

Monografia de Graduação

DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES PARA O SISTEMA SINTÉTICO DIÓXIDO DE CARBONO E ESQUALANO

IZABELLA REGINA DE SOUZA ARAÚJO

Natal, junho de 2017

IZABELLA REGINA DE SOUZA ARAÚJO

**DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS
PRESSÕES PARA O SISTEMA SINTÉTICO DIÓXIDO DE CARBONO E
ESQUALANO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Coorientadora: Eng. Ma. Fedra Alexandra de Sousa Vaquero Marado Ferreira

Natal

Junho/2017

Catálogo de Publicação na Fonte.
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN / Sistema de Bibliotecas - SISBI
Biblioteca Setorial Prof. Horácio Nicolás Solimo - Engenharia Química - CT

Araújo, Izabella Regina de Souza.

Determinação de dados de equilíbrio de fases a altas pressões para o sistema sintético dióxido de carbono e esqualano/ Izabella Regina de Souza Araújo. - Natal, 2017.

71f.: il.

Orientador: Osvaldo Chivone Filho.

Co-orientador: Fedra Alexandra de Sousa Vaquero Marado Ferreira.

Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.

1. Termodinâmica - Monografia. 2. Dióxido de carbono - Monografia. I. Chivone Filho, Osvaldo. II. Ferreira, Fedra Alexandra de Sousa Vaquero Marado. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 536.7(02)

Izabella Regina de Souza Araújo

Determinação de dados de equilíbrio de fases a altas pressões para o sistema sintético dióxido de carbono e esqualano

Trabalho de conclusão de curso na modalidade Monografia, submetido ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em 09 de junho de 2017:

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho – Orientador

Eng. Ma. Fedra Alexandra de Sousa Vaquero Marado Ferreira - Coorientadora

Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira

Natal-RN
2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus; à minha mãe Francisca pelo apoio incondicional, carinho e confiança recebidos; ao meu pai Ivo por me incentivar e me fazer mais teimosa e capaz de enfrentar os desafios; à minha irmã Rafaella pela amizade, conselhos e apoio recebidos; ao meu sobrinho Davi porque saber da sua existência iluminou a minha vida; e a Ronnypetson pelo apoio recebido e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador de TCC, professor Dr. Osvaldo Chiavone Filho, pela confiança depositada, por estar sempre disponível para tirar minhas dúvidas e pelos momentos de descontração e amizade.

À minha coorientadora, engenheira Ma. Fedra Alexandra de Sousa Vaquero Marado Ferreira, pela orientação na realização dos experimentos, pelo conhecimento compartilhado, e pela amizade e paciência.

Aos colegas de laboratório Thales Barbalho e Marcos Almeida pela ajuda e pelo conhecimento compartilhado durante a realização dos experimentos.

A Dival Neto por passar seus conhecimentos sobre a célula de equilíbrio.

Ao professor Humberto Oliveira pelo auxílio inicial na utilização do equipamento.

Aos meus colegas de apartamento Ana Isa e Kaio, pela amizade, apoio emocional e pelos momentos compartilhados em todos esses anos de faculdade.

Aos meus colegas da turma de Engenharia Química, principalmente a Guilherme, Hanna e Laura pela amizade e pela disponibilidade para fazer trabalhos e tomar cafés; também a Bárbara e Larissa pelas conversas e amizade no decorrer do curso; e a Bernardo, Fernando, Habila, Leon e Nadja, pelos momentos alegres vividos.

Ao programa Ciência sem Fronteiras, com apoio financeiro da CAPES, por aprimorar minha formação acadêmica, e permitir crescimento pessoal e profissional através de diversos amigos, colegas e professores conhecidos nos EUA.

Ao NUPEG pela infraestrutura fornecida, e a todos que o frequentaram enquanto este trabalho estava sendo desenvolvido.

À PETROBRAS pelo apoio financeiro recebido através do PRH-ANP 14 para a realização desse trabalho.

RESUMO

Determinação de dados de equilíbrio de fases a altas pressões para o sistema sintético dióxido de carbono e esqualano.

Este trabalho teve como objetivo principal estudar o equilíbrio líquido-vapor do sistema binário dióxido de carbono e esqualano sob altas pressões e moderadas temperaturas. O estudo do ELV foi feito através da realização de experimentos por ambos os métodos sintéticos com mudança de fase, visual e não visual, em uma célula de equilíbrio para determinação da pressão de bolha. Os experimentos foram realizados em temperaturas moderadas, variando de cerca de 30 a 120 °C, e a altas pressões, entre 55 e 197 bar. A composição molar de CO₂ na mistura variou entre 47 e 80%. Como resultados foram obtidos 175 pontos de bolha pelo método sintético visual, com valores de pressão, temperatura e composição da fase líquida. Estes dados foram utilizados no software Specs v5.63, juntamente com a equação de estado SRK, a relação de Mathias-Copeman de dependência com a temperatura, e uma regra de mistura quadrática, para determinação dos parâmetros de interação binária. Os valores dos parâmetros de interação binária resultantes da modelagem dos dados no Specs foram $k_{ij} = 0,1002 \pm 0,000648$ e $l_{ij} = 0,0135 \pm 0,001078$, com erro médio percentual da pressão de bolha experimental em comparação com a calculada pelo programa de 2,87%. A utilização do método sintético não visual constatou a acurácia do método sintético visual. Através da elaboração de curvas de envelope de fases utilizando o Specs e os parâmetros previamente determinados foi possível perceber a adequação dos dados experimentais ao modelo. Também foi realizada a comparação destes valores de k_{ij} e l_{ij} com valores determinados utilizando dados da literatura, e verificou-se um erro menor do que 10% para o parâmetro de interação binária k_{ij} .

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-vapor; Altas pressões; Método sintético; Sistema binário; Dióxido de carbono; Esqualano.

ABSTRACT

Title: Determination of High Pressure Phase Equilibrium Data in the Synthetic System Carbon Dioxide and Squalane.

This work aimed to investigate the vapor-liquid equilibrium for the binary system carbon dioxide and squalane at high pressures and moderate temperatures. The vapor-liquid equilibrium was studied through experiments performed in an equilibrium cell to determine bubble pressure using both visual and non-visual synthetic methods with phase change. The experiments were conducted at moderate temperatures ranging from 30 to 120 °C, and at high pressures, from 55 to 197 bar. The CO₂ molar fraction ranged from 47 to 80%. 175 bubble points were obtained as results through visual synthetic method, with measurements of pressure, temperature and liquid phase composition. These data were entered in the Software Specs v5.63, using SRK equation of state, the Mathias-Copeman temperature dependence, and a quadratic mixing rule to calculate the binary interaction parameters. The values of these binary interaction parameters determined by computational modeling using Specs were $k_{ij} = 0.1002 \pm 0.000648$ and $l_{ij} = 0.0135 \pm 0.001078$, with a mean percentage error for experimental bubble pressure in comparison to calculated bubble pressure of 2.87%. The use of non-visual synthetic method confirmed the accuracy of the visual synthetic method. Through generation of envelope phase curves using Specs with the previously calculated parameters, it was noticeable that the model fitted the experimental data. In addition, a comparison was made between these values of k_{ij} and l_{ij} and values determined by using of literature data, and it resulted in a mean percentage error lower than 10% for binary interaction parameter k_{ij} .

Keywords: Vapor-liquid equilibrium; High pressure; Synthetic method; Binary system; Carbon dioxide; Squalane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Envelope de fases de diferentes fluidos de reservatório	21
Figura 2 – Estrutura molecular do Esqualano	25
Figura 3 – Exemplo de diagrama de Pressão x Volume para um componente puro	31
Figura 4 – Exemplo de diagrama de Pressão x Temperatura para um componente puro	32
Figura 5 – Exemplo de diagrama de Pressão x Temperatura para um sistema binário	33
Figura 6 – Exemplo de diagrama de Pressão x Volume para um sistema binário	34
Figura 7 – Exemplo de diagrama de Pressão x Composição do componente 1 de um sistema binário à temperatura constante abaixo das temperaturas críticas dos componentes	35
Figura 8 – Exemplo de diagrama de Pressão x Composição do componente 1 de um sistema binário à temperatura constante acima da temperatura crítica do componente 1	36
Figura 9 – Fluxograma dos métodos analíticos	38
Figura 10 – Fluxograma dos métodos sintéticos	39
Figura 11 – Aparato Experimental	50
Figura 12 – Célula de equilíbrio	51
Figura 13 – Fluxograma do procedimento experimental	52
Figura 14 – Escolha da base de dados e dos componentes	55
Figura 15 – Escolha do modelo termodinâmico	56
Figura 16 – Escolha da tarefa Phase Envelope e adição da composição molar da mistura no Specs	58
Figura 17 – Média dos pontos experimentais (pressão e temperatura) do sistema binário dióxido de carbono e esqualano determinados a diferentes composições molares x de dióxido de carbono (0,8002 ●; 0,6854 ■; 0,6030 ▲; 0,5622 ●; 0,5541 ■; 0,4738 ▲).....	61
Figura 18 – Média da pressão de bolha dos pontos experimentais para diversas faixas de temperatura (50,01 °C ▲; 69,9 °C ■; 90,1 °C ◆; 109,9 °C ●) do sistema binário dióxido de carbono e esqualano determinadas a diferentes composições molares x de dióxido de carbono	61
Figura 19 – Pontos experimentais obtidos através do método não visual para a mistura com x = 0,6030 de CO ₂ em T = 99,9 °C	62

Figura 20 – Pontos experimentais obtidos através do método não visual para a mistura com $x = 0,6030$ de CO_2 em $T = 50,1\text{ }^\circ\text{C}$	63
Figura 21 – Pontos experimentais para três composições molares de CO_2 ($0,8002$ ■; $0,6854$ ●; $0,4738$ ▲) da mistura binária dióxido de carbono-esqualano em adição aos envelopes de fases, às curvas dos componentes puros e aos pontos críticos (em vermelho) obtidos pelo Specs	64
Figura 22 – Pontos experimentais para duas composições molares de CO_2 ($0,6030$ ■; $0,5622$ ●) da mistura binária dióxido de carbono-esqualano em adição aos envelopes de fases, às curvas dos componentes puros e aos pontos críticos (em vermelho) obtidos pelo Specs.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equações de estado cúbicas.....	42
Tabela 2 – Temperatura e pressão críticas, e massa molar dos componentes do sistema binário estudado	50
Tabela 3 – Parâmetros de Mathias-Copeman para o binário	57
Tabela 4 – Faixas de pressão, temperatura e composição molar dos dados experimentais	60
Tabela 5 – Faixas de pressão, temperatura e composições molares dos dados de 2 artigos juntamente com os dados experimentais	66
Tabela 6 – Parâmetros de interação binária obtidos através da correlação dos dados de 2 artigos e dos dados experimentais	66

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	SIGNIFICADO
μ_i	Potencial químico do componente i
μ_i^0	Potencial químico do componente i em uma pressão de referência
π	Número de fases em um sistema em equilíbrio
ρ	Densidade relativa
ω	Fator acêntrico
a	Parâmetro atrativo de equações de estado cúbicas
b	Parâmetro repulsivo de equações de estado cúbicas, ou covolume
C_1, C_2, C_3	Coefficientes de Mathias-Copeman
C_i	Hidrocarboneto com i átomos de carbono
C_i 's	Grupo de hidrocarbonetos com i átomos de carbono
C_{i+}	Hidrocarbonetos com pelo menos i átomos de carbono
$DMax_P$	Máximo desvio percentual de pressão
$DMed_P$	Média dos desvios percentuais de pressão
F	Número de graus de liberdade de um sistema
$f_i(T,P)$	Função matemática em termos de temperatura e pressão
\hat{f}_i	Fugacidade do componente i
\hat{f}_i^0	Fugacidade do componente i em uma pressão de referência
\hat{f}_i^α	Fugacidade do componente i na fase α
\hat{f}_i^β	Fugacidade do componente i na fase β
k_{12}	Coefficiente de interação binária entre os componentes 1 e 2 para o parâmetro a
l_{12}	Coefficiente de interação binária entre os componentes 1 e 2 para o parâmetro b
L	Fração molar de líquido na mistura
n	Número de pontos experimentais para cálculo do erro percentual da pressão de bolha pelo Specs
N	Número de espécies em um sistema em equilíbrio
P	Pressão
P_b	Pressão na bomba seringa
P_c	Pressão crítica

P_{cal}	Pressão de bolha calculada pelo Specs
P_e	Pressão de bolha experimental
P_{nvis}	Pressão experimental do sistema obtida pelo método sintético não visual
P^{sat}	Pressão de vapor
P_{v1}	Pressão de vapor do componente 1 puro da mistura binária
P_{v2}	Pressão de vapor do componente 2 puro da mistura binária
P_{vis}	Pressão experimental do sistema obtida pelo método sintético visual
r	Número de reações químicas independentes em um sistema em equilíbrio
R	Constante dos gases ideais
R^2	Coefficiente de determinação (estatística)
R_{1i}	Erro percentual da pressão de bolha para o ponto experimental i para a fase 1 (fase líquida)
R_{2i}	Erro percentual da pressão de bolha para o ponto experimental i para a fase 2 (fase vapor)
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reduzida
T_{res}	Temperatura do reservatório
T_S	Temperatura dentro do sistema experimental estudado
V	Volume
v	Volume molar
v_c	Volume molar crítico
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
z	Fator de compressibilidade
z_c	Fator crítico de compressibilidade do gás
z_i	Fração molar do componente i na mistura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	15
1.2 OBJETIVOS	16
1.2.1 Objetivo geral	16
1.2.2 Objetivos específicos	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 PETRÓLEO E COMPONENTES	17
2.1.1 Origem do petróleo	17
2.1.2 Composição de reservatórios de petróleo	17
2.1.3 Frações típicas de petróleo	19
2.1.4 Classificação do petróleo	20
2.2 COMPONENTES DO SISTEMA BINÁRIO ESTUDADO	23
2.2.1 Dióxido de carbono	23
2.2.2 Esqualano	25
2.3 EQUILÍBRIO DE FASES	26
2.3.1 Termodinâmica do Equilíbrio	26
2.3.2 Regra das fases de Gibbs	27
2.3.3 Teorema de Duhem	28
2.3.4 Fugacidade	28
2.3.5 Cálculo de equilíbrio líquido-vapor	30
2.4 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	30
2.4.1 Componentes Puros	31
2.4.2 Misturas	33
2.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES.....	36
2.5.1 Altas pressões	36
2.5.2 Estudo experimental	37
2.5.3 Métodos Analíticos	38
2.5.4 Métodos Sintéticos	39
2.6 EQUAÇÕES DE ESTADO	41
2.6.1 Equação de Estado de van der Waals	43
2.6.2 Equação de Estado de Redlich-Kwong	44
2.6.3 Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK)	45
2.6.4 Expressão de Mathias e Copeman	46
2.6.5 Equação de Estado de Peng-Robinson	46
2.7 REGRA DE MISTURA.....	47

3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 MATERIAIS.....	49
3.2 MÉTODO EXPERIMENTAL.....	49
3.2.1 Método visual.....	52
3.2.2 Método não visual.....	54
3.3 MÉTODO COMPUTACIONAL.....	54
3.3.1 Correção da pressão do sistema.....	54
3.3.2 Análise dos dados experimentais obtidos pelo método não visual.....	55
3.3.3 Correlação dos dados experimentais obtidos pelo método visual para obtenção dos parâmetros de interação binária	55
3.3.4 Predição do comportamento PVT	58
3.3.5 Correlação de dados da literatura	58
4. RESULTADOS	60
4.1 DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO VISUAL (APÓS CORREÇÃO DA PRESSÃO DO SISTEMA).....	60
4.2 DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO NÃO VISUAL (APÓS A CORREÇÃO DA PRESSÃO DO SISTEMA)	62
4.3 CORRELAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO MÉTODO VISUAL	63
4.4 PREDIÇÃO DO COMPORTAMENTO PVT.....	63
4.5 CORRELAÇÃO DE DADOS DA LITERATURA E COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS	65
5. CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS.....	68

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Para que um sistema fechado esteja em equilíbrio termodinâmico é necessário que as condições não se alterem com o tempo, de forma a não haver diferenças de pressão e temperatura entre o sistema e o ambiente, e nem mudanças de fases ou reações químicas entre os componentes do sistema (KORETSKY, 2013).

Quando o equilíbrio termodinâmico se dá entre diversas fases de uma mistura tem-se o equilíbrio de fases (KORETSKY, 2013). As composições em equilíbrio de duas fases são geralmente bem diferentes entre si, o que torna possível diversas operações de separação na indústria química e de petróleo. Estas composições são influenciadas por pressão, temperatura, concentração inicial e a natureza química dos componentes da mistura (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Um dos critérios matemáticos para determinação de equilíbrio é o critério de fugacidade. No estudo do equilíbrio líquido-vapor (ELV), a fugacidade da fase líquida e da fase vapor é necessariamente igual para cada componente da mistura (KORETSKY, 2013).

Para a modelagem do ELV podem ser utilizadas equações de estado (como a de Soave-Redlich-Kwong ou a de Peng-Robinson), regras de mistura quadráticas e coeficientes de interação binária entre os componentes da mistura. O uso de softwares é bastante empregado nesse processo de modelagem, principalmente para a determinação dos coeficientes binários.

O cálculo envolve dados de pontos de bolha e de orvalho, que são valores de pressão, temperatura e composição das fases. Pontos de bolha são os valores relacionados à mistura em equilíbrio na fase líquida saturada, enquanto pontos de orvalho estão relacionados à mistura em equilíbrio na fase vapor saturada.

O estudo do equilíbrio líquido-vapor tem grande importância para a simulação de reservatórios de petróleo e melhoria dos processos de recuperação de petróleo (FONSECA; DOHRN; PEPPER, 2011).

Como os estudos de equilíbrio de fases são altamente dependentes das condições de pressão e temperatura faz-se necessário estudar o equilíbrio a altas pressões e não apenas à pressão atmosférica.

O conhecimento de equilíbrio de fases a altas pressões é importante para o entendimento dos processos técnicos e naturais que ocorrem a altas pressões. É essencial para

aperfeiçoar processos químicos e operações de separação que ocorrem a altas pressões. Dados de equilíbrio de fases a altas pressões podem ser obtidos através de experimentos analíticos ou sintéticos (FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011).

Um exemplo de reservatórios que estão submetidos a altas pressões são os campos do Pré-sal brasileiro, que apresentam pressões entre 539 e 637 bar (GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES, 2010). Outra característica dos campos do Pré-sal é o alto teor de dióxido de carbono no óleo. No campo de Tupi este teor está entre 8 e 12%, enquanto que no campo de Júpiter pode chegar até 55% (BELTRÃO et al., 2009; GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES, 2010).

Nesse sentido faz-se necessário estudar como altas concentrações de dióxido de carbono podem alterar o comportamento de misturas. Este trabalho pôde contribuir na obtenção de dados de equilíbrios de fases para o sistema dióxido de carbono e esqualano, e na verificação de modelos termodinâmicos que descrevessem as propriedades desse sistema. O esqualano foi escolhido como componente representante de frações pesadas de petróleo. Não existem muitos estudos sobre este sistema binário, logo o estudo desse tema é de interesse industrial.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Estudar o comportamento termodinâmico do sistema binário dióxido de carbono e esqualano sob altas pressões e moderadas temperaturas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Obtenção de dados experimentais do sistema binário dióxido de carbono e esqualano sob altas pressões e moderadas temperaturas pelo método sintético visual;
- Utilização do método sintético não visual para estimação da pressão de bolha;
- Determinação dos parâmetros de interação binária com uso da equação SRK e dos coeficientes de Mathias-Copeman;
- Verificação do modelo termodinâmico através de envelope de fases;
- Comparação com parâmetros obtidos através de dados da literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETRÓLEO E COMPONENTES

2.1.1 Origem do petróleo

O petróleo é derivado de uma série de organismos vivos que foram enterrados juntamente com sedimentos em eras geológicas passadas (ROBBINS; HSU, 2000). Estes organismos podem ter sido tanto marinhos (fitoplâncton) como vegetais (THOMAS, 2001).

Para ocorrer a geração de petróleo, uma fração da matéria orgânica inicialmente ficou presa em uma região com pouco oxigênio disponível, de forma a não passar por completa oxidação a dióxido de carbono (ROBBINS; HSU, 2000).

Como é necessário que a matéria não sofra oxidação, a matéria orgânica de origem marinha tem maior facilidade de gerar petróleo por estar em um ambiente não oxidante que providencia melhor sua preservação (THOMAS, 2001).

Ao longo de dezenas ou centenas de milhões de anos, este material orgânico foi submetido a uma série de mudanças químicas como diagênese e posteriormente catagênese (ROBBINS; HSU, 2000).

A diagênese ocorre quando o material orgânico é submetido a temperaturas inferiores a 50 °C e sofre ação de microrganismos e algumas reações químicas, resultando em desidratação, condensação, ciclização e polimerização. Enquanto a catagênese ocorre sob 50 a 200 °C, e a matéria orgânica passa por reações de craqueamento termocatalítico, descarboxilação e desproporcionamento de hidrogênio para formar petróleo nas rochas sedimentares (ROBBINS; HSU, 2000).

O petróleo geralmente não permanece na rocha geradora após ser formado, migrando e se acumulando em uma rocha reservatório, que precisa ser porosa e permeável (ROBBINS; HSU, 2000).

2.1.2 Composição de reservatórios de petróleo

A composição de um fluido de reservatório sofre interferência do ambiente e condições da sedimentação, da maturidade geológica do reservatório, e também do caminho percorrido pelo fluido desde a rocha geradora até a rocha reservatório. Nos anos iniciais da existência de um reservatório, a composição pode diferir tanto com a profundidade quanto

com a localização horizontal devido à sua formação ocorrer em diferentes épocas e sob diferentes condições ambientais (DANESH, 1998).

Com relação à localização horizontal, a ocorrência de difusão molecular e o movimento do fluido com o passar de dezenas de milhões de anos fazem com que ocorra o equilíbrio. Mas é possível que alguns reservatórios ainda não tenham atingido essa maturidade quando são explorados (DANESH, 1998).

As diferenças composicionais com a profundidade, quando ocorrem, são devido ao aumento da pressão e da temperatura no reservatório. Esta variação de composição tem grande impacto na exploração tanto de óleos voláteis (óleos que estão próximos ao ponto crítico) como de óleos contendo altos teores de materiais asfálticos, e pode ser estimada utilizando conceitos e cálculos termodinâmicos (DANESH, 1998).

Os reservatórios de petróleo podem apresentar três faixas de fluidos: gás, óleo e água (DANESH, 1998). Em um reservatório típico de petróleo e gás com a presença das três faixas de fluidos, o gás natural encontra-se na faixa superior, o petróleo na faixa central, e a água na faixa inferior devido às densidades relativas dos fluidos (THOMAS, 2001).

O petróleo é em sua maioria composto por hidrocarbonetos, estando o metano (CH_4) presente em maior proporção. Entretanto, em algumas situações pode apresentar compostos de até 200 carbonos em cadeia (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007).

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo são principalmente de três tipos: parafinas (alcanos), naftenos (cicloalcanos) e aromáticos (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007). Outros grupos de compostos que aparecem são as resinas e os asfaltenos (THOMAS, 2001).

Os alcanos presentes no petróleo podem tanto ser normais (ou n-parafinas) como isoalcanos (isoparafinas). As n-parafinas podem apresentar até cerca de 45 carbonos, e representam de 3 a 35% do petróleo (THOMAS, 2001). Alcenos (olefinas) são raros como componentes do petróleo porque não são estáveis. Enquanto os naftenos e aromáticos são os maiores constituintes dos grupos C_6 - C_{11} (DANESH, 1998).

As resinas são um grupo de compostos polares que incluem anéis aromáticos com presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio, ácidos, cetonas, álcoois, etc. Os asfaltenos são um grupo de compostos orgânicos de moléculas grandes que precipitam do petróleo por processos naturais, sendo sólidos escuros não voláteis (HOLLEBONE, 2015; THOMAS, 2001).

Os hidrocarbonetos que possuem de 1 a 5 carbonos (de metano a pentanos) normalmente são individualmente identificados em uma amostra de um reservatório de petróleo. Entretanto a composição exata de um reservatório de petróleo não é de muito interesse para as operações de exploração e processos de produção. Assim sendo, a partir dos

hexanos ocorre a identificação por grupos, que possuem geralmente a mesma quantidade de carbonos, tais como C_6 's, C_7 's, C_8 's, etc. O método mais comum de descrever a fração de petróleo pesada é agrupar todos os hidrocarbonetos mais pesados do que C_6 , representando-os como C_{7+} (DANESH, 1998).

Segundo Thomas (2001), em um petróleo típico tem-se cerca de 14% de parafinas normais, 16% de parafinas ramificadas, 30% de naftenos, 30% de aromáticos e 10% de resinas e asfaltenos.

Os diferentes tipos de petróleo possuem basicamente os mesmos hidrocarbonetos, apenas variando na quantidade em que estão presentes. Entretanto, algo que varia bastante é a quantidade relativa dos diferentes grupos de hidrocarbonetos, o que causa as diferenças nas características dos diferentes tipos de petróleo (THOMAS, 2001).

Além dos hidrocarbonetos também são comuns compostos inorgânicos como dióxido de carbono, nitrogênio e gás sulfídrico entre os constituintes do petróleo (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007). De forma geral, o petróleo pode apresentar uma diversidade de componentes constituídos por nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais. Estes componentes muitas vezes são considerados impurezas e estão mais presentes nas frações mais pesadas (THOMAS, 2001).

2.1.3 Frações típicas de petróleo

É importante conhecer a composição do petróleo para otimizar o processo de transformação do petróleo bruto em componentes de maior valor agregado (ROBBINS; HSU, 2000). Como o petróleo pode conter centenas de componentes, um processo de separação em misturas de composições completamente conhecidas é pouco prático e basicamente impossível. Assim sendo, o petróleo geralmente é separado em frações com base nas temperaturas de ebulição dos compostos (THOMAS, 2001).

Uma importante medida popularizada pelo instituto de petróleo americano (*American Petroleum Institute*) e usada como um indicador de qualidade do óleo é o grau API, sendo calculado conforme a Equação 1:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (1)$$

em que ρ é a densidade relativa do petróleo a 60 °F (15,56 °C).

O petróleo pode gerar diversos produtos, entre eles gasolina, solventes, diesel, combustíveis para aviação, óleos para motor, asfalto, etc. (ROBBINS; HSU, 2000). A gasolina possui entre 50 e 65 °API, enquanto que o diesel tem entre 35 e 40 °API (HOLLEBONE, 2015).

Segundo Thomas (2001) a primeira fração da destilação corresponde a gás residual e gás liquefeito de petróleo, com temperaturas abaixo de 40 °C e composição variando de C_1 a C_4 . A segunda fração seria de gasolina, com ponto de ebulição entre 40 °C e 175 °C e composição de C_5 - C_{10} (THOMAS, 2001).

As frações seguintes englobam querosene, diesel e combustível de jato (em inglês *jet fuel*), a temperatura de ebulição varia entre 175 °C e 375 °C, e eles apresentam entre 8 e 24 carbonos (HEMIGHAUS, 1998).

A penúltima fração, com temperaturas de ebulição entre 400 °C e 510 °C e composta por C_{26} - C_{38} , seria de lubrificantes. Enquanto o resíduo corresponde aos componentes com ponto de ebulição superior a 510 °C e formado por C_{38+} (THOMAS, 2001).

Outra fração da destilação do petróleo segundo Warne (1998) são os óleos viscosos. Estes óleos são compostos por C_{20} - C_{50+} e apresentam temperaturas de ebulição superiores a 260 °C. Fazem parte deste grupo compostos provenientes do refino como o gasóleo e o resíduo, frações pesadas obtidas de craqueamento catalítico e térmico, e também produtos como lubrificantes (WARNE, 1998).

O petróleo também pode ser transformado em matéria-prima para a indústria petroquímica na forma de etileno, propileno, buteno, etc. (ROBBINS; HSU, 2000).

2.1.4 Classificação do petróleo

Densidade, ponto de ebulição, odor e viscosidade podem ser usados na classificação do petróleo. O petróleo pode ser classificado com base na densidade relativa em petróleo leve ou pesado (ROBBINS; HSU, 2000).

A água tem densidade de cerca de 1,0 g/mL a 15 °C, enquanto a densidade da maioria dos óleos se encontra entre 0,7 e 0,99 g/mL, de forma que o petróleo geralmente boia sobre a água. Como a densidade da água do mar é cerca de 1,03 g/mL até petróleos mais pesados irão boiar. A temperatura em que a água apresenta a maior densidade é a 4 °C, o que não ocorre com os óleos, cuja densidade aumenta constantemente com a diminuição da temperatura. Assim óleos mais pesados podem afundar em águas frias (HOLLEBONE, 2015).

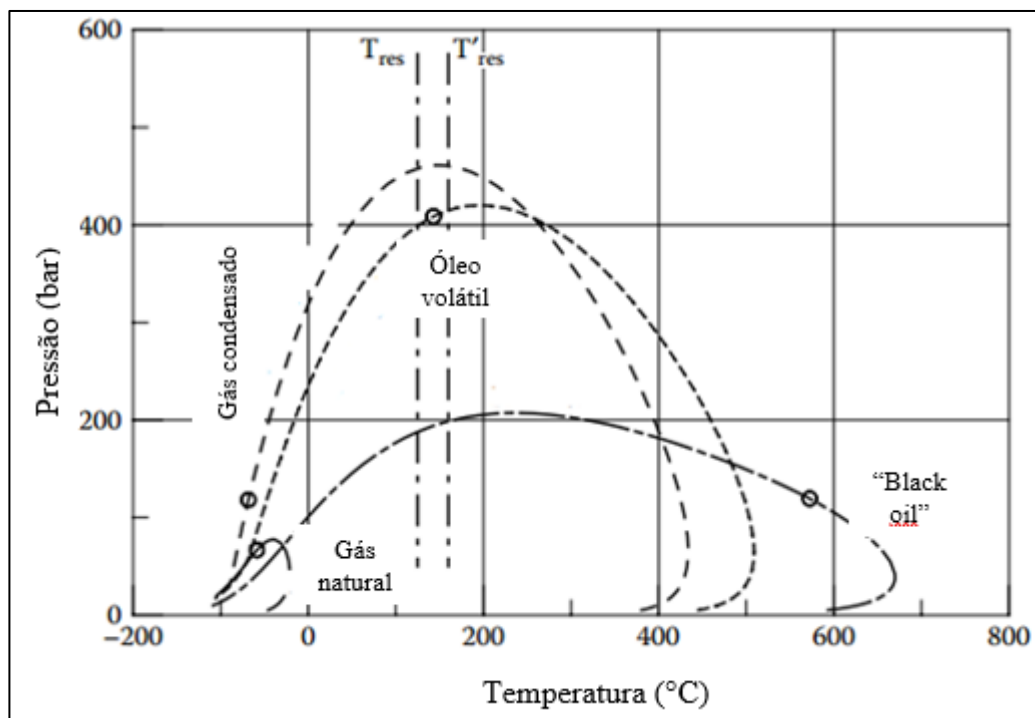
O petróleo leve é rico em componentes que apresentam baixo ponto de ebulição, como as parafinas. Já o petróleo pesado apresenta alto teor de compostos com elevada temperatura de ebulição, como os naftenos, aromáticos e asfaltenos. Dessa forma o petróleo pesado é mais viscoso, apresenta ponto de ebulição maior, e possui mais heteroátomos (ROBBINS; HSU, 2000).

Importantes formas de classificação do petróleo também incluem: propriedades físicas como grau API; composição; razão gás-óleo inicial; cor do líquido; e envelope de fases (AHMED, 2007).

A água pura possui 10 °API, e quanto menor a densidade relativa de um óleo maior o grau API que o mesmo possui. Óleos pesados, que têm menor valor agregado, possuem menos de 25 °API. Óleos médios têm entre 25 e 35 °API. Enquanto óleos leves, que têm maior valor agregado, possuem entre 35 e 45 °API. O grau API geralmente é inversamente proporcional à viscosidade e à concentração de asfaltenos (HOLLEBONE, 2015).

Com base na relação entre ponto crítico da mistura, temperatura do reservatório e decréscimo na pressão, os fluidos de reservatório de petróleo podem ser divididos em quatro tipos: gás natural, gás condensado, óleo volátil e *black oil* (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007). Estes tipos de fluidos estão esquematizados na Figura 1.

Figura 1 – Envelope de fases de diferentes fluidos de reservatório



Fonte: Pedersen e Christensen, 2007 (adaptado pela autora)

Durante a exploração do reservatório a temperatura permanece aproximadamente igual à temperatura do reservatório, enquanto que a pressão diminui constantemente devido à retirada de material do poço (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007).

No caso do gás natural (de 80 a 90% de metano) o decréscimo na pressão provocado pela extração do fluido na temperatura do reservatório não causa o aparecimento de outra fase (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007). Podemos ver na Figura 1 que a temperatura do reservatório T_{res} é maior do que a máxima temperatura que o envelope de fases do gás natural engloba. Assim, o fluido não mudará de fase, permanecendo um gás durante todo o processo. Além disso, mesmo em temperaturas baixas, como 0 °C, o fluido é um gás independentemente da pressão a qual ele esteja submetido.

O gás condensado apresenta cerca de 70% de metano em sua composição, e com a diminuição da pressão ocorre o aparecimento de uma segunda fase, a fase líquida, quando a pressão alcança a curva dos pontos de bolha a T_{res} (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007). Fluidos do tipo gás condensado geralmente apresentam entre 40 e 60 °API (DANESH, 1998). No caso da Figura 1, o gás condensado apresenta temperatura crítica bem menor que a temperatura do reservatório.

O óleo volátil (cerca de 60% de metano) é uma mistura que apresenta temperatura crítica apenas um pouco maior que a temperatura do reservatório, ocorrendo o aparecimento de vapor como segunda fase quando a pressão diminui (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007). O óleo volátil apresenta grau API geralmente superior a 40 °API, normalmente entre 45 e 55 (AHMED, 2007; DANESH, 1998).

O último tipo, *black oil*, apresenta cerca de 40% de metano e 55% de hidrocarbonetos com mais de 10 carbonos em sua composição. Assim como para o óleo volátil, o decréscimo da pressão à temperatura do reservatório faz com que seja alcançado o envelope de fases pelo lado da curva dos pontos de bolha, também ocorrendo aparecimento de vapor como segunda fase (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007). O petróleo do tipo *black oil* possui grau API inferior a 45, geralmente entre 15 e 40 °API (AHMED, 2007; DANESH, 1998). Como mostrado na Figura 1, a temperatura crítica é bem maior do que a temperatura do reservatório.

2.2 COMPONENTES DO SISTEMA BINÁRIO ESTUDADO

2.2.1 Dióxido de carbono

O dióxido de carbono (CO_2) apresenta peso molecular de 44,01 g/mol, e é um gás incolor, inodoro e não inflamável a temperatura ambiente e pressão atmosférica. A temperatura e a pressão do ponto crítico são 31,04 °C e 7,383 MPa (TOPHAM et al., 2014).

Entretanto, o dióxido de carbono pode existir como sólido, líquido ou gás em diferentes condições de pressão e temperatura. Quando o CO_2 está em condições de temperatura e pressão acima do ponto crítico possui algumas propriedades de gás e outras de líquido, sendo considerado um fluido supercrítico. Quando presente em condições supercríticas apresenta grande miscibilidade com o petróleo, o que permite melhorar a recuperação do fluido (ANSARIZADEH et al., 2015).

O dióxido de carbono possui efeito corrosivo nas tubulações de poços, sendo necessário que isso seja avaliado e lidado corretamente, mas o composto também pode trazer benefícios para a exploração de poços. Por exemplo, podendo ser usado para recuperar mais óleo de um poço depois que já foi feita a injeção de água. E uma forma de evitar que o CO_2 seja liberado como poluente para a atmosfera é através do seu armazenamento em formações subterrâneas (ANSARIZADEH et al., 2015).

Muskat (1949, apud WALSH, 2006) define a recuperação primária como o período começando com a descoberta do poço e terminando quando as fontes de energia do poço não são suficientes para que este seja lucrativo. Segundo Walsh (2006), a recuperação primária também pode ser definida como uma queda de pressão, já que a pressão do reservatório necessariamente decai. Métodos de recuperação primária incluem, por exemplo, mecanismo de gás em solução, mecanismo de capa de gás e mecanismo de influxo de água (MEDINA, 2012).

Já a recuperação secundária é a injeção de fluido depois que a energia existente não é mais suficiente para que o poço seja rentável (MUSKAT, 1949, apud WALSH, 2006). Um dos métodos convencionais de recuperação secundária é a injeção de água no poço para aumentar a produção de reservatórios de petróleo (WARNER JR., 2006; MEDINA, 2012).

Métodos não convencionais de recuperação secundária incluem métodos térmicos, métodos químicos, e métodos miscíveis (MEDINA, 2012). A injeção miscível é um processo bastante viável que eleva a recuperação de óleo de diferentes tipos de reservatórios. Os

principais fluidos utilizados são metano enriquecido (com C_2-C_4), CO_2 e N_2 (HOLSTEIN; STALKUP, 2006).

O dióxido de carbono está envolvido em diversas reações de interesse na indústria do petróleo. Por exemplo, quando dissolvido em água forma ácido carbônico e compostos similares. O CO_2 também pode reagir com os minerais da rocha reservatório, tanto se esta for carbonatada como silicatada, sendo a reação mais rápida em rochas carbonatadas. Através desse processo o CO_2 pode ser mineralizado e preso no reservatório (ANSARIZADEH et al., 2015).

Como mencionado anteriormente, o dióxido de carbono também possui bastante influência em processos corrosivos. O composto pode ou não ser corrosivo com base na temperatura de contato, materiais empregados, sua pressão parcial, e concentração de vapor d'água. Materiais como aço, usados no armazenamento do petróleo ou nas tubulações do poço, podem ser corroídos pelo CO_2 . Quanto à concentração de vapor d'água, seu aumento é diretamente proporcional a corrosividade (ANSARIZADEH et al., 2015).

O dióxido de carbono também pode causar problemas na cimentação de poços. O cimento usado nos poços pode ser corroído pelo composto saturado com água, tanto na área que está em contato com a rocha, quanto na área que está em contato com a tubulação. Dessa forma, é necessário que o cimento utilizado – principalmente em poços onde ocorrerá injeção de CO_2 – seja resistente a este tipo de corrosão, já que o tempo de operação do poço pode ser de 25 a 100 anos, com um período de segurança ainda maior (ANSARIZADEH et al., 2015).

O CO_2 está geralmente presente em baixas proporções nos fluidos. O gás natural, em geral, apresenta cerca de 1% de CO_2 , enquanto a composição de dióxido de carbono no petróleo está na faixa de 3% (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007).

Algumas formações de petróleo possuem um teor de dióxido de carbono maior que o comum, como é o caso do campo de Lula (também conhecido como campo de Tupi) na bacia de Santos, que faz parte do Pré-sal brasileiro. Segundo Beltrão et al. (2009), o campo de Tupi possui elevado teor de dióxido de carbono (entre 8 e 12%), estando o reservatório submetido a altas pressões, baixas temperaturas, grandes profundidades, e embaixo de uma grossa camada de sal abaixo do mar. Os campos da Bacia de Santos possuem grandes volumes de óleo leve (28 a 30 °API), que apresentam alta concentração de gás (BELTRÃO et al., 2009).

O campo de Júpiter é o que apresenta maiores teores de dióxido de carbono, possuindo uma capa de gás com uma concentração de dióxido de carbono de 75%, enquanto no óleo a concentração chega a 55% molar (GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES, 2010). Já segundo

Da Costa et al. (2016), os campos do Pré-sal, em geral, apresentam uma concentração entre 10 e 45% de CO₂.

O CO₂ presente juntamente com a água nos campos do Pré-sal causa acidificação do ambiente (pela formação de ácido carbônico H₂CO₃), o que provoca corrosão e também faz com que a presença de H₂S (que é corrosivo) seja ainda mais prejudicial ao material (BELTRÃO et al., 2009).

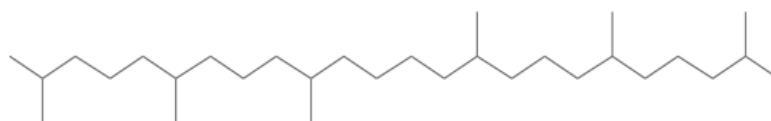
É necessário que ocorra a remoção do dióxido de carbono do gás que é produzido. A tecnologia a ser utilizada nesse processo de remoção depende bastante da quantidade inicial de gás carbônico no gás natural, e também da quantidade mínima que se espera atingir. Para o gás ser exportado, precisa haver redução do composto para cerca de 3 a 5% da composição (BELTRÃO et al., 2009).

O dióxido de carbono foi escolhido como um dos compostos do sistema binário a ser estudado por estar muito ligado à exploração de petróleo e gás, estando naturalmente presente nos poços, podendo também ser injetado para promover uma melhor recuperação. Além disso, no Pré-sal brasileiro o CO₂ está presente em grandes proporções, fazendo necessárias pesquisas que estudem o comportamento PVT (relacionado com pressão, volume específico e temperatura) de petróleo e gás com presença do composto, inclusive para facilitar as operações de separação posteriores. Outra razão para a escolha do composto foi a disponibilidade de cilindros de CO₂ no laboratório do NUPEG/UFRN.

2.2.2 Esqualano

O esqualano, C₃₀H₆₂, é um alcano com peso molecular 422.82 g/mol. Sua estrutura molecular está ilustrada na Figura 2. Esse composto é usado como cosmético para a pele e atua como hidratante. Industrialmente é produzido a partir da hidrogenação catalítica do esqualeno (C₃₀H₅₀), que, por sua vez, é comercialmente extraído do fígado de tubarões e do azeite de oliva (SELL, 2006).

Figura 2 – Estrutura molecular do Esqualano



Fonte: Linstrom e Mallard, 2017

Este alcano já foi encontrado no petróleo, inclusive tendo sido isolado por Gardner e Whitehead (1972) de um petróleo nigeriano através de cromatografia e difusão térmica, entre outras técnicas.

O esqualano é um C_{30} de cadeia ramificada. O fato de o esqualano ter 30 carbonos o classificaria na fração de petróleo usada para lubrificantes. O composto não é geralmente muito presente em petróleos, por ser um alcano pesado e ramificado. Entretanto, foi escolhido devido a sua disponibilidade no laboratório do NUPEG/UFRN e também para representar frações pesadas de petróleo.

2.3 EQUILÍBRIO DE FASES

2.3.1 Termodinâmica do Equilíbrio

Boa parte dos estudos termodinâmicos envolve a predição das condições de um sistema em equilíbrio. O equilíbrio ocorre quando as condições de um sistema não mudam com o tempo e nem possuem uma tendência para mudar sem interferência externa. Só podemos considerar em equilíbrio um sistema que esteja fechado, embora sistemas abertos possam alcançar um estado estacionário. Se o equilíbrio é estável o sistema voltará ao equilíbrio mesmo após sofrer uma pequena alteração (KORETSKY, 2013).

Um sistema está em equilíbrio mecânico quando não há diferença de pressão entre ele e o ambiente. Se existir uma diferença de pressão, o sistema tenderá a expandir ou contrair até que haja o equilíbrio. De forma semelhante temos o equilíbrio térmico quando o sistema e o ambiente passaram por trocas de calor até que as temperaturas se igualassem. Já o equilíbrio químico ocorre quando os componentes do sistema não possuem tendência a mudarem de fase ou a reagirem quimicamente entre si (KORETSKY, 2013).

Para que haja equilíbrio termodinâmico é necessário que haja os três tipos de equilíbrio: mecânico, térmico e químico. De forma mais específica o equilíbrio de fases refere-se ao equilíbrio termodinâmico entre as diversas fases de uma mistura, por exemplo, entre as fases líquida e vapor (KORETSKY, 2013).

Quando duas fases de uma mistura entram em contato ocorre transferência de matéria a partir de uma fase para a outra até que a composição de cada fase fique aproximadamente constante. As composições finais das duas fases são então chamadas de composição de equilíbrio e geralmente são bem diferentes entre si, tornando possíveis operações de separação de misturas por extração, destilação, etc. As composições de equilíbrio dependem de diversos

fatores como temperatura, pressão, concentrações iniciais, e a natureza química das substâncias da mistura (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Nesse contexto, a termodinâmica do equilíbrio de fases estuda as relações entre diversas propriedades – principalmente temperatura, pressão e composição – de duas ou mais fases quando o estado de equilíbrio é alcançado pela mistura (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Estas fases são geralmente: líquido, sólido ou vapor (JOHNS, 2006).

A termodinâmica do equilíbrio tem bastante importância para a engenharia química por causa do seu papel nas operações de separação tais como: extração, adsorção, absorção, destilação, lixiviação, etc. (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Mais especificamente na engenharia do petróleo, a termodinâmica e o comportamento de fases tem um papel crucial na recuperação de petróleo, simulação composicional, estabilidade do poço, vazão de fluidos em múltiplas fases em poços ou tubulações, etc. (JOHNS, 2006).

Segundo Johns (2006) no estudo do equilíbrio líquido vapor, podemos relacionar a fração molar de cada componente na fase líquida (x_i) e na fase vapor (y_i) e no sistema como um todo (z_i) com a fração molar correspondente a fase líquida (L) conforme a Equação 2:

$$L = \frac{z_i - y_i}{x_i - y_i} \quad (2)$$

O valor de L pode ser encontrado na equação acima se tivermos as composições molares de todos os componentes em cada fase e no sistema como um todo (JOHNS, 2006).

2.3.2 Regra das fases de Gibbs

De forma geral, as propriedades intensivas de um sistema – aquelas que independem da quantidade de matéria de uma fase – podem ser determinadas quando pressão, temperatura e composição das fases são conhecidas. Entretanto, todas estas variáveis não são necessariamente independentes. Quando escolhemos um valor para algumas destas variáveis, as outras variáveis restantes serão automaticamente determinadas (JOHNS, 2006; VAN NESS; ABBOTT, 2008).

A quantidade de variáveis que precisam ser especificadas para definir um estado de equilíbrio é calculada pela Regra das Fases de Gibbs e é conhecida como graus de liberdade (VAN NESS; ABBOTT, 2008). É a diferença entre o número de variáveis que são necessárias

para caracterizar o sistema e o número de equações disponíveis, podendo ser calculada conforme a Equação 3:

$$F = 2 - \pi + N - r \quad (3)$$

em que F são os graus de liberdade, π é o número de fases, N é o número de espécies, e r é o número de reações químicas independentes.

Como a regra das fases de Gibbs está relacionada apenas com as propriedades intensivas de um sistema, pode ser aplicada tanto para sistemas fechados (ocorrendo apenas troca de calor com o exterior) quanto para sistemas abertos, em que ocorre troca de massa e calor com o ambiente (JOHNS, 2006; VAN NESS; ABBOTT, 2008).

2.3.3 Teorema de Duhem

Diferentemente da Regra das fases de Gibbs, o Teorema de Duhem só pode ser aplicado para sistemas fechados. Este teorema diz que para um sistema fechado formado por massas iniciais conhecidas de determinadas espécies químicas, o estado de equilíbrio pode ser completamente determinado por quaisquer duas propriedades do sistema que sejam independentes (VAN NESS; ABBOTT, 2008).

Então além das propriedades intensivas poderem ser determinadas (que nesse caso são pressão, temperatura e composições molares das fases), também pode ser determinada a massa total de cada fase, que é uma propriedade extensiva (VAN NESS; ABBOTT, 2008).

Entretanto, o limite de propriedades intensivas que podem ser fixadas continua sendo estabelecido pela regra das fases de Gibbs. De modo que se a regra das fases determina que há apenas um grau de liberdade, apenas uma propriedade intensiva poderá ser fixada. Então a segunda propriedade a ser fixada terá que ser extensiva (JOHNS, 2006).

2.3.4 Fugacidade

Para que haja equilíbrio químico os potenciais químicos de diferentes fases de um determinado componente em uma mistura precisam ter o mesmo valor. O potencial químico é uma propriedade termodinâmica derivada, e não pode ser realmente medido. Enquanto que para que haja equilíbrio térmico a temperatura precisa ser constante e para que haja equilíbrio

mecânico a pressão tem que ser constante, e ambas a pressão e a temperatura são propriedades mensuráveis (KORETSKY, 2013).

Entretanto, o potencial químico tem alguns comportamentos inconvenientes do ponto de vista matemático e por isso é melhor lidar com outro critério de equilíbrio químico: a fugacidade (KORETSKY, 2013). A fugacidade é definida através da seguinte expressão na Equação 4 e tem unidade de pressão:

$$\mu_i - \mu_i^0 \equiv RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} \right] \quad (4)$$

em que μ_i é o potencial químico do componente i , μ_i^0 é o potencial químico do componente i em uma pressão de referência, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, \hat{f}_i é a fugacidade do componente i , e \hat{f}_i^0 é a fugacidade do componente i em uma pressão de referência.

Um sistema está em equilíbrio de fases se seguir a Equação 5:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (5)$$

em que \hat{f}_i^α é a fugacidade do componente i na fase α , e \hat{f}_i^β é a fugacidade do componente i na fase β .

Para resolver a Equação 5 para cada componente e fase no equilíbrio é necessário resolver expressões para a fugacidade tanto na fase vapor quanto na fase líquida. A fugacidade da fase vapor geralmente é calculada usando como referência o estado de gás ideal. Esta propriedade pode ser formulada em termos do coeficiente de fugacidade, uma variável adimensional que compara a fugacidade de um determinado componente com a pressão parcial que esse componente teria no sistema se fosse um gás ideal (KORETSKY, 2013).

Tanto a fugacidade como o coeficiente de fugacidade para componentes puros e misturas podem ser determinados utilizando dados de tabelas termodinâmicas, equações de estado, ou correlações. Para misturas em específico, podemos considerar que a fase vapor se comporta como gás ideal, ou podemos considerar o coeficiente de fugacidade do componente na mistura como sendo igual ao do componente puro, ou podemos realmente considerar que seja dependente da composição (KORETSKY, 2013).

Quando a fase líquida foge da idealidade são utilizados o coeficiente de atividade ou modelos para a energia de Gibbs de excesso. O coeficiente de atividade pode ser expresso em função da composição. É necessário determinar valores para os parâmetros através da realização de experimentos e posterior uso de funções objetivo (KORETSKY, 2013).

Uma função objetivo é dada em termos da diferença entre o valor calculado e o valor experimental de uma determinada variável, sendo essa diferença chamada de resíduo. O valor calculado é alterado quando modificamos os parâmetros que tentamos determinar. Os parâmetros que se adequam melhor resultam em uma quase nula soma dos quadrados dos resíduos dos pontos experimentais. As variáveis que costumam ser utilizadas em funções objetivo são: pressão, energia de excesso de Gibbs, coeficientes de atividade, etc. (KORETSKY, 2013).

2.3.5 Cálculo de equilíbrio líquido-vapor

Se quisermos considerar tanto a fase vapor quanto a fase líquida como não ideais podemos usar o método da equação de estado. Inicialmente consideramos que os coeficientes de fugacidade para cada espécie são iguais em cada fase. E depois os colocamos em função da composição e do coeficiente de fugacidade do componente puro. Os coeficientes de fugacidade são calculados através de uma equação de estado (KORETSKY, 2013).

O principal objetivo do cálculo do equilíbrio líquido-vapor é a determinação de pontos de bolha e pontos de orvalho. O ponto de bolha corresponde aos valores de pressão, temperatura, e composição de uma mistura que se encontra na fase líquida e saturada. Se ocorrer um aumento na temperatura ou diminuição da pressão, um ou mais dos componentes da mistura sofrerão vaporização, resultando em uma mistura que se apresenta na fase líquida e na fase vapor. De forma semelhante, o ponto de orvalho corresponde aos valores de pressão, temperatura e composição de uma mistura saturada na fase vapor. Qualquer diminuição na temperatura ou aumento na pressão causará uma condensação resultando em uma mistura em duas fases (IKEDA, 2010).

2.4 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Saber quais são as fases existentes em uma mistura de petróleo, por exemplo, a uma determinada pressão e temperatura é bastante importante para os estudos de reservatório e também para as posteriores operações de separação (AHMED, 2007). O comportamento de uma mistura de hidrocarbonetos nas condições de reservatório ou de superfície é determinado

pela composição da mistura, e a pressão e temperatura às quais está submetida (DANESH, 1998).

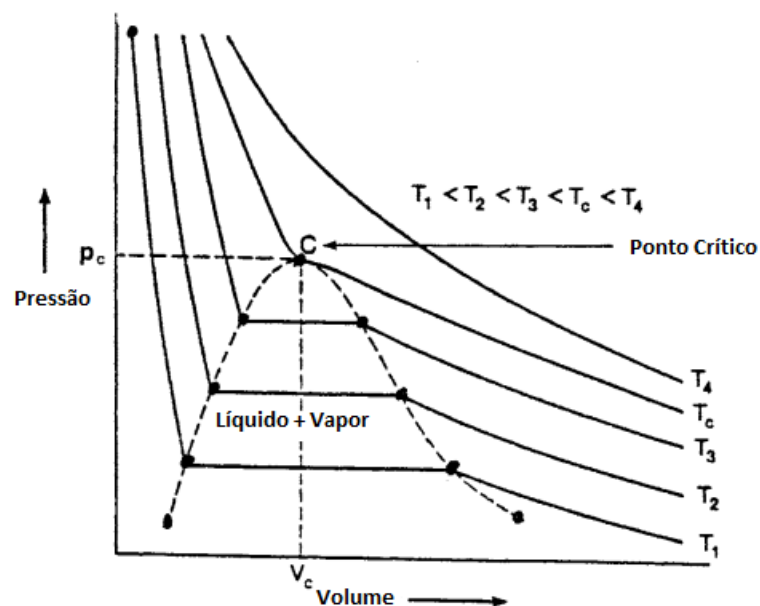
Dados resultantes do estudo sobre o comportamento de fases de misturas podem ser dispostos em diagramas de fases para melhor visualização. O comportamento de fases de uma mistura de petróleo a diversas pressões e temperaturas pode ser representado através do estudo do equilíbrio líquido-vapor da mistura.

O comportamento de fases sistemas multicomponentes, em geral, é bem mais complexo do que o de uma substância pura, já que os componentes podem ter diferentes estruturas e tamanhos moleculares. Entretanto, reservatórios de petróleo geralmente possuem hidrocarbonetos que são similares. Dessa forma o comportamento de fases de um reservatório não é muito complexo e pode ser representado inclusive por um sistema binário (DANESH, 1998).

2.4.1 Componentes Puros

O sistema de hidrocarbonetos mais simples é o que contém apenas um componente. O estudo do comportamento de componentes puros e sua correlação com pressão, temperatura, e volume pode oferecer uma base para a compreensão do comportamento de fases de misturas de petróleo (AHMED, 2007). A Figura 3 ilustra um típico diagrama de pressão versus volume para um componente puro.

Figura 3 – Exemplo de diagrama de Pressão x Volume para um componente puro



Fonte: Ahmed, 2007 (adaptado pela autora)

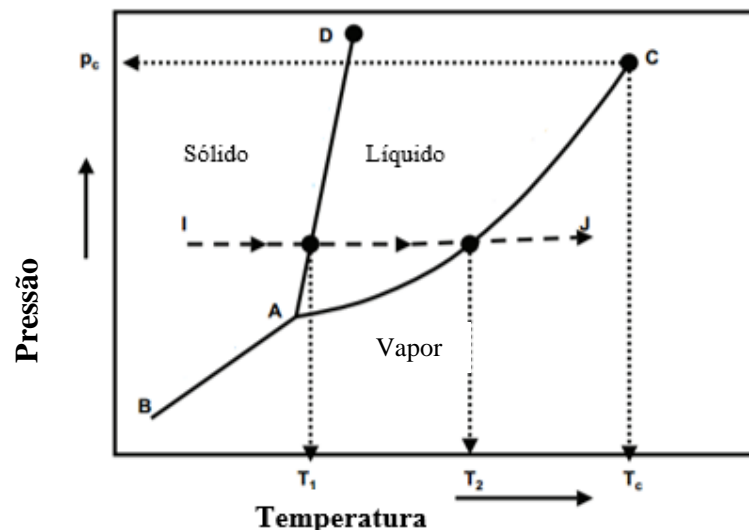
Na Figura 3 o ponto C é o ponto crítico, em que a fase líquida e a fase vapor apresentam as mesmas propriedades, tais como densidade e volume molar. Nesse ponto o componente encontra-se a pressão e temperatura críticas, P_c e T_c (AHMED, 2007).

À esquerda do ponto crítico está a curva dos pontos de bolha – em um sistema ideal, partindo-se do sistema todo líquido, mantendo-se a temperatura constante e diminuindo-se a pressão ocorreria a formação da primeira bolha de vapor. E à direita do ponto crítico está a curva dos pontos de orvalho – partindo do sistema completamente no estado vapor, com a temperatura constante e aumento da pressão ocorre a formação da primeira gota de líquido. A área englobada pela curva completa pode ser chamada região de duas fases ou envelope de fases, onde vapor e líquido estão em equilíbrio (AHMED, 2007).

A partir da Figura 3 nota-se que o volume molar do líquido é menor que o volume molar do vapor. Também se percebe que a pressão de bolha é a mesma pressão de orvalho para uma determinada temperatura. O que varia é o volume molar com base na fração de líquido e vapor presente.

Outro tipo de diagrama de fases para um componente puro é o ilustrado na Figura 4, em que pressão e temperatura são as grandezas independentes.

Figura 4 – Exemplo de diagrama de Pressão x Temperatura para um componente puro



Fonte: Ahmed, 2007 (adaptado pela autora)

Na Figura 4 o ponto A é o ponto triplo, em que todas as 3 fases (sólido, líquido e vapor) coexistem no equilíbrio. Na curva AD ambas as fases, sólida e líquida, coexistem em equilíbrio, sendo essa curva conhecida como curva de fusão; enquanto que na curva AB, sólido e vapor coexistem, é a curva de pressão de sublimação. A curva AC é a curva das

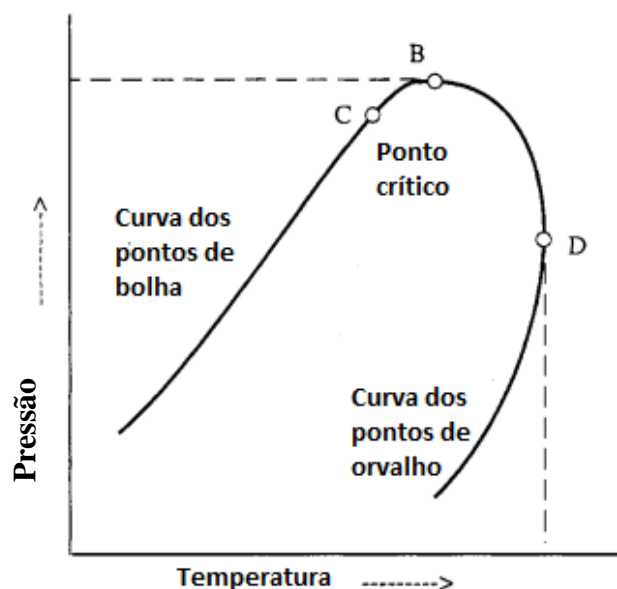
pressões de vapor, ou de pontos de bolha, em que líquido e vapor coexistem (AHMED, 2007). C é o ponto crítico do componente, P_c é a pressão máxima na qual a fase líquida e a fase vapor coexistem em equilíbrio e T_c é a temperatura máxima de coexistência de ambas as fases (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

2.4.2 Misturas

Quanto maior a diferença estrutural e de tamanho molecular dos componentes de uma mistura, maior é a complexidade do comportamento de fases. De acordo com a regra das fases, em um sistema binário, ambas a pressão e a temperatura são variáveis independentes (DANESH, 1998).

A Figura 5 ilustra um diagrama de pressão versus temperatura para um binário. O envelope de fases – dentro do qual ambas as fases, líquida e vapor, coexistem em equilíbrio – é limitado pela curva dos pontos de bolha (à esquerda) e pela curva dos pontos de orvalho (à direita). Estas curvas encontram-se no ponto crítico C , onde as fases tornam-se indistinguíveis (DANESH, 1998; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Figura 5 – Exemplo de diagrama de Pressão x Temperatura para um sistema binário



Fonte: Danesh, 1998 (adaptado pela autora)

Diferentemente do que ocorre com componentes puros, o ponto crítico de misturas não representa necessariamente nem a maior pressão, nem a maior temperatura em que as duas

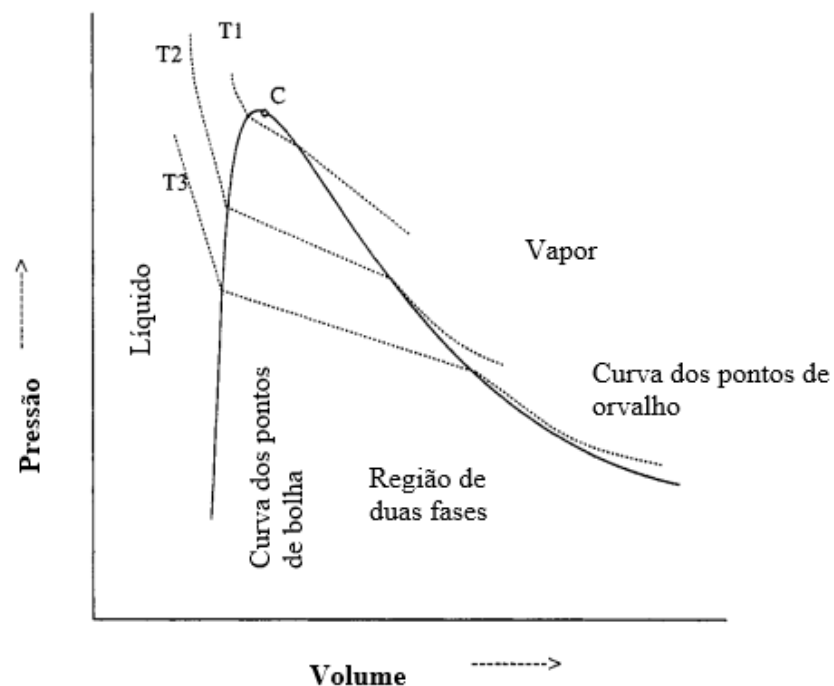
fases (líquida e vapor) podem coexistir em equilíbrio (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Em temperaturas próximas à temperatura crítica e pressões acima da pressão crítica só uma fase pode estar presente, entretanto muitas vezes não é simples determinar se a fase existente é líquida ou gás. O termo fluido supercrítico é usado para designar fluidos nessa região do diagrama de fases (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007).

A máxima pressão na qual as duas fases podem coexistir em equilíbrio em uma mistura é chamada de cricondenbar, o ponto B na Figura 5, enquanto a maior temperatura na qual ambas as fases podem coexistir em uma mistura é a cricondenterma, o ponto D na Figura 5 (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007). Um aumento da pressão superior ao valor da cricondenbar não causará surgimento de gás mesmo que a temperatura seja também aumentada. De forma semelhante, um aumento da temperatura acima da cricondenterma não levará ao surgimento de fase líquida, independentemente a qual pressão o sistema seja submetido (AHMED, 2007).

A Figura 6 ilustra um diagrama de pressão versus volume para um binário a diferentes temperaturas. A pressão do sistema diminui quando ocorre uma expansão isotérmica entre os pontos de bolha e de orvalho. Enquanto que para componentes puros, a pressão é constante durante a expansão isotérmica (DANESH, 1998).

Figura 6 – Exemplo de diagrama de Pressão x Volume para um sistema binário

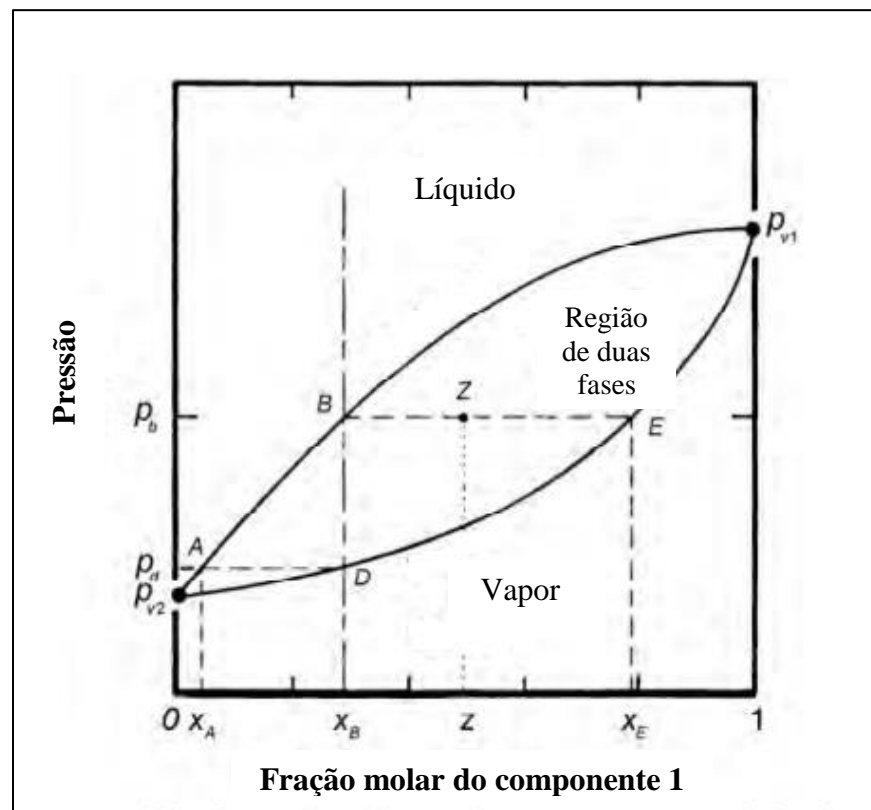


Fonte: Danesh, 1998 (adaptado pela autora)

O envelope de fases é determinado pela composição da mistura. A temperatura crítica de uma mistura encontra-se no intervalo entre as temperaturas críticas dos componentes puros. Isso não se verifica para a pressão crítica, que na maioria das vezes é maior do que a pressão crítica de ambos componentes. Quanto maior a diferença entre os pontos críticos dos componentes puros, mais alta pode ser a pressão crítica de uma mistura (DANESH, 1998).

A Figura 7 ilustra um diagrama típico de pressão versus composição a uma determinada temperatura que esteja abaixo das temperaturas críticas do binário. A pressões abaixo da pressão de vapor do componente 2, P_{v2} , misturas de quaisquer composições estarão na fase vapor. Entre P_{v2} e a pressão de vapor do componente 1, P_{v1} , duas fases podem coexistir em equilíbrio para algumas composições (ORR JR.; JESSEN, 2006).

Figura 7 – Exemplo de diagrama de Pressão x Composição do componente 1 de um sistema binário à temperatura constante abaixo das temperaturas críticas dos componentes



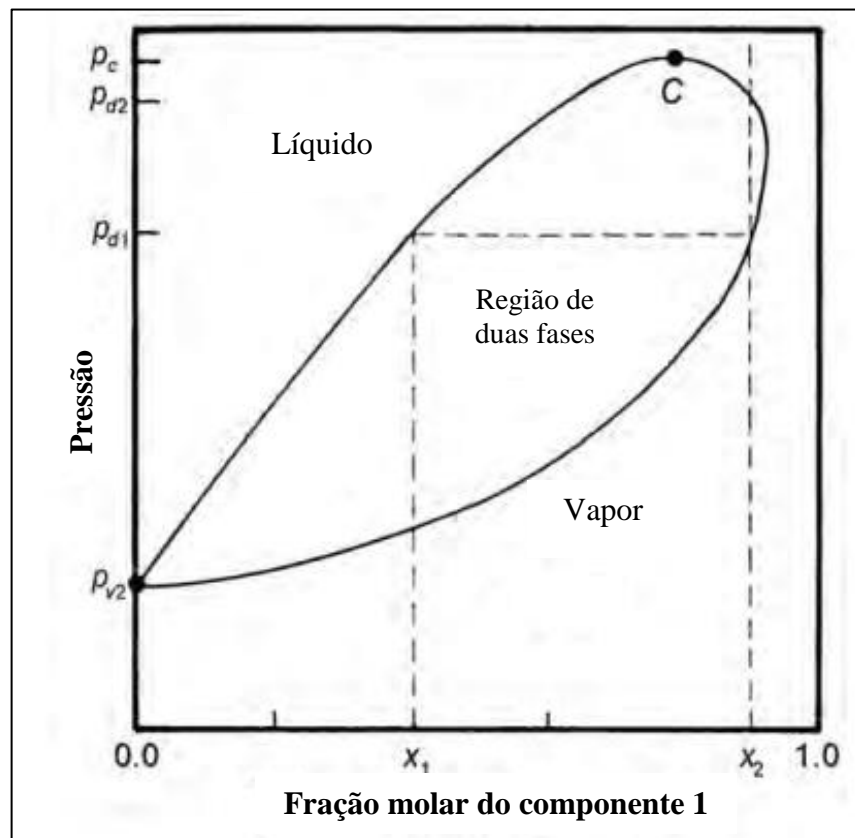
Fonte: Orr Jr. e Jessen, 2006 (adaptado pela autora)

Por exemplo, na pressão P_b duas fases coexistirão se a composição do componente 1 estiver entre X_B e X_E . Se a composição for X_B , a mistura estará completamente na fase líquida; enquanto que se a composição for X_E , a mistura estará na fase vapor. Esta linha horizontal que conecta X_B a X_E é denominada linha de amarração (*tie line*) (ORR JR.; JESSEN, 2006). A

curva superior que liga P_{v2} a P_{v1} é a curva dos pontos de bolha, enquanto a curva inferior é a dos pontos de orvalho.

Quando a temperatura é superior à temperatura crítica do componente 1, por exemplo, a região de duas fases não engloba o componente 1 em seu estado puro. Haverá a presença de um ponto crítico C em que as fases vapor e líquida não se diferenciam, e que ocorre na máxima pressão da região de duas fases (ORR JR.; JESSEN, 2006). O diagrama para este caso está ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Exemplo de diagrama de Pressão x Composição do componente 1 de um sistema binário à temperatura constante acima da temperatura crítica do componente 1



Fonte: Orr Jr. e Jessen, 2006 (adaptado pela autora)

2.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES

2.5.1 Altas pressões

O estudo de altas pressões tem grande relevância já que diversos processos químicos e de separação ocorrem a pressões elevadas; além disso, o equilíbrio de fases a altas pressões

desempenha papel essencial nos estudos geológicos envolvidos na exploração de petróleo e gás (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), o termo “alta-pressão” é relativo, já que certa pressão pode ser considerada alta em um campo de estudo e baixa em outro. Especificamente para o estudo de equilíbrio de fases, uma pressão pode ser considerada alta quando é capaz de ter um efeito considerável nas propriedades termodinâmicas de todas as fases. No caso de equilíbrio líquido-vapor, pressões entre 20 e 1000 bar são consideradas altas pressões (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

No caso do Pré-sal brasileiro, por exemplo, as pressões iniciais dos reservatórios estão entre 550 e 650 kg/cm³ (entre 539 e 637 bar), sendo consideradas altas pressões (GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES, 2010). A razão dos experimentos desse trabalho terem sido feitos a alta pressão foi para simular um ambiente real de um poço de petróleo, embora as pressões aqui apresentadas não tenham alcançado a magnitude de um poço do Pré-sal já que o experimento foi limitado pelas pressões que podiam ser obtidas pela célula de equilíbrio do NUPEG.

2.5.2 Estudo experimental

O estudo experimental do equilíbrio de fases a altas pressões – em contraposição ao estudo apenas teórico – é importante porque o aumento da pressão faz com que o comportamento PVT dos fluidos se distancie do comportamento ideal, dificultando a correta previsão do comportamento do sistema. Além disso, as substâncias de interesse para estudos a altas pressões, principalmente na extração com fluidos supercríticos, possuem vários grupos funcionais dificultando a utilização de métodos unicamente preditivos (FONSECA; DOHRN; PEPPER, 2011).

Vários métodos experimentais para o estudo do equilíbrio de fases a altas pressões são empregados já que nenhum é capaz de ser adequado para diferentes tipos de substâncias e de situações a serem estudados.

Segundo Fonseca, Dohrn e Peper (2011) estes métodos podem ser divididos em duas classes principais: analíticos e sintéticos. Quando se usa o método analítico, as fases em equilíbrio têm suas composições determinadas analiticamente. Enquanto nos métodos sintéticos, a mistura é sintetizada previamente com uma composição conhecida.

Estes autores fizeram um levantamento da quantidade e classificação dos artigos sobre experimentos de equilíbrio de fases a altas pressões publicados entre 2005 e 2008. Em termos

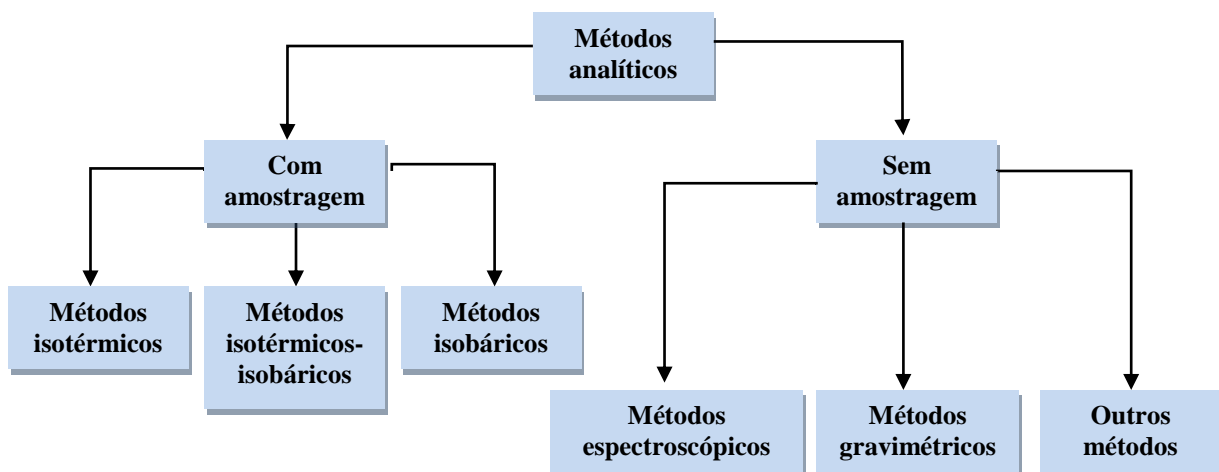
de proporção de uso, 62,4% dos sistemas apresentados foram estudados pelo método sintético (36% do total de sistemas correspondia ao método sintético visual com mudança de fase), enquanto 37,6% foram realizados seguindo o método analítico. Cada uma destas duas classes de métodos (analítico e sintético) tem subdivisões próprias.

2.5.3 Métodos Analíticos

O método analítico pode ser classificado em com ou sem amostragem. Quando ocorre amostragem a análise das fases líquida e/ou vapor é feita a pressão ambiente a partir de uma amostra das fases em equilíbrio. Quando não ocorre amostragem empregam-se métodos físico-químicos que podem ser utilizados dentro da célula de equilíbrio (FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011).

Por sua vez, o método analítico por amostragem pode ser classificado em três tipos: métodos isotérmicos, métodos isotérmico-isobáricos, e métodos isobáricos. O método analítico sem amostragem pode ser classificado também em três tipos: métodos espectroscópicos, métodos gravimétricos, e outros métodos (por exemplo, usando uma microbalança de cristal de quartzo) (FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011). A Figura 9 ilustra a divisão dos métodos analíticos.

Figura 9 – Fluxograma dos métodos analíticos



Fonte: Autora

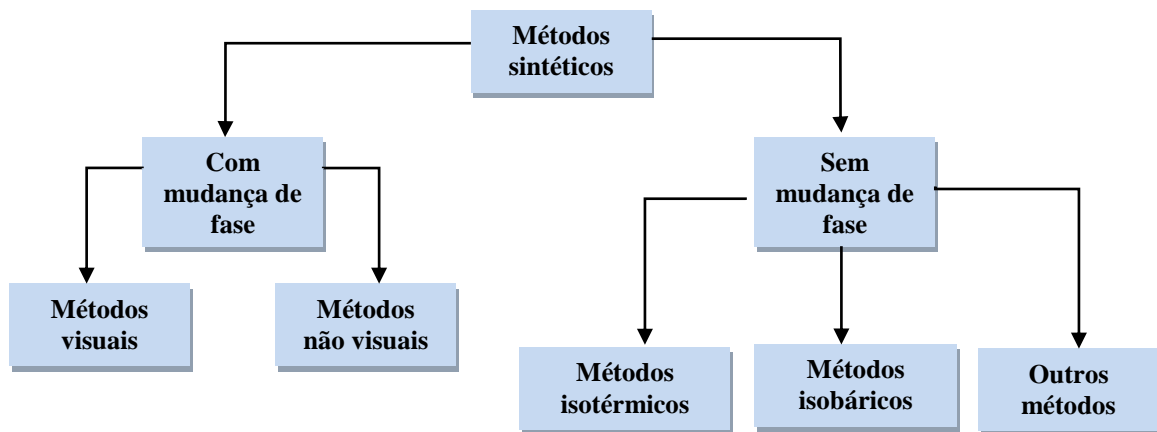
A principal vantagem dos métodos analíticos é que a realização de experimentos com ternários ou outros sistemas multicomponentes não apresenta complicações a mais quando

comparada à realização de experimentos com binários, o que não é verdadeiro quando se trata de métodos sintéticos. Além disso, se todas as fases forem analisadas é possível obter informações completas sobre as conodais (*tie-lines*) (FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011).

2.5.4 Métodos Sintéticos

Os métodos sintéticos podem ser divididos em métodos sintéticos com ou sem mudança de fase (FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011). A Figura 10 ilustra a divisão dos métodos sintéticos.

Figura 10 – Fluxograma dos métodos sintéticos



Fonte: Autora

Uma das vantagens dos métodos sintéticos é que eles podem ser usados quando a densidade das fases é bastante similar, e também próximo ao ponto crítico, o que não é possível de se realizar com os métodos analíticos. Os experimentos podem ser realizados de forma fácil e rápida, e a célula de equilíbrio não precisa ter grande volume quando poucos componentes são estudados, diminuindo o custo do equipamento. O equipamento também pode ser projetado para condições extremas de pressão e temperatura (FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011).

a) Métodos com mudança de fase

Nos métodos que usam mudança de fase, a pressão e a temperatura são ajustadas para que só uma fase exista e então se varia ou pressão ou temperatura para que ocorra o aparecimento de uma segunda fase. A composição da fase majoritária é especificada como sendo a composição da mistura inicial e a composição da segunda fase não é conhecida. Outra

abordagem seria variar a composição inicial da mistura ao invés de variar pressão e temperatura. Os métodos com mudança de fase podem ser visuais ou não visuais baseado em como a mudança de fase é detectada (FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011).

i) Métodos visuais

Nesses métodos o surgimento de uma nova fase é detectado visualmente através da turbidez, por exemplo. O método sintético visual pode ser usado tanto para equilíbrio líquido vapor, quanto para estudar comportamentos de fases mais complexos como equilíbrio sólido líquido, multifases, curvas críticas, formação de hidrato, etc. (FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011).

O estudo do equilíbrio em métodos visuais pode ser feito através de uma câmera adequada para o funcionamento a altas pressões com uma ou mais aberturas – feita geralmente de aço inoxidável ou uma superliga de níquel – ou através de um tubo de material transparente como vidro pyrex. O tempo que leva para a mistura chegar ao equilíbrio pode ser reduzido através do uso de barras magnéticas que agitam a fase líquida (FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011).

ii) Métodos não visuais

No caso de métodos não visuais, outras propriedades físicas podem ser monitoradas para detectar a mudança de fases, como a absorbância de radiação ultravioleta, a velocidade do som na mistura, o volume total de uma célula de volume variável, propriedades calorimétricas, a condutividade térmica, etc. (FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011).

Por exemplo, se o volume total de uma célula puder ser corretamente medido, é possível perceber o surgimento de uma nova fase através da mudança brusca de curvatura no gráfico de pressão versus volume, sendo uma forma de determinação mais precisa do que os métodos visuais (FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011).

Žilnik et al. (2016) utilizaram uma célula de alta pressão para obtenção de dados de equilíbrio líquido vapor para os sistemas binários dióxido de carbono e n-decano, e dióxido de carbono e tolueno utilizando diversos métodos incluindo o método sintético não visual com análise das pressões e volumes da célula de equilíbrio a temperatura e composição constantes.

b) Métodos sem mudança de fase

Nos métodos sintéticos sem mudança de fase, propriedades como temperatura, pressão, densidade e volume das fases são medidas e então é possível determinar a

composição de cada fase realizando-se um balanço de massa. Os métodos sem mudança de fase podem ser divididos em isotérmicos, isobáricos ou outros (FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011).

2.6 EQUAÇÕES DE ESTADO

Temperatura, pressão, composição molar e volume molar são as propriedades termodinâmicas intensivas de um sistema que podem ser medidas. No caso de um componente puro, somente duas dessas propriedades são independentes, podendo a outra propriedade ser determinada por cálculos (KORETSKY, 2013).

As equações de estado permitem o cálculo de uma dessas propriedades tendo como base o conhecimento das outras duas. Podem ser expressas em função da pressão, do volume molar ou do fator de compressibilidade adimensional z (KORETSKY, 2013).

Uma previsão adequada do comportamento volumétrico e de fases de uma mistura de hidrocarbonetos em um reservatório de petróleo é possível através do uso de uma equação de estado. A utilização destas equações também é importante para o planejamento das operações de separação (KORETSKY, 2013).

A maioria das equações de estado apenas requer o conhecimento das propriedades críticas e do fator acêntrico dos componentes puros. A principal vantagem que elas trazem é a possibilidade do uso de uma única equação para prever o comportamento de ambas as fases líquida e vapor, o que possibilita consistência aos cálculos (AHMED, 2007).

A equação de estado mais simples e conhecida é o modelo do gás ideal, representado através da Equação 6:

$$P = \frac{RT}{v} \quad (6)$$

em que P é a pressão; R é a constante universal dos gases ideais; T é a temperatura; e v é o volume molar.

O modelo do gás ideal supõe que as moléculas não ocupam volume e não exercem forças intermoleculares (exceto quando colidem entre si ou com a parede do recipiente). Quando a pressão está próxima de zero todos os gases apresentam comportamento de gás ideal (KORETSKY, 2013).

Como o modelo do gás ideal só pode ser usado em algumas situações, foram desenvolvidas equações de estado empíricas que fossem mais adequadas na predição do

comportamento PVT de fluidos reais em uma ampla faixa de pressão e temperatura (AHMED, 2007). Algumas equações de estado empíricas cúbicas estão especificadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Equações de estado cúbicas

Autores	Equação de Estado
van der Waals (1873)	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$
Redlich-Kwong (1949)	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a/\sqrt{T}}{v(v + b)}$
Soave-Redlich-Kwong (1972)	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)}$
Peng-Robingson (1976)	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)}$

Fonte: Koretsky, 2013 (adaptado pela autora)

As equações de estado cúbicas apresentam três raízes para o volume quando são fixados os valores de pressão e temperatura, dados os valores dos parâmetros a e b . Acima do ponto crítico só existe uma raiz positiva e real, que é o volume do fluido supercrítico. Abaixo do ponto crítico há três raízes reais e positivas, a menor raiz é considerada como o volume molar do estado líquido e a maior é considerada o volume molar do estado gasoso (KORETSKY, 2013).

Equações de estado cúbicas são da forma expressa na Equação 7:

$$v^3 + f_1(T, P)v^2 + f_2(T, P)v + f_3(T, P) = 0 \quad (7)$$

em que $f_i(T, P)$ é uma função em termos de temperatura e pressão, e v é o volume molar. As equações cúbicas são assim chamadas por apresentarem um termo em função de v^3 .

Mais especificamente as equações cúbicas expostas na Tabela 1 são da forma expressa na Equação 8:

$$P = \frac{RT}{v-b} - Atr. \quad (8)$$

em que $Atr.$ está relacionado a um termo de interação atrativa entre as moléculas.

2.6.1 Equação de Estado de van der Waals

Van der Waals (1873) intencionou desenvolver uma equação que fosse adequada para gases reais. Para isso foi necessário invalidar as duas suposições anteriores do modelo dos gases ideais:

- Quando comparado ao volume do recipiente que o contém e à distância entre as moléculas, o volume das moléculas do gás torna-se insignificante;
- Não existem forças repulsivas ou atrativas entre as moléculas do gás ou entre as moléculas e as paredes do recipiente.

Para invalidar a primeira suposição, van der Waals considerou que as moléculas ocupam uma fração do volume total, então foi subtraído o parâmetro b (conhecido como covolume) do denominador da Equação 6. O parâmetro b representa o volume das moléculas e também é conhecido como parâmetro repulsivo (AHMED, 2007).

Para eliminar a segunda suposição, van der Waals subtraiu o termo a/v^2 , levando em consideração as forças atrativas entre as moléculas. O parâmetro a também é conhecido como parâmetro atrativo (AHMED, 2007).

Estas duas alterações resultaram na Equação 9, proposta por van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (9)$$

Outra forma de representar a equação de van der Waals é a seguinte:

$$Pv^3 - (RT + Pb)v^2 + av - ab = 0 \quad (10)$$

O parâmetro atrativo e o parâmetro repulsivo da equação de van der Waals podem ser determinados em termo da pressão, temperatura e volume críticos pelas equações seguintes:

$$a = \frac{8}{9}RT_c v_c \quad (11)$$

$$b = \frac{1}{3}v_c \quad (12)$$

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c} \quad (13)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (14)$$

A Equação 12 sugere que o parâmetro b é aproximadamente 0,333 do volume crítico. Estudos experimentais revelam que o covolume apresenta um valor entre 0,24 e 0,28 do volume crítico para um componente puro (AHMED, 2007).

No ponto crítico a Equação 15 é válida, o que sugere que o fator crítico de compressibilidade do gás seria 0,375, independente da substância. Estudos demonstram que o valor experimental de z_c para substâncias puras está entre 0,23 e 0,31 (AHMED, 2007).

$$P_c v_c = (0,375)RT_c \quad (15)$$

A equação de van der Waals é simples, entretanto é capaz de resultar em uma satisfatória previsão do comportamento PVT de líquidos e gases quando comparada com a equação dos gases ideais, apesar de não possuir grande acurácia (AHMED, 2007).

2.6.2 Equação de Estado de Redlich-Kwong

Redlich e Kwong (1949) demonstraram que um ajuste no termo atrativo da equação de van der Waals resultava numa melhoria considerável da capacidade de predição das propriedades físicas e volumétricas da fase vapor. Eles trocaram o termo ao quadrado do volume por um termo mais complexo que inclui o covolume b e a temperatura, como está representado abaixo:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}} \quad (16)$$

O parâmetro b é igual a 26% do volume crítico e o fator crítico de compressibilidade é 0,333. O parâmetro a encontra-se dentro da faixa de valores experimentais e o fator de compressibilidade está um pouco acima (AHMED, 2007).

Para a equação de Redlich-Kwong, os parâmetros a e b são os seguintes:

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{P_c} \quad (17)$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c} \quad (18)$$

2.6.3 Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Soave (1972) percebeu que as pressões de vapor de componentes puros calculadas pela equação de estado de Redlich-Kwong não eram tão precisas, e então resolveu retirar o termo a/\sqrt{T} e colocar um termo mais genérico como $a(T)$, resultando na Equação 19.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (19)$$

Soave propôs a seguinte relação de dependência:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (20)$$

O termo a_c é definido como segue:

$$a_c = \frac{0,42747R^2T_c^2}{P_c} \quad (21)$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c} \quad (22)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (23)$$

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (24)$$

em que ω é o fator acêntrico.

O fator acêntrico foi definido por Pitzer (1955) como segue:

$$\omega = -1 - \log_{10} \left(\frac{P^{sat}}{P_c} \right)_{T=0,7T_c} \quad (25)$$

em que P^{sat} é a pressão de vapor.

O fator acêntrico está relacionado com o desvio da esfericidade da molécula. Por exemplo, o fator acêntrico do metano é 0,008, enquanto o fator acêntrico do propano é 0,152. Além disso, o fator acêntrico está fortemente associado com a curvatura da curva de pressão de vapor do componente puro (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007).

Usando a equação SRK o fator de compressibilidade de um componente puro no seu ponto crítico será 0,333 (KORETSKY, 2013).

2.6.4 Expressão de Mathias e Copeman

Mathias e Copeman (1983) apresentaram uma nova equação para $\alpha(T)$, que é mais flexível em relação à dependência com a temperatura:

$$\alpha(T) = \left(1 + C_1(1 - \sqrt{T_r}) + C_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + C_3(1 - \sqrt{T_r})^3\right)^2 ; T_r < 1 \quad (26)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + C_1(1 - \sqrt{T_r})\right)^2 ; T_r \geq 1 \quad (27)$$

em que T_r é a temperatura reduzida, definida como segue:

$$T_r = T/T_c \quad (28)$$

A correlação de Mathias-Copeman, apresentada na Equação 27 para $T_r \geq 1$, é equivalente à Equação 23, a correlação da função alfa proposta por Soave (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007). Quando $T_r \geq 1$, o coeficiente C_1 é igual a m , sendo função do fator acêntrico, calculado conforme a Equação 24.

2.6.5 Equação de Estado de Peng-Robinson

A equação SRK geralmente calcula a densidade da fase líquida como um valor mais baixo do que o real. Peng e Robinson (1976) acreditavam que isso ocorria porque na equação SRK o fator de compressibilidade do componente puro era 0,333, enquanto que as n-parafinas entre metano e decano apresentam fator de compressibilidade entre 0,25 e 0,29. Peng e Robinson propuseram a seguinte formulação para a equação de estado:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (29)$$

em que a Equação 20 continua válida e também as seguintes relações:

$$a_c = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (30)$$

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c} \quad (31)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (32)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (33)$$

O fator de compressibilidade crítico para a equação de Peng-Robinson é 0,307 para substâncias puras, que é menor do que o valor de 0,333 encontrado pela equação SRK, mas ainda elevado quando comparado a valores reais obtidos experimentalmente (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007).

Peng e Robinson (1978) propuseram uma modificação para a Equação 32, que deveria ser usada quando o fator acêntrico fosse superior a 0,49:

$$m = 0,379642 + 1,48503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3 \quad (34)$$

2.7 REGRA DE MISTURA

Para que as equações de estado possam ser aplicadas para misturas é necessário considerar os possíveis tipos de interações entre moléculas da mistura, sejam elas de moléculas da mesma substância ou de moléculas de substâncias diferentes (KORETSKY, 2013).

Uma forma de estender equações de estado cúbicas para uso com misturas binárias é utilizar a mesma equação de estado válida para o fluido puro, sendo que as constantes a e b passam a depender da composição. Um procedimento comum é escrever regras de mistura quadráticas em relação à fração molar (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

A regra de mistura quadrática com um coeficiente de interação binária k_{ij} para o parâmetro a está representada a seguir:

$$a = z_1^2 a_{11} + 2z_1 z_2 a_{12} + z_2^2 a_{22} \quad (35)$$

$$b = z_1 b_1 + z_2 b_2 \quad (36)$$

em que z_i pode ser a fração molar da fase líquida ou a fração molar da fase vapor do componente i ; a_{ii} e b_i são os parâmetros dos componentes puros; e

$$a_{12} = \sqrt{a_{11}a_{22}}(1 - k_{12}) \quad (37)$$

A regra de mistura quadrática com um coeficiente de interação binária k_{ij} para o parâmetro a e um coeficiente de interação binária l_{ij} para o parâmetro b é similar à regra de mistura anterior, exceto na inclusão da relação quadrática das frações molares para o parâmetro b :

$$b = z_1^2 b_{11} + 2z_1 z_2 b_{12} + z_2^2 b_{22} \quad (38)$$

$$b_{12} = \frac{1}{2}(b_{11} + b_{22})(1 - l_{12}) \quad (39)$$

Para misturas simples de componentes apolares, é comum considerar que $l_{12} = 0$ e determinar k_{12} a partir dos dados de composição do equilíbrio líquido vapor. Em sistemas simples, k_{12} é em geral quase independente da temperatura (KORETSKY, 2013; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os seguintes materiais foram utilizados:

- Esqualano a 99% da Sigma-Aldrich;
- Dióxido de carbono da Linde a 99,9% de pureza;
- Célula de equilíbrio;
- Agitador magnético;
- Banho termostático;
- Bomba seringa;
- Software Specs v5.63.

3.2 MÉTODO EXPERIMENTAL

Antes do início desse trabalho, a célula de equilíbrio de alta pressão foi utilizada para realização de experimentos de ELV com o sistema dióxido de carbono e etanol para fins de teste e validação do equipamento conforme descrito por Ferreira et al. (2017). Os valores de pressão de bolha obtidos do sistema dióxido de carbono e etanol foram comparados com valores da literatura e foi constatado baixo desvio entre esses dois grupos de dados, de forma a validar os dados obtidos por essa célula de equilíbrio.

Após a validação da célula PVT, esta pode ser utilizada para realização de experimentos de equilíbrio líquido-vapor com a mistura CO₂-esqualano em uma faixa de composição molar previamente calculada como sendo de 50 a 80% de dióxido de carbono (50%, 55%, 60%, 70% e 80%).

Foram utilizados dois tipos de métodos para realização dos experimentos: o método sintético visual e o método sintético não visual. O método sintético visual consistiu da observação visual da formação da fase vapor através da visualização do ponto de bolha. O método sintético não visual consistiu da observação gráfica do comportamento do volume da câmara de expansão da bomba seringa versus a pressão do sistema. O método sintético não visual foi utilizado para verificar a exatidão do método visual.

Os experimentos foram feitos entre 30 e 120 °C. Temperaturas inferiores a 30 °C estariam abaixo da temperatura ambiente e não poderiam ser mantidas estáveis pelo equipamento. Temperaturas superiores a 120 °C também apresentariam pouca estabilidade.

Os valores de pressão de bolha foram previamente estimados usando o software Specs v5.63, sendo as composições a serem estudadas escolhidas com base na limitação mínima de pressão permitida pela bomba seringa (cerca de 60 bar).

Misturas com maior presença de esqualano resultariam em baixas pressões de bolha, que não poderiam ser alcançadas pela célula; enquanto misturas com alta presença de dióxido de carbono não poderiam ser estudadas em baixas temperaturas porque seria próximo à temperatura crítica do gás de cerca de 31 °C, como ilustrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Temperatura e pressão críticas, e massa molar dos componentes do sistema binário estudado

	T_c (K)	P_c (atm)	Massa molar (g/mol)
Dióxido de carbono	304,21	72,865	44,01
Esqualano	863,00	8,566	422,822

Fonte: DIPPR / AIChE (2016)

O equipamento experimental, ilustrado na Figura 11, é formado por uma célula de equilíbrio (cilindro de aço com volume aproximado de 130 mL) e um pistão; uma janela de safira; uma bomba seringa; um cilindro de dióxido de carbono; um banho termostático; válvulas agulha; anéis de teflon, borracha e cobre; sensor de temperatura; um agitador magnético e uma barra magnética (peixinho); e um estabilizador.

Figura 11 – Aparato Experimental



Fonte: Autora

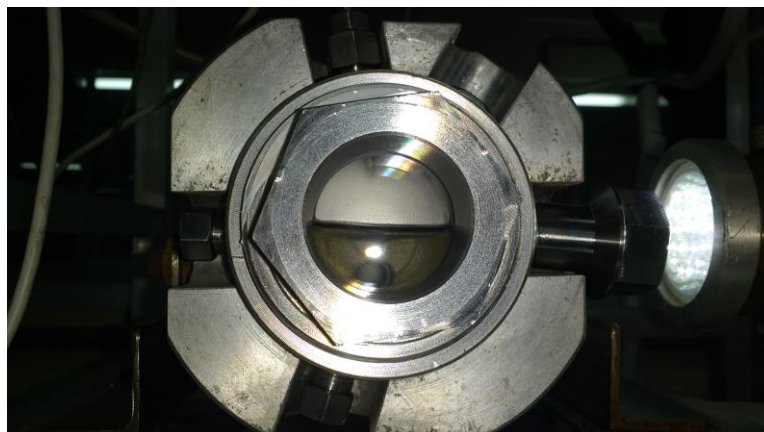
A célula de equilíbrio é onde a mistura é colocada, sendo o pistão colocado no interior do cilindro para separar a mistura do gás utilizado para pressurizar o sistema. Na parte anterior da célula fica a mistura a ser estudada, e na parte posterior apenas dióxido de carbono para pressurização. O banho termostático é usado para manter a temperatura do CO₂ na bomba seringa em 20 °C. O agitador magnético é usado para auxiliar na mistura do sistema binário no decorrer do experimento.

A célula de equilíbrio é acoplada em uma camisa de aço, e apresenta uma conexão com a bomba seringa. A bomba seringa regula o fluxo do dióxido de carbono para a célula, e por sua vez está conectada ao cilindro de dióxido de carbono.

O equipamento apresenta válvulas para regular a entrada e saída de gás na parte da frente e de trás da célula, assim como há válvulas para regular a saída de gás do cilindro para a bomba seringa e desta para a célula de equilíbrio. Também há uma válvula de escape para retirada do gás do interior da célula.

A célula tem um sensor de temperatura acoplado, e o valor da temperatura é mostrado no visor em °C com uma casa decimal. Também há um regulador de temperatura da resistência. Há duas entradas de gás, uma na frente e outra na parte de trás da célula. Coloca-se gás na frente para adicionar o dióxido de carbono componente da mistura, e coloca-se gás na parte de trás para aumentar a pressão do sistema. A Figura 12 ilustra a célula de equilíbrio.

Figura 12 – Célula de equilíbrio



Fonte: Autora

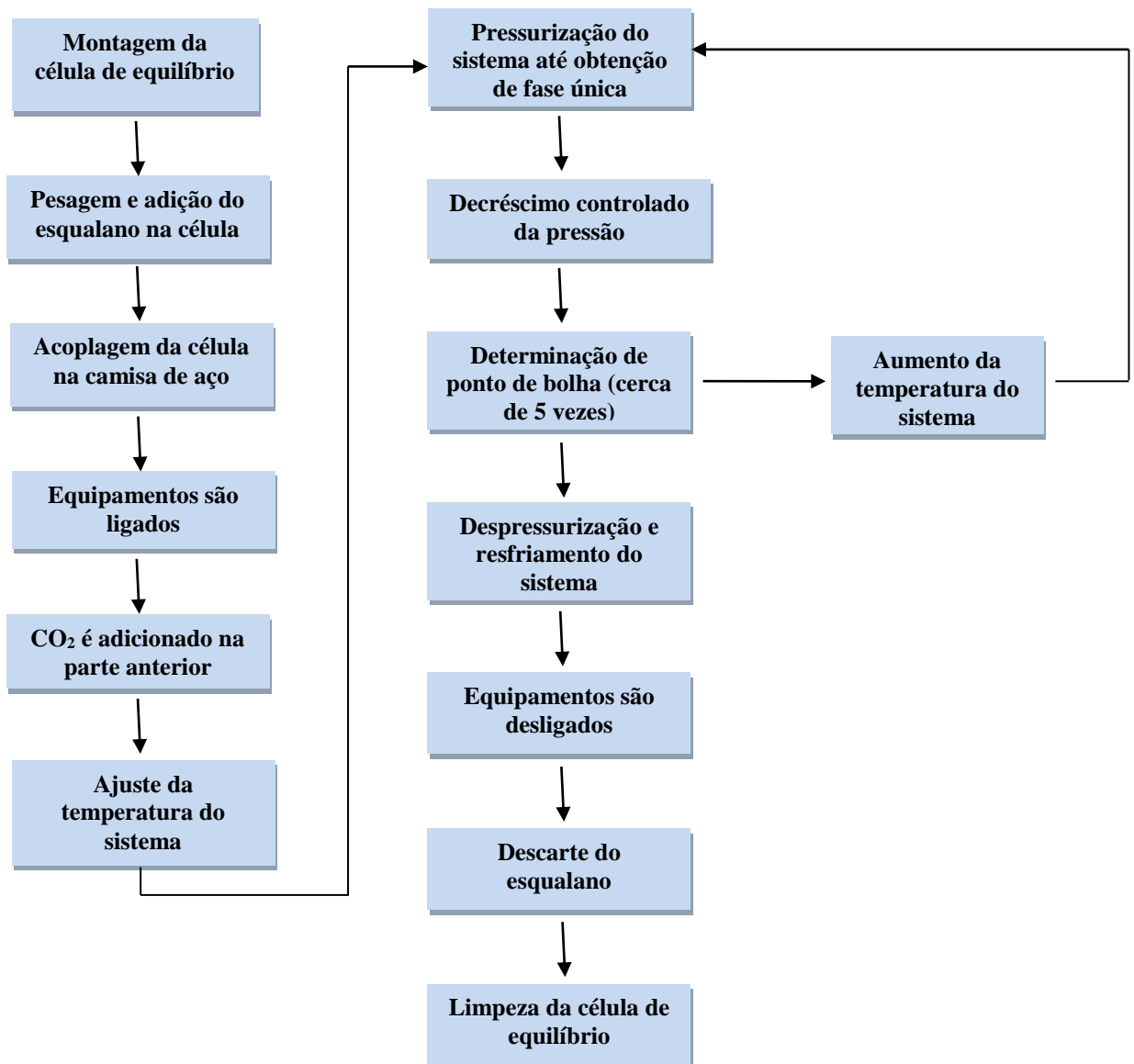
Células de equilíbrio são equipamentos tipicamente usados para obter dados de equilíbrio líquido-vapor pelo método sintético visual. Como está ilustrado na Figura 12, o equipamento permite a observação visual das fases presentes no sistema através da janela de safira da parte frontal.

O controlador da bomba seringa permitia a regulação do fluxo de dióxido de carbono para dentro da célula. A partir do valor conhecido de pressão (em bar) dentro da bomba seringa e mostrado no visor do controlador era possível fazer uma estimativa da pressão no interior da célula de equilíbrio.

3.2.1 Método visual

Os experimentos consistiam na determinação do ponto de equilíbrio líquido-vapor das misturas e foram realizados conforme ilustrado no fluxograma da Figura 13.

Figura 13 – Fluxograma do procedimento experimental



Inicialmente a célula era montada e uma determinada massa de esqualano era colocada na célula de equilíbrio juntamente com o agitador magnético. Como a célula tem um volume máximo de cerca de 130 mL, a massa de esqualano e o volume de dióxido de carbono eram calculados – utilizando dados de massa molecular e densidade – para somar 100 mL à pressão atmosférica.

Depois da adição de esqualano, as conexões da célula eram ajustadas e ligava-se o equipamento, a bomba seringa, o banho termostático e o agitador magnético. Posteriormente adicionava-se CO₂ à mistura, na região frontal da célula. Depois o equipamento era regulado para atingir a temperatura mais baixa a ser estudada (geralmente 30 °C).

O sistema inicialmente possuía uma fase líquida, formada principalmente por esqualano, e uma fase gasosa, formada majoritariamente por dióxido de carbono. Para tornar o sistema homogêneo era adicionado CO₂ na parte posterior da célula. Esse procedimento eleva a pressão do sistema, fazendo com que haja apenas uma fase, a líquida.

Posteriormente regulava-se a bomba seringa para que a pressão no sistema diminuísse a uma faixa constante. Assim era possível observar a formação do ponto de bolha sob aquelas condições de temperatura, pressão e composição. O ponto de bolha era determinado através da formação de pequenas bolhas de gás na parte central da célula.

Depois se elevava a pressão novamente para repetição da determinação do ponto de bolha (cerca de 5 vezes). Após isso se elevava a temperatura do sistema em 10 °C para aquisição dos próximos pontos.

Seguindo estas etapas foram obtidos diversos dados de pressão de bolha, temperatura e composição da fase líquida, sendo esta a composição em que o sistema era inicialmente formulado.

A pressão anotada era a pressão do interior da bomba seringa, entretanto posteriormente era necessário considerar a perda de carga na tubulação para que a pressão do sistema pudesse ser estimada.

Como as composições são conhecidas por causa da formulação e não ocorre análise das fases, o experimento é considerado sintético. Mais precisamente é considerado um método sintético com uma transição de fase visual, já que ocorre a transição da fase apenas líquida para líquida e vapor, e a determinação do ponto de bolha é visual.

3.2.2 Método não visual

O método não visual foi realizado através da obtenção de mais alguns dados durante a determinação do ponto de bolha pelo método visual. Geralmente a obtenção da última pressão de bolha para uma determinada temperatura e pressão era feita através de um decréscimo de pressão na bomba seringa de 1 bar/minuto.

Valores de pressão e volume na câmara de expansão da bomba seringa eram anotados a cada minuto por cerca de 5 minutos antes da mudança de fase e cerca de 4 minutos depois, além de serem anotados a pressão de bolha e o volume no momento da mudança de fase. Resultando em um conjunto de aproximadamente 10 valores para cada temperatura em que uma mistura de composição específica foi estudada.

3.3 MÉTODO COMPUTACIONAL

3.3.1 Correção da pressão do sistema

A pressão anotada durante os experimentos era a pressão na bomba seringa e não a pressão no interior do sistema. Como o dióxido de carbono ao sair da bomba seringa passa pela tubulação e pelas válvulas até chegar na célula de equilíbrio, é necessário considerar a perda de carga da tubulação.

Com base em experimentos anteriores com outras misturas (dióxido de carbono e etanol; dióxido de carbono e ciclohexeno; dióxido de carbono, ciclohexeno e esqualano), e a comparação entre a pressão indicada por um sensor na célula de equilíbrio e a pressão na bomba seringa foi possível obter uma relação empírica entre a pressão da bomba seringa, a temperatura do sistema, e a pressão medida pelo sensor de pressão do sistema, que era mostrada no visor do equipamento. Esta relação está exibida na Equação 40:

$$P = -6,80917 + (0,07493)T_s + (0,95255)P_b \quad (40)$$

em que P é a pressão corrigida em bar; T_s é a temperatura do sistema em °C; e P_b é a pressão da bomba seringa em bar.

Usando a Equação 40 foi possível corrigir o valor para a pressão real do sistema, que é menor do que a pressão da bomba seringa, devido à perda de carga.

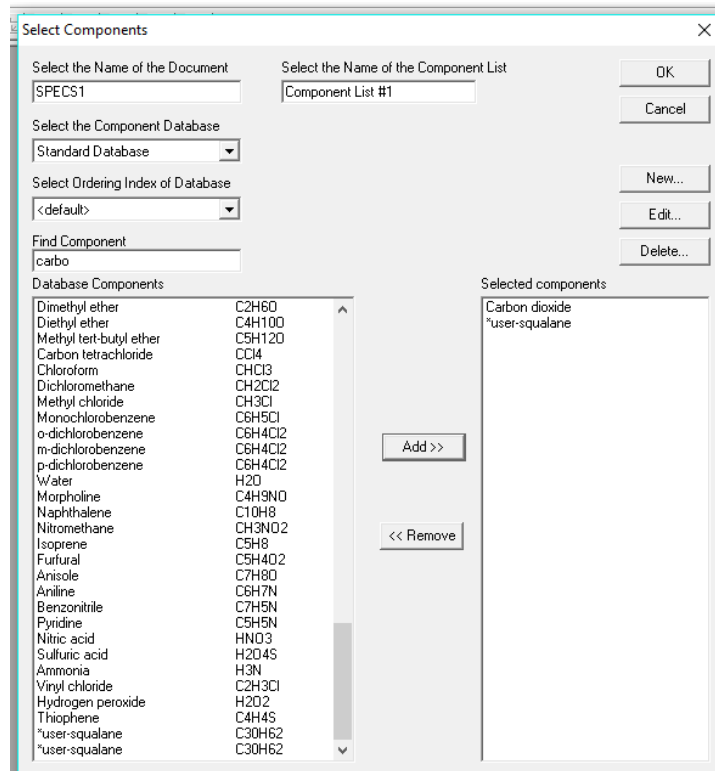
3.3.2 Análise dos dados experimentais obtidos pelo método não visual

Os dados experimentais obtidos pelo método não visual foram analisados após correção dos valores de pressão. É possível estimar o ponto de bolha por esse método através da geração de duas curvas – uma contendo os pontos do equilíbrio líquido-líquido e outra contendo os pontos do equilíbrio líquido-vapor (incluindo o ponto de bolha obtido pelo método visual) – e posterior determinação do ponto de intersecção das curvas.

3.3.3 Correlação dos dados experimentais obtidos pelo método visual para obtenção dos parâmetros de interação binária

O conjunto de 175 valores de pressão, temperatura e composição do sistema obtidos experimentalmente foram utilizados no simulador Specs v5.63 (*Separation and Phase Equilibrium Calculations*) – programa desenvolvido pelo CERE (*Center for Energy Resources Engineering*) da Universidade Técnica da Dinamarca para o cálculo de separação e equilíbrio de fases. Inicialmente foi especificada a base de dados a ser utilizada como *Standard Database* e os componentes a partir desta base de dados, como ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Escolha da base de dados e dos componentes

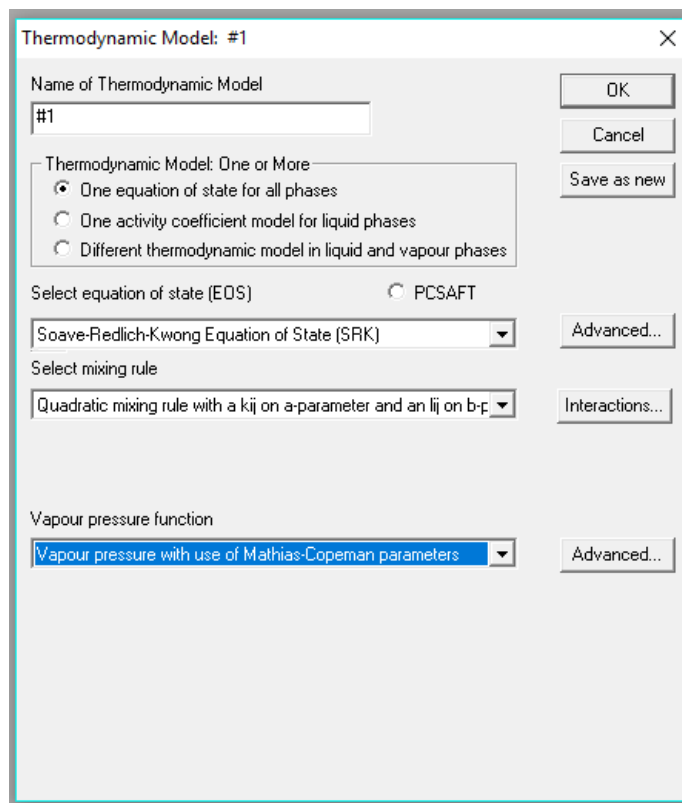


Fonte: Specs v5.63 (2010)

O dióxido de carbono já fazia parte dos componentes desta base de dados. Entretanto o componente esqualano teve que ser adicionado, e suas propriedades e alguns parâmetros foram obtidos a partir da base de dados do DIPPR.

Depois o modelo termodinâmico a ser utilizado foi especificado, como ilustrado na Figura 15. A equação de estado utilizada na modelagem de ambas as fases foi a SRK em conjunto com os coeficientes de Mathias-Copeman para cálculo da pressão de vapor.

Figura 15 – Escolha do modelo termodinâmico



Fonte: Specs v5.63 (2010)

Os parâmetros da função alfa do componente esqualano foram previamente calculados com a utilização de dados de pressão de vapor do componente puro através do programa VAPP modificado por Chiavone-Filho et al. (2001). Estes parâmetros estão mostrados na Tabela 3, juntamente com a média dos desvios percentuais de pressão ($DMed_P$) e o máximo desvio percentual de pressão ($DMax_P$). Os coeficientes de Mathias-Copeman para o dióxido de carbono já estavam disponíveis no Specs. Quanto a regra de mistura, foi utilizada a quadrática com o coeficiente de interação binária k_{ij} para o parâmetro atrativo a e o coeficiente l_{ij} para o parâmetro repulsivo b .

Tabela 3 – Parâmetros de Mathias-Copeman para o binário

Componentes	C ₁	C ₂	C ₃	DMed_P (%)	DMax_P (%)
Esqualano	1,9753	-0,6033	-0,3059	0,47	1,44
CO ₂	0,8653	-0,4386	1,3447		

Fonte: VAPPM (2001) e Specs (2010)

Foi utilizada a opção *Regression of binary interaction parameters* da aba *tasks* do Specs, e foram adicionados os dados colocando 0,1 como valor inicial do coeficiente k_{ij} , 0,01 como valor inicial do coeficiente l_{ij} , e 0,0001 como precisão do cálculo. É nessa etapa em que os dados experimentais obtidos pelo método visual são adicionados ao programa (x , P e T) para que ocorra a regressão dos parâmetros de interação binária.

Na correlação dos dados experimentais foi utilizada a função objetivo pressão de bolha, como representada na Equação 41. Para o cálculo dos parâmetros de interação objetiva-se minimizar esta função.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n R_{1i}^2 + R_{2i}^2 \quad (41)$$

em que n é o número de pontos experimentais para cálculo do erro percentual da pressão de bolha pelo Specs, R_{1i} é o erro percentual da pressão de bolha para o ponto experimental i para a fase 1 (fase líquida), e R_{2i} é o erro percentual da pressão de bolha para o ponto experimental i para a fase 2 (fase vapor).

Nos casos em que só há dados completos para uma das fases utiliza-se a Equação 42. Neste trabalho foi utilizada esta equação já que só havia dados de composição disponíveis para a fase pesada, a fase líquida.

$$R_{1i} = R_{2i} \quad (42)$$

A Equação 43 representa o erro percentual da pressão de bolha calculada pelo programa.

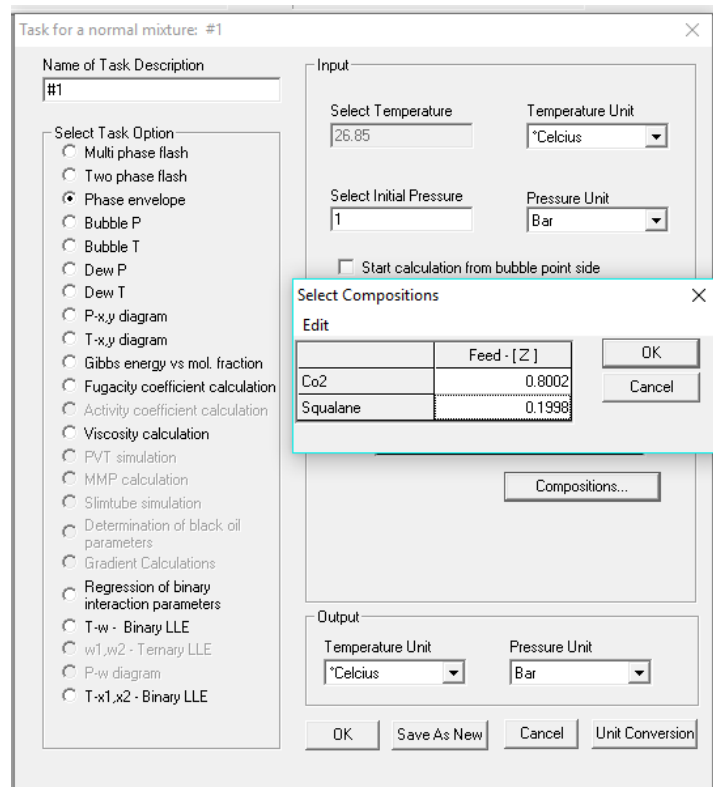
$$R_{1i} = \left(\frac{P_{cat} - P_e}{P_e} \right)_i \quad (43)$$

em que P_{cal} é a pressão de bolha calculada pelo Specs, e P_e é a pressão de bolha experimental.

3.3.4 Predição do comportamento PVT

O programa Specs também foi empregado na confecção de envelopes de fase para determinadas composições, através da opção *Phase envelope* da aba *tasks* do Specs, conforme ilustra a Figura 16. Foram utilizados a mesma base de dados e modelo termodinâmico que tinham sido usados na etapa de correlação. Para o cálculo do envelope de fases foram empregados os parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} obtidos na etapa de correlação.

Figura 16 – Escolha da tarefa Phase Envelope e adição da composição molar da mistura no Specs



Fonte: Specs v5.63 (2010)

3.3.5 Correlação de dados da literatura

O mesmo procedimento anteriormente explicado na seção sobre correlação dos dados experimentais foi realizado com dados da literatura para efeito de comparação.

Liphard e Schneider (1975) realizaram experimentos de ponto de bolha do binário e obtiveram 177 pontos com dados de temperatura e pressão de bolha, além da fração mássica

do esqualano na fase líquida. Foram utilizados 50 destes pontos, que apresentavam pressão de bolha não maior que 300 bar, de forma que a faixa de pressão de bolha não fosse muito acima da faixa dos nossos dados experimentais.

Brunner (1978, apud Brunner; Saure; Buss, 2009) obteve 24 pontos com dados de composição na fase líquida e vapor, além de pressão e temperatura, sendo que 3 destes pontos não possuíam um dos valores de composição. A máxima pressão de bolha apresentada pelo artigo era 304 bar, coerente com o artigo anterior. Por causa disso não foram retirados pontos devido à pressão de bolha ser muito alta, apenas retirou-se os pontos com dados incompletos. Assim sendo, escolheu-se utilizar os 21 pontos com dados completos de composição na fase líquida e na fase vapor.

Para o primeiro conjunto de dados foi utilizada a função objetiva de pressão de bolha, enquanto que para o segundo conjunto de dados foi utilizado o primeiro critério de isofugacidade do Specs.

4. RESULTADOS

4.1 DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO VISUAL (APÓS CORREÇÃO DA PRESSÃO DO SISTEMA)

Obteve-se 175 pontos com pressão de bolha após correção entre 55,8 e 196,8 bar, sendo que a pressão corrigida representava no mínimo 89% da pressão da bomba seringa em temperaturas baixas como 30 °C e no máximo 98% em temperaturas altas como 120 °C.

A faixa real de temperatura dos experimentos esteve entre 29,7 e 120,6 °C. As composições reais calculadas a partir da massa de esqualano e do volume de dióxido de carbono adicionado em cada experimento foram: 0,4738; 0,5541; 0,5622; 0,6030; 0,6854; e 0,8002. As faixas de pressão, temperatura, e composição estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Faixas de pressão, temperatura e composição molar dos dados experimentais

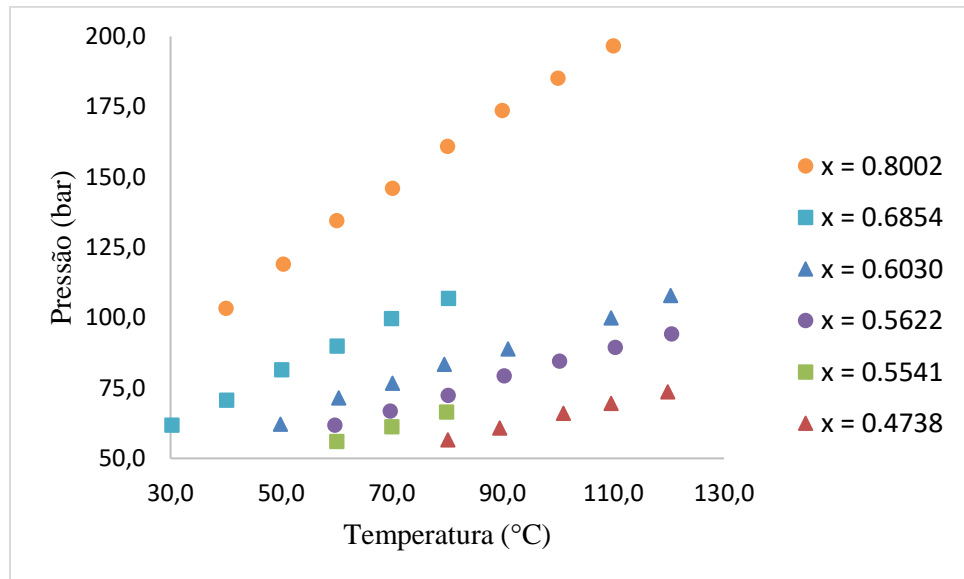
Nº pontos	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (°C)	<i>x</i> (CO₂)
175	55,8 – 196,8	29,7 – 120,6	0,4738 – 0,8002

Fonte: Autora

Optou-se primeiramente por calcular a média de pontos similares para melhor visualização dos dados do experimento, resultando em 36 conjuntos de valores de fração molar de dióxido de carbono na fase líquida, pressão, e temperatura correspondente a pontos de bolha.

O máximo desvio padrão da temperatura apresentado nesse grupo de 36 pontos foi 0,4 °C e o máximo desvio padrão da pressão foi 0,7 bar. Estes pontos podem ser visualizados na Figura 17. Pode-se perceber que para uma determinada composição, o aumento da temperatura ocasiona elevação da pressão de bolha da mistura.

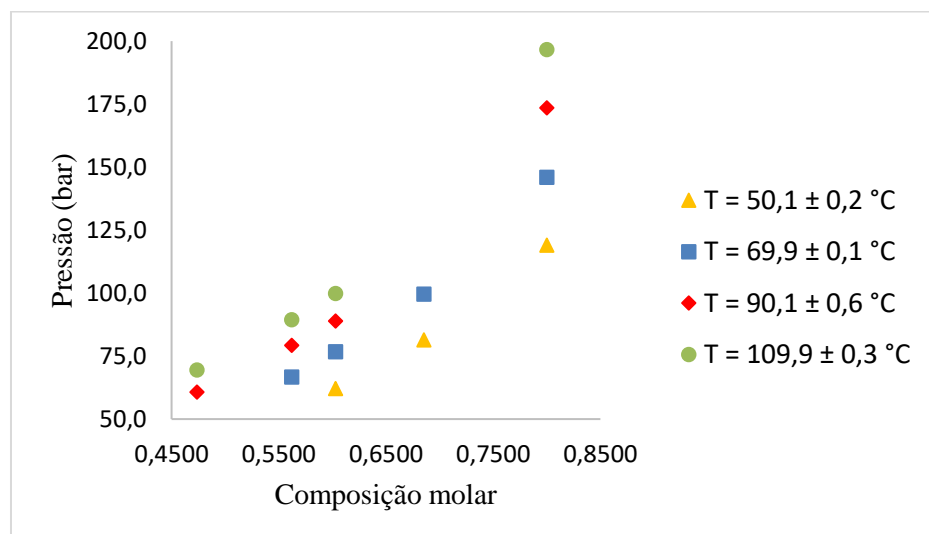
Figura 17 – Média dos pontos experimentais (pressão e temperatura) do sistema binário dióxido de carbono e esqualano determinados a diferentes composições molares x de dióxido de carbono (0,8002 ●; 0,6854 ■; 0,6030 ▲; 0,5622 ●; 0,5541 ■; 0,4738 ▲)



Fonte: Autora

Com base nos 36 pontos anteriores foi feito um gráfico com as pressões de bolha para 5 das 6 composições em 4 faixas de temperatura (aproximadamente 50 °C, 70 °C, 90 °C, e 110 °C), que está ilustrado na Figura 18. Pode-se perceber que para uma mesma temperatura, maiores concentrações de CO₂ ocasionam elevação da pressão de bolha da mistura, já que CO₂ apresenta temperaturas de ebulição menores do que esqualano.

Figura 18 – Média da pressão de bolha dos pontos experimentais para diversas faixas de temperatura (50,01 °C ▲; 69,9 °C ■; 90,1 °C ◆; 109,9 °C ●) do sistema binário dióxido de carbono e esqualano determinadas a diferentes composições molares x de dióxido de carbono

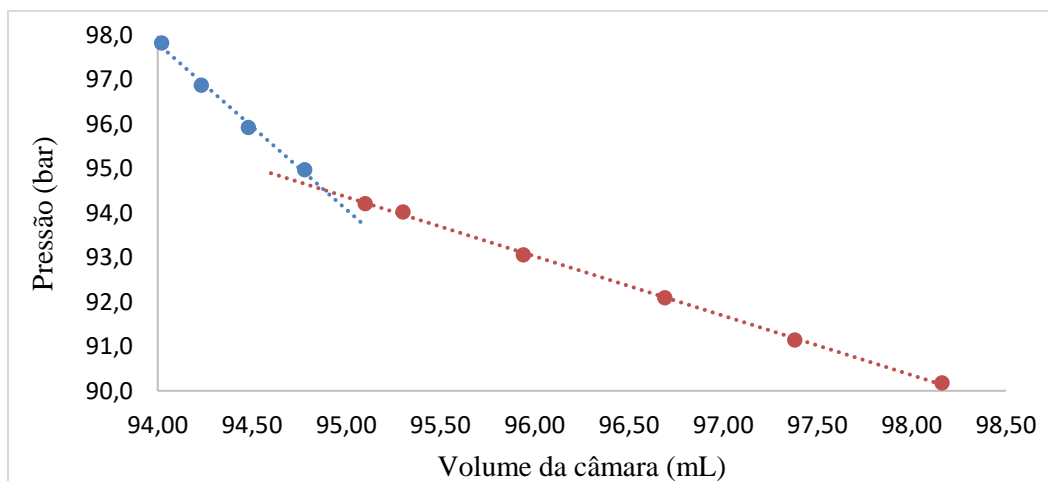


Fonte: Autora

4.2 DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO NÃO VISUAL (APÓS A CORREÇÃO DA PRESSÃO DO SISTEMA)

A realização do método não visual permitiu a constatação da acurácia do método visual, como pode ser visto na Figura 19 para a mistura com 60,30% de CO₂ à temperatura de 99,9 °C. Os pontos em azul foram obtidos durante o equilíbrio líquido-líquido, quando a mistura encontrava-se sob uma única fase. Logo em seguida, o primeiro ponto em vermelho é a pressão de bolha obtida pelo método visual, sendo os demais pontos em vermelho obtidos durante o equilíbrio líquido-vapor, após a mudança de fase do sistema. O volume é aquele da câmara de expansão da bomba seringa.

Figura 19 – Pontos experimentais obtidos através do método não visual para a mistura com $x = 0,6030$ de CO₂ em $T = 99,9$ °C



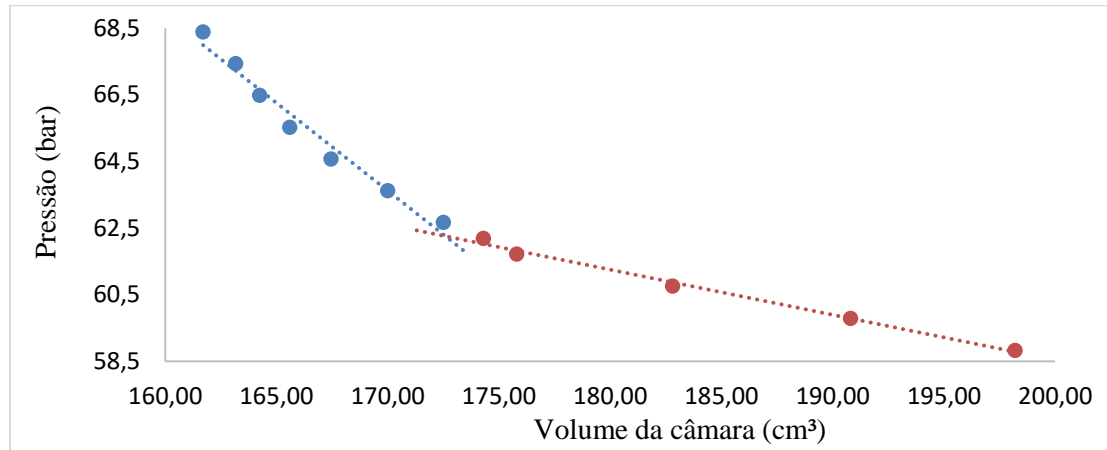
Fonte: Autora

Na Figura 19, a curva do ELL (azul) pode ser representada pela equação linear $P = -3,7295V + 448,39$ com $R^2 = 0,9937$. E a curva do ELV (vermelha) pode ser representada pela equação linear $P = -1,3366V + 221,34$ com $R^2 = 0,9993$. Estas duas curvas se intersectam em $P_{nvis} = 94,52$ bar, logo este o valor da pressão de bolha do método não visual. Enquanto o valor obtido pelo método visual é 94,22 bar (0,32% menor). É esperado que a pressão obtida pelo método não visual esteja acima da obtida pelo método visual, já que naturalmente há um atraso na percepção visual da mudança de fase.

A Figura 20 apresenta um gráfico semelhante para a mesma mistura (60,30% de CO₂) à temperatura de 50,1 °C. A equação linear $P = -0,5267V + 153,16$ com $R^2 = 0,9732$ adequa-se à curva do ELL (azul), e a equação $P = -0,1356V + 85,651$ com $R^2 = 0,9928$ à curva do

ELV (vermelha). A intersecção ocorre em $P_{nvis} = 62,24$ (pressão de bolha pelo método não visual). Enquanto a pressão de bolha pelo método visual é $P_{vis} = 62,19$ (0,08% menor).

Figura 20 – Pontos experimentais obtidos através do método não visual para a mistura com $x = 0,6030$ de CO₂ em $T = 50,1$ °C



Fonte: Autora

4.3 CORRELAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO MÉTODO VISUAL

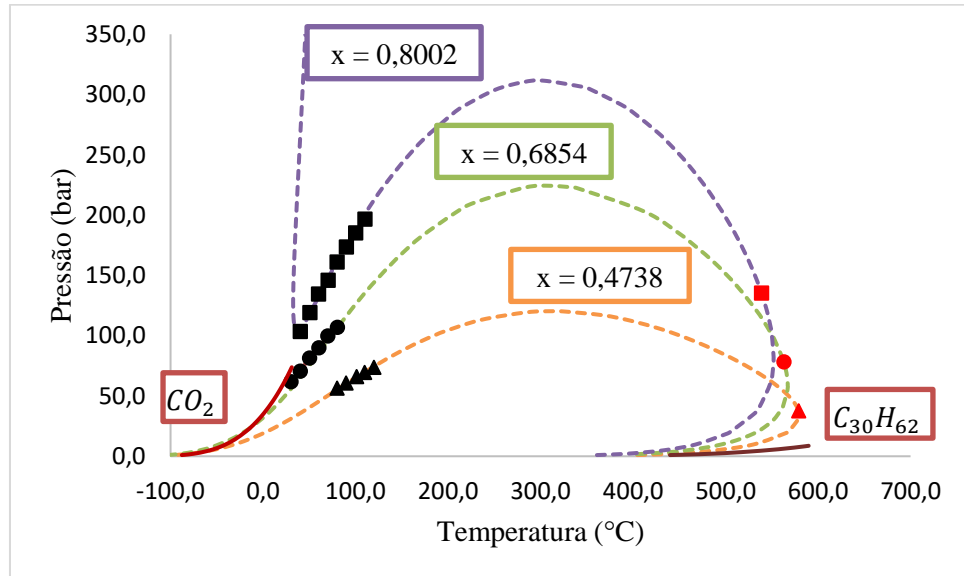
Os valores dos parâmetros de interação binária resultantes da modelagem dos dados no Specs foram $k_{ij} = 0,1002 \pm 0,0006$ e $l_{ij} = 0,0135 \pm 0,0011$. O erro médio percentual apresentado na pressão de bolha calculada pelo Specs com relação à pressão de bolha experimental para cada um dos 175 pontos foi 2,9%. Enquanto o maior erro percentual apresentado foi 8,0%.

4.4 PREDIÇÃO DO COMPORTAMENTO PVT

A partir das Figuras 21 e 22 pode-se perceber que os pontos experimentais para as 5 composições (0,4738; 0,5622; 0,6030; 0,6854; 0,8002) ficaram bem ajustados as curvas de envelope de fases preditas com base nos parâmetros.

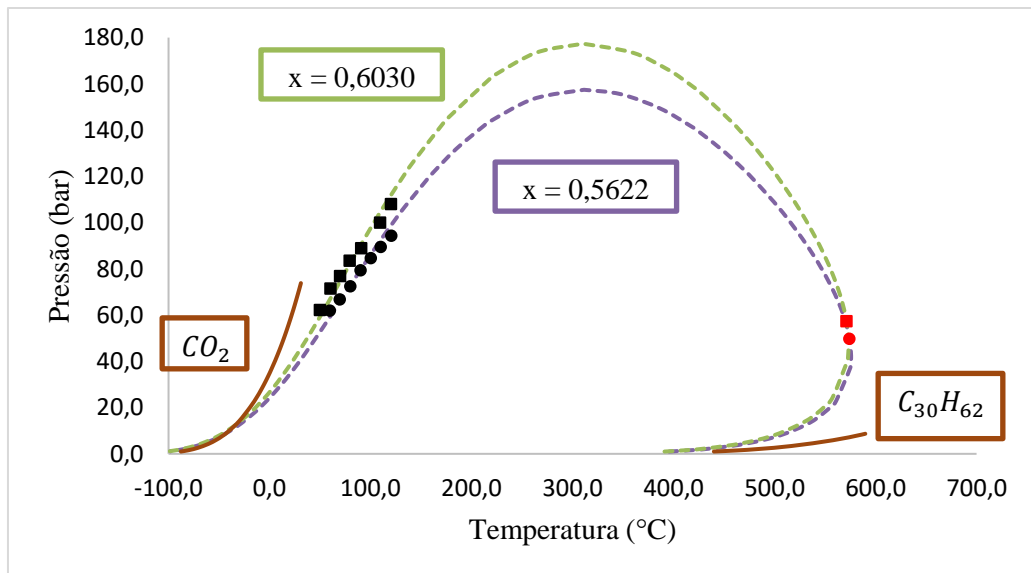
A curva da composição $x = 0,8002$ mostrada na Figura 21 apresenta comportamento diferente das demais curvas. Esta curva apresenta uma seção quase na vertical, com a pressão de bolha aumentando drasticamente quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica do dióxido de carbono. Isto ocorre porque a fração molar de CO₂ é muito alta na mistura.

Figura 21 – Pontos experimentais para três composições molares de CO_2 (0,8002 ■; 0,6854 ●; 0,4738 ▲) da mistura binária dióxido de carbono-esqualano em adição aos envelopes de fases, às curvas dos componentes puros e aos pontos críticos (em vermelho) obtidos pelo Specs



Fonte: Autora

Figura 22 – Pontos experimentais para duas composições molares de CO_2 (0,6030 ■; 0,5622 ●) da mistura binária dióxido de carbono-esqualano em adição aos envelopes de fases, às curvas dos componentes puros e aos pontos críticos (em vermelho) obtidos pelo Specs



Fonte: Autora

Também estão ilustradas na Figura 21 e na Figura 22 as curvas de pressão de vapor para os componentes puros, que foram previstas pelo Specs com o uso da equação SRK e dos parâmetros de Mathias e Copeman.

Estas duas curvas representam um limite que uma mistura qualquer das duas substâncias não pode ultrapassar. Assim sendo, não é possível que em T menor que a temperatura crítica do dióxido de carbono, a mistura apresente uma pressão de bolha maior que a pressão de vapor do CO₂ puro. De forma semelhante, na faixa de temperatura em que esqualano líquido e esqualano vapor coexistem em equilíbrio, a mistura apresenta uma pressão de bolha (ou de orvalho) maior que a pressão de vapor do esqualano puro. Os pontos críticos de cada mistura também foram determinados pelo Specs.

Ao se comparar o comportamento do sistema binário dióxido de carbono e esqualano, ilustrado na Figura 21 e na Figura 22, com o comportamento de fluidos de reservatório, ilustrado na Figura 1, percebe-se que a localização do ponto crítico das misturas caracterizaria o sistema como petróleo do tipo *black oil*. Esse comportamento é coerente com a representação de um petróleo pesado.

4.5 CORRELAÇÃO DE DADOS DA LITERATURA E COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS

Utilizando alguns dos dados ELV de CO₂ e C₃₀H₆₂ obtidos por Brunner (1978, apud Brunner; Saure; Buss, 2009) para a modelagem no Specs, foram determinados os valores $k_{ij} = 0,1069 \pm 0,0061$ (7% maior) e $l_{ij} = 0,0108 \pm 0,0033$ (20% menor) utilizando a função objetiva 7 do Specs, o primeiro critério de isofugacidade do programa. Foi feita a correlação a partir de 21 pontos com faixas de pressão, temperatura, e frações molares de CO₂ nas fases líquida e vapor.

Também foi feita uma correlação com alguns dos dados de ponto de bolha do sistema dióxido de carbono e esqualano de Liphard e Scheneider (1975). Foram utilizados 50 pontos com as faixas de pressão, temperatura e composição apenas da fase líquida. Foram determinados os valores $k_{ij} = 0,1047 \pm 0,0016$ (5% maior) e $l_{ij} = 0,0539 \pm 0,0045$ (4 vezes maior) utilizando a função objetiva 3 do Specs, da pressão de bolha. O erro médio percentual apresentado na pressão de bolha calculada pelo Specs com relação à pressão de bolha de cada um dos 50 pontos foi 2,2%. Enquanto o maior erro percentual apresentado foi 5,9%.

Os valores de pressão, temperatura e frações molares de dióxido de carbono estão ilustrados na Tabela 5, enquanto os parâmetros de interação binária que foram determinados estão ilustrados na Tabela 6.

Tabela 5 – Faixas de pressão, temperatura e composições molares dos dados de 2 artigos juntamente com os dados experimentais

	Nº pontos	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (°C)	<i>x</i> (CO ₂)	<i>y</i> (CO ₂)
Brunner (1978)	21	35 – 304	70 – 153	0,349 – 0,884	0,9929 – 1,0
Liphard e Scheneider (1975)	50	16 – 300	12 – 149	0,420 – 0,863	
Este trabalho	175	55,8 – 196,8	29,7 – 120,6	0,4738 – 0,8002	

Fonte: Autora

Tabela 6 – Parâmetros de interação binária obtidos através da correlação dos dados de 2 artigos e dos dados experimentais

	<i>k_{ij}</i>	<i>l_{ij}</i>
Brunner (1978)	0,1069 ± 0,0061	0,0108 ± 0,0033
Liphard e Scheneider (1975)	0,1047 ± 0,0016	0,0539 ± 0,0045
Este trabalho	0,1002 ± 0,0006	0,0135 ± 0,0011

Fonte: Autora

5. CONCLUSÕES

O uso da célula de equilíbrio do NUPEG permitiu a realização dos experimentos com o sistema binário dióxido de carbono e esqualano. Foram obtidos 175 pontos experimentais (pressão, temperatura e composição molar de dióxido de carbono) através do método sintético visual com temperatura variando de 29,7 a 120,6 °C, pressão variando entre 55,8 e 196,8 bar, e composição molar entre 0,4738 e 0,8002.

A obtenção de dados de pressão e volume da bomba seringa em pressões próximas à pressão de bolha permitiu a utilização do método não visual para estimação da pressão de bolha pela intersecção da curva do equilíbrio líquido-líquido com a curva do equilíbrio líquido-vapor. Os valores de pressão de bolha obtidos pelo método visual são menos do que 1% menores do que os valores obtidos pelo método não visual.

Com o uso da equação de estado SRK com os parâmetros de Mathias-Coperman e a regra de mistura quadrática no programa Specs foi possível obter uma correlação para os coeficientes de interação binária do sistema, resultando em $k_{ij} = 0,1002 \pm 0,0006$ e $l_{ij} = 0,0135 \pm 0,0011$.

Foi possível utilizar esses dois parâmetros no simulador Specs para gerar curvas de pressão de bolha e de orvalho relacionadas a uma faixa de valores de temperatura (envelope de fases) da mistura em cinco composições específicas ($x = 0,4738$, $x = 0,5622$; $x = 0,6030$; $x = 0,6854$ e $x = 0,8002$). O simulador Specs e os parâmetros obtidos da correlação foram eficazes na previsão do comportamento da mistura.

Os parâmetros de interação binária obtidos tiveram valores próximos aos correlacionados usando os Specs e dados da literatura, comprovando a adequação dos experimentos.

REFERÊNCIAS

- AHMED, T. **Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling**. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 2007.
- AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS (AIChE). **DIPPR® 801 Database (Design Institute for Physical Properties)**. 2016.
- ANSARIZADEH, M. et al. Carbon Dioxide – Challenges and Opportunities. **Oilfield Review**, Schlumberger, v. 27, n. 2, p. 36-50, set. 2015.
- BELTRÃO, R. L. C. et al. Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt Cluster, Santos Basin, Brazil. **Offshore Technology Conference**, Houston, Texas, EUA, 4–7 mai. 2009.
- BRUNNER, G.; SAURE, C.; BUSS, D. Phase Equilibrium of Hydrogen, Carbon Dioxide, Squalene, and Squalane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 5, p. 1598-1609, 13 mar. 2009.
- CENTER for Phase Equilibria and Separation Processes (IVC-SEP), Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark. **Specs v5.63: a program for phase equilibrium calculations**. Dinamarca, 2010.
- CHIAVONE-FILHO, O. et al. α Function for a Series of Hydrocarbons to Peng-Robinson and van der Waals Equations of State. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 40, n. 26, p. 6240-6244, 2001.
- DA COSTA, I. V. L. et al. Geo.: Gas Production in Offshore Reservoirs in Brazil's Pre-salt Region. In: ROCHEDO, GRAMMELIS, P. (Ed.). **Green Energy and Technology: Energy, Transportation and Global Warming**. Springer, 2016. cap. 45.
- DANESH, A. **PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids**. 1 ed. Amsterdã, Holanda: Elsevier, 1998.
- FERREIRA, F. A. V. et al. Vapor-Liquid Equilibrium Measurements for Carbon Dioxide + Cyclohexene + Squalane at High Pressures Using a Synthetic Method. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, p. 1456-1463, 2017.
- FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R.; PEPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005-2008). **Fluid Phase Equilibria**, v. 300, p. 1-69, 25 jan. 2011.
- GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES. **Review and Evaluation of Ten Selected Discoveries and Prospects in the Pre-Salt Play of the Deepwater Santos Basin, Brazil**. Houston, Texas: 15 set. 2010.
- GARDNER, P. M.; WHITEHEAD, E. V. The isolation of squalane from a Nigerian petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 36, n. 2, p. 259-263, fev. 1972.

HEMIGHAUS, G. Analysis of Kerosine, Diesel, and Aviation Turbine Fuel. In: DREWS, A. W. (Ed.). **Manual on Hydrocarbon Analysis**. 6 ed. West Conshohocken, PA, EUA: ASTM, 1998. cap. 3.

HOLLEBONE, B. P. Oil Physical Properties: Measurement and Correlation. In: FINGAS, M. (Ed.). **Handbook of Oil Spill Science and Technology**. 1 ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2015. cap. 2.

HOLSTEIN, E. D.; STALKUP, F. I. Miscible Processes. In: HOLSTEIN, E. D.; LAKE, L. W. (Ed.). **Petroleum Engineering Handbook: Volume V: Reservoir Engineering and Petrophysics**. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, 2006. cap. 14.

IKEDA, M. **Numerical simulation of vapor-liquid equilibria of a water-ethanol mixture**. 2010. 196 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Swanson School of Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, 2010.

JOHNS, R. T. Thermodynamics and Phase Behavior. In: FANCHI, J. R.; LAKE, L. W. (Ed.). **Petroleum Engineering Handbook: Volume I: General Engineering**. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, 2006. cap. 7.

KORETSKY, M. D. **Engineering and Chemical Thermodynamics**. 2 ed. Estados Unidos da América: Wiley, 2013.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. (Eds.). **NIST Chemistry WebBook, NIST, Standard Reference Database Number 69**. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LIPHARD, K. G.; SCHNEIDER, G. M. Phase equilibria and critical phenomena in fluid mixtures of carbon dioxide + 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane up to 423 K and 100 MPa. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 7, n. 9, p. 805-814, 01 jan. 1975.

MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, p. 91-108, 1983.

MEDINA, P. L. N. **Uma abordagem da teoria dos jogos para ratear os benefícios oriundos da injeção de gás rico em CO2 nos reservatórios do Pré-sal**. 2012. 73 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

ORR JR., F. M.; JESSEN, K. Phase Diagrams. In: FANCHI, J. R.; LAKE, L. W. (Ed.). **Petroleum Engineering Handbook: Volume I: General Engineering**. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, 2006. cap. 8.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L. **Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids**. Estados Unidos da América: Taylor & Francis, 2007.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, p 59-64, 1976.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the GPA Peng-Robinson Programs. **GPA Research Report RR-28**, 1978.

PITZER, K. S. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 13, p. 3427-3433, 1955.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3 ed. Estados Unidos da América: Prentice Hall PTR, 1999.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chemical Reviews**, v. 44, p. 233-244, 1949.

ROBBINS, W. K.; HSU, C. S. Petroleum, Composition. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. John Wiley & Sons, 2000.

SELL, C. S. Terpenoids. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. John Wiley & Sons, 2006.

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

THOMAS, J. E. (Org.). **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001.

TOPHAM, S. et al. Carbon Dioxide. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.

VAN DER WAALS, J. D. **Over de Continuïteit van den Gas- en. Vloeïstoftoestand**. Tese – Universiteit Leiden, Leiden, 1873.

VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. (Ed.). Thermodynamics. In: GREEN, D. W.; PERRY, R. H. (Ed.). **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8 ed. Estados Unidos da América: McGraw-Hill, 2008. seq. 4.

WALSH, M. P. Oil Reservoir Primary Drive Mechanisms. In: HOLSTEIN, E. D.; LAKE, L. W. (Ed.). **Petroleum Engineering Handbook: Volume V: Reservoir Engineering and Petrophysics**. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, 2006. cap. 9.

WARNE, T. M. Analysis of Viscous Oils. In: DREWS, A. W. (Ed.). **Manual on Hydrocarbon Analysis**. 6 ed. West Conshohocken, PA, EUA: ASTM, 1998. cap. 4.

WARNER JR., H. R. Waterflooding. In: HOLSTEIN, E. D.; LAKE, L. W. (Ed.). **Petroleum Engineering Handbook: Volume V: Reservoir Engineering and Petrophysics**. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, 2006. cap. 11.

ŽILNIK, L. F. et al. Phase-equilibrium measurements with a novel multi-purpose high-pressure view cell: CO₂ + n-decane and CO₂ + toluene. **Fluid Phase Equilibria**, v. 419, p. 31-38, 2016.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO
NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO

ESTÁGIO CURRICULAR NO LABORATÓRIO DE QUALIDADE DO GÁS

CENTRO DE TECNOLOGIA DO GÁS E ENERGIAS RENOVÁVEIS
(CTGAS-ER)

Discente: Izabella Regina de Souza Araújo

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Supervisor: Eng. Marcílio de Melo Bayer

NATAL
Junho/2017

AGRADECIMENTOS

Ao CTGAS-ER e ao SENAI-DR/RN por permitirem a realização desse estágio e pela estrutura fornecida.

À Kathya Carvalho Canella, coordenadora da UNATT, pela disponibilidade para tornar este estágio possível.

Ao meu orientador, professor Dr. Osvaldo Chiavone Filho, pelo esforço para a concretização desse estágio.

Ao engenheiro Marcílio de Melo Bayer, supervisor do estágio, pelos ensinamentos e conselhos recebidos.

Ao técnico Wendel Valdir pela paciência em me ensinar durante o decorrer do estágio.

Ao técnico César Vital pelo conhecimento compartilhado e paciência.

A Juan, Fabíola e Andréa pelos ensinamentos e tempo dedicados.

À Lidiele, por todo o auxílio prestado antes mesmo do início do estágio, através da UNATT.

A todos do LQG, LPG, Labemat e CTGAS-ER em geral, pela amizade e por terem me recebido tão bem.

RESUMO

Estágio curricular no Laboratório de Qualidade do Gás.

O gás natural é um combustível composto majoritariamente de metano (mais de 70%), com a presença de outros hidrocarbonetos leves e de contaminantes como nitrogênio, dióxido de carbono, compostos de enxofre e oxigênio. Estes contaminantes podem apresentar diversas desvantagens como: diminuir o poder calorífico do gás natural, causar incrustações e corrosão nas tubulações, e encarecer o processo de transporte do gás natural. No estágio foram realizados ensaios cromatográficos para determinação de compostos de enxofre presentes em amostras de gás natural provenientes de diversas distribuidoras do Nordeste e também foram realizados ensaios de determinação de constituintes. O estágio foi realizado no Laboratório de Qualidade do Gás (LQG) do Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER), tendo como concedente o Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – DR/RN (SENAI) na cidade de Natal/RN. As atividades foram desenvolvidas nos meses de maio e junho de 2017, totalizando uma carga horária de 264 horas. Além das análises de gás, foi feito o acompanhamento de uma pesquisa envolvendo absorção de dióxido de carbono por alcanolaminas através da utilização de reatores miniaturizados, que estava sendo desenvolvida no Laboratório de Processamento do Gás. E também foi realizado o acompanhamento de algumas análises por técnica de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X no Laboratório de Ensaios de Materiais.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Equipamento CP-3800 do LQG	80
Figura 2 - Cilindros padrões do LQG.....	82
Figura 3 - Equipamento 450-GC do LQG.....	83
Figura 4 - Uma coluna empacotada de um cromatógrafo do LQG	87

SUMÁRIO

1. EMPRESA.....	77
1.1 CENTRO DE TECNOLOGIA DO GÁS E ENERGIAS RENOVÁVEIS (CTGAS-ER)	77
1.2 LABORATÓRIO DE QUALIDADE DO GÁS (LQG).....	77
1.3 LABORATÓRIO DE ENSAIOS DE MATERIAIS (LABEMAT)	78
1.4 LABORATÓRIO DE PROCESSAMENTO DO GÁS (LPG).....	78
2. ATIVIDADES REALIZADAS	79
2.1 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS DO GÁS NATURAL	79
2.1.1 Determinação de constituintes do gás.....	79
2.1.2 Determinação de compostos de enxofre	82
2.2 ABSORÇÃO DE CO ₂ POR ALCANOLAMINAS	84
2.3 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	84
3. IDENTIFICAÇÃO DOS CONTEÚDOS	85
3.1 CROMATOGRAFIA GASOSA	85
3.1.1 Introdução.....	85
3.1.2 Gás de arraste	86
3.1.3 Injeção da amostra	87
3.1.4 Coluna cromatográfica	87
3.1.5 Controle da temperatura	88
3.1.6 Detectores.....	89
3.2 MICROFLUIDOS	91
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS.....	92
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	92
3.3.2 Difração de raios X (DRX)	93
4. AVALIAÇÃO DE SUA FORMAÇÃO	94
5. AVALIAÇÃO DO RETORNO DO ESTÁGIO.....	95
6. CONTRIBUIÇÕES PARA A EMPRESA	96
7. COMENTÁRIOS GERAIS.....	97
8. REFERÊNCIAS.....	98

1. EMPRESA

1.1 CENTRO DE TECNOLOGIA DO GÁS E ENERGIAS RENOVÁVEIS (CTGAS-ER)

O Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER) foi criado em 1999 inicialmente denominado apenas CTGAS, antes de ampliar sua atuação para incluir o ramo de energias renováveis ao ramo já existente de gás natural. Foi fruto de uma parceria entre uma instituição de educação profissional e uma empresa de energia – SENAI (Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial) e Petrobras (Petróleo Brasileiro S.A.).

O CTGAS-ER tem sua sede em Natal/RN, mas a empresa atua em todo país através do desenvolvimento tecnológico, educação profissional e prestação de serviços para a indústria de gás natural e energias renováveis – eólica, solar e pequenas centrais hidroelétricas.

A sede do CTGAS-ER tem área superior a 14 mil m² e uma infraestrutura que inclui laboratórios de serviços e laboratórios de ensino.

Os laboratórios de pesquisa e/ou serviços são: Laboratórios Metrológicos (medição de vazão de gás natural, pressão, temperatura, qualidade do gás e dimensional), Laboratório de Ensaio de Materiais, Laboratório de Química Ambiental, Laboratório de Processamento do Gás, Laboratório de Mapas e Dados de Recursos Energéticos Naturais.

Os laboratórios de educação são: Combustão; Eletricidade; Instalações Prediais de Gás; Instrumentação; Metrologia; Refrigeração; Solda; Automação; Informática; Usinagem; Mecânica de Manutenção; Mecânica Automotiva; Estações Meteorológicas.

1.2 LABORATÓRIO DE QUALIDADE DO GÁS (LQG)

O Laboratório de Qualidade do Gás (LQG) presta os seguintes serviços:

- Determinação de compostos de enxofre no gás natural e em combustíveis gasosos por cromatografia em fase gasosa;
- Determinação dos constituintes do gás natural por cromatografia em fase gasosa;
- Determinação da composição estendida (até C₁₀) do gás natural, conforme as normas ISO 6974 e NBR 14903;
- Ensaio cromatográficos;
- Estimativas das propriedades físico-químicas do gás natural, conforme a norma ISO 6976;

- Determinação do teor de umidade do gás natural – Método eletrolítico com P_2O_5 , conforme norma ASTM D 5454.

1.3 LABORATÓRIO DE ENSAIOS DE MATERIAIS (LABEMAT)

O Laboratório de Ensaaios de Materiais presta os seguintes serviços:

- Análise de minerais: composição química (frx, drx, mev, etc.);
- Análise de materiais: análise de falhas em peças, tração, torção;
- Caracterização de juntas soldadas: metalografia, nick-brak, desdobramento;
- Ensaaios físicos em massas cerâmicas: retração linear, absorção de água, massa específica aparente, índice de plasticidade em argila, granulometria, etc.;
- Análise térmica em geral: TG, DTA, DSC.

1.4 LABORATÓRIO DE PROCESSAMENTO DO GÁS (LPG)

O Laboratório de Processamento do Gás (LPG) presta os seguintes serviços:

- Análise de materiais sólidos: BET, TBD, DBR, reações de reformas combustão, análise de combustão, análise de composição de biogás, adsorção;
- Conversão catalítica de petróleo e gás natural;
- Síntese e caracterização e avaliação de catalisadores;
- Processo GTL;
- Intensificação de processos usando microtecnologia;
- Avaliação de processos catalíticos convencionais e compactos;
- Avaliação de adsorventes sólidos para GNA e captura de CO_2 ;
- Avaliação de novas tecnologias de transformação química de gás natural;
- Geração de energia e de hidrogênio através da tecnologia de recirculação química.

2. ATIVIDADES REALIZADAS

2.1 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS DO GÁS NATURAL

As principais tarefas realizadas no período do estágio envolveram o acompanhamento de análises de gás natural em cromatógrafos, incluindo o preenchimento de fichas de acompanhamento de amostra, a calibração e a operação dos cromatógrafos, a emissão e verificação de relatórios com os resultados das análises, e a emissão e acompanhamento de ordens de serviço junto ao software AutoLab do CTGAS-ER.

O Laboratório de Qualidade do Gás (LQG) – integrante da Unidade de Assistência Técnica e Tecnológica (UNATT) do CTGAS-ER – realiza análises de constituintes e de compostos de enxofre principalmente para distribuidoras de gás natural de diversos estados do Nordeste.

Algumas dessas distribuidoras são: a companhia de gás do Ceará (CEGÁS), a companhia paraibana de gás (PBGÁS), a companhia pernambucana de gás (COPERGÁS), a Sergipe Gás S/A (SERGAS), e a companhia maranhense de gás (GASMAR).

As amostras de gás natural são acondicionadas em cilindros de aço inoxidável, com cerca de 1 L de volume, tratados pela técnica de passivação Sulfinert®, que consiste em adicionar uma camada de sílica inerte ao cilindro para que os compostos de enxofre presentes nas amostras de gás natural não reajam com o aço.

Para cada cilindro de amostra é preenchido uma ficha de inspeção e acompanhamento de amostra, com dados sobre a coleta, como pressão e temperatura do gás; local, data, hora e responsável pela coleta; e também dados sobre recebimento, entrada e realização do ensaio com aquela amostra.

2.1.1 Determinação de constituintes do gás

A determinação de constituintes do gás é uma análise quantitativa da presença de diversos hidrocarbonetos e alguns outros gases. O equipamento utilizado para esta análise no LQG é o cromatógrafo a gás CP-3800 da empresa Varian, utilizando o detector de condutividade térmica (TCD) e o detector de ionização por chama (FID). O gás de arraste utilizado é o hélio, o gás hidrogênio é o combustível da queima que produz a chama, o ar sintético é o comburente, e o nitrogênio é o gás de make-up e responsável por girar as válvulas por acionamento pneumático. Os cilindros de gás e de misturas padrão são fornecidos pelas empresas White Martins ou Linde. O equipamento está ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Equipamento CP-3800 do LQG

Fonte: Autora

Em colunas do tipo capilar geralmente é usado gás de make-up, principalmente nitrogênio, por ser barato, e o gás de arraste é o hélio. O gás de make-up nesse caso é usado para aumentar a vazão. No caso de detectores baseados em massa total, como o TCD, o uso do gás de make-up é para que a amostra possa ser levada mais rapidamente através da coluna. Quando usado com detectores baseados em concentração, como o FID, a amostra pode terminar sendo diluída, resultando em menores concentrações e menor sinal.

Como o FID utiliza a queima dos compostos para posterior quantificação dos íons resultantes, não é possível analisar compostos como O_2 e N_2 com esse detector já que eles não são inflamáveis. Então utiliza-se o TCD para análise desses compostos. Os componentes analisados são: metano, etano, propano, n-butano, i-butano, neo-pentano, n-pentano, i-pentano, hexano (C_{6+}), oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono. Destes componentes, O_2 , N_2 , CO_2 , metano, etano e propano são analisados através do TCD e os demais através do FID.

Antes do início da corrida cromatográfica é necessário realizar a purga de toda a linha de transporte da amostra, bem como o loop de amostragem e a válvula de regulação de pressão (quando utilizada), seja para uma amostra ou para uma mistura padrão. A quantidade de purgas a ser realizada (ou o tempo, em caso de purga contínua) é dada em função da pressão do gás no cilindro.

A injeção da amostra a ser analisada no cromatógrafo CP-3800 do CTGAS-ER é feita através de uma válvula pneumática responsável pelo alinhamento dos fluxos e, conseqüentemente, injeção de um volume constante de amostra contido no *loop* de amostragem.

A amostra é carregada continuamente pelo gás de arraste (fase móvel) através da coluna cromatográfica. Os componentes da amostra são separados nessas colunas, chamadas de fase estacionária. Quanto maior a interação do componente com a fase estacionária, menor será sua velocidade de escoamento ao longo da coluna. Cada componente, em uma determinada condição operacional do cromatógrafo, terá uma velocidade característica e, portanto, sempre chegará ao final da coluna num determinado tempo (de retenção).

Para diminuir o tempo de corrida, ocorre um *backflush* (inversão do sentido do fluxo do gás de arraste) e os hidrocarbonetos mais pesados, como C₆₊ que estavam no início da coluna não precisam percorrer a coluna inteira, podendo sair por onde foram introduzidos. Devido às diferenças de afinidade com a coluna e de velocidade, e por causa do *backflush*, esses componentes (hexano e superiores) eluem da coluna no mesmo tempo e não podem ser separados. Se fosse realizada uma análise de constituintes estendida, não seria feito o *backflush* e os componentes mais pesados teriam que percorrer toda a coluna, resultando em um maior tempo de corrida, mas também em uma separação entre esses componentes.

É realizada uma calibração mensal deste cromatógrafo, e também são feitas verificações antes da utilização para análise. A calibração é realizada através da análise de dois padrões com composições molar conhecidas. Um deles é o padrão pobre, com cerca de 92% de metano, sendo que os demais componentes (etano, propano, n-butano, i-butano, neopentano, n-pentano, i-pentano, hexano, oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono) correspondem aos 8% restantes. E o outro é o padrão rico (apresenta mais compostos pesados), com cerca de 75% de metano, e 25% dos demais componentes. A Figura 2 mostra alguns desses cilindros das misturas padrão.

Na calibração é feita a análise de cada padrão e cada pico (cromatográfico) corresponde a um composto específico de composição previamente conhecida. O tempo de retenção de cada pico identifica qual o composto foi detectado, e a área do pico é proporcional à concentração desse composto na amostra (ou padrão). A calibração é uma operação que permite relacionar a resposta do equipamento (tempo de saída do pico e área) com os compostos e valores de concentração apresentados pela mistura padrão.

Figura 2 - Cilindros padrões do LQG



Fonte: Autora

Na verificação compara-se a análise de um dos padrões com os valores conhecidos de concentrações dos componentes do padrão e é verificado se os resultados obtidos estão dentro dos limites estatísticos de reprodutibilidade e repetitividade.

O procedimento de amostragem, quando realizado pelo CTGAS-ER, obedece à norma ISO 10715/97 (*Natural gas – Sampling guidelines*). Entretanto, em diversos casos a amostragem é realizada pelo cliente.

O procedimento de ensaio obedece à norma ASTM D1945/03 (*Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography*).

Também são calculadas propriedades físico-químicas, como índice de wobbe, densidade, densidade relativa, poder calorífico superior e peso molecular a partir da norma ISO 6976/95 ou da ABNT NBR 15213/08.

O relatório com os resultados da análise de constituintes expressa as concentrações percentuais dos componentes (metano, etano, propano, n-butano, i-butano, neo-pentano, n-pentano, i-pentano, hexano, oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono) na amostra de forma normalizada.

2.1.2 Determinação de compostos de enxofre

O gás natural é um combustível inodoro, incolor e atóxico. Para que possa ser possível a identificação de um vazamento é importante que ocorra a odorização do mesmo com mercaptanas. Mercaptanas são compostos organossulfurados com estrutura R-SH,

semelhantes aos álcoois. No meio científico são geralmente denominadas tiois. A determinação de compostos de enxofre é essencial para verificar se os níveis destes compostos estão dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos regulamentadores.

O equipamento utilizado para esta análise no LQG é o cromatógrafo modelo 450-GC, utilizando o detector fotométrico de chama pulsante (*Pulsed flame photometer detector – PFPD*). Este detector possui um filtro que o torna seletivo para enxofre (poderia ser para fósforo) e sua chama é alimentada com gás hidrogênio. O gás de arraste utilizado também é o hélio, sendo o nitrogênio o gás de make-up e de acionamento de válvulas, e o hidrogênio e o ar sintético usados para a chama. No PFPD ocorre a medida direta da luz produzida durante a combustão de compostos de enxofre através de uma fotomultiplicadora, que é um sistema que captura os elétrons, os multiplica e gera-se uma corrente que pode ser amplificada e analisada. O equipamento 450-GC está ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Equipamento 450-GC do LQG



Fonte: Autora

Para esta análise também são utilizados dois padrões: um pobre, com 20% do limite de quantificação máximo para cada composto, e um rico, com 80% desse limite máximo. Valores acima ou abaixo da faixa permitida pelos padrões não podem ser reportados. A calibração desse equipamento é feita diariamente antes da realização de ensaios das amostras. No LQG opta-se por injetar primeiro o padrão rico e depois o padrão pobre. A tubulação pode inicialmente apresentar contaminantes ou umidade. Então, o padrão rico é o primeiro a ser injetado por apresentar maior concentração de compostos de enxofre, o que diminui a quantidade de purgas necessária.

Os compostos analisados são os seguintes: sulfeto de hidrogênio (H_2S), isopropil mercaptana (IPM), normal propil mercaptana (NPM), etil mercaptana (EtSH), terc-butil mercaptana (TBM), sulfeto de carbonila (COS), e tetrahydro tiofeno (THT); com limites de quantificação mínimo entre 1 e 3 mg/m^3 .

Os procedimentos de amostragem e de ensaio seguem o mesmo padrão da determinação de constituintes do gás natural.

Os resultados da análise de compostos de enxofre são as concentrações (em mg/m^3) de cada composto na amostra analisada.

2.2 ABSORÇÃO DE CO_2 POR ALCANOLAMINAS

Observou-se o funcionamento de um sistema de absorção de dióxido de carbono, utilizando soluções de alcanolaminas. Esta pesquisa estava sendo realizada no Laboratório de Processamento do Gás. O sistema era constituído por um micro-reator, um micro-separador, bombas para mover o líquido, e sensores de pressão e temperatura. O sistema visava estudar o impacto de diversas variáveis, como tipo de alcanolamina, concentração, razão gás-líquido e vazão de gás na eficiência da absorção de dióxido de carbono. O dióxido de carbono fazia parte de uma mistura gasosa que era alimentada ao sistema juntamente com a alcanolamina. O gás e o líquido eram introduzidos no micro-reator onde ocorria a absorção do dióxido de carbono pela alcanolamina. E depois as duas fases eram separadas no micro-separador. Um determinado volume da alcanolamina após absorção do CO_2 era armazenado para posterior análise do teor de CO_2 , enquanto o gás que saía do sistema passava constantemente por um cromatógrafo onde era analisado quanto aos valores percentuais de seus componentes. Dessa forma era possível analisar quanto de CO_2 continuava presente na mistura gasosa e quanto tinha sido absorvido pelo líquido (solvente).

2.3 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Foi feito um breve acompanhamento das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e das análises de difração de raios X (DRX) no Laboratório de Ensaio de Materiais que objetivaram a obtenção de conhecimento inicial sobre o tema. As amostras estudadas eram provenientes de solos vulcânicos do Peru. Foi possível observar as imagens de alta resolução obtidas através do MEV e os espectros obtidos a partir do equipamento de difração de raios X.

3. IDENTIFICAÇÃO DOS CONTEÚDOS

3.1 CROMATOGRAFIA GASOSA

3.1.1 Introdução

A cromatografia é vastamente utilizada como uma técnica para análise e separação de compostos voláteis, podendo estes estarem na fase gasosa, líquida ou sólida (geralmente dissolvidos em solventes voláteis) (MCNAIR; MILLER, 2009).

Michael Tsweet, em 1903, realizou a separação de misturas de pigmentos vegetais em colunas recheadas com adsorventes sólidos e solventes variados (MCNAIR; MILLER, 2009). Foi quem primeiro utilizou a palavra cromatografia, do grego *kroma* (cor) + *graph* (escrever).

A cromatografia é um método de separação em que os componentes da amostra se dividem entre duas fases: a fase estacionária (com grande área superficial) e a fase móvel (que carrega os componentes através da fase estacionária) (MCNAIR; MILLER, 2009).

No caso da cromatografia gasosa, a amostra na fase vapor é carregada pelo gás (de arraste) da fase móvel através da coluna. Algumas vantagens da cromatografia gasosa são: rápido tempo de análise; eficiência; sensibilidade; não-destrutiva; alta acurácia na análise quantitativa; requer pouco volume de amostra; confiável e relativamente simples; barata. Enquanto algumas desvantagens são: limitada a amostras voláteis; não aplicável para compostos que sofrem decomposição térmica; difícil de ser usada para amostras volumosas e complexas; requer espectroscopia de massa para confirmação da identidade do pico (MCNAIR; MILLER, 2009).

Os componentes básicos incluem: gás de arraste, reguladores de fluxo, injetor da amostra e instrumentos de amostragem, colunas, fornos, detectores e sistema de análise de dados (MCNAIR; MILLER, 2009).

Em um sistema de cromatografia gasosa, o gás de arraste inerte é proveniente de um cilindro e passa constantemente pelo injetor, pela coluna, e pelo detector. O fluxo de gás precisa ser controlado para permitir que os tempos de retenção possam ser reproduzíveis e para minimizar o ruído (MCNAIR; MILLER, 2009).

A amostra é introduzida (geralmente através de uma microseringa) no injetor aquecido, onde é vaporizada e carregada para a coluna – que na maioria dos casos é uma coluna capilar de 15 a 30 m de comprimento, recheada no interior com uma camada fina de filme (0,2 µm) de um líquido que apresenta alta temperatura de ebulição (fase estacionária). A

amostra se divide entre as fases móvel e estacionária, e é separada em componentes individuais com base na solubilidade relativa na fase líquida e nas pressões de vapor relativas (MCNAIR; MILLER, 2009).

Depois da coluna, o gás de arraste e a amostra passam pelo detector. O instrumento mede a quantidade da amostra e gera um sinal elétrico. O sinal vai para o sistema de análise dos dados que então gera um cromatograma. Na maioria dos casos as áreas dos picos são integradas automaticamente, e também são feitos cálculos gerando os resultados quantitativos e os tempos de retenção dos componentes (MCNAIR; MILLER, 2009).

3.1.2 Gás de arraste

O gás de arraste tem como função principal carregar os componentes da amostra através da coluna, assim é necessário que o mesmo seja inerte, não interagindo quimicamente com os componentes da amostra. Também é necessária uma alta pureza, pois componentes como oxigênio ou água podem danificar a coluna, aumentar o ruído, diminuindo o poder de separação da coluna. Os gases mais utilizados para essa função são: hélio, hidrogênio e nitrogênio (MCNAIR; MILLER, 2009).

O controle do fluxo do gás é importante tanto para a eficiência da coluna quanto para a análise qualitativa. A eficiência da coluna depende da velocidade em que o gás a percorre, e pode ser otimizada. Para a análise qualitativa é necessário que o fluxo seja mantido constante e possa ser reproduzível, pois a comparação entre os tempos de retenção é a forma mais simples e rápida de identificação dos compostos. Embora mais de um composto possa ter o mesmo tempo de retenção, para um mesmo composto não deve haver dois tempos de retenção diferentes (MCNAIR; MILLER, 2009).

O sistema de controle do fluxo requer a acoplagem de um regulador de pressão com dois manômetros no cilindro do gás de arraste (MCNAIR; MILLER, 2009). O cilindro de gás possui uma válvula que serve apenas para abrir ou fechar a saída de gás, então acopla-se a reguladora, que é utilizado tanto para medir a pressão no interior do cilindro (cerca de 3000 psi quando cheio) quanto para reduzir a pressão de saída para o sistema cromatográfico (entre 20 e 100 psi) (SILVA JUNIOR et al., 2009).

Uma forma de medir o fluxo é através de um instrumento denominado bolhometro, que pode ser conectado na saída da coluna e usado com uma solução de detergente. (SILVA JUNIOR et al., 2009). Atualmente, são mais utilizados os medidores de fluxo digital, também chamados de fluxômetros.

3.1.3 Injeção da amostra

O injetor deve ser capaz de lidar com diversos tipos de amostras, como gases, líquidos e sólidos. Quanto mais componentes presentes na amostra, maior o volume de amostra necessário. No caso de cromatografia gasosa é necessário que a amostra esteja completamente na fase gasosa. Para uma mistura de gases e líquidos sugere-se que a mistura seja aquecida para que todos os componentes passem para a fase gasosa, ou então pressurizada (ou resfriada) para que todos passem para a fase líquida (MCNAIR; MILLER, 2009).

Seringas e válvulas são os principais métodos de amostragem de gases. A seringa é mais flexível, mais barata, e mais usada. A válvula tem maior repetitividade, requer menor habilidade e experiência, e pode ser facilmente automatizada (MCNAIR; MILLER, 2009).

3.1.4 Coluna cromatográfica

A separação dos componentes da amostra ocorre na coluna cromatográfica. Diversos fatores influenciam nesse processo, como: o método de recheio, o comprimento e a temperatura da coluna, a natureza do tubo e do suporte sólido, o tipo e a quantidade da fase. As colunas usadas na cromatografia gasosa podem ser colunas recheadas (empacotadas) ou colunas tubulares abertas (capilares) (SILVA JUNIOR et al., 2009). A Figura 4 ilustra uma coluna cromatográfica do tipo empacotada.

Figura 4 - Uma coluna empacotada de um cromatógrafo do LQG



Fonte: Autora

O material dos tubos das colunas recheadas é geralmente aço inoxidável, mas também pode ser cobre, alumínio, ou vidro borossilicato. O suporte da fase estacionária deve ter resistência suficiente para não quebrar durante a operação, ter granulometria uniforme, e constituir um leito uniforme na coluna. Geralmente as colunas são preenchidas integralmente com partículas da fase estacionária (MCNAIR; MILLER, 2009).

As colunas capilares atuais são de sílica fundida, sendo a fase estacionária depositada como um filme fino e uniforme na parede interna do tubo, e a parte central é oca. Para aumentar a superfície de contato entre a amostra e o líquido utiliza-se colunas longas, de 10 a 100 m (MCNAIR; MILLER, 2009).

A fase estacionária e suas características químicas influenciam na separação dos componentes da amostra. A fase estacionária pode ser escolhida com base na polaridade da amostra. Geralmente a interação entre a fase estacionária e a amostra se dá através de pontes de hidrogênio, forças de van der Waals e interações dipolo-dipolo (MCNAIR; MILLER, 2009).

No caso de uma fase estacionária líquida tanto a polaridade quanto a pressão de vapor do composto influenciam na separação. Se a fase estacionária for polar, os compostos polares serão mais retidos conforme a polaridade aumenta. Se a fase estacionária for apolar, os solutos apolares serão separados com base no ponto de ebulição. Compostos com maior pressão de vapor (menor ponto de ebulição) serão eluídos mais rapidamente. Os líquidos utilizados como fase estacionária necessitam ser termicamente estáveis, não podem reagir com as substâncias presentes na amostra, e precisam ser seletivos para essas substâncias (MCNAIR; MILLER, 2009).

No caso de uma fase estacionária sólida ocorre adsorção, e componentes que adsorvem de forma semelhante podem ser separados pela volatilidade. Para gases como O₂, CO₂ e N₂, emprega-se separação por tamanho, feita em colunas de peneira molecular (MCNAIR; MILLER, 2009).

3.1.5 Controle da temperatura

É bastante importante para a cromatografia gasosa o controle da temperatura no injetor, na coluna e no detector. Como esses componentes exercem funções diferentes é interessante que possuam controles de temperatura independentes (MCNAIR; MILLER, 2009).

A temperatura do injetor tem que ser alta o suficiente para vaporizar rapidamente a amostra (se esta já não estiver na fase gasosa), mas também não pode ocasionar decomposição térmica ou rearranjos (MCNAIR; MILLER, 2009).

A temperatura da coluna tem que levar em consideração o tempo de análise e a eficiência. O tempo de análise é diminuído quando se aumenta a temperatura, mas pode resultar em uma baixa separação entre os picos. O forno da coluna pode variar a temperatura ao longo da corrida cromatográfica através de uma programação prévia. Isso é feito para diminuir o tempo de corrida, pois os compostos que ficam mais retidos demorariam muito para deixar a coluna e poderiam sair com os picos muito separados e alargados (SILVA JUNIOR et al., 2009). No caso do detector, a temperatura depende do tipo empregado, mas não pode ser baixa ao ponto de causar condensação da amostra ou da matriz, o que poderia causar alargamento dos picos e surgimento de caudas (MCNAIR; MILLER, 2009).

3.1.6 Detectores

A maioria dos detectores utilizados em cromatografia gasosa foram criados especialmente para esse fim, sendo exceções o detector de condutividade térmica - DCT (*Thermal conductivity detector - TCD*) e o espectrômetro de massa. Vários dos detectores criados são baseados na formação de íons, sendo o detector de ionização por chama - DIC (*Flame ionization detector - FID*) o mais popular. Outros bastante populares são o DCT e o Detector por Captura de Elétrons - DCE (*Electron capture detector - ECD*) (MCNAIR; MILLER, 2009).

Os detectores podem ser classificados como: seletivos ou universais; que utilizam concentração ou fluxo de massa; e destrutivos ou não destrutivos, entre outras classificações (MCNAIR; MILLER, 2009).

Alguns detectores utilizam a concentração da substância a ser analisada em comparação com o gás de arraste (TCD e ECD por exemplo) enquanto outros medem a quantidade exata da substância sem levar em consideração o volume do gás (FID por exemplo) (MCNAIR; MILLER, 2009).

Certos detectores não são seletivos, podendo teoricamente detectar qualquer componente. Um exemplo de detector universal é o TCD. O ECD é bem seletivo e só detecta pesticidas contendo halogênios, enquanto o FID é menos seletivo e detecta todos compostos orgânicos (MCNAIR; MILLER, 2009).

Detectores não destrutivos, como o TCD e o ECD, são necessários quando a amostra precisa passar por outra análise como espectrometria de massa. O FID é um detector destrutivo e poderia ser utilizado empregando-se um *Split* que dividisse parte da amostra para o detector e parte para a análise (MCNAIR; MILLER, 2009).

Características importantes dos detectores são o ruído e a constante de tempo, além do sinal produzido. O ruído é o sinal produzido quando não há amostra sendo analisada por cromatografia. Pode ser resultante de ampliações de ruídos dos componentes eletrônicos ou do ambiente, e também de contaminantes. A constante de tempo está relacionada com o tempo de resposta do detector a uma mudança repentina no sinal. Constante de tempo maiores diminuem o ruído proveniente do detector, mas podem ocasionar perda de informação importante (MCNAIR; MILLER, 2009).

A magnitude do sinal de um detector (altura ou área do pico) é proporcional a quantidade do composto sendo analisado e serve como base para a análise quantitativa. Importantes parâmetros do sinal de um detector são: sensibilidade, limite de detecção, faixa linear e faixa dinâmica (MCNAIR; MILLER, 2009).

No detector do tipo FID a amostra é queimada com uso de uma chama o que leva à produção de íons. Esses íons geram uma corrente elétrica que é o sinal do processo. Já que a água é um dos produtos da combustão, o detector precisa estar há uma elevada temperatura para impedir sua condensação. O sinal do FID é aproximadamente proporcional ao teor de carbono presente no composto orgânico que foi queimado. O FID apresenta excelentes linearidade e estabilidade, temperatura limite de 400 °C, e o gás de arraste deve ser nitrogênio ou hélio (MCNAIR; MILLER, 2009).

O detector do tipo TCD mede a condutividade térmica do componente no gás de arraste e compara com a condutividade térmica do gás de arraste puro. O gás de arraste utilizado precisa ter condutividade térmica bem diferente daquela dos componentes analisados, assim sendo os mais utilizados são hélio e hidrogênio que apresentam os mais altos valores. O TCD pode ser usado para analisar qualquer composto, apresenta boas linearidade e estabilidade, limite de temperatura de 400 °C e o gás de arraste é preferencialmente o hélio (MCNAIR; MILLER, 2009).

O detector do tipo ECD é um detector seletivo que tem alta sensibilidade para compostos que capturam elétrons, pesticidas por exemplo, que apresentam halogênios. O gás de arraste é preferencialmente nitrogênio puro. Possui boa linearidade, mas estabilidade regular, e limite de temperatura também de 400 °C (MCNAIR; MILLER, 2009).

Outro detector empregado é o detector de fotoionização (*Photoionization detector – PID*). Esse detector possui uma lâmpada ultravioleta que emite fótons que ionizam compostos orgânicos. Os íons resultantes são coletados e amplifica-se o sinal. Também é utilizado o detector fotométrico de chama (*Flame photometric detector – FPD*) principalmente para a análise de compostos que contêm enxofre ou fósforo. O detector seletivo de massas ou espectrofotômetro de massas pode ser usado para cromatografia gasosa. É necessário que seja corretamente acoplado ao cromatógrafo (MCNAIR; MILLER, 2009).

O detector fotométrico de chama pulsante (*Pulsed flame photometric detector – PFPD*) diferencia do FPD por sua chama ser pulsante e não constante. O PFPD possui melhor sensibilidade de detecção e seletividade para enxofre, fósforo e nitrogênio (em comparação com hidrocarbonetos) do que o FPD. Dessa forma, o PFPD é uma melhoria do FPD. Além de enxofre, fósforo e nitrogênio, o PFPD também é seletivo para diversos outros componentes químicos quando comparados com hidrocarbonetos, como arsênio, selênio, estanho, germânio, gálio, antimônio, telúrio, bromo, cobre e índio (JING; AMIRAV, 1998).

3.2 MICROFLUIDOS

O estudo de microfluidos está relacionado à passagem de pequenos volumes de fluidos através de canais com dimensões entre 1 e 500 μm . Os fatores que influenciam os fluidos na escala micro são bem diferentes dos que influencia na escala macro. Por exemplo, as forças superficiais passam a ter elevada importância quando se trata de microfluidos. Vários equipamentos que utilizam essa tecnologia têm sido desenvolvidos, tais como: sensores de vazão, reguladores de pressão, sistemas integrados com bombas e válvulas, capilares, e detectores químicos (LII et al., 2006).

A miniaturização oferece diversas vantagens, incluindo menor quantidade necessária de reagentes e solventes, menor tempo de reação, portabilidade, menor consumo de energia, versatilidade, e potencial para operação em paralelo e integração com outros equipamentos miniaturizados. Os materiais utilizados na produção de equipamentos miniaturizados geralmente são: silício, vidro do tipo pyrex, e elastômeros (LII et al., 2006).

Micro-reatores podem ser construídos para estudo de reações químicas. Reações do tipo gás-líquido podem ser realizadas em microreatores com diversas aplicações como a captura de dióxido de carbono por aminas secundárias e a realização de reações de hidrogenação (NOËL; HESSEL, 2014).

Por outro lado, as reações que ocorrem na fase gasosa são bastante sensíveis à seletividade, relacionada com baixa transferência de massa e existência de gradientes de temperatura. Assim sendo, as excelentes propriedades de transferência de massa e de calor encontradas em micro-reatores permitem o aumento da seletividade dessas reações (NOËL; HESSEL, 2014).

O aumento da conversão das reações na fase gasosa também será possível se houver aumento da temperatura e pressão, o que causaria risco de explosão em um estudo em escala macro. Vários exemplos de reações desenvolvidas na fase gasosa e estudadas através de equipamentos na escala micro são encontradas na área de processamento de petróleo, como reforma de hidrocarbonetos a vapor, oxidação parcial, desidrogenação, etc. (NOËL; HESSEL, 2014).

A tecnologia de microfluidos tem um grande impacto e potencial para aplicações químicas e biológicas, e por isso tem grande importância industrial. Algumas empresas a utilizam para aplicações como separação de proteínas, ácidos nucleicos e outras moléculas por eletroforese em chips de vidro. Outro exemplo de uso é o desenvolvimento de sistemas que analisam ácidos nucleicos (LII et al., 2006).

Esta tecnologia permite a exploração de fenômenos científicos de uma forma precisa e controlada. Reduz os custos e tempo gasto nos processos e permite o estudo de amostras biológicas em detalhes (LII et al., 2006).

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nessa técnica, a superfície de uma amostra é percorrida com um feixe de elétrons, e a reflexão desse feixe de elétrons é coletada e mostrada em um tubo de raios catódicos. A imagem na tela representa a superfície da amostra. A superfície precisa ser condutora de eletricidade, então um pequeno filme metálico deve ser aplicado a materiais que não são condutores. Um aumento de 10 a 50.000 vezes é teoricamente possível, como também grandes profundidades (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

3.3.2 Difração de raios X (DRX)

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que apresenta alta energia e pequenos comprimentos de onda, próximos da distância entre átomos em substâncias sólidas. A técnica de difração de raios X consiste na emissão de radiação em uma amostra cristalina, seguida da detecção dos fótons difratados. Com base nessa técnica é possível determinar experimentalmente a estrutura cristalina do material (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

4. AVALIAÇÃO DE SUA FORMAÇÃO

Na minha formação não teve uma disciplina que explicasse cromatografia em geral, ou cromatografia gasosa em particular de forma mais aprofundada. Entretanto, havia a disciplina obrigatória Química Analítica Aplicada (QUI0111) que discutiu conceitos sobre amostragem, tratamento dos dados e métodos instrumentais mais utilizados em química analítica.

Também considero importante para realização desse estágio a disciplina obrigatória Orgânica I (QUI0340), que permitiu o aprendizado de noções básicas sobre hidrocarbonetos, como estrutura e nomenclatura. De forma geral, a disciplina optativa Seminários de petróleo e gás natural (DEQ0375) propiciou uma boa compreensão inicial a respeito dos constituintes do petróleo e do gás natural. E as disciplinas também optativas Introdução à engenharia de petróleo (PTR0106) e Introdução ao processamento de gás natural (DEQ0552) permitiram uma visão mais aprofundada do processamento de petróleo e gás. Também foi de grande importância a disciplina Instrumentação na indústria química (DEQ0529) que possibilitou conhecimentos sobre manômetros e outros tipos de instrumentos.

As disciplinas obrigatórias Cinética e reatores químicos (DEQ0521) e Transferência de massa (DEQ0507) permitiram uma melhor compreensão do conceito de reatores miniaturizados, embora esse tema não tenha sido tratado nas disciplinas.

A disciplina obrigatória Ciência e engenharia dos materiais (DEQ0525) permitiu um conhecimento inicial sobre as técnicas utilizadas nas análises para caracterização dos materiais, como MEV e DRX.

5. AVALIAÇÃO DO RETORNO DO ESTÁGIO

O estágio permitiu um aprendizado aprofundado da cromatografia gasosa, que é uma importante técnica de análise e separação de compostos voláteis, bastante utilizada na análise de amostras de gás natural e na indústria petrolífera em geral.

Foi possível compreender conceitos inerentes à cromatografia gasosa, tais como: gás de arraste, injeção de amostra, colunas empacotadas e capilares, e detectores.

Também permitiu o contato com um ambiente mais empresarial, saindo do âmbito da universidade. Foi possível ver na prática tubulações de gases, manômetros e válvulas reguladoras, e outros equipamentos de instrumentação em geral. Também foi possível perceber a importância e aplicação de um sistema de gestão da qualidade em um ambiente empresarial.

Além disso também houve contato com técnicas de caracterização de materiais e com o estudo de microfluidos. As técnicas de caracterização de materiais já são utilizadas há décadas por indústrias, empresas e universidades e apresentam grande importância no ramo da engenharia de materiais. O estudo de microfluidos e de técnicas de miniaturização começou a ocorrer nas últimas décadas e é um campo bastante promissor para a engenharia química.

6. CONTRIBUIÇÕES PARA A EMPRESA

No período em que o estágio foi desenvolvido no Laboratório de Qualidade do Gás (LQG) do CTGAS-ER as contribuições para a empresa se deram principalmente através do auxílio na realização das análises de determinação de constituintes e de compostos de enxofre de amostras de gás natural provenientes de diversas distribuidoras do Nordeste; incluindo os procedimentos de calibração, identificação e acompanhamentos das amostras analisadas e geração de relatórios com os resultados das análises cromatográficas.

Também foi prestado auxílio através de pesquisa na literatura sobre o tema de absorção de dióxido de carbono por alcanolaminas com utilização de técnicas de miniaturização.

7. COMENTÁRIOS GERAIS

O estágio no LQG (CTGAS-ER) foi bastante importante para concretizar minha formação acadêmica no curso de engenharia química por permitir a obtenção de conhecimentos sobre cromatografia e sobre gás natural em geral e também por permitir o contato com um ambiente empresarial de prestação de serviços, saindo um pouco do âmbito da universidade e de laboratórios de pesquisa.

O contato com os profissionais do LQG, mais especificamente, e do CTGAS-ER propiciou grande crescimento profissional e acadêmico através da partilha de conhecimentos técnicos.

8. REFERÊNCIAS

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 9 ed. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, 2014.

JING, H.; AMIRAV, A. Pulsed flame photometric detector – a step forward towards universal heteroatom selective detection. **Journal of Chromatography A**, v. 805, p. 177-215, 1998.

LII, J. et al. Microfluidics. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, 2006.

MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M. **Basic Gas Chromatography**. 2 ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

NOËL, T.; HESSEL, V. Micro Process Technology, 3. Applications. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.

SILVA JUNIOR, A. I. et al. (Ed.). **Análise instrumental: Cromatografia a gás**. Instituto Federal do Rio de Janeiro, Campus Maracanã, 2009.