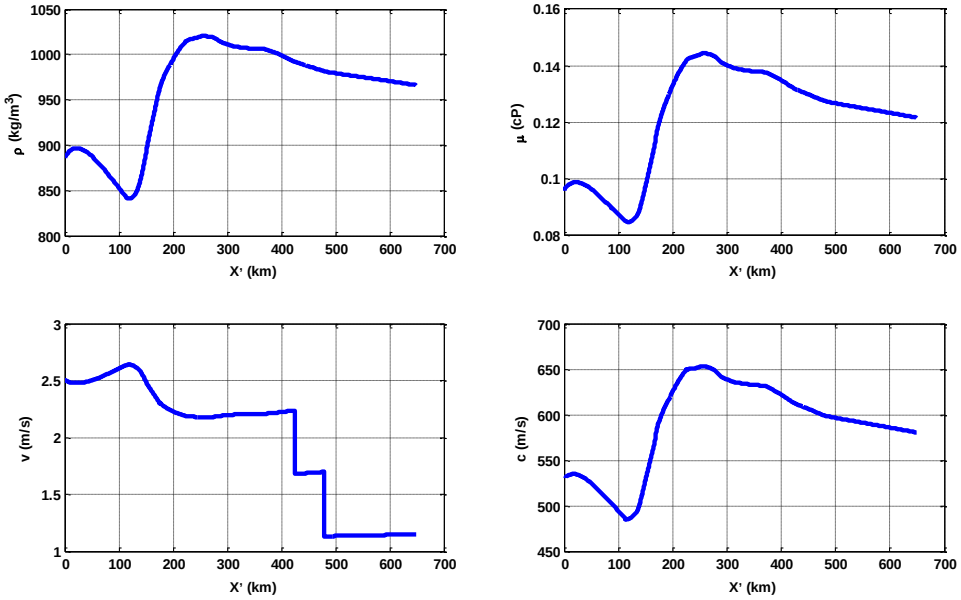

Figura VI.7 — Perfis de ρ, μ, v e c ao longo da *pipeline*

VI.3 — Resultados do Modelo: Perturbações nas Variáveis de Entrada

Para a seguinte análise, para cada uma das três variáveis de entrada P_0, W_1 e W_2 aplicou-se $p_R = 0{,}975$ e fixou-se para as demais $p_R = 1$. Isto é prático na hora de avaliar os efeitos de cada variável perturbada nos valores da pressão P e da vazão volumétrica Q na linha ao passar pelos vértices. A vazão volumétrica no segmento k da linha pode ser calculada a partir da velocidade pela simples relação $Q = A_k.v = q/\rho$.

Os resultados para a temperatura θ não serão mostrados aqui por dois motivos: o primeiro é que θ varia muito pouco com as perturbações, em geral menos de 1 K; o segundo é que medidores de pressão e de vazão são mais comuns e facilmente aplicáveis a *pipelines* do que termopares.

Os efeitos das perturbações em P_0 estão ilustrados nas Figuras VI.8 e VI.9. Os efeitos das perturbações em W_1 estão ilustrados nas Figuras VI.10 e VI.11. Os efeitos das perturbações em W_2 estão ilustrados nas Figuras VI.12 e VI.13.

Modificações na pressão de entrada P_0 se propagam por toda a *pipeline* de maneira quase linear. Compare-se para esse efeito o perfil de pressão da Figura VI.8 com os perfis de pressão da Figura VI.9. Pode-se notar também que o perfil de vazão é basicamente um perfil de pressão invertido: como $Q = q_k/\rho$ e $\uparrow P = \uparrow\rho$, então $\uparrow P = \downarrow v$.

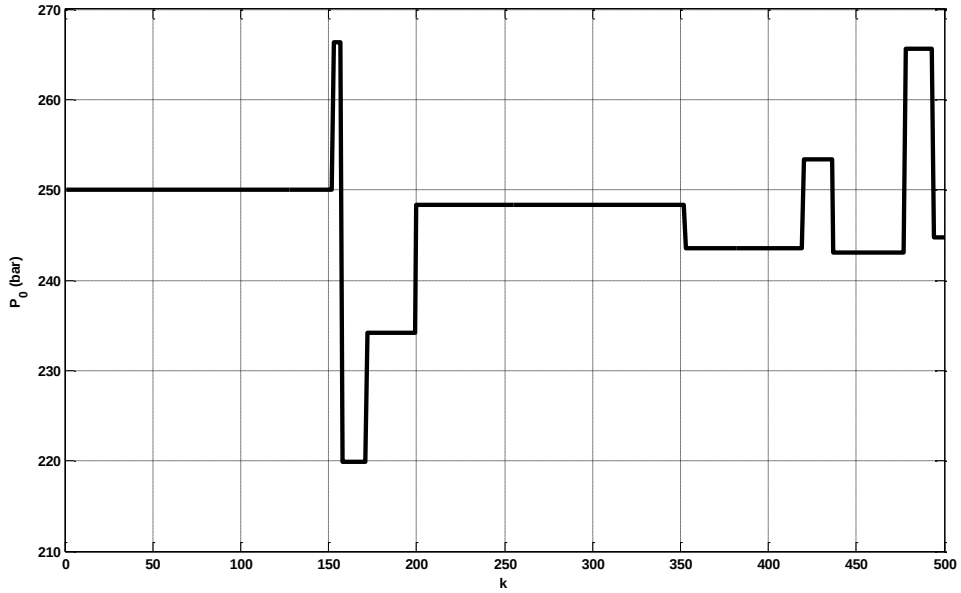

Figura VI.8 — Perturbações em P_0 para $||P_0||$ = 250 bar, d_M = 50 bar e p_R = 0,987

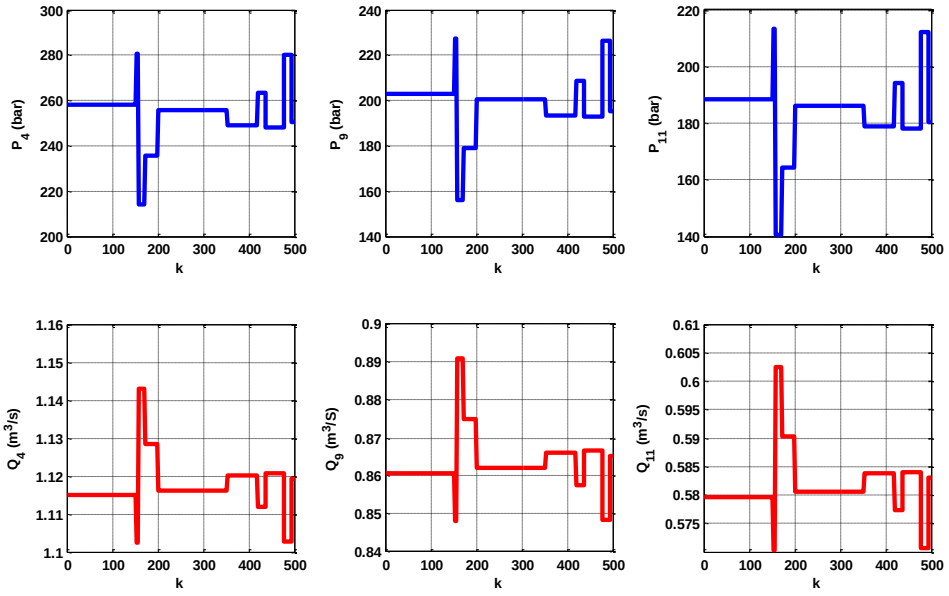

Figura VI.9 — Efeito das perturbações em P_0 em P e em Q dos vértices 4, 9 e 11

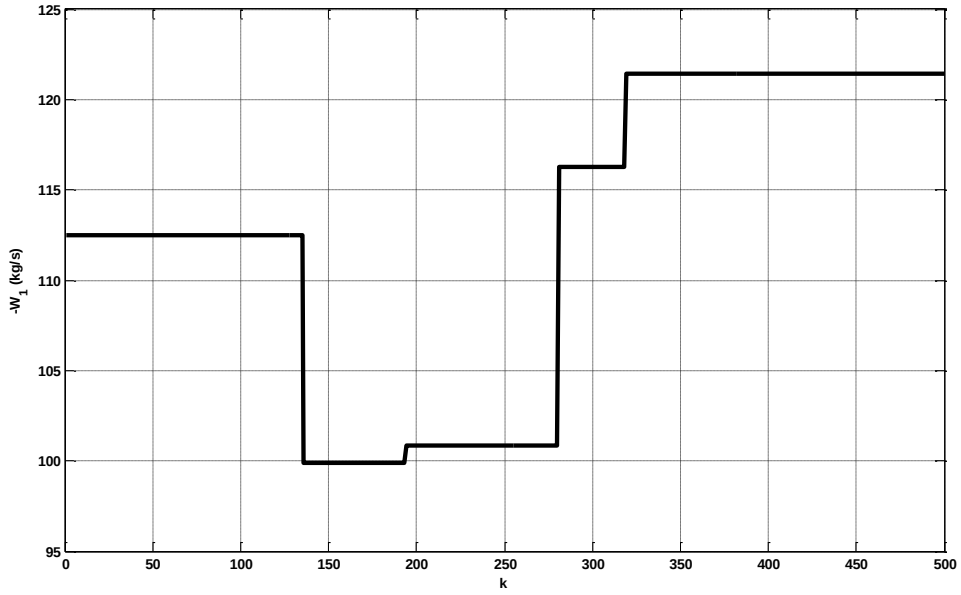

Figura VI.10 — Perturbações em $-W_1$ para $||-W_1||$ = 112,5 kg/s, d_M = 30 kg/s e p_R = 0,987

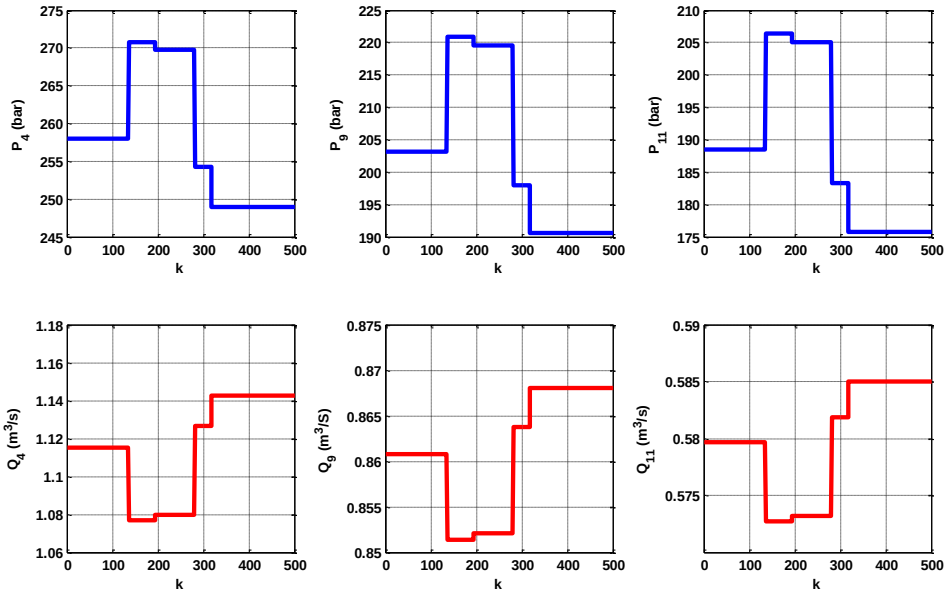

Figura VI.11 — Efeito das perturbações em $-W_1$ em P e em Q dos vértices 4, 9 e 11

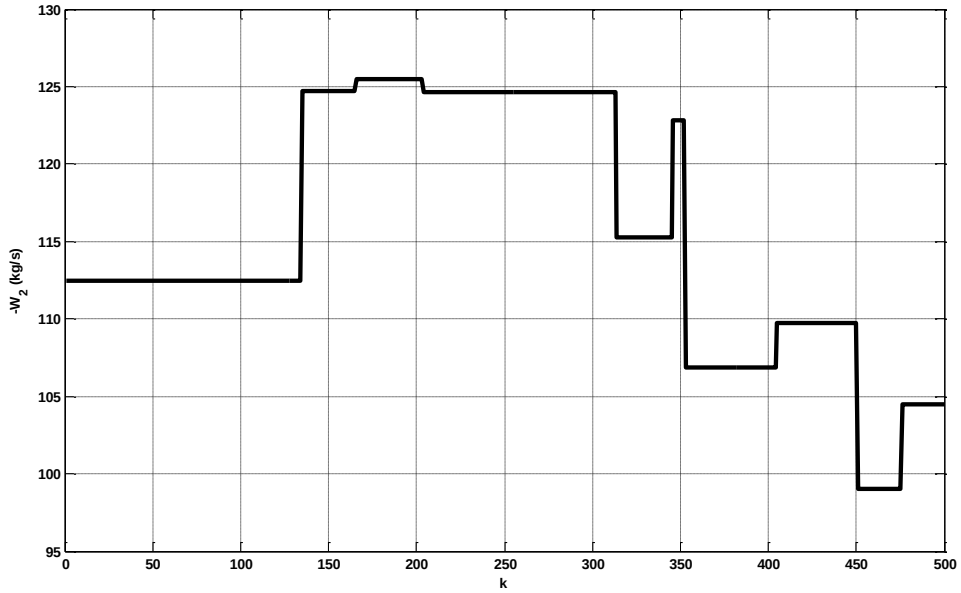

Figura VI.12 — Perturbações em $-W_2$ para $||-W_2||$ = 112,5 kg/s, d_M = 30 kg/s e p_R = 0,987

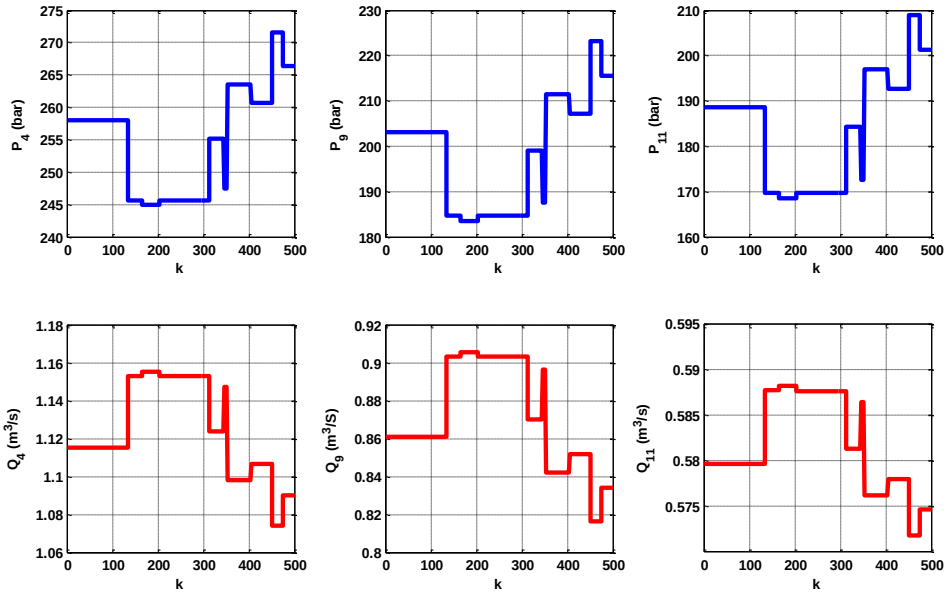

Figura VI.13 — Efeito das perturbações em $-W_2$ em P e em Q dos vértices 4, 9 e 11

Quando se permite que tanto P_0, W_1 e W_2 variem no tempo, há efeito conjunto das perturbações sobre os valores de pressão e de vazão medidos. Isto pode ser observado na Figura VI.14.

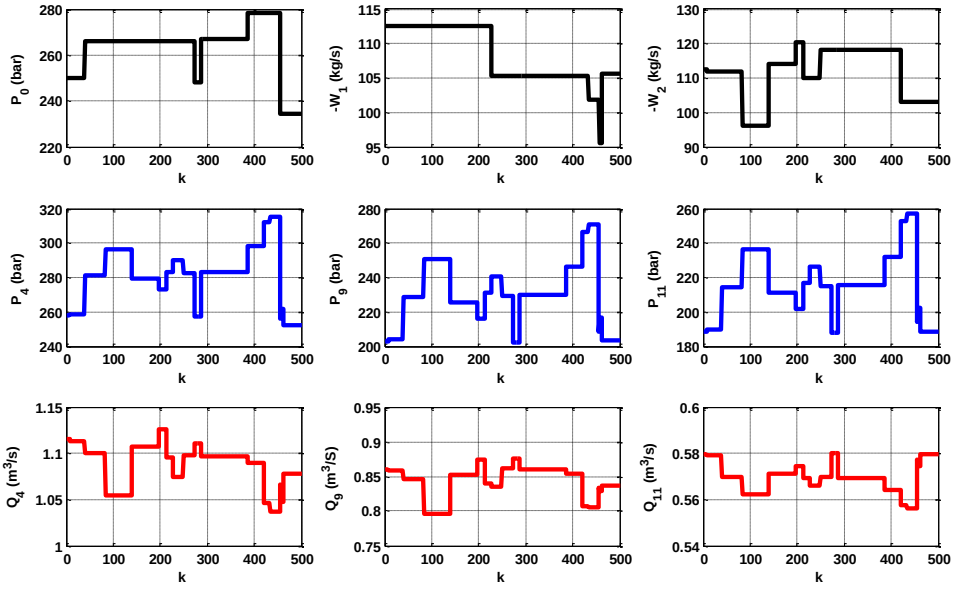

Figura VI.14 — Perturbações em P_0, $-W_1$ e $-W_2$ e efeitos em P e Q dos vértices 4, 9 e 11

VI.4 — Resultados do Modelo: Vazamentos

Para analisar o efeito de fissuras na *pipeline*, três parâmetros são necessários: o número de fissuras, suas localizações e seus calibres.

As Figuras VI.15 e VI.16 apresentam as consequências de apenas uma fissura em X_{hole} = 200 km, primeiro com diâmetro d_{hole} = 5 mm e depois com diâmetro d_{hole} = 10 mm. Pode-se notar que diâmetros de furo menores causam efeitos menos dramáticos ao sistema, como era de se esperar.

Quando ocorre uma fissura, a diminuição da pressão no ponto de vazamento implicará aumento de vazão entrando na linha no vértice de despacho, pois este tem a pressão estabelecida pela entrada (*input*) correspondente. Por outro lado, a vazão mássica a jusante do vazamento não se alterará, posto que há especificação de vazão W nos pontos finais da rede. Mas com certeza a pressão de entrega cairá sensivelmente pela queda de pressão no ponto de vazamento. Deste modo, vê-se pela Figura VI.15 que todo o perfil de pressão é alterado na ocorrência de uma ruptura em qualquer ponto da linha, enquanto o perfil de vazão sofre alterações maiores a montante: as alterações a jusante se devem apenas à queda de pressão provocada pelo vazamento, que se traduz em um fluido de menor densidade. Pode-se perceber também que fissuras de calibres maiores geram vazamentos maiores, o que dispensa comentários. A relação entre diâmetro de furo e pressão no final da rede não é linear, entretanto: note-se que, enquanto com um furo de 5 mm há uma queda de 20 bar na pressão de despacho final, um buraco com o dobro desse diâmetro resulta em uma perda três vezes maior de 60 bar.

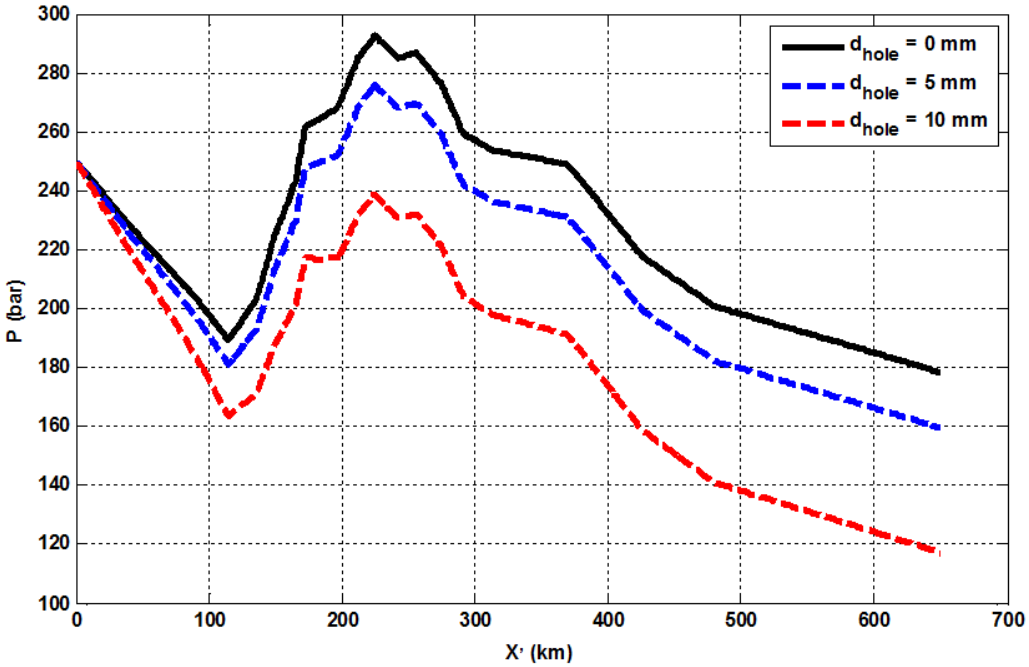

Figura VI.15 — Efeitos de uma fissura em X_{hole} = 200 km na pressão para vários d_{hole}

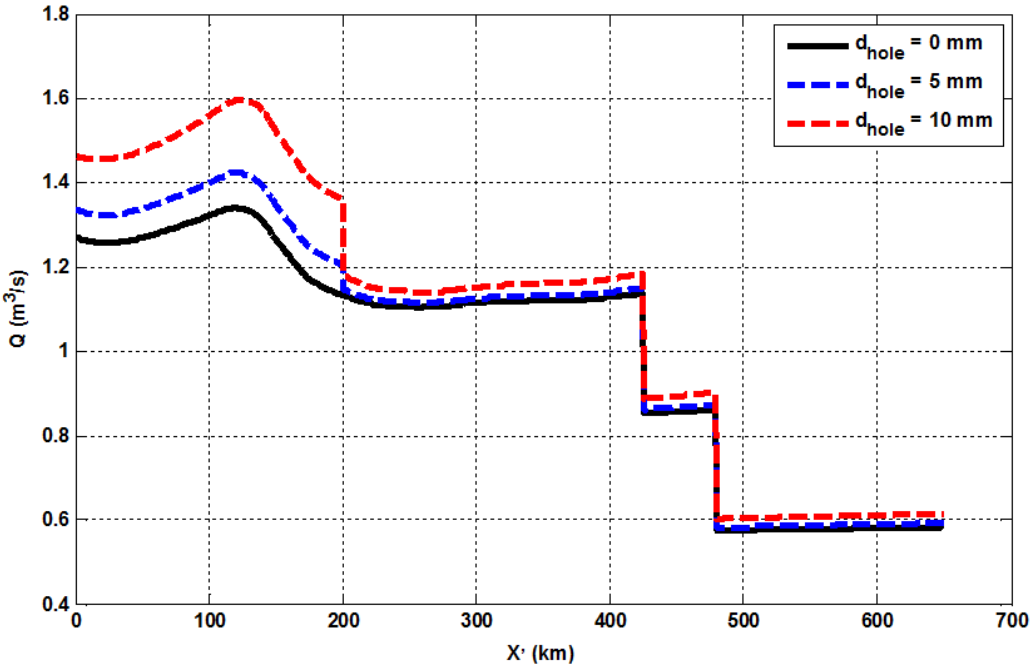

Figura VI.16 — Efeitos de uma fissura em X_{hole} = 200 km na vazão para vários d_{hole}

A Figura VI.17 mostra os perfis de pressão para orifícios de mesmo diâmetro (d_{hole} = 5 mm) acontecendo em pontos distintos da dutovia. Pode-se notar que os perfis são praticamente iguais: uma vez vencido o talude, o local do vazamento tem pouca influência no perfil de pressão resultante. O mesmo vale para o perfil de vazão (Figura VI.18). É claro que é possível notar que, quanto mais para o final da *pipeline* se encontra o vazamento, menor a queda de pressão e menor a vazão sobressalente requerida no despacho. Isto ocorre porque a diferença entre as pressões interna e externa é maior quanto mais próximo do início da *pipeline*. Mas este efeito é pequeno. Neste

trabalho, o ARX-MIMO não foi implementado com sua etapa de Localização, mas é de se esperar que esta ficasse bastante prejudicada pelo que pode ser observado nas Figuras IV.17 e IV.18.

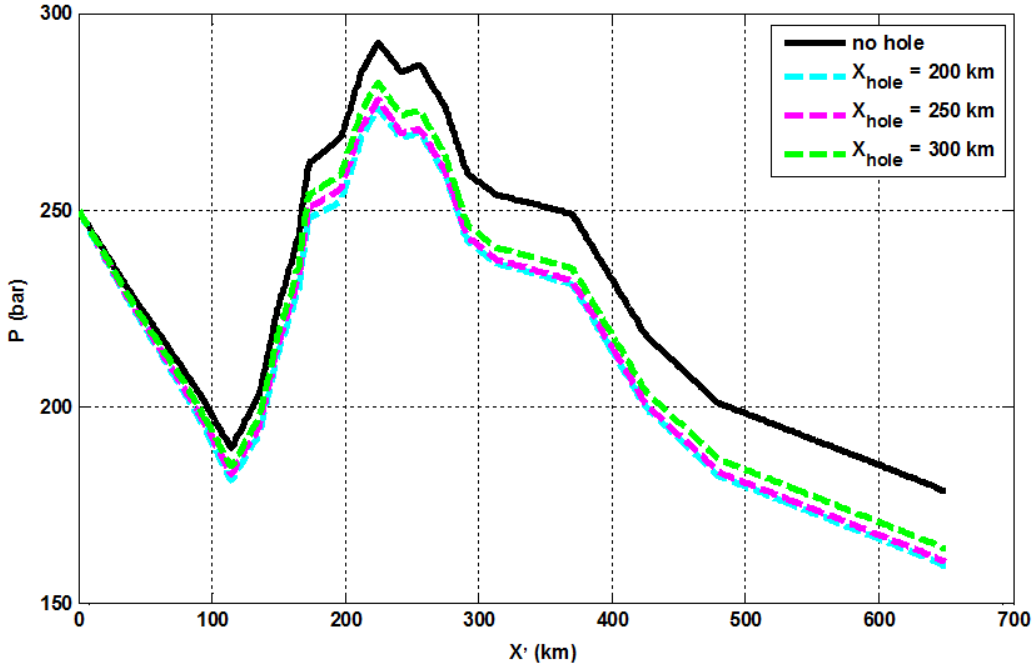

Figura VI.17 — Efeitos de uma fissura de 5 mm na pressão para diferentes X_{hole}

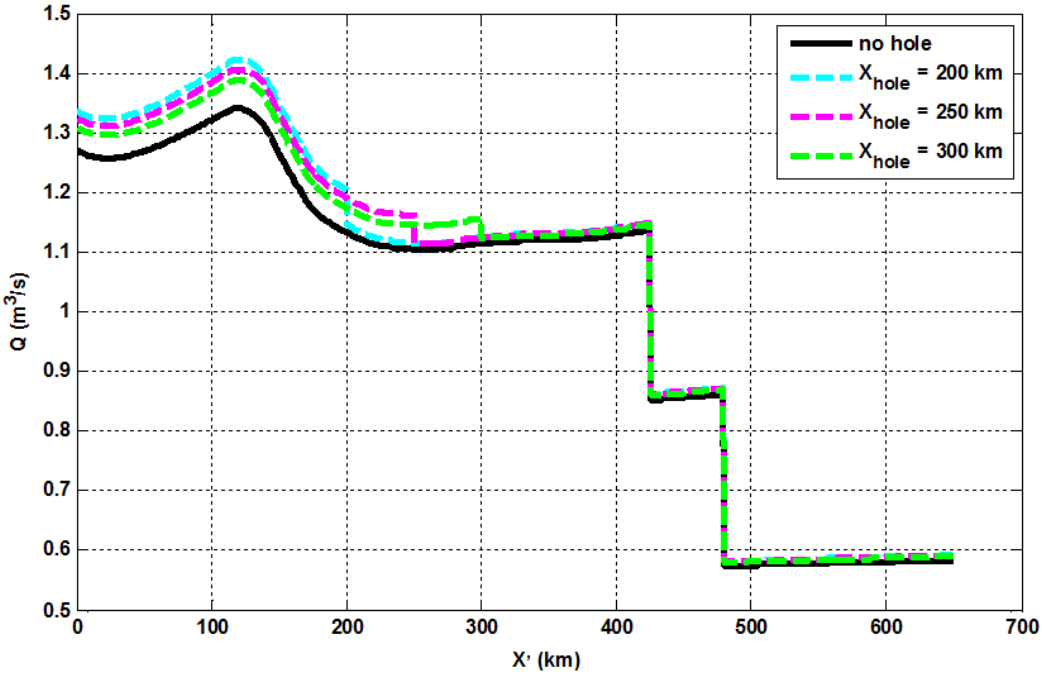

Figura VI.18 — Efeitos de uma fissura de 5 mm na vazão para diferentes X_{hole}

Por fim, este modelo também pode ser usado para simular múltiplas fissuras na *pipeline*, um caso drástico mas possível. Fixando-se d_{hole} = 5 mm, foram simulados primeiro um, depois dois e finalmente três vazamentos ao longo da linha. Os resultados encontram-se apresentados nas Figuras VI.19 e VI.20.

É importante relembrar aqui os limites do modelo. Ele não serve para pontos onde $P_E > P$, como ocorre quando $X \geq 370$ km. Isso quer dizer que os últimos 280 km da *pipeline* deste Exemplo "Bacia de Santos" não podem ser simulados com vazamentos. Outro limite é que as equações diferenciais apresentados neste trabalho são válidas apenas para escoamentos monofásicos. Qualquer fissura que provoque o surgimento de uma segunda fase não pode ser modelada.

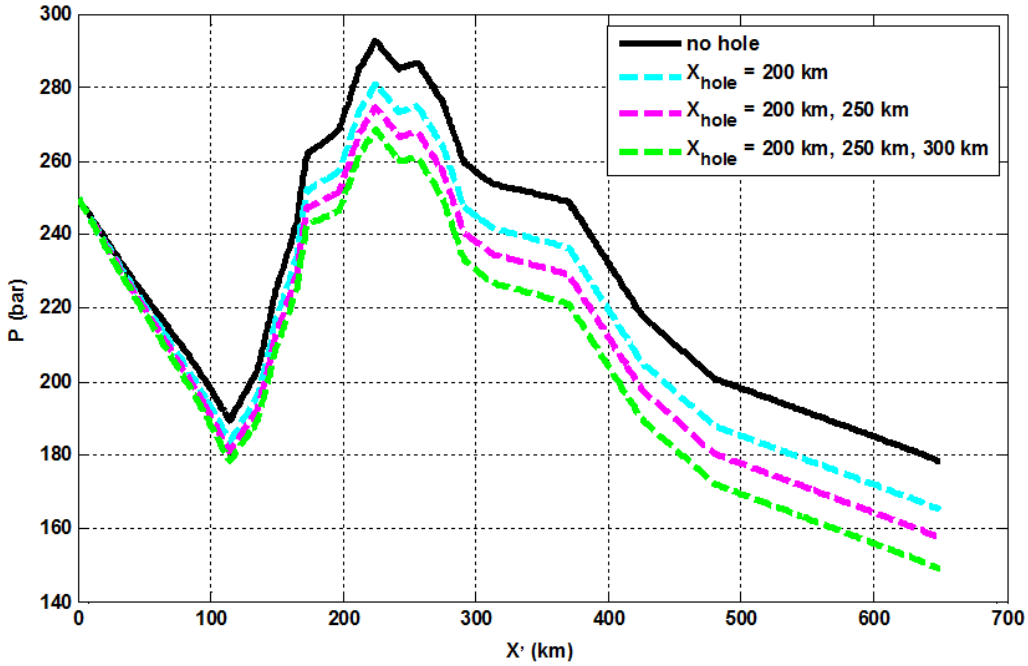

Figura VI.19 — Efeitos de múltiplas fissuras na pressão, todas com d_{hole} = 5 mm

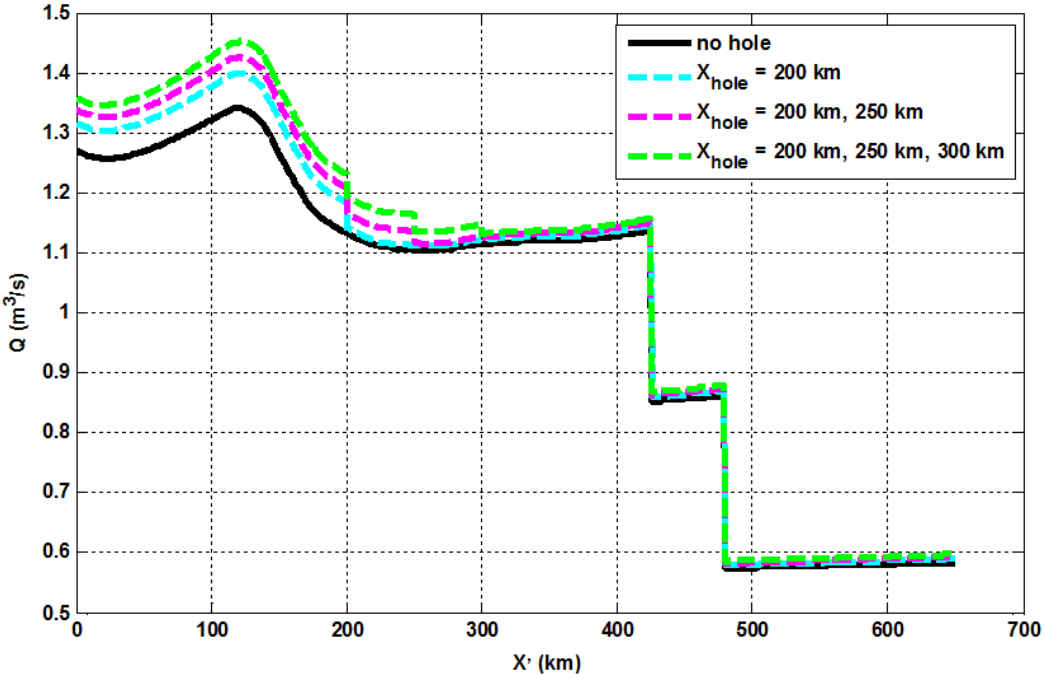

Figura VI.20 — Efeitos de múltiplas fissuras na vazão, todas com d_{hole} = 5 mm

Um pequeno adendo deve ser feito para finalizar esta Seção VI.4: o perfil de temperatura, logicamente, também é alterado quando ocorre um vazamento. Seria

possível considerar a utilização de medidores de temperatura ao longo da *pipeline* na detecção de fissuras, portanto. Porém, como mostra a Figura VI.21, a variação da temperatura na ocasião de um vazamento é muito pequena, bastante menor do que as variações de pressão e de vazão. Na verdade, esta variação de temperatura é tão pequena que ela poderia ocorrer naturalmente, talvez seguindo mudanças na temperatura da própria água do mar (que dificilmente se manterá sempre constante). Quando se soma estas considerações à dificuldade de instalar, manter e operar termopares a profundidades de mais de dois mil metros abaixo d'água, torna-se claro por que, neste trabalho, não se considerou a temperatura nos vértices da *pipeline* como uma variável de saída interessante para a predição via ARX-MIMO.

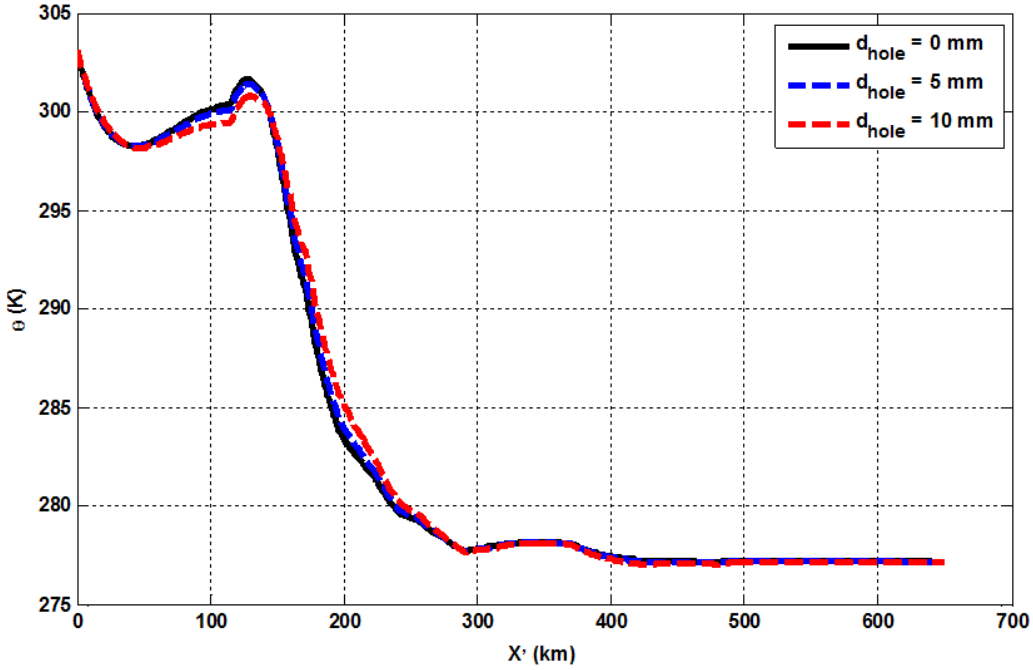

Figura VI.21 — Efeitos de uma fissura em X_{hole} = 200 km na temperatura para vários d_{hole}

VII — Aplicação do ARX-MIMO ao Exemplo "Bacia de Santos"

As Figuras VII.1—VII.5 a seguir ilustram, para o caso "Bacia de Santos", um cenário em que tanto a pressão inicial P_0 quanto a vazão da primeira descarga $-W_1$ e a vazão da segunda descarga $-W_2$ variam temporalmente com valores coletados sob forma de séries temporais discretizadas. Os perfis temporais destas variáveis de entrada podem ser observados na Figura VII.1. Nelas, o tempo de amostragem k seria um tempo suficiente para que as perturbações fossem sentidas ao longo de toda a *pipeline*. Como a velocidade média do som no fluido é de 589,1 m/s neste exemplo e a dutovia tem 650 km, seriam 18 minutos e 24 segundos desde que uma perturbação ocorreu numa extremidade do duto até ela ser sentida na outra extremidade.

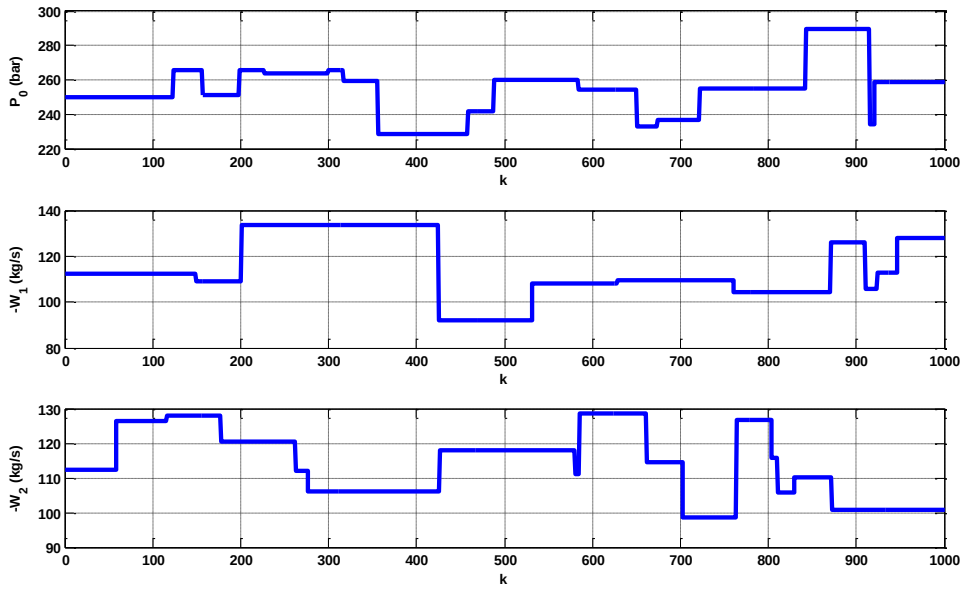

Figura VII.1 — Perfis temporais das variáveis de entrada P_0, $-W_1$ e $-W_2$

Como variáveis de saída (*outputs*) são apresentadas as pressões medidas em cada um dos doze vértices da dutovia (Figuras VII.2 e VII.3) e as vazões medidas nestes mesmos vértices (Figuras VII.4 e VII.5). O modelo matemático desenvolvido nos capítulos anteriores determina como modificações nos parâmetros P_0, $-W_1$ e $-W_2$ influirão nas respostas do sistema.

Mas uma observação mais atenta poderia informar que não são apenas as flutuações das variáveis de entrada (*inputs*) vistas na Figura VII.1 que estão afetando o sistema. Na verdade, e isto é muito mais simples de se observar nas Figuras VII.4 e VII.5 do que nas Figuras VII.2 e VII.3, no instante de tempo k = 500 ocorre uma ruptura na *pipeline* iniciando um vazamento. O ponto de ruptura e seu diâmetro foram gerados aleatoriamente no *Matlab*, e que seus valores são x_{hole} = 219,297 km e d_{hole} = 7,774 mm. Este vazamento cessa no instante k = 800. O fim do vazamento é estipulado apenas para verificar se o preditor é capaz de acusar a volta à normalidade. Nas Figuras VII.4 e VII.5, pode-se observar uma queda abrupta das vazões medidas nos vértices 4 para frente (indicando, aliás, que a fissura surge entre o 3º e o 4º vértices) justamente neste intervalo de tempo.

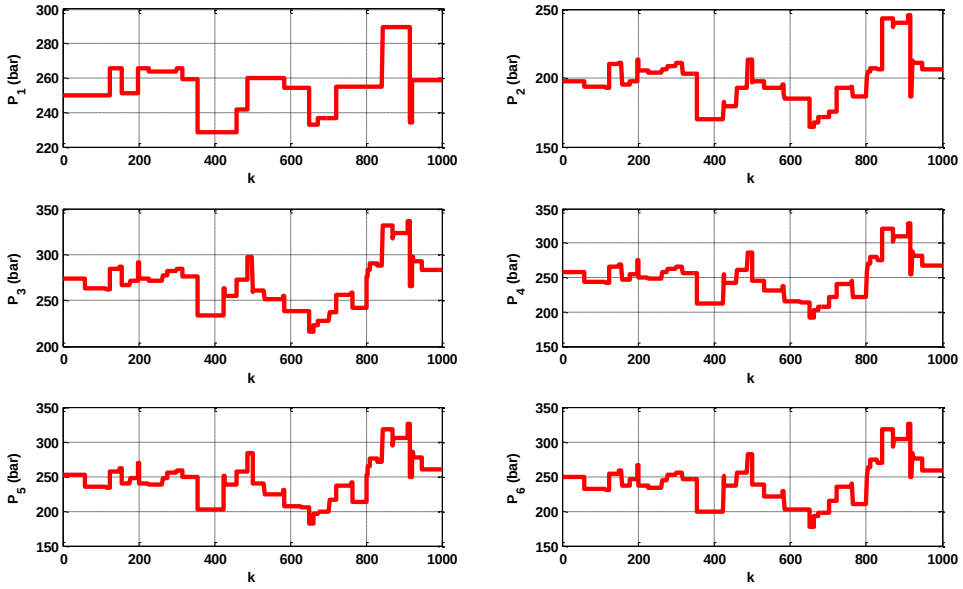

Figura VII.2 — Perfis temporais das variáveis de saída P_1—P_6

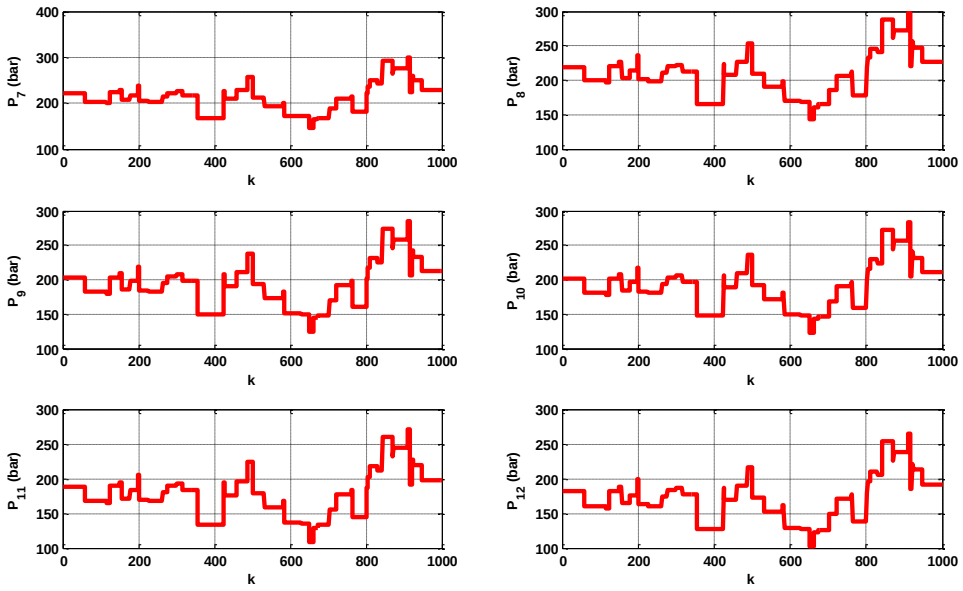

Figura VII.3 — Perfis temporais das variáveis de saída P_7—P_{12}

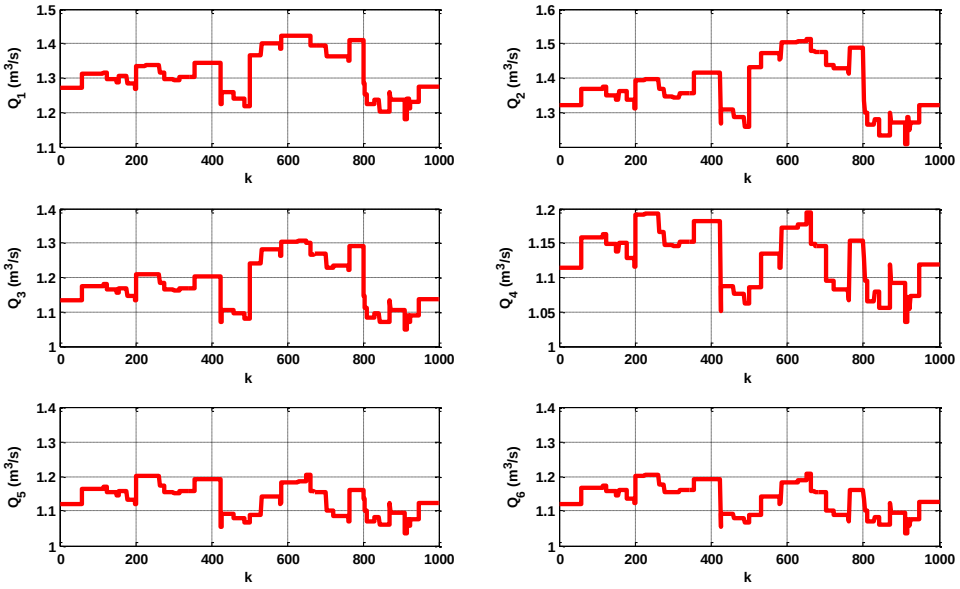

Figura VII.4 — Perfis temporais das variáveis de saída Q_1—Q_6

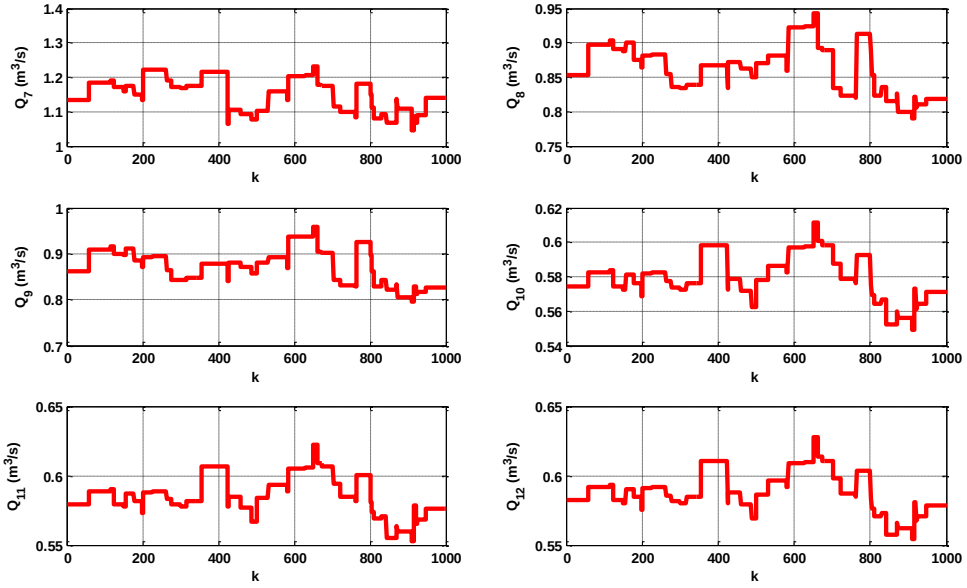

Figura VII.5 — Perfis temporais das variáveis de saída Q_7—Q_{12}

É evidente que um olhar bem treinado poderia reconhecer, talvez, o vazamento em k = 500, mas esta é uma proteção de que dificilmente se poderá dispor em situações reais. Além do mais, cabe lembrar que o que se observam nas Figuras VII.2—VII.5 são as variáveis de saída "reais", ou melhor, "reais" segundo o modelo apresentado. Na verdade, segundo Kam (2010), em *pipelines offshore* pode haver discrepâncias de até 10% entre os valores reais e os valores obtidos pelos instrumentos de medição. Desta forma, é bastante imaginável que variações abruptas na vazão medida possam, em um primeiro momento, ser classificadas como erros dos medidores. Por fim, vale salientar que o emprego de medidores de vazão em dutovias é muito mais raro do que o de medidores de pressão, cujo funcionamento é mais simples. Pode ser simples reconhecer

um vazamento ao se observar as vazões medidas nos vértices, mas muito mais complicado é reconhecer o vazamento apenas pela observação das pressões medidas.

O que se pretende mostrar aqui é que o algoritmo ARX-MIMO cumpriria bem o papel do "olhar bem treinado" para reconhecer fugas da normalidade do sistema. Ele apreende o padrão comportamental da dutovia, faz predições para as saídas futuras e, a partir da discordância entre suas predições e o que se verifica de fato, pode-se apontar o momento exato em que vazamentos ou quaisquer outros distúrbios imprevistos acontecem.

A primeira Seção deste Capítulo tratará da escolha das variáveis de saída. A segunda Seção apresentará o funcionamento do preditor ARX-MIMO para uma situação em que as leituras, tanto das variáveis de entrada quanto das variáveis de saída, são feitas com precisão. A terceira e última seção apresentará o funcionamento do preditor ARX-MIMO para uma situação em que as leituras, imprecisas, variam em até 10% em torno do valor "real" das variáveis de entrada e de saída.

VII.1 — Seleção das variáveis de saída

As variáveis de entrada neste modelo de predição, obviamente, são P_0, $-W_1$ e $-W_2$. Supõe-se aqui que serão escolhidas quatro variáveis de saída: três pressões e uma vazão. O motivo, de novo, é que medidores de pressão são mais simples do que medidores de vazão. Não se pretende utilizar medidores de temperatura por conta dos altos custos envolvidos em sua operação e também porque, como já se verificou no Capítulo VI, os efeitos de fissuras no perfil de temperatura do sistema são muito menores do que seus efeitos nos perfis de pressão e vazão.

Para auxiliar nessa escolha, variaram-se, uma de cada vez, as variáveis de entrada P_0 de 200 a 300 bar, $-W_1$ de 82,5 a 142,5 kg/s e $-W_2$ também de 82,5 a 142,5 kg/s. Estas são as faixas de variação tomadas como premissas pelo projeto da dutovia. Verificaram-se então como as pressões P e as vazões Q respondem em cada um dos doze vértices às variações provocadas nas entradas. As Tabelas VII.1 e VII.2 apresentam os resultados desta análise. As colunas R. informam as razões variável de saída/variável de entrada e as colunas C.C. informam os coeficientes de correlação dessas variações, assumindo-se que elas possam ser aproximadas de maneira linear.

Tabela VII.1— Como a pressão nos vértices responde a variações nas entradas

Vértice	**P/P_0 (bar/bar)**		**$P/(-W_1)$ (bar/kg/s)**		**$P/(-W_2)$ (bar/kg/s)**	
	R.	**C.C.**	**R.**	**C.C**	**R.**	**C.C.**
1	1,00	1,00	0,00	-	0,00	-
2	1,08	1,00	$-3{,}02.10^{-1}$	1,00	$-3{,}02.10^{-1}$	1,00
3	1,35	1,00	$-7{,}04.10^{-1}$	1,00	$-7{,}04.10^{-1}$	1,00
4	1,42	1,00	-1,00	1,00	-1,00	1,00
5	1,46	1,00	-1,16	1,00	-1,16	1,00
6	1,47	1,00	-1,22	1,00	-1,22	1,00
7	1,50	1,00	-1,37	1,00	-1,37	1,00
8	1,50	1,00	-1,39	1,00	-1,39	1,00
9	1,52	1,00	-1,40	1,00	-1,50	1,00
10	1,52	1,00	-1,40	1,00	-1,51	1,00
11	1,54	1,00	-1,42	1,00	-1,53	1,00
12	1,55	1,00	-1,43	1,00	-1,54	1,00

Tabela VII.2— Como a vazão nos vértices responde a variações nas entradas

Vértice	Q/ P_0 (m³/s/bar)		$Q/(-W_1)$ (m³/s/kg/s)		$Q/(-W_2)$ (m³/s/kg/s)	
	R.	C.C.	R.	C.C.	R.	C.C.
1	$-1{,}25.10^{-3}$	0,99	$2{,}83.10^{-3}$	1,00	$2{,}83.10^{-3}$	1,00
2	$-1{,}76.10^{-3}$	0,98	$3{,}35.10^{-3}$	1,00	$3{,}35.10^{-3}$	1,00
3	$-9{,}64.10^{-4}$	0,98	$3{,}09.10^{-3}$	1,00	$3{,}09.10^{-3}$	1,00
4	$-8{,}45.10^{-4}$	0,99	$3{,}07.10^{-3}$	1,00	$3{,}07.10^{-3}$	1,00
5	$-9{,}08.10^{-4}$	0,98	$3{,}20.10^{-3}$	1,00	$3{,}20.10^{-3}$	1,00
6	$-9{,}27.10^{-4}$	0,98	$3{,}25.10^{-3}$	1,00	$3{,}25.10^{-3}$	1,00
7	$-1{,}04.10^{-3}$	0,98	$3{,}45.10^{-3}$	1,00	$3{,}45.10^{-3}$	1,00
8	$-7{,}95.10^{-4}$	0,98	$7{,}11.10^{-4}$	0,99	$3{,}24.10^{-3}$	1,00
9	$-8{,}85.10^{-4}$	0,98	$7{,}89.10^{-4}$	0,99	$3{,}40.10^{-3}$	1,00
10	$-5.96.10^{-4}$	0,98	$5{,}31.10^{-4}$	0,99	$5{,}71.10^{-4}$	0,99
11	$-6{,}63.10^{-4}$	0,97	$5{,}86.10^{-4}$	0,99	$6{,}33.10^{-4}$	0,99
12	$-6{,}96.10^{-4}$	0,97	$6{,}13.10^{-4}$	0,99	$6{,}63.10^{-4}$	0,99

O que as Tabelas VII.1 e VII.2 demonstram é que, por exemplo, cada vez que se aumenta a pressão de entrada P_0 em 1 bar, a vazão medida no vértice 6 Q_6 diminui em $9{,}27.10^{-4}$ m³/s. Caso o sistema fosse absolutamente linear, esta tendência de manteria ao longo de toda a faixa analisada: ao aumentar P_0 em 50 bar, a vazão Q_6 cairia em $4{,}635.10^{-2}$ m³/s. Na prática não é o que ocorre, e é por isso que o coeficiente de correlação deste par é C.C. = 0,98, não C.C. = 1,00. De todo modo, o fato de todos os coeficientes de correlação serem bastante próximos à unidade indica que, apesar de não ser linear, o sistema é bastante próximo do linear, sendo um bom candidato para a aplicação de preditores estocásticos como o ARX-MIMO.

Recomenda-se aqui o espaçamento dos três sensores de pressão da dutovia. O modelo apresentado neste trabalho é estacionário, a velocidade do som no fluido média ao longo da *pipeline* é de aproximadamente 583 m/s e esta tem 650 km de extensão. Caso se colocassem todos os sensores em uma única extremidade da dutovia, uma perturbação na outra extremidade só seria computada em 18min30s. Espaçar bem os sensores ao longo da *pipeline* é uma maneira para que comportamentos anômalos como os causados por fissuras sejam prontamente acusados pelos instrumentos de controle. Decidiu-se escolher P_3, P_7 e P_{11} como variáveis de saída do tipo pressão.

Quanto à variável de saída do tipo vazão, optou-se por Q_3. A razão para isto é que se pode ver pela Tabela VII.2 que a vazão varia mais com os parâmetros P_0, $-W_1$ e $-W_2$ o quanto mais próximo do vértice de despacho. As vazões Q_1 e Q_2 também poderiam ter sido selecionadas e possivelmente seriam ainda melhores, mas evitou-se facilitar demais o trabalho do preditor ARX-MIMO.

VII.2 — Preditor ARX-MIMO com leituras precisas

Uma vez definidas as variáveis de saída P_3, P_7, P_{11} e Q_3, é hora de definir os parâmetros do próprio ARX-MIMO: quantos momentos p das variáveis de entrada serão considerados pelo preditor? E quantos momentos pregressos m das próprias variáveis de saída? (Lembrando-se, pela Eq. IV.4, que p é o número de matrizes B_k e m é o número de matrizes A_k a serem geradas para os cálculos.)

A partir dos próximos parágrafos, será considerado que o treinamento começará logo a partir do primeiro conjunto de dados obtidos da série temporal, de modo que t_N = NT. Na prática, pode-se começar a calibração de qualquer ponto da série.

Fez-se uma análise com um preditor ARX-MIMO calibrado por um período de treinamento NT = 300 pontos e prevendo o comportamento do sistema desde o fim do período de treinamento até k = 499. O erro relativo médio calculado para esses casos foi a média do módulo da diferença entre variáveis previstas e variáveis medidas sobre variáveis medidas, e isso apenas entre k = NT+max(m,p) e k = 499 (Eq. VII.1). Os resultados podem ser vistos na Tabela VII.3.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{k=NT+max(mp)}^{499} \sum_{j=1}^{4} \frac{\left|\hat{y}_{kj} - y_{kj}\right|}{y_{kj}}}{4 \cdot (499 - \max(m,\ p) + 1)} \cdot 100\% \qquad \text{(VII.1)}$$

É claro que se pode argumentar que é injusto dar o mesmo tempo de treinamento para os diferentes p e m analisados. Afinal, quanto maior o número de matrizes A_k e B_k a ser gerados, maior o número de pontos necessários para uma boa modelagem. De toda forma, decidiu-se seguir em frente com essa injustiça por se acreditar que ela é inerente a sistemas reais: tempos de treinamento menores tendem a ser preferíveis a tempos de treinamento muito longos. Há um bom motivo para isso. Como já mencionado na Seção II.4, o interesse em métodos RTTM-BB vem justamente do fato de que sistemas reais tipicamente evoluem com o tempo; para que algoritmos RTTM-BB acompanhem essa evolução, os parâmetros que modelam esses sistemas também devem ser atualizados constantemente. Tempos de treinamento muito longos implicam de certa forma a perda do dinamismo que caracteriza a força do ARX-MIMO.

Tabela VII.3— Análise do erro relativo médio para vários valores de m e p e NT = 300

Erro relativo médio				
	p = 1	**p = 2**	**p = 3**	**p = 4**
m = 1	0,3543%	0,0254%	0,0243%	0,0231%
m = 2	0,3538%	0,0243%	0,0262%	0,0244%
m = 3	0,3573%	0,0231%	0,0245%	0,0257%
m = 4	0,3609%	0,0222%	0,0231%	0,0239%

Optou-se por seguir adiante com os parâmetros p = 2 e m = 4, que devolveu o melhor desempenho para o preditor estocástico ARX-MIMO. Percebe-se entrementes que existe um valor ótimo para p e m, não sendo necessário e nem recomendável simplesmente usar os maiores valores possíveis e dificultar o esforço computacional gratuitamente. Com p = 2, observou-se que um maior valor de m melhora o desempenho da predição, mas isso não vale para p = 1, por exemplo. A busca dos parâmetros ótimos não é um problema linear.

Cabe agora analisar o efeito que diferentes tempos de treinamento NT têm no erro relativo médio. Este estudo encontra-se resumido na Figura VII.6.

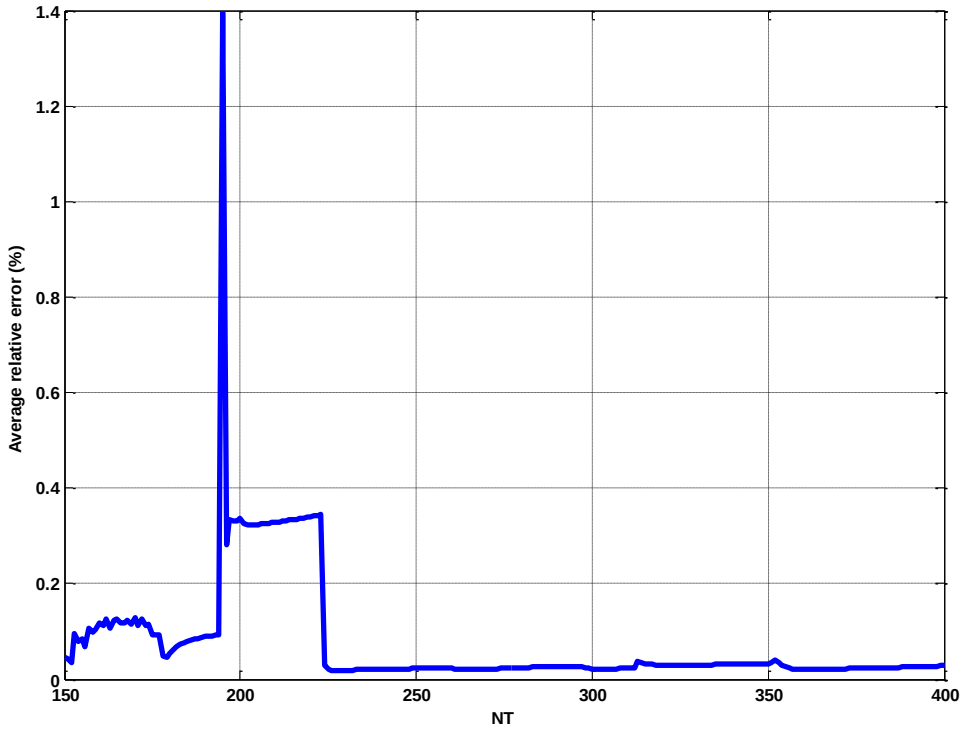

Figura VII.6— Análise do erro relativo médio para m = 4 e p = 2

A Figura VII.6 demonstra que existe uma região em torno de NT = 200 em que o desempenho do preditor ARX-MIMO com m = 4 e p = 2 fica realmente piorada. As Figuras VII.7, VII.8 e VII.9 abaixo tentam compreender o evento. Percebe-se que as Figuras VII.7 e VII.9 são praticamente idênticas. Na Figura VII.8, onde NT = 200, depois de alguns pequenos "pulos" das variáveis de saída o preditor fica um pouco descalibrado, desviando-se ora para cima ora para baixo dos valores reais dos *outputs*.

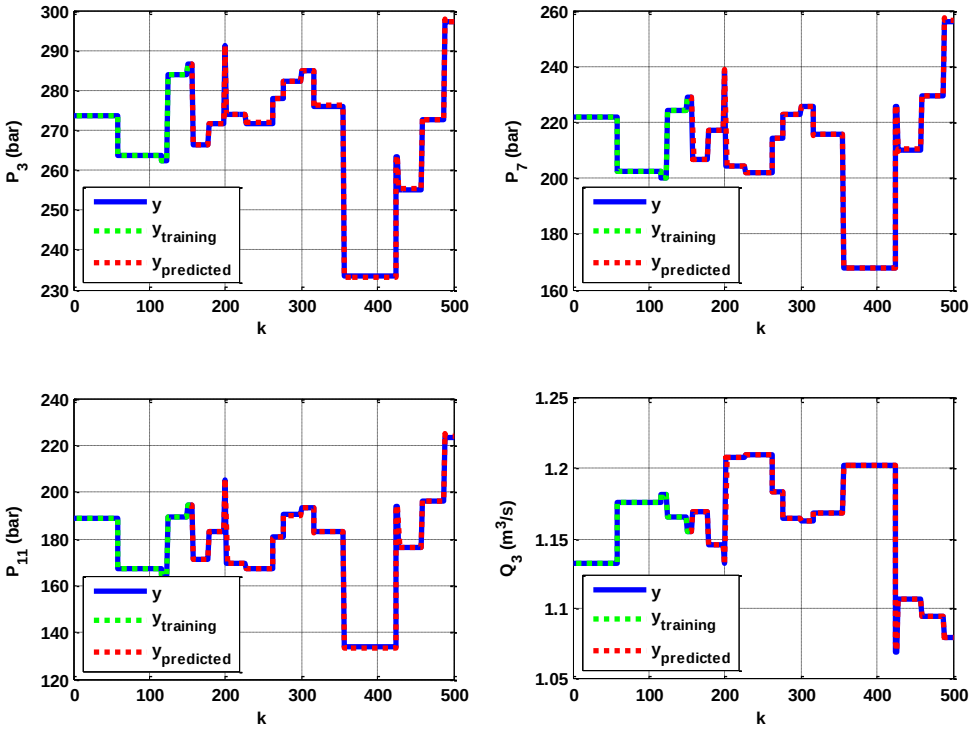

Figura VII.7— Resultados da predição para m = 4, p = 2 e NT = 150

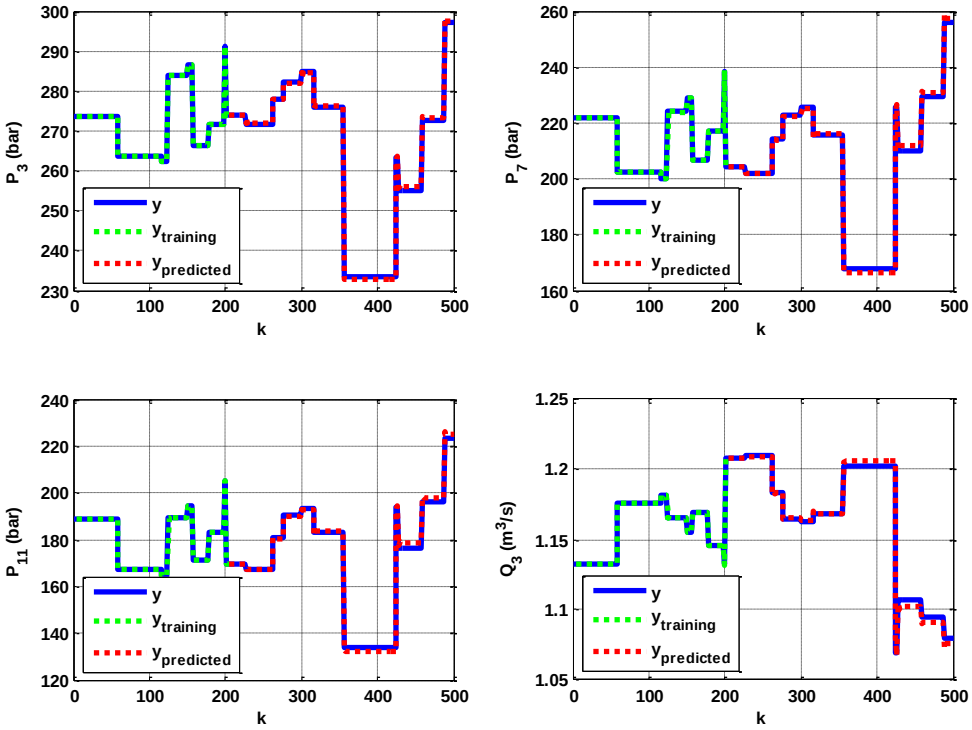

Figura VII.8 — Resultados da predição para m = 4, p = 2 e NT = 200

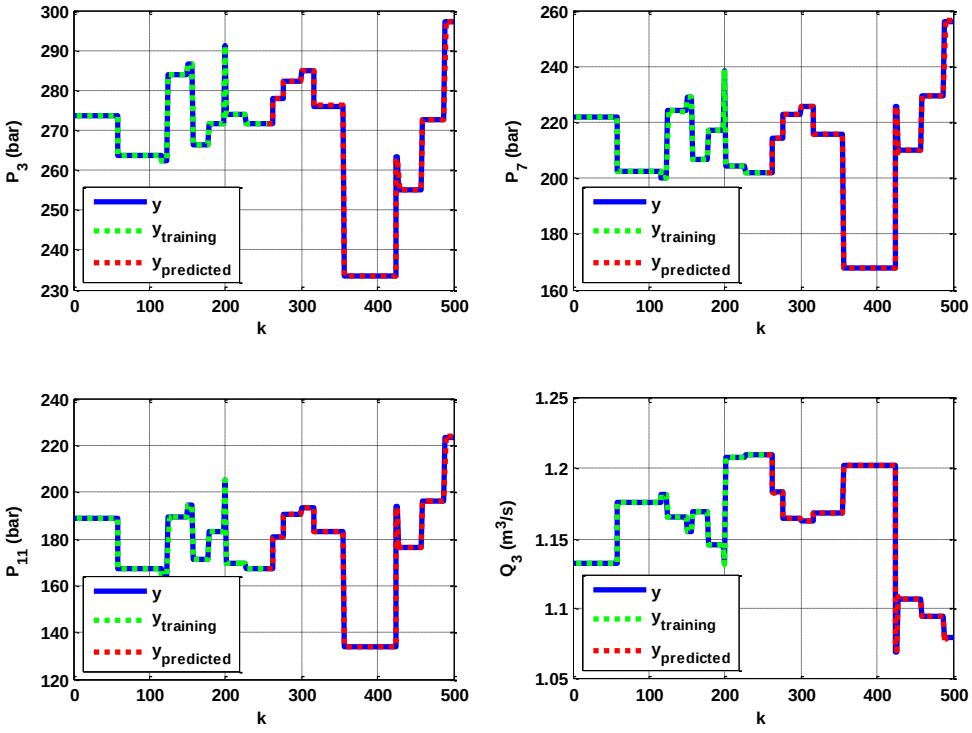

Figura VII.9 — Resultados da predição para m = 4, p = 2 e NT = 250

Faz sentido que, para um algoritmo de predição eficiente, sejam necessários dados históricos compreendendo uma boa amostragem do comportamento do sistema. Para um tempo de calibração partindo de NT = 250, o ARX-MIMO já é treinado para se familiarizar a uma boa faixa de valores de *inputs* do sistema e predição é melhor (Figura VII.9). O curioso é que, com NT = 150, os resultados do preditor ARX-MIMO são melhores do que com NT = 200 (Figuras VII.7 e VII.8). É como se esses 50 pontos de treinamento a mais "confundissem" o algoritmo e o deixassem menos preciso.

Seja como for, este pequeno estudo ilustra a importância de se fazer um teste dos parâmetros m, p e NT. O estudo apresentado neste exemplo é válido apenas para este caso, onde a série histórica de entradas é aquela apresentada na Figura VII.1. A cada novo caso deveria ser feita uma nova análise de parâmetros. Esta é a única maneira de se assegurar a eficiência do algoritmo ARX-MIMO.

A partir deste ponto serão usados os parâmetros p = 2, m = 4 e NT = 150. Novamente, esta não é a situação ideal. Opta-se por utilizar NT = 150 no lugar de NT = 250, por exemplo, porque um período de treinamento aquém do ideal é típico de situações reais. Ganha-se, entretanto, mais dinamicidade no algoritmo.

Finalmente, pode-se aplicar o algoritmo ARX-MIMO para a detecção de vazamentos. A Figura VII.2 apresentada anteriormente ilustrava o funcionamento do preditor estocástico até o momento k = 499. No momento k = 500 foi iniciado um vazamento que só teve fim no momento k = 800. Os resultados podem ser vistos nas Figuras VII.10 e VII.11.

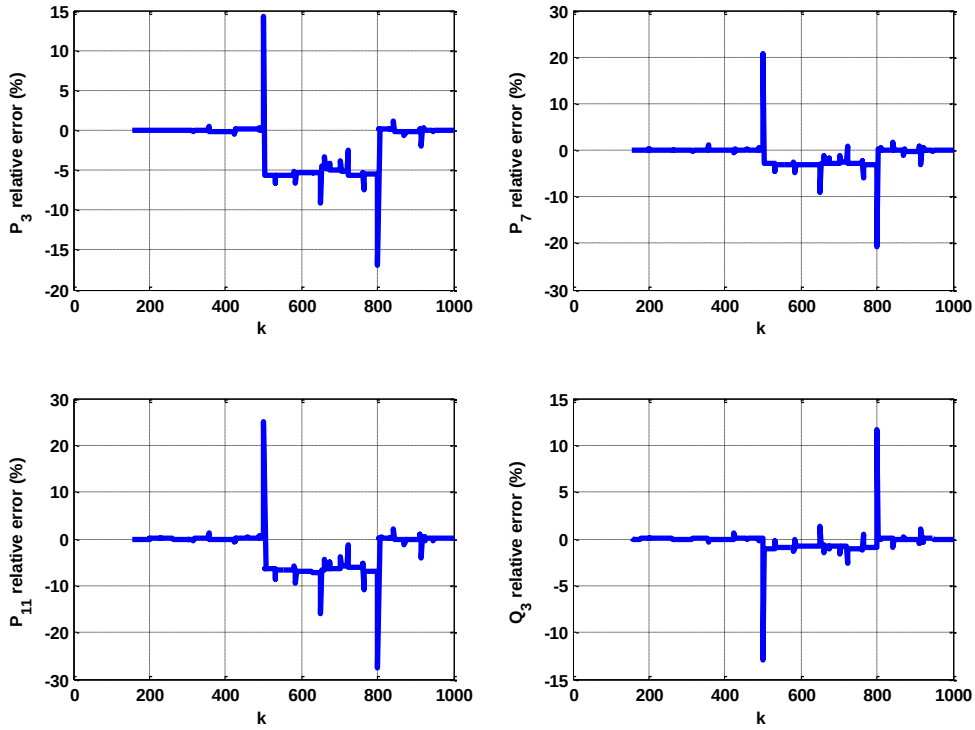

Figura VII.10— Erro relativo durante a detecção com m = 4, p = 2 e NT = 150

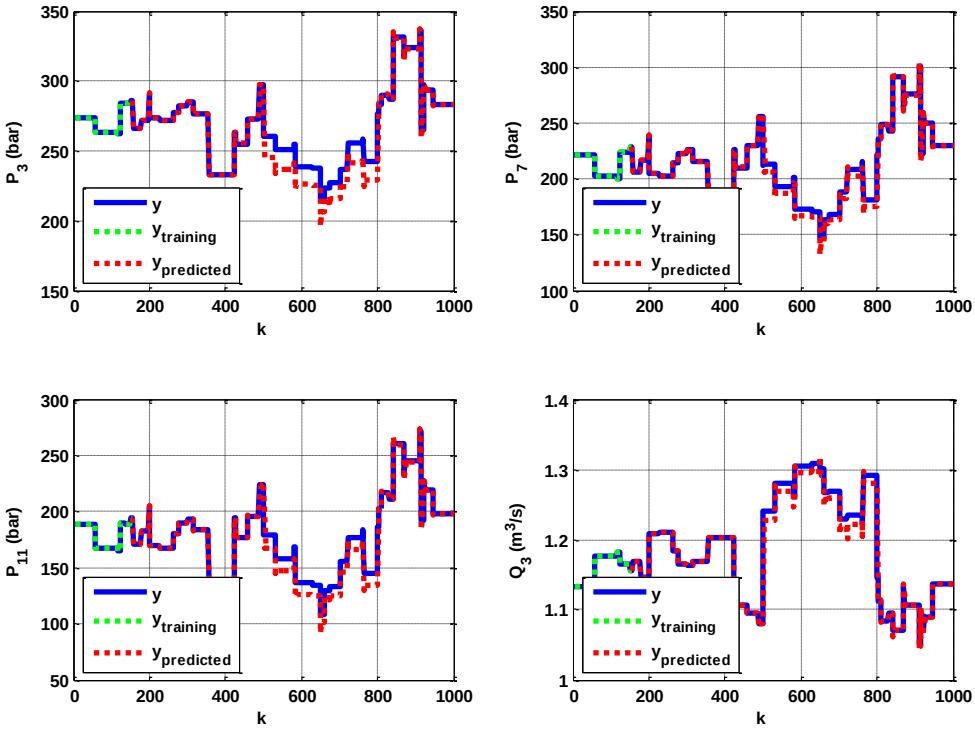

Figura VII.11— Resultados da detecção com m = 4, p = 2 e NT = 150

Pela Figura VII.11, percebe-se claramente que, quando o vazamento se inicia, o valor previsto para as variáveis de saída se desprende completamente da "realidade". Isto indica que o sistema começou a se comportar de maneira anômala. O ARX-MIMO, treinado na ausência de vazamentos, perde completamente seu poder de predição nesse novo cenário. É essa ruptura que sinaliza o vazamento. Em k = 800, quando o vazamento termina, há um novo acoplamento entre as saídas previstas e as reais. Isto pode ser mais bem apreciado observando-se a Figura VII.10, que mostra que, durante o vazamento, a discrepância entre valores preditos e valores obtidos chega a ser de até 8% (para o caso de P_{11}). Já Q_4 é a variável em que se observa menos essa divergência: apenas 1% de erro relativo para a faixa em que ocorre o vazamento.

De todo modo, este exemplo é o de uma situação mais ou menos idealizada em que tanto as variáveis de saída quanto as de entrada estão sendo lidas com 100% de precisão. Como afirma Kam (2010), entretanto, é possível que haja erros de até 10% nas leituras das variáveis em situações *offshore*. Isto dificulta bastante o trabalho do preditor ARX-MIMO e, por conseguinte, transforma as discrepâncias entre previsão e realidade mais em uma norma do que em uma exceção.

VII.3 — Preditor ARX-MIMO com leituras imprecisas

Convém, antes de prosseguir, que se refaçam os testes para escolher os melhores parâmetros p, m e NT do algoritmo ARX-MIMO para o caso em que a as leituras divergem em até 10% seguindo uma distribuição normal em torno do valor sendo lido. Afinal, como já afirmado logo acima, esta análise é específica para cada caso e deveria ser refeita para cada nova circunstância. Novamente será analisado o erro relativo médio para diferentes parâmetros p, m e NT.

Cabe lembrar, contudo, que desta vez, embora a série real de variáveis de saída e de entrada não tenha sido alterada, a série efetivamente lida pelo algoritmo se modifica a cada repetição da rotina. Isto porque a série lida é a série real corrompida por uma série de variáveis estocásticas. Desta forma, o erro relativo médio será diferente para cada nova corrupção. Para contornar este problema, decidiu-se, para cada nova tríade de parâmetros analisada, repetir-se a rotina 100 vezes e registrar a média dos erros relativos médios obtidos. Espera-se que essa repetição de alguma forma suavize o caráter aleatório dos resultados obtidos nesta análise.

Dito isso, os resultados das variações de p e m, fixando-se NT = 300 como no estudo anterior, encontram-se apresentados na Tabela VII.4.

Tabela VII.4— Análise do erro relativo médio para vários valores de m e p e NT = 300 com 10% de erro na leitura das variáveis de entrada e de saída

Erro relativo médio				
	p = 1	**p = 2**	**p = 3**	**p = 4**
m = 1	2,5185%	2,4502%	2,4047%	2,3690%
m = 2	2,2885%	2,2506%	2,2426%	2,2328%
m = 3	2,2295%	2,2045%	2,1980%	2,1929%
m = 4	2,2297%	2,2158%	2,2232%	2,2295%

Desta vez, como se pode notar pela Tabela VII.4, os valores ótimos de p e de m mudaram. Com tanto as variáveis de entrada como as de saída tendo seus valores lidos oscilando em torno do verdadeiro, parâmetros p e m maiores melhoram a eficiência de predição. Contudo, pelos mesmos motivos comentados naquela análise, não basta

escolher o maior número de matrizes A_k e B_k possível, pois começam a ocorrer problemas numéricos durante o cálculo dos seus coeficientes. Na verdade, segundo a Tabela VII.4, a melhor predição ocorre quando m = 3 e p = 4. Esses serão os parâmetros adotados para a análise de NT.

Mais uma vez, variou-se NT de 150 a 400 para verificar seu efeito no erro relativo médio da predição. Cada ponto encontrado é a média do erro resultante de 100 corridas diferentes, da mesma maneira que se fez para obter os valores da Figura VII.6. O resultado desta análise se encontra na Figura VII.12.

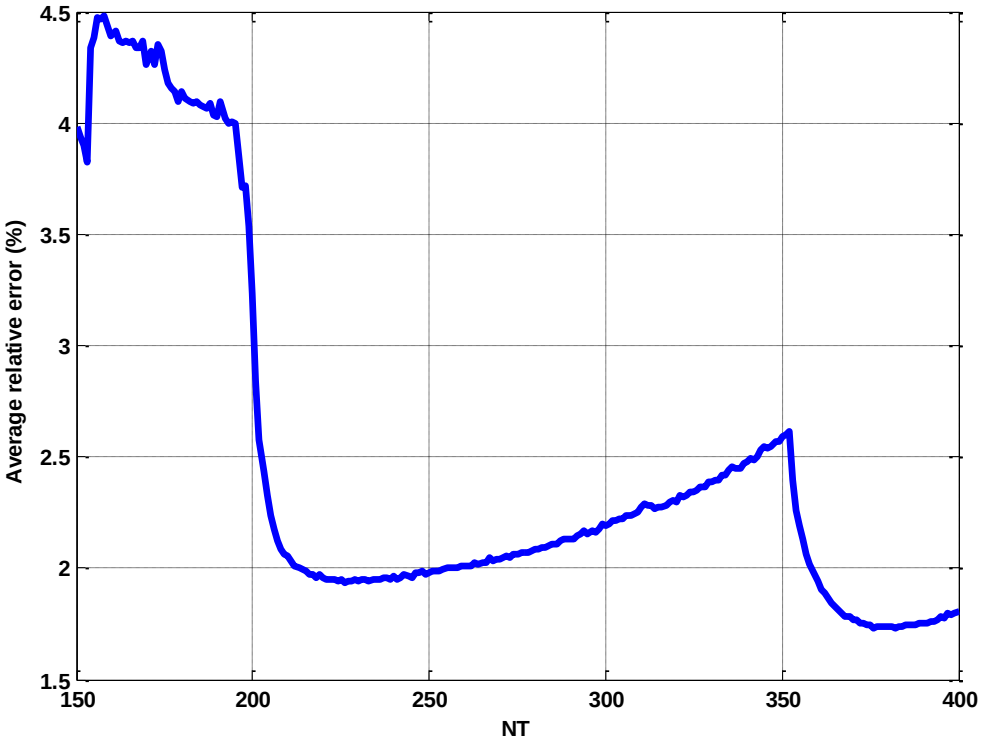

Figura VII.12— Análise do erro relativo médio para m = 3 e p = 4 com 10% de erro na leitura das variáveis de entrada e de saída

Os resultados da Figura VII.12 lembram um pouco os da Figura VII.6, com a exceção de que desta vez não há uma queda do erro relativo médio na direção de NT = 150. Isto quer dizer que não há alternativa: é necessário usar NT = 250, um tempo de treinamento 67% maior do que o do cenário em que a leitura das variáveis é feita com precisão. Optando-se, assim, pelos parâmetros p = 4 e m = 3 e por NT = 250, pode-se partir enfim para a avaliação da detecção de vazamentos. Os resultados são dados nas Figuras VII.13 e VII.14.

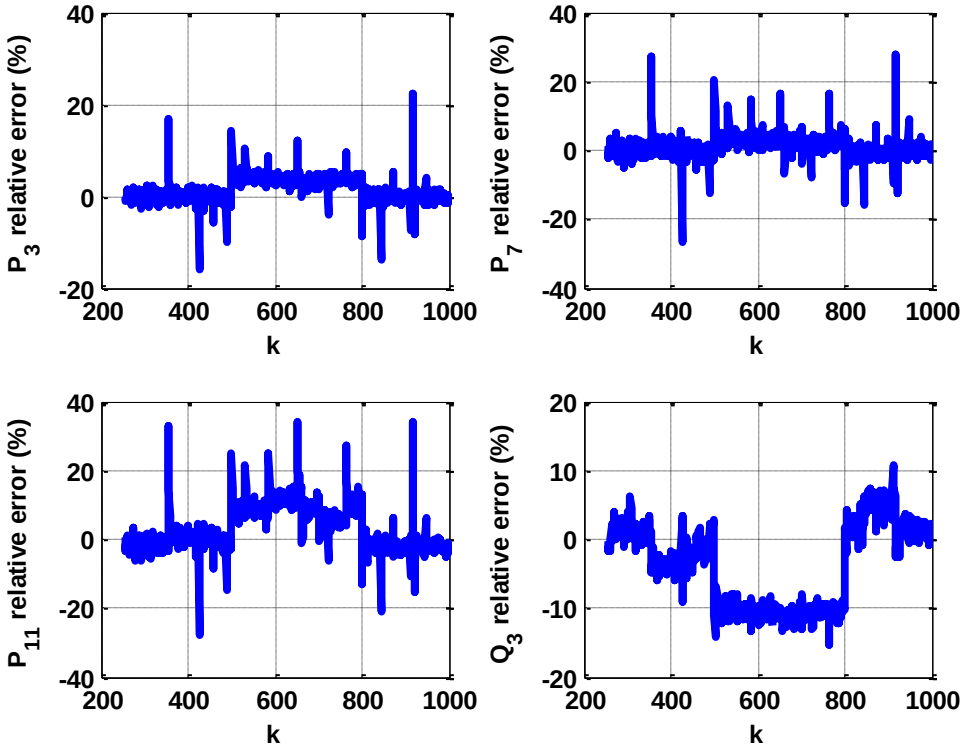

Figura VII.13— Erro relativo durante a detecção com m = 3, p = 4 e NT = 250 com 10% de erro na leitura das variáveis de entrada e de saída

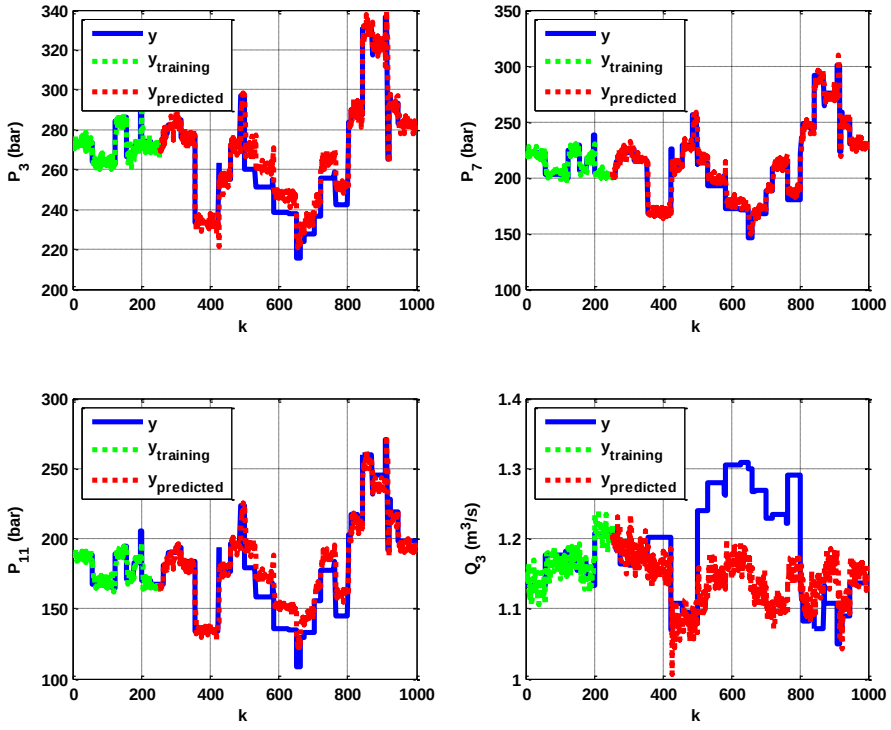

Figura VII.14— Resultados da detecção com m = 3, p = 4 e NT = 250 com 10% de erro na leitura das variáveis de entrada e de saída

É inegável que esteja ocorrendo certo desacoplamento entre os valores previstos para P_3 e P_{11} e seus valores reais, como pode ser visto na Figura VII.14. A Figura VII.13 mostra que esses desvios são de aproximadamente 5% e 10% em média respectivamente, semelhantes aos 8% e 5% da Figura VII.10. (O que ocorre, entretanto, é que o ruído das leituras deixa esse desvio menos claro do que no caso anterior.) No caso de P_7, entretanto, o desemparelhamento quando inicia o vazamento é muito sutil e quase não se pode distingui-lo do ruído provocado pelos erros de leitura. Curiosamente, há também um desacoplamento entre os valores reais e os previstos para Q_3, mas percebe-se que este não acaba mesmo após o fechamento da fissura em k = 800. Isto é uma pena, pois é justamente no gráfico de Q_3 que o desacoplamento se mostra mais vigoroso a partir do vazamento em k = 500.

Isto tudo é interessante. Percebe-se, em primeiro lugar, que os parâmetros do ARX-MIMO que funcionam melhor para o caso em que as leituras são precisas não são os mesmos que funcionam melhor para o caso em que as leituras têm 10% de erro. Necessita-se de um preditor que perceba quais fugas da normalidade são apenas flutuações causadas por erros dos medidores e quais fugas da normalidade têm um significado fenomenológico mais profundo. Seria o caso, talvez, de se considerar o uso de um preditor ARX-MIMO acoplado a um filtro, ou mesmo de um preditor ARMAX-MIMO. Mas isto foge do escopo deste trabalho.

VIII — Conclusões

Neste trabalho foi apresentado um modelo para o escoamento unidirecional, monofásico e estacionário de CO_2 a altas pressões. Este modelo não serve unicamente para o escoamento de CO_2: qualquer espécie ou mistura de espécies que for suficientemente bem descrita por uma EOS cúbica, seja ela Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, Van der Waals ou outra, pode ser modelada por esta metodologia (Capítulo III).

Além da variação de pressão e de temperatura na dutovia, rapidamente calculadas pelo modelo, outras variáveis podem ser interessantes para a tomada de decisões. Dentre elas, densidade, viscosidade, velocidade do fluido e velocidade do som no fluido foram contempladas nesse estudo. Com pouquíssimos incrementos é possível que se obtenha a variação de energia interna, entalpia e entropia ao longo do escoamento. Em resumo, todos os parâmetros termodinâmicos podem ser obtidos dadas as condições da *pipeline*.

Esta metodologia é flexível o bastante para permitir qualquer conformação unidirecional de dutovia, não importa se ele for retilíneo ou curvo. Ele também pode ser acoplado a um modelo para variação da temperatura exterior, variação de rugosidade, variação de coeficiente de transferência térmica etc. Havendo as correlações necessárias, ela pode ser adaptada às necessidades de cada cenário. Além disso, podem-se fazer diversas simulações de perturbações nas variáveis de entrada para se analisar seus efeitos nas muitas variáveis de saída. Neste trabalho foram apresentadas perturbações na pressão de entrada do duto e nas vazões de suas duas primeiras descargas. Outras variações de interesse poderiam ser a temperatura externa e a composição da carga. Muitos parâmetros variam naturalmente ao longo da operação de uma dutovia, e acredita-se que todos possam ser analisados por este modelo.

Evidentemente, por esse modelo ser estacionário, respostas dinâmicas não puderam ser simuladas. Na verdade, com uma velocidade do som no fluido média de 589,1 m/s na *pipeline* apresentada no Exemplo "Bacia de Santos" e tendo esta *pipeline* 650 km de extensão, uma perturbação em uma extremidade do duto só será sentida por todo ele em aproximadamente 18min30s. Este é outro argumento para que se coloquem sensores adequadamente espaçados ao longo da dutovia: eles são uma garantia de que haja pelo menos um vértice próximo o bastante de uma fissura para detectar sua ocorrência em tempo hábil.

Foi gerado um curto algoritmo para calcular o efeito de pequenas fissuras na *pipeline* (Seção III.5). Essas fissuras são vistas como pequenas descargas de fluido para fora da dutovia, descargas estas cujas vazões são calculadas com base no diâmetro do furo e na pressão externa. Não se pretendia que esse modelo fosse exaustivo, e nem poderia sê-lo: como no algoritmo para modelagem de *pipelines* aqui apresentado o surgimento de novas fases, algo típico de vazamentos mais volumosos, não pode ser simulado, a conclusão lógica é que grandes vazamentos não poderiam ser contemplados neste trabalho. O que não é problemático. A simulação de vazamentos sugerida não foi mais do que um degrau para a análise da eficiência do preditor estocástico ARX-MIMO. Além do mais, como mencionado na Seção II.3, são pequenos vazamentos que precisam ser detectados e combatidos antes de se tornarem problemas maiores. Grandes vazamentos têm efeitos dramáticos e podem ser apontados de uma miríade de maneiras, não necessitando de um método sofisticado de detecção para isso.

Quanto ao preditor ARX-MIMO, verifica-se que ele é capaz de prever o comportamento da dutovia tanto em casos de leitura perfeita das variáveis como em

caso de desvios de até 10% do valor verdadeiro. Esta predição é relativamente bem sucedida, com erros médios relativos tão baixos como 0,22% no primeiro caso e 2,19 % no segundo caso. Cabe ressaltar, porém, que para cada cenário é necessário que se faça uma nova seleção de parâmetros se a intenção é que o algoritmo ARX-MIMO seja o mais eficiente possível. Para o cenário em que não há erros de leitura, optou-se por utilizar duas matrizes B_k e uma matriz A_k. No cenário em que há erros de 10%, optaram-se por três matrizes B_k e três matrizes A_k. Os períodos de calibração, que deveriam ser os menores possíveis, também foram analisados para cada caso, determinando-se um período de 150 pontos para o cenário em que a leitura é perfeita e 250 pontos para o cenário em que a leitura é imprecisa.

Como detector, o preditor ARX-MIMO mostrou bom desempenho no caso em que as variáveis são lidas com precisão (Seção VII.2) e um desempenho aceitável, mas fraco, quando as variáveis são lidas com até 10% de imprecisão (Seção VII.3). Uma rápida análise da Figura VII.14 mostra que, no caso com imprecisões, pode acontecer tanto do preditor ARX-MIMO perseguir relativamente bem os valores reais das variáveis preditas e, por sua robustez, ignorar o vazamento (como é o caso de P_7), como do preditor apresentar desvios significativos não só quando ocorre vazamento, mas também em situações de normalidade (como é o caso de Q_3). O ideal, é claro, seria um algoritmo robusto o bastante para prever os valores das variáveis de saída mesmo com ruído de leitura e, ao mesmo tempo, sensível a ponto de notar quando ocorre uma anomalia mais séria do tipo vazamento.

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- Desenvolver o modelo apresentado neste trabalho para EOS não-cúbicas, como GERG, SAFT e LKP;
- Desenvolver o modelo apresentado neste trabalho para casos em que há bifurcações ou formação de ciclos nas dutovias;
- Desenvolver o modelo apresentado neste trabalho para um modelo dinâmico, em que variações com o tempo possam ser mais bem consideradas;
- Acoplar o modelo apresentado neste trabalho com algum modelo para escoamento bifásico, como o Beggs & Brill, para melhor simulação de fissuras;
- Acoplar o modelo apresentado neste trabalho com algum modelo para análise econômica, como os compilados por Knoope et al. (2013), para análise de melhor conformação de *pipelines*;
- Estudar a aplicação de preditores estocásticos ARX-MIMO com filtro ou mesmo de ARMAX-MIMO para detecção de vazamentos quando houver ruídos nas variáveis lidas.

Bibliografia

ABHULIMEN, K.E., SUSU, A.A. Liquid pipeline leak detection system: model development and numerical simulation. *Chemical Engineering Journal*, v. 97, n. 1, pp. 47-67 (2004).

ASPENTECH. HYSYS® 2004.2 Operations Guide. *Aspen Technology, Inc.* (2005).

BAO, C., HAO, H., LI, Z.-X. Integrated ARMA model method for damage detection of subsea pipeline system. *Engineering Structures*, v. 48, pp. 176-196 (2013).

BRADSHAW, A., SCHLEICHER, K.E. Direct measurement of thermal expansion of sea water under pressure. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, v. 17, n. 4, pp. 691-706 (1970).

BROWN, S., MARTYNOV, S., MAHGEREFTEH, H., CHEN, S., ZHANG, Y. Modelling the non-equilibrium two-phase flow during depressurization of CO_2 pipelines. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 30, pp. 9-18 (2014).

CHANDEL, M.K., PRATSON, L.F., WILLIAMS, E. Potential economies of scale in CO_2 transport through use of a trunk pipeline. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 12, 2825-2834 (2010).

CHACZYKOWSKI, M., OSIADACZ, A.J. Dynamic simulation of pipelines containing dense phase/supercritical CO_2-rich mixtures for carbon capture and storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 9, pp. 446-456 (2012).

CHRISTIANSEN, H.E. Temperature profile in subsea pipelines – Effect of paraffin wax deposition on the overall heat transfer coefficient. *Dissertação de Mestrado apresentada na Norwegian University of Science and Technology* (2011). *http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/studenter/prosjekt/2011ChristiansenProsjekt.pdf*

COOPER, R., BARNETT, J. Pipelines for transporting CO_2 in the UK. *Energy Procedia*, v. 63, pp. 2412-2431 (2014).

CHUNG, T.H., AJLAN, M., LEE, L.L., STARLING, K.E. Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 27, n. 4, pp. 671-679 (1988).

CHURCHILL, S.W. Friction factor equation spans all fluid flow regimes. *Chemical Engineering*, v. 7, pp. 91-102 (1977).

DELL'AMORE, C. "7 Species Hit Hard by Climate Change — Including One That's Already Extinct". *NationalGeographic*, 31 mar. 2014. *Publicação virtual em http://news.nationalgeographic.com/news/2014/03/140331-global-warming-climate-change-ipcc-animals-science-environment/*

DUNCAN, I.J., WANG, H. Estimating the likelihood of pipeline failure in CO_2 transmission pipelines: New insights on risks of carbon capture and storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 21, pp. 49-60 (2014).

ElementEnergy. CO_2 pipeline infrastructure: An analysis of global challenges and opportunities. *Relatório final para a International Environmental Agency Greenhouse Gas Program (IEAGHG)* (2010).

ESMAELI, A. Simulation of a sub-sea gas pipeline in persian gulf to estimate the physical parameters. *Procedia Engineering*, v. 42, pp. 1643-1650 (2012).

FANG, X., XU, Y., ZHOU, Z. New correlations of single-phase friction factor for turbulent pipe flow and evaluation of existing single-phase friction factor correlations. *Nuclear Engineering and Design*, v. 241, n. 3, pp. 897-902 (2011).

GOLDBERG, J. "Drowning Kiribati". *Business Insider*, 21 nov. 2013.*Publicação virtual em http://www.bloomberg.com/bw/articles/2013-11-21/kiribati-climate-change-destroys-pacific-island-nation*

GORENZ, P., HERZOG, N., EGBERS, C. Investigation of CO_2 release pressures in pipeline cracks. *Energy Procedia*, v. 40, pp. 285-293 (2013).

HANSEN, J., RUEDY, R., SATO, M., LO, K. Global surface temperature change. Reviews of Geophysics, v. 48, n. 4 (2010).

HEDDLE, G., HERZOG, H., KLETT, M. The economics of CO_2 storage. *MIT LFEE 2003-003 RP* (2003).

HUANG, Q., LIU, Z., ZHOU, Y., ZHANG, D., WANG, F. Study on mechanisms of CO_2 BLEVE based on the cusp-catastrophe model. *Energy Procedia*, v. 61, pp. 1343-1347 (2014).

IPCC. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press (2005).

IPCC. Climate Change 2014 Synthesis Report. *Publicação virtual em http://www.ipcc.ch/*

KAM, S. I. Mechanistic modeling of pipeline leak detection at fixed inlet rate. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 70, n. 3-4, pp. 145-156 (2010).

KARL, T. R., TRENBERTH, K. E. Modern Global Climate Change. *Science*, v. 302, n. 5651, pp. 1719-1723 (2003).

KAZMIERCZAK, T., BRANDSMA, R., NEELE, F., HENDRIKS, C. Algorithm to create a CCS low-cost pipeline network. *Energy Procedia*, v. 1, n. 1, pp. 1617-1623 (2009).

KNOOPE, M.M.J., RAMÍREZ, A., FAAIJ, A.P.C. A state-of-the-art review of techno-economic models predicting the costs of CO_2 pipeline transport. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 16, pp. 241-270 (2013).

KNOOPE, M.M.J., GUIJT, W., RAMÍREZ, A., FAAIJ, A.P.C. Improved cost models for optimizing CO_2 pipeline configuration for point-to-point pipelines and simple networks. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 22, pp. 25-46 (2014).

LAWRENCE, L. CO_2 Storage and Enhanced Oil Recovery: The Weyburn Story. *Apresentação feita no IOGCC Midyear Issues Summit in Calgary, Environment and Safety Session* (2008).

LEEUWEN, C., HENSEN, A., MEIJER, H.A.J. Leak detection of CO_2 pipelines with simple atmospheric CO_2 sensors for carbon capture and storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 19, pp. 420-431 (2013).

LIANG, W., ZHANG, L. A wave change analysis (WCA) method for pipeline leak detection using Gaussian mixture model. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 25, pp. 60-69 (2012).

LIU, X., GODBOLE, A., LU, C., MICHAEL, G., VENTON, P. Source strength and dispersion of CO_2 releases from high-pressure pipelines: CFD model using real gas equation of state. *Applied Energy*, v. 126, pp. 56-68 (2014).

MAZZOCCOLI, M., BOSIO, B., ARATO, E., BRANDANI, S. Comparison of equations-of-state with P-ρ-T experimental data of binary mixtures rich in CO_2 under the conditions of pipeline transport. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 95, pp. 474-490 (2014).

MCALLISTER, E.W. Pipeline Rules of Thumb Handbook. *Gulf Professional Publishing* (2013).

MCCOY, S.T. The Economics of CO_2 Transport by Pipeline and Storage in Saline Aquifers and Oil Reservoirs. *Carnegie Institute of Technology* (2010).

MEDEIROS, J.L, VERSIANI, B.M., ARAÚJO, O.Q.F. A model for pipeline transportation of supercritical CO_2 for geological storage. *Journal of Pipeline Engineering*, v. 7, n. 4, pp. 253-279 (2008).

MEDEIROS, J.L., SMIDERLE, A.L.R.S., ARAÚJO, O.Q.F. PRE-SALT NG PRODUCTION: ECONOMIC COMPARISON of ONSHORE VS OFFSHORE CO2 REMOVAL COUPLED TO EOR. Escola de Química, UFRJ, 2014.

MEDEIROS, J.L. Comunicação pessoal (2014).

NEUFELD, P.D., JANZEN, A.R., AZIZ, R.A. Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\Omega^{(l,s)*}$ for the Lennard-Jones (12-6) potential. *Journal of Chemical Physics*, v. 52, pp. 1100-1102 (1972).

NI, L., JIANG, J., PAN, Y., WANG, Z. Leak location of pipelines based on characteristic entropy. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 30, pp. 24-36 (2014).

OGDEN, J.M., YANG, C., JOHNSON, N., NI, J., JOHNSON, J. Conceptual design of optimized fossil energy systems with capture and sequestration of carbon dioxide. *Relatório final*. DE-FC26-02NT51623 (2004).

OZEVIN, D., HARDING, J. Novel leak localization in pressurized pipeline networks using acoustic emission and geometric connectivity. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 92, pp. 63-69 (2012).

PASCAL, S., GIOT, M. Pipeline leak detection based on mass balance: importance of the packing term. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 6, n. 5, pp. 307-312 (1993).

PD8010-1. Code of practice for pipelines, Part 1: Steel pipelines on land. *British Standards Institute* (2004).

PIESSENS, K., LAENEN, B., NIJS, W., MATHIEU, P., BAELE, J.M., HENDRIKS, C., BERTRAND, E., BIERKENS, J., BRANDSMA, R., BROOTHAERS, M., DE VISSER, E., DREESEN, R., HILDENBRAND, S., LAGROU, D., VANDEGISTE, V., WELKENHUYSEN, K. Policy Support System for Carbon Capture and Storage. *Relatório final para a Science for a Sustainable Development (SSD)* (2008).

REDDY, H.P., NARASIMHAN, S., BHALLAMUDI, S.M., BAIRAGI, S. Leak detection in gas pipeline networks using an efficient state estimator. Part-I: Theory and simulations. *Computers and Chemical Engineering*, v. 35, n. 4, pp. 651-661 (2011).

ROCHELLE, G.T. Amine scrubbing for CO_2 capture. Science, v. 325, n. 5948, pp. 1652-1654 (2009).

ROUSSANALY, S., BRUNSVOLD, A.L., HOGNES, E.S. Benchmarking of CO_2 transport technologies: Part II – Offshore pipeline and shipping to an offshore site. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 28, pp. 283-299 (2014).

RUSIN, A., STOLECKA, K. Reducing the risk level for pipelines transporting carbon dioxide and hydrogen by means of optimal safety valves spacing. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 33, pp. 77-87 (2015).

SALLOWICZ, M. "Campo de Libra pode dobrar reservas de gás do País". *Estadão*, 27 mai. 2014. *Publicação virtual em http://economia.estadao.com.br/noticias/geral,campo-de-libra-pode-dobrar-reservas-de-gas-do-pais,186158e*

SAFAROV, J., MILLERO, F., FEISTEL, R., HEINTZ, A., HASSEL, E. Thermodynamic properties of standard seawater: extensions to high temperatures and pressures. *Ocean Science*, v. 5, pp. 235-246 (2009).

SHARQAWY, M.H. New correlations for seawater and pure water thermal conductivity at different temperatures and salinities. *Desalination*, v. 313, pp. 97-104 (2012).

SMEDMAN, A.-S., SAHLÉE, U., HÖGSTRÖM, E., JOHANSSON, C. Critical re-evaluation of the bulk transfer coefficient for sensitive heat over the ocean during unstable and neutral conditions. *Quarterly Journal of the Royal Metheorological Society*, v. 133, n. 622, pp. 227-250 (2007).

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. *LTC—Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.* (2007).

SUN, L., CHANG, N. Integrated-signal-based leak location method for liquid pipelines. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 52, pp. 311-318 (2014).

TROTTA, T.A.F. Modelagem e avaliação técnica de separador supersônico para condicionamento de gás natural. *Dissertação de Mestrado apresentada na Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Mestrado e Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos* (2014).

VAN DEN BROEK, M., RAMÍREZ, A., GROENENBERG, H., NEELE, F., VIEBAHN, P., TURKENBURG, W., FAAIJ, A. Feasibility of storing CO_2 in the Utsira formation as part of a long term Dutch CCS strategy: An evaluation based on a GIS/MARKAL toolbox. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 4, n. 2, pp. 351-366 (2010).

VAN DER VOORT, M.M., VAN WEES, R.M.M., HAM, J.M., SPRUIJT, M.P.N., VAN DEN BERG, A.C., DE BRUIJN, P.C.J., VAN IERSCHOT, P.G.A. An experimental study on the temperature dependence of CO_2 explosive evaporation. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 26, n. 4, pp. 830-838 (2013).

VAZ JR., C.A., MEDEIROS, J.L., ARAÚJO, O.Q.F. ARX modeling approach to leak detection and diagnosis. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 23, pp. 462-475 (2010).

VERDE, C., MOLINA, L., TORRES, L. Parameterized transient model of a pipeline for multiple leaks location. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 29, pp. 177-185 (2014).

WETENHALL, B., RACE, J.M., DOWNIE, M.J. The Effect of CO_2 Purity on the Development of Pipeline Networks for Carbon Capture and Storage Schemes. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 30, pp. 197-211 (2014).

WILDENBORG, T., HOLLOWAY, S., HENDRIKS, C., KREFT, E., LOKHORST, A., BROOK, M., BRANDSMA, R., EGBERTS, P., LARSEN, M. Building the cost curves for CO_2 storage: European sector. *Relatório final para a IEA Greenhouse Gas R&D Programme* (2005).

WITKOWSKI, A., RUSIN, A., MAJKUT, M., RULIK, S., STOLECKA, K. Comprehensive analysis of pipeline transportation systems for CO_2 sequestration. Thermodynamics and safety problems. *Energy Convertion and Management*, v. 76, pp. 665-673 (2013).

XIE, Q., TU, R., JIANG., X., LI, K., ZHOU, X. The leakage behavior of supercritical CO_2 flow in an experimental pipeline system. *Applied Energy*, v. 130, pp. 574-580 (2014).

ZHANG, L.-B., QIN, X.-Y., WANG, Z.-H., LIANG, W. Designing a reliable leak detection system for West Products Pipeline. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 22, pp. 981-989 (2009).

ZHANG, Y., SCHORK., J., LUDWIG, K. Revisiting the Conditions for a CO_2 Tank Explosion. *Apresentado no American Institute of Chemical Engineers 2013 Spring Meeting* (2013).

ZHAO, Q., LI, Y.-X.The influence of impurities on the transmission safety of anthropogenic CO_2pipeline. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 92, pp. 80-92 (2014).

ZHOU, Z.-J., HU, C.-H., XU, D.-L., YANG, J.-B., ZHOU, D.-H. Bayesian reasoning approach based recursive algorithm for online updating belief rule based expert system of pipeline leak detection. *Expert Systems with Applications*, v. 38, n. 4, pp. 3937-3943 (2011).

ZHOU, Y., LIU, Z., HUANG, Q., WANG, F., ZHANG, D. Small scale experiments of CO_2 boiling liquid expanding vapor explosion in injection pipes. *Energy Procedia*, v. 61, pp. 782-786 (2014).