



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

HUGO ANDERSSON DANTAS MEDEIROS

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO MULTIFÁSICO DE MISTURAS DE PETRÓLEO E
DIÓXIDO DE CARBONO EM CONDIÇÕES DE ALTA PRESSÃO E ALTA
TEMPERATURA**

FORTALEZA

2022

HUGO ANDERSSON DANTAS MEDEIROS

ESTUDO DO EQUILÍBRIO MULTIFÁSICO DE MISTURAS DE PETRÓLEO E DIÓXIDO
DE CARBONO EM CONDIÇÕES DE ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa.
Coorientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M439e Medeiros, Hugo Andersson Dantas.
ESTUDO DO EQUILÍBRIO MULTIFÁSICO DE MISTURAS DE PETRÓLEO E DIÓXIDO DE CARBONO EM CONDIÇÕES DE ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA / Hugo Andersson Dantas Medeiros. – 2022.
103 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa.

Coorientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.

1. Engenharia Química. 2. Comportamento de fases. 3. Petróleo. 4. Dióxido de carbono. I. Título.
CDD 660

HUGO ANDERSSON DANTAS MEDEIROS

ESTUDO DO EQUILÍBRIO MULTIFÁSICO DE MISTURAS DE PETRÓLEO E DIÓXIDO
DE CARBONO EM CONDIÇÕES DE ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
Centro Universitário SENAI CIMATEC

Dr. José Francisco Romero Yanes
Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)

A Deus.

À minha mãe, Françaide Medeiros.

AGRADECIMENTOS

Há algum tempo, tomei a decisão de me dedicar à pesquisa. Existiram momentos difíceis, os quais acreditei não ser capaz. Aproveito para agradecer a todos que me ajudaram a concluir mais uma etapa da minha vida.

A Deus, por sempre me dar forças.

À minha mãe, Françuleide Medeiros, que não teve oportunidade de concluir os estudos, mas incentivou-me a seguir esse caminho com fé e persistência.

Ao Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa e Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana, pela excelente orientação, confiança, todo o apoio técnico e discussões durante as atividades desenvolvidas no laboratório.

Ao Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada da Universidade Federal do Ceará.

Aos participantes da banca examinadora, Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Dr. José Francisco Romero Yanes pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos meus grandes amigos Alanderson A. Araújo Alves, Maxwell R. Laurentino da Silva, Lucas H. Gomes de Medeiros por todo o apoio durante as atividades de laboratório. Em especial, ao meu grande amigo Peterson Y. Gomes de Medeiros, por ser meu colega de estudos há anos. Muito obrigado.

À minha namorada, Deyse Karine dos Santos, por todo o apoio e incentivo.

Ao meu ex-professor e amigo Rafael Barbosa Rios, por acreditar em mim e sempre me apoiar.

Por me mostrar o quanto o mundo da pesquisa é magnífico e encantador. Obrigado.

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

RESUMO

Nessa dissertação, novos dados de transição de fase para uma amostra de petróleo do pré-sal brasileiro recombinação com CO₂ são apresentados por intermédio de diferentes técnicas experimentais diretas e indiretas como difração do laser, curva pressão-volume relativo (curva PV), método visual e microscopia em alta pressão, para pressões até 90,00 MPa e temperaturas de 40,0 a 140,0 °C. Método da curva pressão-volume relativo, junto com sinal de transmitância de laser NIR (do acrônimo inglês, *near infrared*) foram utilizados como métodos indiretos, bem como a observação direta da amostra foi utilizada como método direto para identificação da ocorrência de uma fase vapor e/ou sólida. Além disso, uma configuração experimental adicional foi proposta como técnica direta, de modo que, um microscópio de alta pressão (HPM) é utilizado em conjunto com um arranjo SWIR (do acrônimo inglês, *short-wave infrared*) para uma melhor observação de transições de fases complexas como líquido-líquido, líquido-fluido e sólido-líquido-fluido. A partir desse método, é possível determinar a ocorrência de uma nova fase com maior acurácia, bem como observar o comportamento de redissolução dessas frente variações nas condições de pressão e temperatura. Apenas o equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi observado para os sistemas petróleo + CO₂ com baixo teor de gás (37,9 e 50,0 mol % CO₂) em todo o domínio de temperatura investigado. No entanto, para os sistemas com alto teor de gás (76,6, 80,6 e 84,2 mol % CO₂) um equilíbrio líquido-líquido foi detectado a uma temperatura acima da temperatura crítica do CO₂, apresentando um comportamento de expansão à medida que a pressão do sistema diminuiu, demonstrando um aumento no tamanho das gotas de líquido, se assemelhando a uma transição líquido-vapor. Foi observado uma fase sólida sem redissolução com o aumento da pressão, a qual pode ser associada a asfalteno para os sistemas petróleo + CO₂ com alto teor de gás. Outra fase sólida foi detectada com difícil redissolução por aumento da temperatura, apresentando-se como uma fina dispersão sólida, a qual pode ser associada a parafina. Após todos os experimentos PVT, pode-se apontar que a utilização da curva PV concomitantemente a técnica de espalhamento de luz e observação direta do fluido foi suficiente para estudos do equilíbrio líquido-vapor. Contudo, a utilização do HPM-SWIR mostrou-se como uma técnica indispensável para estudos de equilíbrio líquido-líquido em alta pressão. Além disso, comportamentos de fases envolvendo fase sólida, a observação direta por intermédio do HPM-SWIR demonstrou-se satisfatória.

Palavras-chave: comportamento de fases; petróleo; dióxido de carbono; SWIR; equilíbrio líquido-líquido

ABSTRACT

In this work, a new phase transition data set for high opacity Brazilian pre-salt crude oil recombined with CO₂ are presented by the intermediate of two different experimental techniques, i.e., indirect and direct, for pressure up to 90.00 MPa and temperature from 40.0 to 140.0 °C. The pressure-relative volume curve (PV curve) and NIR (near-infrared) transmittance signal were used as indirect methods. Moreover, direct observation was used as a direct method to identify a vapor or solid phase. Furthermore, an additional configuration for direct experimental has been proposed by using a high-pressure microscope (HPM) coupled with a SWIR (short-wave infrared) arrangement (camera and light source) to better observe complex phase transitions as either liquid-liquid, liquid-fluid, or solid-liquid-fluid. For crude oil + CO₂ systems with lower gas content (37.9 and 50.0 mol % CO₂) only vapor-liquid equilibria (VLE) were observed for all temperature domains investigated. However, for high gas content (76.6, 80.6, and 84.2 mol % CO₂) and liquid-liquid equilibria (LLE) were detected above CO₂ critical temperature. Nevertheless, a liquid-liquid expansion was observed with a pressure decrease, marked by a liquid drop size increase, resembling a vapor-liquid transition. A solid-phase was observed, and it could be related to asphaltene for crude oil + CO₂ at high gas content with no redissolution by increasing pressure. Another solid phase was detected and was associated with wax, as fine solid dispersion morphology with slow redissolution kinetic against temperature. Firstly, after all the PVT experiments, the use PV curve along with light scattering and direct observation for vapor-liquid equilibrium. Secondly, HPM-SWIR as the visual technique was indispensable for high-pressure liquid-liquid equilibrium. Thirdly, HPM-SWIR along with light scattering technique for asphaltene precipitation above saturation pressure. Finally, HPM-SWIR as a visual technique is recommended to determine wax appearance temperature.

Keywords: phase behavior; crude oil; carbon dioxide; SWIR; liquid-liquid equilibrium

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Perfil de produção de óleo (linha contínua), gás (linha tracejada) e água (linha pontilhada) para campos onshore em função do tempo.	20
Figura 2 – Estrutura hipotética de uma molécula de asfalteno.	22
Figura 3 – Formação de cluster baseado na estrutura de "ilha" de Yen-Mullins.	23
Figura 4 – Envelope de precipitação de asfaltenos (superior e inferior) em função da pressão e temperatura para um fluido petrolífero típico.	24
Figura 5 – Estrutura típica de uma molécula de parafina.	25
Figura 6 – Envelope de precipitação de parafinas (PT). Transição líquido → sólido-líquido de parafinas.	26
Figura 7 – Diagrama de fases (Pxy) para mistura binária metano(1) + n-butano(2) à 37,8 °C.	28
Figura 8 – Classificação para comportamento de fases de misturas binárias com componentes orgânicos.	29
Figura 9 – Comportamento de fases para misturas binárias (Tipo I).	30
Figura 10 – Comportamento de fases para misturas binárias (Tipo II).	31
Figura 11 – Comportamento de fases para misturas binárias (Tipo III).	32
Figura 12 – Comportamento de fases para misturas binárias (Tipo IV).	34
Figura 13 – Comportamento de fases para misturas binárias (Tipo V).	35
Figura 14 – Comportamento de fases para misturas binárias (Tipo VI).	36
Figura 15 – Ilustração de uma curva pressão-volume relativo a partir de um teste de expansão à composição constante.	39
Figura 16 – Desenho esquemático da célula PVT, microscópio de alta pressão (HPM) e equipamentos utilizados para preparação e realização dos experimentos.	45
Figura 17 – Fluxograma do procedimento para ensaio de expansão à composição constante.	48
Figura 18 – Diagrama (PT) com transições líquido → líquido-vapor para os sistemas petróleo + CO ₂ com baixo teor de gás (37,9 [quadrado] e 50,0 [circulo]) mol % CO ₂	51
Figura 19 – Curva pressão-volume relativo e sinal de potência do laser NIR durante teste CCE à 120,0 °C para os sistemas petróleo + CO ₂ (37,9 e 50,0 mol % CO ₂).	52
Figura 20 – Fase vapor observada através da janela de safira no topo da célula PVT para o sistema petróleo + CO ₂ (37,9 e 50,0 mol % CO ₂).	53
Figura 21 – Diagrama de fases para misturas petróleo + CO ₂ (76,6 mol % CO ₂) [ELL (◆), ELV (●), ELF (●) e ESLF (■)].	55

Figura 22 – Teste CCE para mistura petróleo + CO ₂ (76,6 mol % CO ₂) à 80,0, 100,0, 120,0 °C. Esquerda: Curva PV junto e sinal de potência do laser NIR; Direita: Observação direta através da janela de safira.	57
Figura 23 – Sinal de potência do laser NIR durante teste CMC para mistura petróleo + CO ₂ (76,6 mol % CO ₂) à 55,16 MPa (○)[círculo azul], 75,84 MPa (○)[círculo verde] e 89,63 MPa (○)[círculo vermelho] em função da temperatura.....	58
Figura 24 – Observação direta utilizando HPM-SWIR para o sistema petróleo + CO ₂ (76,6 mol % CO ₂) a partir dos testes de depleção isotérmica à 120,0, 100,0 e 80,0 °C.	59
Figura 25 – Observação direta utilizando HPM-SWIR para o sistema petróleo + CO ₂ (76,6 mol % CO ₂) durante os testes CMC à 89,63 e 48,26 MPa, conforme a seguir: a) CMC à 89,63 MPa; b) CMC à 48,26 MPa; c) aquecimento isobárico à 89,63 MPa; e d) aquecimento isobárico à 48,26 MPa.	62
Figura 26 – Diagrama de fases para misturas petróleo + CO ₂ (80,6 mol % CO ₂) [ELL (◆) e ELF (●)]......	63
Figura 27 – Teste CCE para mistura petróleo + CO ₂ (80,6 mol % CO ₂) à 100,0, 120,0, 140,0 °C. Esquerda: Curva PV junto e sinal de potência do laser NIR; Direita: Observação direta através da janela de safira. *Seta: fase sólida.	64
Figura 28 – Observação direta utilizando HPM-SWIR para o sistema petróleo + CO ₂ (80,6 mol % CO ₂) a partir dos testes de depleção isotérmica à 90,0, 100,0, 120,0 e 140,0 °C.	65
Figura 29 – Observação direta utilizando HPM-SWIR para o sistema petróleo + CO ₂ (80,6 mol % CO ₂) a partir dos testes CMC à 62,05 MPa: Resfriamento e aquecimento isobárico. Setas: Expansão do ELL.....	68
Figura 30 – Teste CCE para mistura petróleo + CO ₂ (84,2 mol % CO ₂) à 120,0 e 140,0 °C. Esquerda: Curva PV junto e sinal de potência do laser NIR; Direita: Observação direta através da janela de safira.	70
Figura 31 – Observação direta utilizando HPM-SWIR para o sistema petróleo + CO ₂ (84,2 mol % CO ₂) a partir do teste CMC à 89,63 MPa.	71
Figura 32 - Diagrama pressão-composição demonstrando regiões de ELV e ELL à 80,0, 90,0, 100,0, 120,0 e 140,0 °C.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Peso molecular, °API e análise S.A.R.A. para amostra de petróleo analisada.	43
Tabela 2 - Estabilidade da amostra de petróleo por intermédio de 4 diferentes testes.	44
Tabela 3 – Especificação do gás utilizado para realização dos experimentos.	44
Tabela 4 – Especificações técnicas da célula PVT.	45
Tabela 5 - Dados de transição de fases para os sistemas petróleo + CO ₂ com baixo teor de gás (37,9 e 50,0 mol % CO ₂)*	51
Tabela 6 - Dados de transição de fases para os sistemas petróleo + CO ₂ (76,6 mol % CO ₂)* .	54
Tabela 7 - Dados de transição de fases para os sistemas petróleo + CO ₂ (80,6 mol % CO ₂)* .	63
Tabela 8 – Guia para comportamento de fases de amostras de petróleo de alta opacidade recombinação com CO ₂ por intermédio de técnicas diretas e indiretas.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Asf.	Asfalteno
CCE	<i>Constant Composition Expansion</i>
CMC	<i>Constant Mass Cooling</i>
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
ELLV	Equilíbrio líquido-líquido-vapor
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
EOR	Enhanced oil recovery
EPA	Envelope de precipitação de asfaltenos
ESLV	Equilíbrio sólido-líquido-vapor
HPHT	High pressure and high temperature
HPM	Microscópio de alta-pressão
<i>LCEP</i>	<i>Lower Critical End Point</i>
NIR	<i>near infrared</i>
GOR	<i>Gas oil Ratio</i>
PV	Pressão-volume relativo
PVT	Pressão/Volume/Temperatura
SDS	Sistema de Detecção de Sólidos
SWIR	<i>short-wave infrared</i>
TIAC	Temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafinas
<i>UCEP</i>	<i>Upper Critical End Point</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	ASPECTOS GERAIS DOS FLUIDOS DE RESERVATÓRIOS	19
2.1.1	<i>Asfaltenos</i>	21
2.1.1.1	<i>Comportamento de fase para asfaltenos</i>	23
2.1.2	<i>Parafinas</i>	25
2.1.2.1	<i>Comportamento de fases para parafinas</i>	26
2.2	DIAGRAMA DE FASES PARA MISTURAS BINÁRIAS	27
2.2.1	<i>Classificação de diagramas de fases para misturas binárias</i>	28
2.2.1.1	<i>Tipo I</i>	29
2.2.1.2	<i>Tipo II</i>	30
2.2.1.3	<i>Tipo III</i>	32
2.2.1.4	<i>Tipo IV</i>	33
2.2.1.5	<i>Tipo V</i>	34
2.2.1.6	<i>Tipo VI</i>	35
2.3	COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS PETRÓLEO + DIÓXIDO DE CARBONO 36	
2.4	TÉCNICAS PARA DETECÇÃO DE TRANSIÇÃO DE FASES	37
2.4.1	<i>Expansão à composição constante</i>	37
2.4.2	<i>Técnica de espalhamento de luz</i>	39
2.4.3	<i>Microscópio de alta pressão</i>	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	MATERIAIS	43
3.1.1	<i>Amostra de petróleo e gás utilizados</i>	43
3.1.2	<i>Aparato PVT</i>	44
3.2	MÉTODOS	46
3.2.1	<i>Preparação da mistura, expansão à composição constante (CCE) e resfriamento à composição constante (CMC)</i>	46
3.3	CONFIGURAÇÃO ADICIONAL PARA O MICROSCÓPIO DE ALTA PRESSÃO (HPM-SWIR)	49
4	RESULTADOS	50

4.1	COMPORTAMENTO DE FASES PARA SISTEMAS COM BAIXO TEOR DE GÁS (37,9 E 50,0 MOL % CO₂).....	50
4.2	COMPORTAMENTO DE FASES PARA SISTEMAS COM ALTO TEOR DE GÁS (76,6 % , 80,6 % E 84,2 % MOL CO₂)	53
4.3	GUIA PARA ESTUDO DE COMPORTAMENTO DE FASES DE AMOSTRAS DE ALTA OPACIDADE + DIÓXIDO DE CARBONO	72
5	CONCLUSÃO.....	76
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE A – INCERTEZAS COMBINADAS	82
	APÊNDICE B – CURVA PRESSÃO-VOLUME RELATIVO, POTÊNICAL DO LASER NIR PARA TESTES CCE E CMC.....	84
	APÊNDICE C –VISUALIZAÇÃO DIRETA POR INTERMÉDIO DO HPM-SWIR.....	93

1 INTRODUÇÃO

Variações na pressão, temperatura e composição durante a produção do petróleo podem ser responsáveis por transições de fases complexas, ocasionando uma mudança no padrão do escoamento. Diante disso, o conhecimento sobre o comportamento de fases de fluidos de reservatórios é de suma importância para o projeto e otimização de processos de produção de petróleo (MANCILLA-POLANCO *et al.*, 2019), especialmente para processos de recuperação avançada (EOR, do acrônimo inglês *Enhanced oil recovery*) utilizando mecanismos miscíveis de deslocamento, onde a composição global do fluido produzido pode variar. Processos EOR têm como objetivo, por exemplo, a injeção de um gás de baixo peso molecular como dióxido de carbono no reservatório, sob condições de alta pressão, permitindo a manutenção da pressão do reservatório em níveis econômicos de produção.

O dióxido de carbono (CO₂) tem sido objeto de estudo nas etapas de produção de petróleo, sobretudo em processos EOR, em virtude de complexos fenômenos que intervêm no comportamento de fases de fluidos petrolíferos; quer por seu uso em processos de recuperação avançada de petróleo, quer por sua composição intrínseca com alta concentração de CO₂. Portanto, estudos de comportamento de fases de misturas de petróleo + CO₂ demonstram uma certa relevância para indústria petrolífera, possibilitando ter um entendimento acerca da solubilidade do CO₂ no petróleo sob condições de reservatório (ARAÚJO *et al.*, 2016). Ademais, a determinação de diagrama de fases para essas misturas (petróleo + CO₂) podem fornecer informações as quais possibilitam a montagem de estratégias que permitam evitar ou mitigar problemas decorrentes de um fluxo multifásico.

van Konynenburg e Scott (1980) propuseram uma classificação de diagrama de fases para misturas binárias de compostos orgânicos, baseado em linhas críticas que delimitam equilíbrio entre duas ou mais fases. Essa classificação pode ser utilizada para misturas envolvendo petróleo, de maneira que a mistura multicomponente seja considerada como um pseudocomponente. Em condições iniciais de projeto, o conhecimento acerca do equilíbrio líquido-vapor mostra ser suficiente para estudos iniciais de estratégia de separação (ROMERO YANES, 2021), porém, comportamentos de fases mais complexos podem ser observados durante a produção de petróleo (por exemplo, equilíbrio sólido-líquido, sólido-líquido-vapor e líquido-líquido-vapor). A assimetria entre os componentes de uma mistura petróleo + gás pode ocasionar o surgimento de equilíbrio de fases complexo sob condições específicas, por exemplo, equilíbrios líquido-líquido ou líquido-líquido-vapor (ROMERO

ROMERO YANES *et al.*, 2020b). Em geral, a ocorrência de duas fases líquidas em equilíbrio está associada à baixas temperaturas, alto teor de CO₂ e uma elevada razão gás/óleo (GOR, do acrônimo inglês *Gas oil ratio*). Contudo, algumas misturas petróleo + CO₂ apresentam um equilíbrio líquido-líquido-vapor em uma região incomum, acima da temperatura crítica do CO₂ (CARDOSO *et al.*, 2015; DARIDON *et al.*, 2020; ROMERO YANES *et al.*, 2020b). Além disso, no caso de regiões de produção em águas ultra-profundas, onde condições de temperatura suficientemente baixa podem favorecer o aparecimento de uma fase sólida (parafínica).

Para amostras de petróleo translúcidas (por exemplo, gás condensado), uma simples observação direta pode ser utilizada para identificar transições líquido para líquido-vapor ou líquido para sólido-líquido (DARIDON *et al.*, 2001). No entanto, devido à natureza opaca que alguns fluidos de reservatórios apresentam, a utilização de uma técnica de grande acurácia para mensurar transições de fluidos petrolíferos ainda é um desafio no que diz respeito a experimentos PVT. Além disso, a ocorrência do equilíbrio líquido-vapor por intermédio da observação direta do fluido é limitada devido à alta opacidade da amostra somado a alta dispersividade das fases. Tal comportamento pode ser observado para amostras de petróleo pesadas, onde a formação de fases microscópicas como asfaltenos e parafinas, também não são observadas por inspeção direta do petróleo.

A utilização de células PVT possibilitam em alguns casos a inspeção direta do fluido concomitantemente ao monitoramento da compressibilidade da amostra durante testes de expansão à composição constante (CCE, do acrônimo inglês *Constant Composition Expansion*), permitindo identificar transições líquido para líquido-vapor (DARIDON *et al.*, 2020; JOHNSTON *et al.*, 2017; MANCILLA-POLANCO *et al.*, 2019; ROMERO YANES *et al.*, 2020a, 2020b, 2021b). Contudo, para fluidos que apresentam um alto teor de gás associado à sua composição, não é observado uma mudança significativa na compressibilidade, mesmo com o surgimento de uma fase vapor, tornando a determinação do equilíbrio líquido-vapor apenas dependente da observação direta do fluido, se possível. O microscópio de alta-pressão (HPM) também é uma técnica visual que vem sendo utilizado para avaliar comportamento de fases como precipitação de asfaltenos (CARDOSO *et al.*, 2015; MANCILLA-POLANCO *et al.*, 2019; MOHAMMADI *et al.*, 2015), precipitação de parafinas (DARIDON; PAULY; MILHET, 2002) e equilíbrio líquido-líquido (JOHNSTON *et al.*, 2017; ROMERO YANES *et al.*, 2021c). Contudo, para amostra de alta opacidade, a utilização do microscópio de alta-pressão convencional, apenas o equilíbrio líquido-vapor pode ser observado com certa acurácia.

A obtenção de diferentes propriedades de fluidos de reservatório com objetivo de tentar contornar algumas limitações de experimentos PVT convencionais, permitem determinar transições de fases indiretamente (ROMERO YANES, 2021). Dentre essas propriedades, têm-se o monitoramento de propriedades ópticas, como transmitância de luz da amostra (CARDOSO *et al.*, 2015; HAMMAMI *et al.*, 2000; IDEM; IBRAHIM, 2002), medição de propriedades de transporte, como viscosidade (SHADMAN *et al.*, 2012), propriedades térmicas, como calorimetria (ANDERSEN; BIRDI, 1991; JUYAL *et al.*, 2011), propriedades acústicas (CARRIER *et al.*, 2000; DARIDON; CARRIER, 2017) podem ser utilizadas como métodos indiretos para detecção de transições líquido para líquido-vapor, sólido-líquido e precipitação de asfaltenos. Apesar da variedade de técnicas que podem ser utilizadas para estudos de comportamento de fases de petróleo, a utilização de uma única técnica isolada, como espalhamento de luz, pode retornar resultados errôneos (AQUINO-OLIVOS *et al.*, 2001; CARDOSO *et al.*, 2015; HAMMAMI *et al.*, 2000), sobretudo para amostras que apresentem ocorrência de duas fases líquidas em equilíbrio (CARDOSO *et al.*, 2015), sugerindo a combinação entre técnicas diretas e indiretas para estudos de comportamento de fases de petróleo.

Diante disso, o presente trabalho pretende estudar o comportamento de fases de amostra de petróleo do pré-sal brasileiro de alta opacidade recombinado com CO₂, bem como demonstrar o uso de uma configuração adicional para um microscópio de alta-pressão acoplado a uma câmera e fonte de luz SWIR (*short wave infrared*) (HPM-SWIR) para o estudo do comportamento de fases complexos. Os resultados obtidos a partir da observação direta por intermédio do HPM-SWIR foram comparados com as seguintes técnicas: observação direta do fluido através de uma janela de safira, espalhamento de luz NIR (do acrônimo inglês, *near infrared*) utilizando um sistema de detecção de sólidos (SDS) e avaliação da compressibilidade através da curva pressão-volume relativo. A combinação destas técnicas diretas e indiretas podem permitir um melhor entendimento sob os equilíbrios multifásicos que acontecem durante o processamento natural de depleção do petróleo durante sua produção. Por fim, sugestões para detecção de comportamento de fases são apresentadas baseando-se nos resultados obtidos na utilização das técnicas disponíveis para essa dissertação, bem como no caráter da redissolução das fases frente à alterações de pressão e temperatura.

1.1 Objetivos

Os objetivos geral e específicos propostos para essa dissertação foram:

❖ Objetivo geral

Estudar experimentalmente o comportamento de fases de misturas de uma amostra de petróleo do pré-sal brasileiro de alta opacidade com dióxido de carbono.

❖ Objetivos específicos

- I. Construção do diagrama de fases para misturas petróleo + dióxido de carbono utilização de um conjunto de técnicas diretas (observação direta e HPM-SWIR) e indiretas (curva PV, espalhamento de luz) nas seguintes composições: 37,9, 50,0, 76,6, 80,6 e 84,2 mol % CO₂ em condições de pressão até 90,00 MPa e temperatura entre 40,0 -140,0 °C;
- II. Identificação da ocorrência de equilíbrios de fases complexos;
- III. Sugestões para estudos de comportamentos de fases baseado na sensibilidade às técnicas utilizadas nessa dissertação, aspectos estruturais observados no HPM-SWIR e redissolução frente a variações na pressão e temperatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa seção serão abordados alguns dos vários temas teóricos que compreendem essa dissertação.

2.1 Aspectos gerais dos fluidos de reservatórios

Fluidos obtidos em reservatórios de petróleo podem ser definidos como uma mistura complexa formada majoritariamente por hidrocarbonetos, como o metano (CH_4) contendo apenas 1 átomo de carbono, assim como hidrocarbonetos mais pesados. Outros componentes como ácido sulfídrico (H_2S), dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2) também compõem o petróleo (FANCHI, 2007; PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015). Dentre os hidrocarbonetos presentes no petróleo, estes podem ser definidos como:

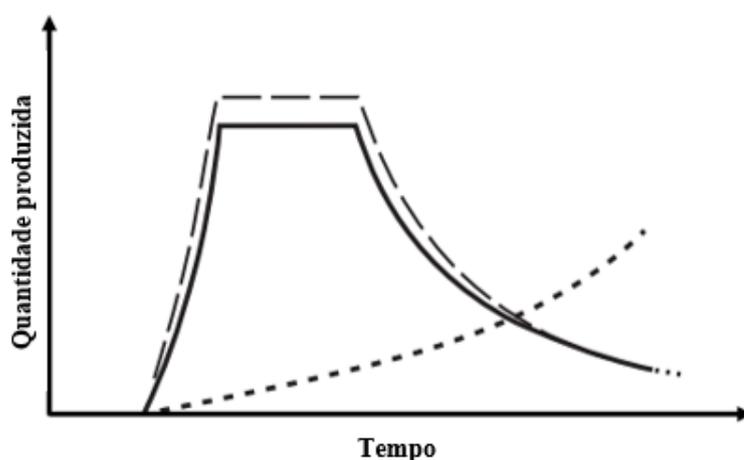
- Parafínicos: Componentes formados por ligações simples, divididos em *n*-parafinas os quais formam cadeias carbônicas lineares e *i*-parafinas onde apresentam pelo menos 1 cadeia alquil. Componentes parafínicos são comumente chamados de alcanos;
- Naftênicos: Compostos semelhantes as parafinas, contudo, apresentam estruturas cíclicas com seguimentos ($-\text{CH}_2$) interligados através de ligações simples. Esses componentes são comumente chamados de cicloalcanos;
- Aromáticos: Apresentam uma ou mais estruturas cíclicas, porém, com ligações duplas presente nos anéis aromáticos alternadas com ligações simples.

Uma vez que o petróleo é definido como uma mistura complexa, realizar uma análise composicional a fim de discretizar seus constituintes não é uma tarefa trivial, dessa forma, sua caracterização é feita a partir da separação do petróleo em 4 grupos, a saber: saturados: hidrocarbonetos formados por ligações simples (*n*-alcanos, *i*-alcanos e cicloalcanos); aromáticos: componentes que apresentam um ou mais anéis benzeno; resinas: componentes de grande cadeia carbônica e alta polaridade, contendo anéis aromáticos ou naftênicos nas extremidades ligados a heteroátomos como oxigênio, enxofre e nitrogênio, podendo se apresentar como líquidos pesados; asfaltenos: compostos não voláteis de alta polaridade formados por componentes aromáticos condensados insolúveis solventes

parafínicos como n-heptano. Para essa discretização é designado o acrônimo: S.A.R.A. (FANCHI, 2007).

No que compete ao comportamento de fases de fluidos petrolíferos, a depender das condições termodinâmicas de pressão (P), temperatura (T) e composição (x) em que o petróleo se encontra, os componentes dessa mistura podem estar distribuídos nas fases sólida, líquida e/ou gás. Por fase, entende-se como uma porção homogênea, delimitada por uma barreira a qual é fisicamente separada de outra fase (FANCHI, 2007). De maneira simples, a produção de petróleo em campos de produção em terra (*onshore*) se dá pelo escoamento natural do fluido de um local de maior pressão (reservatório) para um local de menor pressão (superfície). Contudo, a quantidade de óleo produzida alcança um platô após determinado tempo (ver Figura 1), fazendo-se necessário fornecer energia para dar continuidade a produção (FERREIRA, 2018). Para tanto, a aplicação de processos de recuperação em reservatórios de petróleo utiliza desde injeção de água até injeção de gases de baixo peso molecular como CO₂, o quais permitem manter a pressão do reservatório acima da pressão de superfície, postergando o declínio produtivo de óleo (GUDMUNDSSON, 2018).

Figura 1 – Perfil de produção de óleo (linha contínua), gás (linha tracejada) e água (linha pontilhada) para campos *onshore* em função do tempo.



Fonte: Adaptado de (GUDMUNDSSON, 2018).

A utilização de CO₂ como fluido de pressurização em métodos de recuperação avançada (EOR, do acrônimo inglês *enhanced oil recovery*), apresenta vantagens devido a sua alta solubilidade no petróleo (ORR; YU; LIEN, 1981), possibilitando extrair o óleo o qual não foi produzido de maneira convencional (diferença de pressão), bem como, promover a

diminuição da viscosidade do petróleo, melhorando sua fluidez. Além disso, a utilização do dióxido de carbono pode ser útil às questões climáticas ambientais. No entanto, uma desvantagem associada ao uso de CO₂ para EOR pode ser relacionada a sua capacidade de induzir a precipitação de asfaltenos, comprometendo a garantia de escoamento do processo (FERREIRA, 2018). Dessa forma, o entendimento acerca do comportamento de fases de petróleo e misturas com gás em condições de altas pressões e altas temperaturas (HPHT, do acrônimo inglês *high pressure and high temperature*) é de suma importância para o desenvolvimento e otimização de processos de produção, sobretudo em processos EOR utilizando gases (AL GHAFRI *et al.*, 2014; AQUINO-OLIVOS *et al.*, 2013; JOHNSTON *et al.*, 2017) onde a composição geral do fluido produzido é modificada.

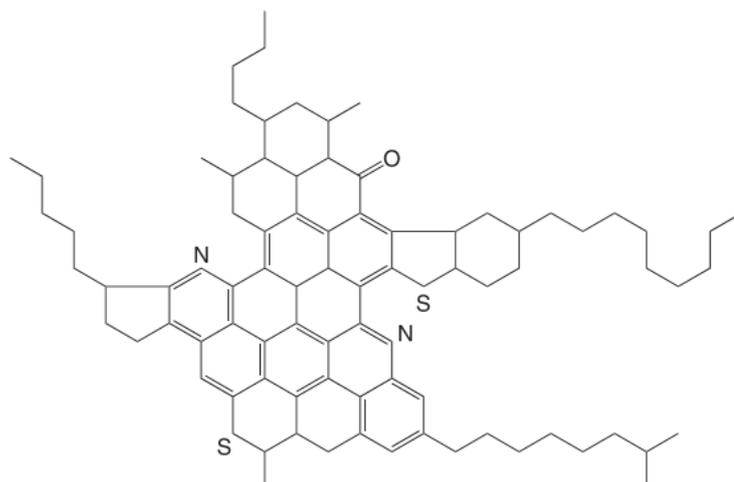
Além disso, flutuações nas condições de pressão, temperatura e composição durante a produção de petróleo, podendo favorecer a coexistência de duas ou mais fases em equilíbrio, o qual é denominado como fluxo multifásico (ROMERO YANES *et al.*, 2020b). Durante o fluxo multifásico pode-se observar precipitação de sólido como asfaltenos e/ou parafinas (GUDMUNDSSON, 2018), formação de duas fases líquidas ou a existência de 3 fases. A instabilidade e deposição de asfaltenos devido a mudanças nas propriedades (pressão, temperatura e composição) pode ser observada no reservatório, nas tubulações e linhas de produção, contudo, a precipitação dos asfaltenos é comumente associada a flutuações na pressão e composição (ALIMOHAMMADI; ZENDEHBOUDI; JAMES, 2019). No que diz respeito a precipitação de parafinas, o efeito da pressão é observado no aumento da temperatura de aparecimento de cristais de parafina (*TIAC*) (FANCHI, 2007), porém, esse fenômeno é fortemente dependente da temperatura, podendo ocorrer em uma domínio de temperatura de 40 – 68 °C (AQUINO-OLIVOS *et al.*, 2013).

2.1.1 Asfaltenos

Asfaltenos são comumente definidos como a fração de maior peso molecular (\approx 750 g/mol) e maior polaridade presente no petróleo (MULLINS, 2011), o qual é solúvel em hidrocarbonetos aromáticos como benzeno e tolueno e insolúvel em hidrocarbonetos parafínicos leves como *n*-pentano e *n*-heptano (FANCHI, 2007; GUDMUNDSSON, 2018; PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015). Apesar do estado de equilíbrio em que os asfaltenos se encontram no petróleo ser desconhecido, é certo que eles tendem a formar aglomerados (MULLINS, 2011). A estrutura dos asfaltenos tendem a apresentar moléculas

aromáticas ligadas a heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre (GUDMUNDSSON, 2018). A Figura 2 ilustra uma estrutura hipotética de uma molécula de asfalto.

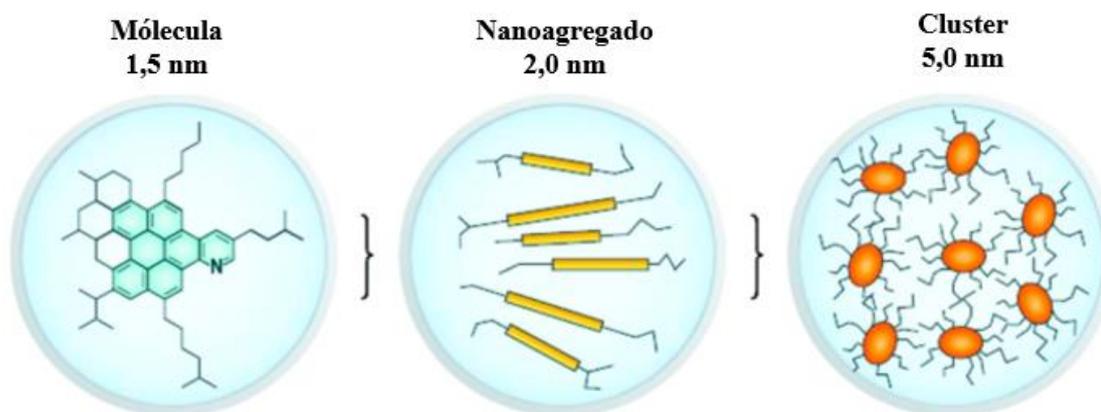
Figura 2 – Estrutura hipotética de uma molécula de asfalto.



Fonte: (GUDMUNDSSON, 2018).

Dois modelos para descrever a estrutura molecular dos asfaltenos podem ser encontrados na literatura, denominados como modelo “ilha” e “arquipélago”. Ambos consideram que a molécula do asfalto seja composta por um núcleo de hidrocarbonetos poliaromáticos com ramificações alquila, porém, o modelo “ilha” é mais comumente utilizado, apresentando um “núcleo” com as ramificações alquila. Contudo, no que diz respeito ao modelo arquipélago assume-se que o núcleo da molécula de asfalto seja composto por uma diversidade de núcleos poliaromáticos conectados por cadeias alquila (ALIMOHAMMADI; ZENDEHBOUDI; JAMES, 2019). A tendência natural dos asfaltenos se aglomerarem provoca a formação de agregados (FANCHI, 2007) e como consequência de um aglomerado de moléculas de alto peso molecular, esses tendem a formar clusters e por conseguinte, sua precipitam. A Figura 3 ilustra de maneira simples como ocorre o processo de aglomeração, crescimento e formação de clusters dos asfaltenos, baseado no modelo Yen-Mullins.

Figura 3 – Formação de cluster baseado na estrutura de "ilha" de Yen-Mullins.



Fonte: Adaptado de Mullins (2011).

O processo natural de depleção do petróleo durante o escoamento do reservatório à superfície promove a expansão de frações leves do petróleo, pode ocasionar a desestabilização e precipitação da fração asfaltenica dissolvida no petróleo, uma vez que essa apresenta uma insolubilidade em *n*-alcanos leves (CARDOSO, 2014; JOHNSTON et al., 2017; VERDIER et al., 2006). Como consequência, problemas de garantia de escoamento decorrentes da obstrução parcial ou total de linhas de transporte ocasionados por deposição de asfaltenos podem surgir (ALIMOHAMMADI; ZENDEHBOUDI; JAMES, 2019).

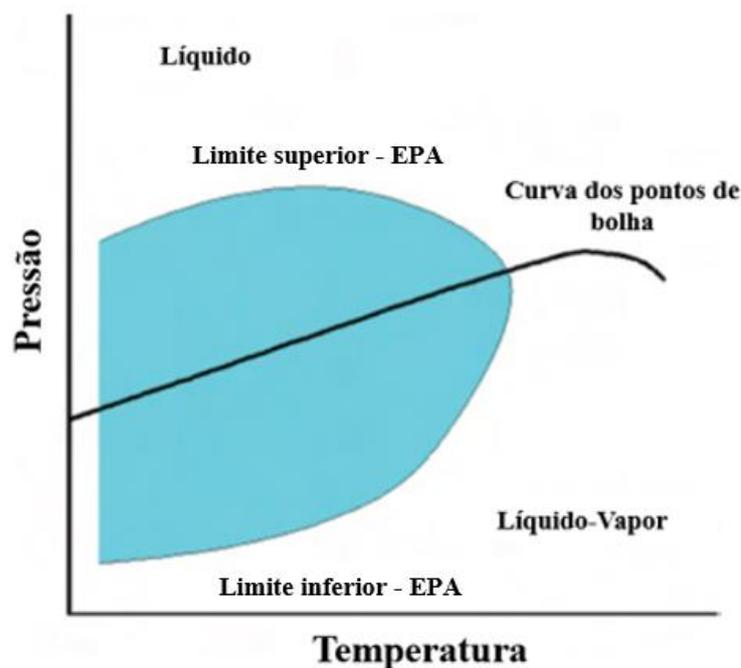
O conteúdo de resinas presente no óleo pode ser entendido como responsável pela estabilidade e quantidade de asfalteno precipitado, uma vez que as interações intermoleculares entre asfaltenos e resinas podem ser interpretadas devida a sua alta polaridade (HAMMAMI et al., 1998), contudo, Sedghi e Goual (2010) investigaram o efeito de resinas na estabilidade de asfaltenos, concluindo que a depender da concentração de resinas é incerto que as mesmas revistam os nanoagregados de asfaltenos, porém, para altas concentrações de resinas, é possível observar a sua influência na estabilidade dos asfaltenos.

2.1.1.1 Comportamento de fase para asfaltenos

As condições de pressão e temperatura que compreende uma região onde ocorre a precipitação de asfaltenos são representadas a partir de um envelope de precipitação de asfaltenos (EPA) (FANCHI, 2007), de maneira que problemas de garantia de escoamento oriundos da deposição de asfaltenos podem ser contornados a partir do conhecimento do envelope de precipitação de asfaltenos (CARDOSO, 2014). A Figura 4 apresenta uma

projeção da pressão em função da temperatura (PT) onde a região denominada EPA representa o envelope de precipitação de asfaltenos em fluidos petrolíferos típicos.

Figura 4 – Envelope de precipitação de asfaltenos (superior e inferior) em função da pressão e temperatura para um fluido petrolífero típico.



Fonte: Adaptado de FANCHI (2010).

O ponto *Onset* de precipitação de asfaltenos é caracterizado pelo ponto onde a quantidade mínima de asfalto aglomerado precipita (AHMED, 2013), de modo que, a quantidade precipitada atinge um máximo próximo à região de transição líquido para líquido-vapor ($L \rightarrow LV$) do petróleo (FANCHI, 2007). Uma vez que asfaltenos apresentam instabilidade em alcanos leves, a redissolução dos asfaltenos pode ocorrer a uma pressão suficientemente baixa, de maneira que à medida que o conteúdo de gases presente no petróleo é diminuído, o asfalto precipitado tende a se redissolver na fase líquida remanescente (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015).

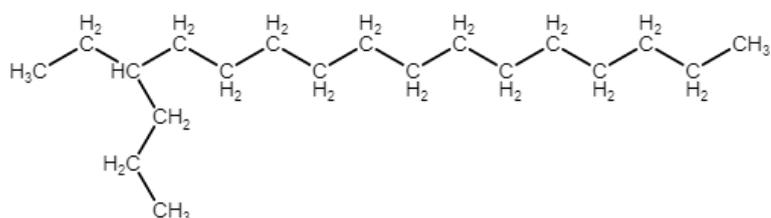
Romero Yanes *et al.* (2021) estudaram o comportamento de fases de misturas de uma amostra de óleo do pré-sal brasileiro com uma mistura de CH_4 e CO_2 em diferentes razões, demonstrando que é necessária uma quantidade mínima de gás para causar a desestabilização dos asfaltenos durante a depressurização da amostra, de modo que o limite superior de aparição de asfaltenos foi detectado próximo à curva das pressões de bolha.

Contudo, Aquino-Olivos *et al.* (2013) reportaram um estudo de comportamento de fases de uma amostra de petróleo do México, delimitando a região de precipitação de asfaltenos, onde o limite superior de aparecimento foi determinado em condições de pressões acima da pressão de reservatório. Em condições como essa, existe uma grande probabilidade de problemas de garantia de escoamento decorrentes da deposição de uma fase asfaltenica em dutos de produção de petróleo.

2.1.2 Parafinas

Cristais de parafinas são misturas complexas de *n*-alcanos, *i*-alcanos e cicloalcanos de alto peso molecular, podendo conter de 18 a 65 átomos de carbono (FANCHI, 2007). A Figura 5 ilustra uma molécula típica de parafina, onde os átomos de carbono e hidrogênio se ordenam entre si proporcionando uma estrutura achatada, tornando a molécula estável (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015).

Figura 5 – Estrutura típica de uma molécula de parafina.



Fonte: Autoria própria (2022).

Em condições de alta pressão e alta temperatura as parafinas encontram-se dissolvidas no petróleo (ELSHARKAWY; AL-SAHHAF; FAHIM, 2000), contudo, em casos onde a produção do óleo não ocorre isotermicamente devido gradientes térmicos e o fluido é resfriado até condições de temperaturas abaixo da *TIAC*, a solubilidade das parafinas diminui consideravelmente acarretando em sua precipitação como um sólido (DARIDON *et al.*, 2001; ELSHARKAWY; AL-SAHHAF; FAHIM, 2000). Uma vez que as condições que favorecem a precipitação de parafinas são atingidas, pode ser observado uma queda de pressão em linhas de produção devido a obstrução parcial por deposição de sólidos parafínicos (GUDMUNDSSON, 2018; LEONTARITIS, 1996).

O processo de precipitação de parafinas ocorre em duas etapas, denominadas, nucleação e crescimento dos cristais de parafinas (FANCHI, 2007), de maneira que a

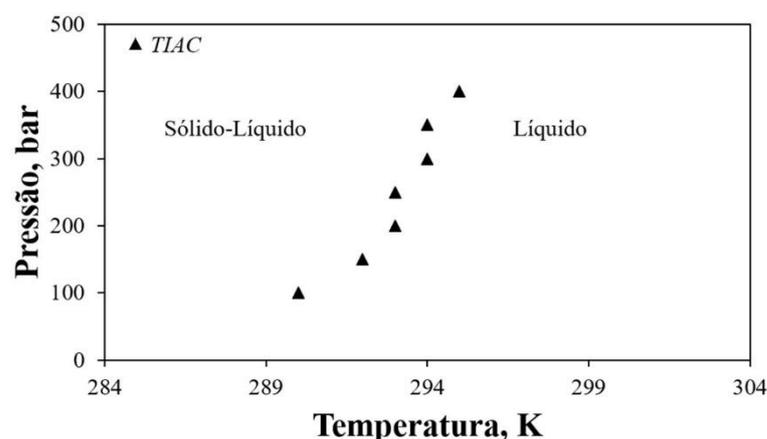
temperatura em que o processo de precipitação pode ser observado é definida como temperatura inicial de aparecimento de cristais (*TIAC*) (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015). Uma vez que o petróleo se encontra numa temperatura menor que a *TIAC* um comportamento de equilíbrio sólido-líquido pode ser observado, de maneira que, o comportamento do petróleo muda de um fluido newtoniano para um fluido não-newtoniano (LEONTARITIS, 1996). A temperatura e composição são os parâmetros que mais influenciam na precipitação de sólidos parafínicos (GUDMUNDSSON, 2018; LEONTARITIS, 1996), de forma que a pressão exerce um menor papel nesse processo, geralmente apresentando apenas um aumento de 0,2 °C/MPa na *TIAC* (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015).

2.1.2.1 Comportamento de fases para parafinas

Para processos de produção de petróleo onde existe a presença de grandes gradientes térmicos, o entendimento sobre o comportamento de fases de parafinas se torna uma das principais informações para problemas de garantia de escoamento. O equilíbrio de fases para parafinas presentes é representado em uma projeção PT por uma região de equilíbrio onde uma fase sólida é observada (ver Figura 6).

Figura 6 – Envelope de precipitação de parafinas (PT).

Transição líquido → sólido-líquido de parafinas.



Fonte: Adaptado de Pedersen, Christensen e Shaikh (2015).

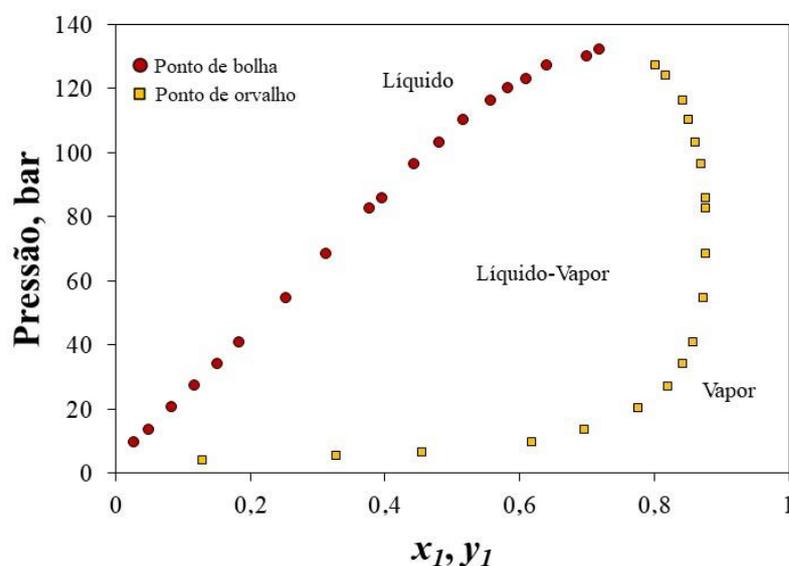
Daridon *et al.* (2020) reportaram um diagrama de fases completo em condições de alta pressão (1 – 100 MPa) e alta temperatura (17 – 97 °C) para uma amostra de óleo “vivo”

do mar do norte o qual apresenta problemas de precipitação de parafinas e asfaltenos, de maneira que a curva das *TIAC* acima da curva de pontos de bolha apresentou comportamento praticamente linear com inclinação de 5 MPa/K. Um comportamento semelhante pode ser observado para misturas *n*-alcanos + CO₂ (DARIDON *et al.*, 2021), com alto teor de CO₂, demonstrado um comportamento linear para a região que delimita o surgimento de uma fase sólida, de maneira que esse comportamento também pode ser observado para sistemas com baixo teor de CO₂. Fluidos petrolíferos parafínicos que apresentam uma quantidade de asfaleno, bem como um alto teor de gás associado, podem vir terem comportamento de fases mais complexos. Uma vez que misturas de petróleo + gás são submetidas a condições de baixas temperaturas, é possível ocasionar uma insolubilidade entre duas fases líquidas concomitante a uma fase vapor, como também promover a formação de uma fase sólida parafínica (ROMERO YANES, 2021).

2.2 Diagrama de fases para misturas binárias

Uma vez que mais de uma fase coexiste e não apresenta tendência de mudanças, dizemos que esse estado se refere a um equilíbrio de fases (KORETSKY, 2007; SANDLER, 2006; SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2007), o qual é representado geralmente em uma projeção da pressão em função da temperatura, denominado diagrama de fases. Essa representação permite observar quais as condições termodinâmicas que as fases podem coexistir. Para misturas binárias a composição da mistura é levada em consideração para representação do diagrama de fases, dessa forma, a mesma deve ser especificada em base molar ou mássica para que seu estado termodinâmico seja determinado (AHMED, 2013). Geralmente, o diagrama de fases para misturas é representado em função da composição do componente mais volátil (ver Figura 7) em uma temperatura constante (KORETSKY, 2007).

Figura 7 – Diagrama de fases (P_{xy}) para mistura binária metano(1) + *n*-butano(2) à 37,8 °C.



Fonte: Adaptado de Smith, Van Ness e Abbot (2007).

Os pontos de bolha representam o momento em que a primeira bolha de vapor surge, dessa forma, a região acima do ponto de bolha representa o estado líquido monofásico da mistura. Contudo, para os pontos de orvalho denota-se o aparecimento da primeira gota de líquido, ao passo que a região de vapor monofásico pode ser encontrada a direita da curva de ponto de orvalho. A composição das fases líquida e vapor geralmente são representadas no diagrama de fases ilustrado na Figura 7 pelas letras x e y , respectivamente. De maneira diferente ao diagrama de fases de uma substância pura, o equilíbrio de fases em um sistema binário pode ser obtido em um domínio de pressão, composição e temperatura, logo, toda a área entre as curvas dos pontos de bolha e orvalho é a região de equilíbrio líquido-vapor (ELV) (KORETSKY, 2007).

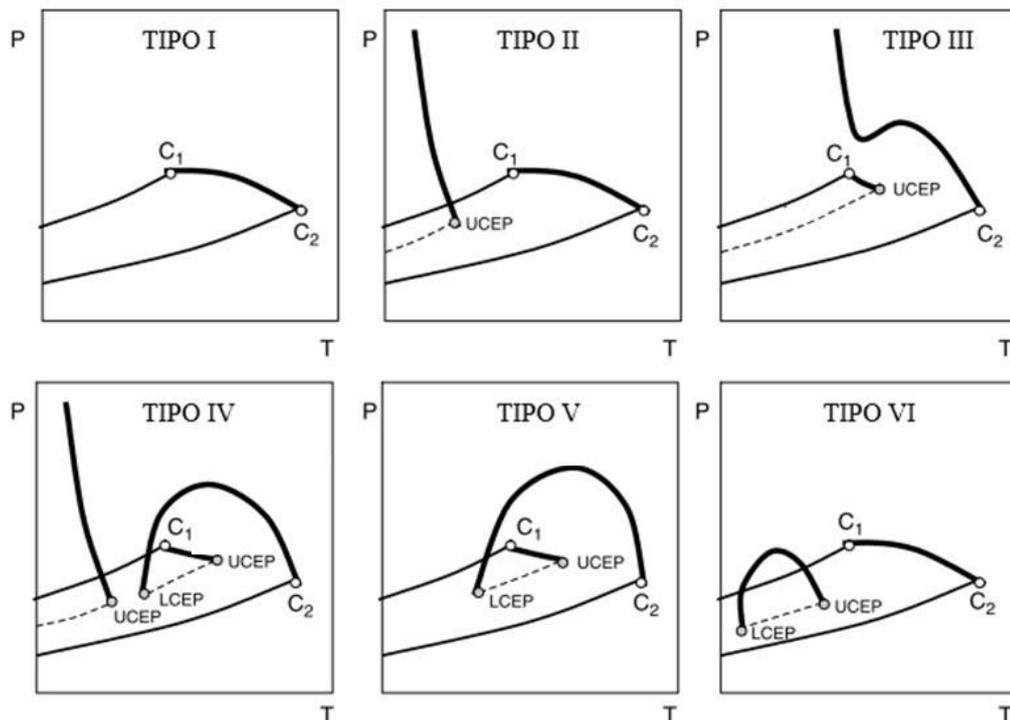
2.2.1 Classificação de diagramas de fases para misturas binárias

Misturas de petróleo podem apresentar comportamentos multifásicos complexos, como equilíbrios líquido-líquido (ELL), líquido-líquido-vapor (ELLV) e sólido-líquido-vapor (ESLV) (JOHNSTON *et al.*, 2017; ROMERO YANES *et al.*, 2020a). van Konynenburg e Scott (1980) propuseram uma classificação para diagramas de fases de misturas de componentes orgânicos, baseada na topologia e número de linhas críticas em uma projeção pressão-temperatura. Nessa dissertação a classificação proposta por van Konynenburg e Scott

(1980) foi utilizada para classificar os diagramas de fases obtidos, considerando o petróleo como um pseudocomponente.

A Figura 8 ilustra os 6 tipos de diagramas de fases a partir da classificação proposta por van Konynenburg e Scott (1980). As linhas críticas que interligam os pontos C_1 e C_2 , delimitam a transição entre a fase líquida e vapor. As regiões que representam o início ou fim de uma terceira fase em equilíbrio, por exemplo, ELL e ELLV são delimitadas a partir das siglas *UCEP* e *LCEP* as quais denotam ponto crítico final superior e inferior, do acrônimo inglês *upper* e *lower critical end point*, respectivamente.

Figura 8 – Classificação para comportamento de fases de misturas binárias com componentes orgânicos.



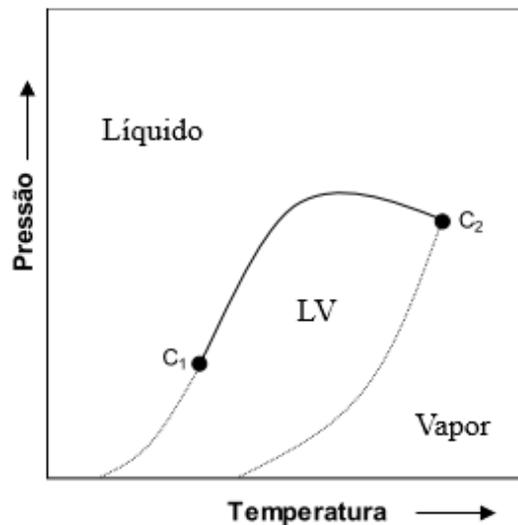
Fonte: Adaptado de de Hemptinne *et al.* (2012).

2.2.1.1 Tipo I

O diagrama de fases mais simples pode ser observado a partir de uma mistura binária composta por hidrocarbonetos de tamanho e propriedades críticas similares, sendo classificado como Tipo I (PRAUSNITZ; LICHTENHALER; DE AZEVEDO, 1999) Caracteriza-se por apresentar apenas uma única linha crítica de ELV contínua interligando os

pontos críticos dos componentes puros. A Figura 9 ilustra um exemplo simples para esse tipo de diagrama de fases.

Figura 9 – Comportamento de fases para misturas binárias (Tipo I).



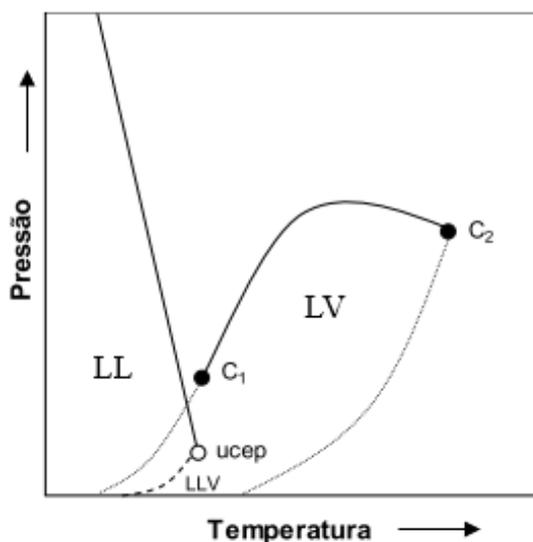
Fonte: Adaptado de ARCE CASTILLO (2005).

Para esse tipo de diagrama apenas a transição $L \rightarrow LV$ é observada em todo o domínio de pressão e temperatura. O Tipo I pode ser obtido a partir de sistemas como metano + etano, dióxido de carbono + n-butano, benzeno + tolueno, entre outros (PRAUSNITZ; LICHTENHALER; DE AZEVEDO, 1999).

2.2.1.2 Tipo II

Diagramas de fases do Tipo II são caracterizados por não apresentarem total miscibilidade em todas as condições, sobretudo para um domínio de temperatura menor que a temperatura crítica do componentes mais volátil (ver Figura 10), portanto, uma segunda fase líquida é formada (PRAUSNITZ; LICHTENHALER; DE AZEVEDO, 1999).

Figura 10 – Comportamento de fases para misturas binárias (Tipo II).



Fonte: Adaptado de ARCE CASTILLO (2005).

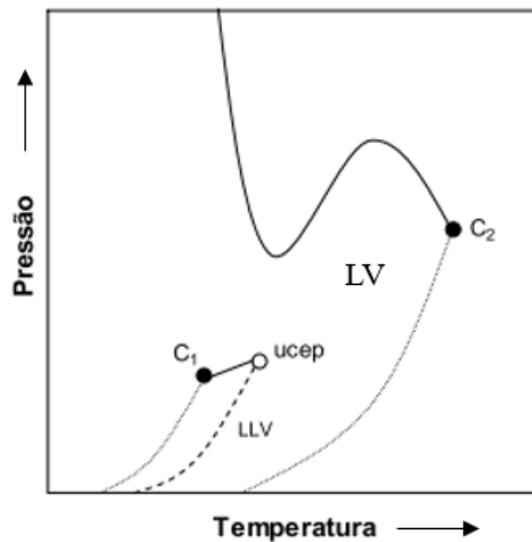
A linha crítica de ELV do Tipo II é similar a linha crítica do Tipo I, onde os componentes C_1 e C_2 são interligados de maneira contínua, porém, uma segunda linha crítica que delimita uma região de equilíbrio líquido-líquido (ELL) surge, a qual segue até uma região de equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) de baixa pressão e baixa temperatura, delimitada por um ponto superior crítico final (*UCEP*). Portanto, a temperaturas acima da *UCEP* uma das fases líquidas expande e apenas o ELV é observado. Esse tipo de comportamento pode ser observado para sistemas em que os componentes têm uma grande tendência de autoassociação (DE HEMPTINNE *et al.*, 2012), por exemplo, sistemas como dióxido de carbono + *n*-octano e amônia + tolueno (PRAUSNITZ; LICHTENHALER; DE AZEVEDO, 1999).

Diagramas do Tipo II foram reportados por Hottovy *et al.* (1981) para misturas de CO_2 + *n*-parafinas (C_{12} , C_{13} , C_{14} e C_{15}) apresentando uma região de ELLV delimitadas por um *UCEP*, em condições de baixas temperaturas. Além disso, García *et al.* (2004) reportaram um estudo de modelagem termodinâmica para misturas CO_2 + *n*-octano e CO_2 + *n*-undecano, demonstrando que a imiscibilidade das fases líquida para esses sistemas é diretamente proporcional ao número de carbono do *n*-alcano.

2.2.1.3 Tipo III

O terceiro tipo de diagrama de fases proposto por van Konynenburg e Scott (1980) pode ser observado para misturas que apresentam grande imiscibilidade (DE HEMPTINNE *et al.*, 2012), onde a linha crítica de ELV dos componentes puros não é contínua, ocasionado por um deslocamento da linha crítica de ELL para temperaturas levemente acima da temperatura crítica do componente mais volátil (PRAUSNITZ; LICHTENHALER; DE AZEVEDO, 1999). A Figura 11 ilustra o diagrama de fases do Tipo III.

Figura 11 – Comportamento de fases para misturas binárias (Tipo III).



Fonte: Adaptado de ARCE CASTILLO (2005).

A primeira linha crítica parte do ponto crítico de C₁ e tem continuidade até um ponto de UCEP de uma região de ELLV (ARCE CASTILLO, 2005), no entanto, a curva de C₂ apresenta um ponto máximo e mínimo de pressão de saturação em função da temperatura. A observação experimental direta permite distinguir a diferença entre os diagramas do Tipo II e III para um melhor entendimento acerca da sensibilidade das fases líquidas frente a variações na temperatura e pressão (PRAUSNITZ; LICHTENHALER; DE AZEVEDO, 1999). Diagramas de Tipo III podem ser encontrados a partir misturas CO₂ + *n*-tetradecano e CO₂ + *n*-hexadecano (García *et al.*, 2004).

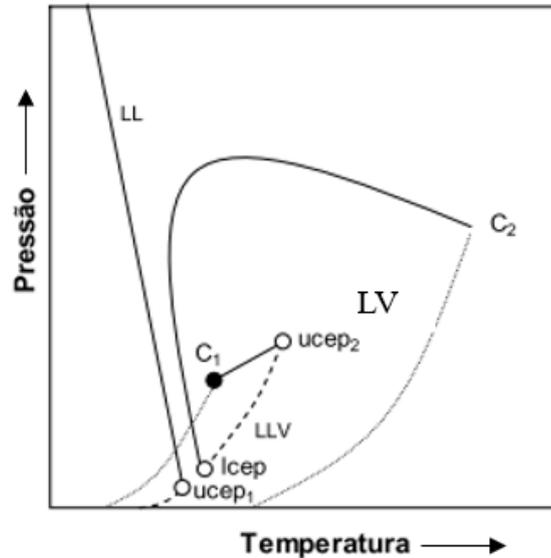
Esse tipo de comportamento de fases pode ser estendido para misturas complexas como petróleo, considerando o petróleo como um pseudocomponente. Romero Yanes *et al.* (2020b) estudaram o comportamento de fases de misturas de petróleo do pré-sal brasileiro re combinado com CO₂ (≈ 70 % molar CO₂), o qual foi possível encontrar regiões de ELL típicas de um diagrama Tipo III. No entanto, o ELL foi observado em regiões acima da temperatura crítica do CO₂, como também foi detectada uma região de ELLV a baixas pressões (≈ 5 MPa). Nesse mesmo trabalho, os autores reportaram pontos de ELL para misturas petróleo + metano (CH₄) a pressões próximas a 100 MPa. De maneira similar Dini *et al.* (2016) reportaram uma região de ELLV para mistura de betume + propano com composição mássica próxima a 35 % de propano, classificando o comportamento de fases dessa amostra como Tipo III. Regiões de ELL também foram reportadas na literatura para misturas de betume + propano com conteúdo mássico de propano de 30 % (MANCILLA-POLANCO *et al.*, 2019). Johnston *et al.* (2017) reportaram diagramas de fases para misturas betume + *n*-pentano, o qual apresentaram regiões de ELL para proporções mássicas de *n*-pentano acima de 40 %, bem como uma modelagem termodinâmica do sistema foi realizada, demonstrando uma região de ELLV a pressões menores que a região de ELL. O surgimento de uma segunda fase líquida em condições não convencionais para misturas de petróleo e solventes de baixo peso molecular, pode ser atribuída em razão da assimetria das moléculas do solvente e frações mais pesadas do petróleo (C₇₊), bem como, devido à diferença nas propriedades (ORR; YU; LIEN, 1981).

2.2.1.4 Tipo IV

Comportamento de fases para misturas que apresentam o Tipo IV apresentam uma região de imiscibilidade (ELL) muito próxima ao ponto crítico do componente mais volátil (FERREIRA, 2018; NETO, 2016). Para esse tipo de diagrama é possível verificar a existência de 3 linhas críticas (ver Figura 12), de maneira que a primeira linha crítica se inicia em uma região de ELL a alta pressão até um ponto de *UCEP* de uma região de ELLV a baixas pressões e baixas temperaturas. A linha crítica de ELV parte do ponto crítico do C₂ até um ponto de *LCEP* de uma região de ELLV, localizada a uma temperatura menor que a temperatura crítica de C₁; e outra linha crítica partindo do ponto crítico de C₁ para um segundo ponto de *UCEP* delimitando uma outra região de ELLV. Dessa forma, é possível observar a formação de duas regiões de imiscibilidade, uma região a baixas temperaturas e outra e uma faixa de pressão e temperaturas próximos a temperatura crítica de C₁. Esse tipo de

comportamento é característico para mistura entre componentes apolares de tamanhos bastante discrepantes (DE HEMPTINNE *et al.*, 2012).

Figura 12 – Comportamento de fases para misturas binárias (Tipo IV).

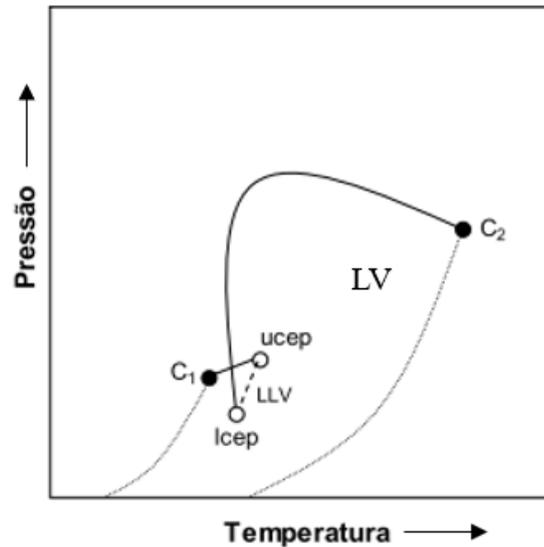


Fonte: Adaptado de ARCE CASTILLO (2005).

2.2.1.5 Tipo V

Diagramas de fases do Tipo V se caracterizam por formarem uma região de imiscibilidade em um formato triangular, originada por duas linhas críticas (ARCE CASTILLO, 2005; FERREIRA, 2018; NETO, 2016). A Figura 13 representa o diagrama de fases típico de uma mistura Tipo V. Diferentemente do diagrama de fases do Tipo IV, a região de imiscibilidade é limitada pelos pontos *UCEP* e *LCEP*, respectivamente, demonstrando não haver duas fases líquidas para valores de pressão e temperaturas abaixo de *LCEP* (PRAUSNITZ; LICHTENHALER; DE AZEVEDO, 1999).

Figura 13 – Comportamento de fases para misturas binárias (Tipo V).

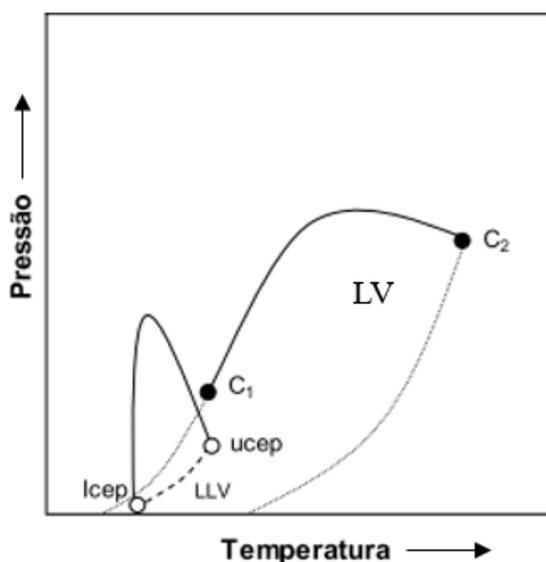


Fonte: Adaptado de ARCE CASTILLO (2005).

2.2.1.6 Tipo VI

Diagramas do Tipo VI (Figura 14) demonstram duas linhas críticas, de modo que a primeira linha crítica delimita a região de ELV, semelhante ao Tipo I, no entanto, em um domínio limitado de temperatura e pressão, é observado um ELLV. A região de imiscibilidade (LLV) é delimitada pelos pontos de *UCEP* e *LCEP*, ocasionada pela inclinação de ambas as linhas críticas (PRAUSNITZ; LICHTENHALER; DE AZEVEDO, 1999). Esse comportamento pode ser observado para misturas binárias que apresentam autoassociação, de maneira semelhante ao Tipo II, porém, suas fortes interações ocorrem apenas para temperaturas menores.

Figura 14 – Comportamento de fases para misturas binárias (Tipo VI).



Fonte: Adaptado de ARCE CASTILLO (2005).

2.3 Comportamento de fases de sistemas petróleo + dióxido de carbono

Devido ao comportamento complexo de misturas petróleo + CO₂, sobretudo por apresentarem regiões onde duas ou mais fases coexistem, é comum que sejam realizados estudos de equilíbrio de fases para misturas CO₂ + *n*-alcano com o objetivo de entender o fenômeno (SIMONCELLI *et al.*, 2020) e os padrões de comportamento de fases de sistemas petróleo + CO₂ (LARSON *et al.*, 1989).

Misturas binárias de *n*-parafina (C₁₂, C₁₃, C₁₄ e C₁₅) com dióxido de carbono apresentaram regiões de imiscibilidade (ELLV) a baixas pressões, característico de diagrama de fases do Tipo III (HOTTOVY; LUKS; KOHN, 1981), porém, esse comportamento só foi observado para uma composição molar de CO₂ acima de 60 %. Além disso, é reportado uma influência do número de carbono no deslocamento das linhas que delimitam regiões de ELLV, de maneira que para os sistema C₁₃/CO₂ é observado duas regiões de ELLV, característico de um diagrama do Tipo IV (FALL; LUKS, 1985).

Para sistemas petróleo + CO₂, uma região de ELLV em condições de baixas pressões e baixas temperaturas vem sendo reportada na literatura, sobretudo para sistemas com composições iguais ou superiores a 50 mol % CO₂ (OKUNO; XU, 2014; ORR; YU; LIEN, 1981; ROMERO YANES *et al.*, 2020b). A região de ELLV é delimitada por um ponto de UCEP, onde a fase vapor é condensada e um ELL é atingido. Para alguns casos, tal

comportamento de imiscibilidade é atribuído a uma fase líquida rica em solvente (CO_2) ou a uma fase rica em componentes pesados do petróleo, tendo essa em equilíbrio com uma fase rica em petróleo e uma fase vapor composta majoritariamente por componentes leves da mistura.

O ELL reportado para misturas de petróleo + CO_2 é caracterizado por uma fase rica em petróleo e outra fase rica em CO_2 , de maneira que é atribuído a fase rica em CO_2 uma capacidade de solubilizar alguns compostos do petróleo. Em decorrência dessa solubilização, a fase apresenta um aumento na densidade, viscosidade e opacidade (EGHBALI; DEHGHANPOUR, 2019a; LINDELOFF *et al.*, 2013; ORR; YU; LIEN, 1981). Contudo, de um ponto de vista experimental, o estudo sobre o comportamento de fases de duas fases líquidas para misturas petróleo + gás ainda é um desafio, sobretudo para amostras que apresentem um elevado grau de opacidade (DARIDON *et al.*, 2020).

Estudos de comportamento de fases apresentando equilíbrios multifásico vem sendo reportado na literatura para amostras de petróleo do pré-sal brasileiro, o qual apresenta um alto teor de CO_2 associado ao óleo. A ocorrência do ELLV em condições de baixas pressões e baixas temperaturas podem ser observados (ROMERO YANES *et al.*, 2020b), bem como, um ELL em condições acima da temperatura crítica do CO_2 (CARDOSO *et al.*, 2015; DARIDON *et al.*, 2020; ROMERO YANES *et al.*, 2020b, 2021c). Além disso, é notado um efeito no excesso de CO_2 adicionado ao petróleo no comportamento de fases da mistura, onde um aumento no *locus* LL é observado, de tal forma que causa para essa translação da região de ELL é atribuído devido a assimetria entre as moléculas de CO_2 e compostos presentes nas frações pesadas do petróleo (C_{7+}).

2.4 Técnicas para detecção de transição de fases

Nessa seção serão demonstradas as técnicas utilizadas nessa dissertação para estudar o comportamento de fases de uma mistura petróleo + CO_2 .

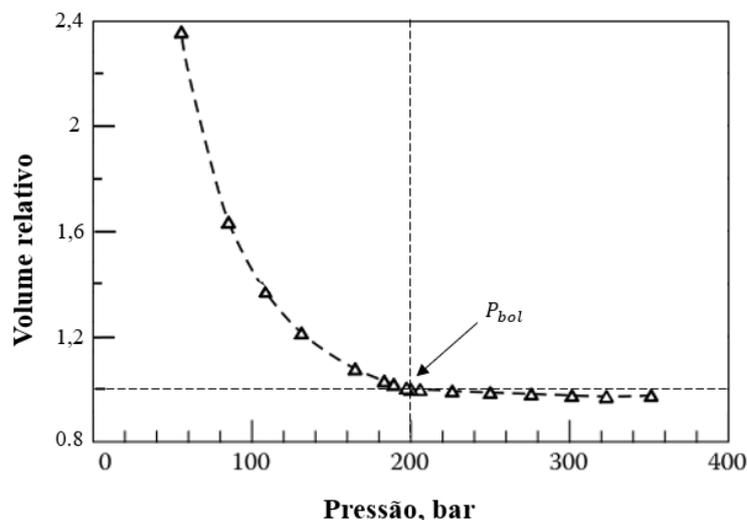
2.4.1 Expansão à composição constante

Em casos em que a amostra de petróleo não apresenta alta opacidade, a utilização do método sintético visual é suficiente para a validação dos pontos de transição de fase. Daridon *et al.* (2001) investigaram o comportamento de fases em condições de pressão de até

45 MPa e alta temperatura (20 – 150 °C) para gases condensados do mar do norte com alto teor de componentes leves (N₂, CO₂ e hidrocarbonetos leves) utilizando uma célula de equilíbrio para mensurar *TIAC*'s e pressões de bolha apenas pelo método visual. Contudo, a natureza opaca de algumas amostras de petróleo é um dos motivos para falta de estudos de comportamento de fases em condições de HPHT, uma vez que os métodos de observação direta para esse tipo de amostra tornam-se inaplicáveis (DARIDON *et al.*, 2020).

Testes de expansão à composição constante (CCE) são classificados como experimentos PVT capazes de fornecer o entendimento acerca de uma relação entre pressão e volume relativo (PV) de uma amostra de petróleo (ver Figura 15), de forma que, por volume relativo, entende-se uma razão entre o volume total e o volume de saturação. Durante o teste CCE, uma amostra de petróleo com volume conhecido é despressurizada isotermicamente de um estado monofásico a passos de pressão pré-definidos, os resultados obtidos após a realização desse teste possibilitam obter a pressão de bolha a uma temperatura constante, geralmente a temperatura do reservatório. Tal procedimento é realizado em um domínio de pressão superior e inferior à pressão de bolha, dessa forma, a pressão de bolha da amostra é obtida a partir da mudança de inclinação da curva pressão-volume relativo (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015). A utilização da curva PV para avaliar o comportamento de fases e obter a pressão de saturação demonstrou resultados satisfatórios para misturas de betume com propano, *n*-pentano e *n*-butano, respectivamente (JOHNSTON *et al.*, 2017; MANCILLA-POLANCO *et al.*, 2019; PEREZ CLARO *et al.*, 2019). Contudo, para amostras de petróleo estudadas em condições próximas ao seu ponto crítico, não é observado uma mudança significativa na compressibilidade do fluido com a diminuição do sistema.

Figura 15 – Ilustração de uma curva pressão-volume relativo a partir de um teste de expansão à composição constante.



Fonte: Adaptado de Pedersen, Christensen e Shaikh (2015)

2.4.2 Técnica de espalhamento de luz

Técnicas baseadas na absorvância de luz para estudos com petróleo consiste na emissão de um feixe de luz em um comprimento de onda semelhante ao infravermelho próximo (NIR, do acrônimo inglês *near infrared*), geralmente em um comprimento de onda de 1500 – 2000 nm (CARDOSO, 2014). Nesse comprimento de onda a absorvância de luz de amostras de petróleo é mínima (VENKATARAMANAN *et al.*, 2006).

A combinação entre técnicas de detecção durante testes CCE possibilita um aumento na acurácia de estudos sobre comportamento de fases de amostra de petróleo. De maneira simples, a transmitância do petróleo é monitorada em um comprimento de onda NIR à medida que a depleção ocorre, de tal forma que a transição de fase é indicada indiretamente por uma variação no sinal de potência do laser. Além disso, a mudança no sinal de potência do laser NIR pode ser causada por dois fatores, a saber: i) formação de sólidos (parafinas ou asfaltenos); ou ii) formação de uma fase vapor. O surgimento de uma fase vapor proporciona uma descontinuidade no sinal de potência do laser NIR, refletindo um comportamento de queda brusca na potência do laser. Hammami *et al.* (2000) utilizaram espalhamento de luz acoplado a um sistema de detecção de sólido (SDS) para detectar a pressão de bolha e *Onset* de precipitação de asfaltenos para amostras de óleos “vivos” do golfo do México durante

testes CCE. A obtenção de transições líquido para líquido-vapor utilizando espalhamento de luz vem sendo reportado na literatura, como por exemplo para amostras de petróleo do golfo do México (Jamaluddin *et al.*, 2002), bem como para amostras de petróleo do pré-sal brasileiro recombinação com CO₂ e CH₄ concomitante a testes CCE somado a uma inspeção visual do fluido (ROMERO YANES *et al.*, 2019, 2021a, 2021b). Além disso, o uso de uma técnica baseada no espalhamento de luz permite realizar estudos de redissolução de fases, sobretudo para fases sólidas, como asfaltenos, os quais podem apresentar uma histerese de redissolução (Hammami *et al.*, 2000).

Contudo, estudo de comportamento de fases por intermédio de técnicas de espalhamento de luz NIR não apresentam grande acurácia para a ocorrência de equilíbrios multifásicos, uma vez que identificação da causa na difração do laser quando duas ou mais fases estão em equilíbrio não é possível. Além disso, o monitoramento no sinal de potência NIR é realizado apenas em uma região pontual da amostra. Ademais, não é possível obter informações sobre o estado inicial da amostra, de tal forma que apenas mudanças no estado do fluido são notados, baseado em uma condição inicial de referência. Dessa forma, a espalhamento de luz NIR não demonstrará sensibilidade para amostras que venham a apresentar equilíbrios multifásicos, por exemplo, líquido-líquido-vapor ou sólido-líquido-vapor.

2.4.3 Microscópio de alta pressão

A utilização do microscópio de alta pressão (HPM, do acrônimo inglês *high pressure microscope*) permite avaliar a formação de fases durante teste de depleção isotérmica ou resfriamento isobárico da amostra (CARDOSO *et al.*, 2015). Esse equipamento é composto por uma célula com duas janelas de safira espaçadas formando um caminho óptico de 100 – 400 µm, permitindo uma melhor visualização da amostra em um zoom óptico. Geralmente, uma câmera digital com lentes de ampliação é utilizada em conjunto para possível detecção de partículas (CARDOSO, 2014). Ronningsen *et al.* (1991) estudaram diferentes técnicas para de detecção da TIAC para um óleo “morto” do mar do norte, concluindo que a depender da técnica utilizada, valores diferentes de TIAC podem ser mensurados, reportando que a utilização de um microscópio polarizado para detecção da TIAC é feita em temperaturas mais elevadas quando comparadas a outras técnicas.

Apesar da utilização do espalhamento de luz junto ao SDS ser adequado para identificar a formação de sólidos, essa técnica informa o surgimento de uma nova fase

baseado na variação do laser NIR, classificando-o como um método indireto, o qual não permite distinguir qual fase realmente foi formada, com exceção de uma fase vapor. Dessa forma a distinção entre a precipitação de asfaltenos e formação de cristais de parafinas apenas pelo sinal de transmitância do laser NIR torna-se inaplicável (KARAN; RATULOWSKI; GERMAN, 2000). Na literatura é possível encontrar trabalhos que utilizam HPM junto a resultados de transmitância de laser NIR para melhor entendimento sobre as transições de fases, demonstrando pontos de aparição de asfaltenos, regiões de ELV, ELL e ELLV de amostras de petróleo (ROMERO YANES *et al.*, 2019, 2020a, 2021b), bem como para determinação de TIAC de óleos brutos (DARIDON *et al.*, 2020) ou sistemas modelos como CO₂ + *n*-parafinas (DARIDON *et al.*, 2021; DARIDON; PAULY; MILHET, 2002). De maneira semelhante, estudos de comportamento de fases por intermédio de um microscópio de alta pressão envolvendo precipitação de parafinas em gases condensados vem sendo reportados na literatura (MMATA; ONYEKONWU, 2018).

A inspeção do fluido por intermédio do HPM pode contornar algumas limitações da técnica de espalhamento de luz NIR, possibilitando determinar um estado de referência ou estado monofásico inicial do fluido antes de testes CCE. Porém, esta técnica ainda apresenta limitações, a saber: i) apenas uma pequena parte do fluido é estudada; ii) amostras de petróleo pesados que apresentam elevado grau de opacidade não são estudados por meio de um HPM convencional; iii) os domínios de pressão e temperatura operacionais limita a observação da ocorrência de duas ou mais fases. Além disso, a utilização de janelas de safira no HPM de menor espessura, permitem uma maior ampliação óptica, contudo, o domínio de pressão em que o equipamento pode operar é limitado (ROMERO YANES, 2021).

O uso do microscópio de alta pressão vem sendo bastante reportado na literatura para estudar comportamento de fases de amostras de petróleo, sobretudo para fenômenos de precipitação de asfalteno (CARDOSO *et al.*, 2015; DARIDON *et al.*, 2020; JOHNSTON *et al.*, 2017) e parafina (DARIDON *et al.*, 2001, 2020; KARAN; RATULOWSKI; GERMAN, 2000; MMATA; ONYEKONWU, 2018). Porém, um dos principais problemas relacionados ao uso do HPM surge devido à natureza opacada de algumas amostras de petróleo. Daridon *et al.* (2020) propuseram a utilização de uma câmera SWIR (do acrônimo inglês, *short-wave infrared*) acoplada e posicionada diretamente a uma célula PVT, a qual essa configuração permite observar amostras de petróleo de alta opacidade com um certo grau de nitidez. Além disso, com essa configuração permite a observação da ocorrência de equilíbrios de fases complexos como equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Contudo, a câmera SWIR e a fonte de luz são conectados paralelamente em frente a janela de

safira da célula PVT, dessa forma, o estudo de transições de fases como líquido para líquido-líquido ($L \rightarrow LL$) necessita a tomada de um ponto de referência para que seja possível a observação da mudança de fase (ROMERO YANES *et al.*, 2020b). Neste ponto de vista, uma configuração adicional para o HPM foi apresentada nessa dissertação, de modo que o HPM é posicionado entre uma arranjo SWIR (Câmera e fonte de luz), de tal forma que esse aparato permite a inspeção do fluido em um comprimento de onda onde a maioria dos hidrocarbonetos presentes no petróleo não absorve luz (900 a 1700 nm).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção serão descritos os materiais, técnicas e procedimentos experimentais utilizados para determinação de transições de fases para uma mistura de óleo do pré-sal brasileiro com dióxido de carbono (CO₂).

3.1 Materiais

Nesse tópico serão apresentados separadamente a amostra de petróleo, solvente e todos os aparatos experimentais utilizados.

3.1.1 Amostra de petróleo e gás utilizados

A amostra de petróleo bruto “morto” sob condições de pressão e temperatura ambiente (0,1 MPa e 25,0 °C) foi fornecida por Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS). A Tabela 1 ilustra as propriedades da amostra estudada (°API, conteúdo de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos de acordo com análise SARA). O comportamento de fases foi estudado misturando uma quantidade conhecida de óleo com uma massa de dióxido de carbono para uma dada composição calculada. De maneira que, as seguintes composições foram analisadas, 37,9, 50,0, 76,6, 80,6, 84,2 mol % CO₂. Cada mistura foi preparada individualmente, de maneira que sempre foi realizado a adição de gás ao petróleo, após isso, todo o sistema foi pressurizado até uma região monofásica e agitado por 10 h, no mínimo.

Tabela 1 – Peso molecular, °API e análise S.A.R.A. para amostra de petróleo analisada.

Propriedade	Valor
Peso molecular médio, g/mol	363,0
°API	20,0
Saturados ± 1, % massa	42,4
Aromático ± 1, % massa	24,5
Resinas ± 1, % massa	30,0
Asfaltenos ± 0,05, % massa	3,1

Fonte: PETROBRAS.

A estabilidade da amostra de petróleo para precipitação de asfaltenos foi testada baseado em uma série de metodologias reportadas por Guzmán *et al.* (2017). A Tabela 2 demonstra os resultados obtidos para quatro diferentes testes de estabilidade.

Tabela 2 - Estabilidade da amostra de petróleo por intermédio de 4 diferentes testes.

Teste	Estabilidade
Índice de instabilidade coloidal (CII)	Incerta
Asfalteno/Resinas (A/R)	Estável
Stankiewics (análise gráfica)	Estável
Critério de estabilidade Sepúlveda	Estável

Fonte: Autoria própria (2022).

Para realizar os testes CCE, CMC e HPM-SWIR foi utilizado dióxido de carbono (*Linde*). As especificações do gases utilizado são demonstradas na Tabela 3. A amostra de petróleo foi aquecida até 60,0 °C para realização da coleta de uma quantidade significativa a qual foi destinada para realização de todos os experimentos.

Tabela 3 – Especificação do gás utilizado para realização dos experimentos.

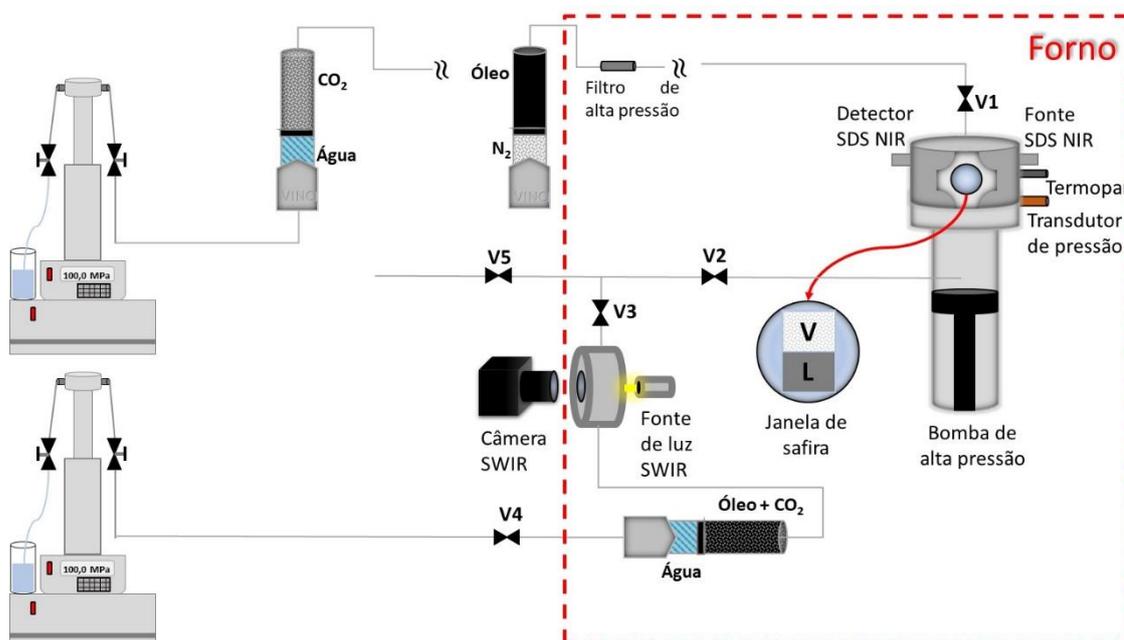
Gás	Pureza, m/m	Impureza, ppm
Dióxido de carbono	0.9999	--

Fonte: Autoria própria (2022).

3.1.2 Aparato PVT

Uma célula PVT Fluid-Eval (*Vinci Technologies*, França) (ver Figura 16), de volume variável, termicamente controlada a partir de um forno, equipada com uma bomba de alta pressão a qual controla as medições de pressão e volume com precisão de 0,1 % (0,001 a 100 MPa) e 0,001 cm³, respectivamente. A homogeneização da amostra é feita com o auxílio de um sistema de agitação magnético à 750 rpm localizado no topo da célula PVT. As especificações da célula PVT são demonstrados na Tabela 4, de modo que, a mesma tem volume igual a 1000 cm³, podendo realizar medidas em um domínio de pressão de até 100 MPa em uma faixa de temperaturas até 200,0 °C.

Figura 16 – Desenho esquemático da célula PVT, microscópio de alta pressão (HPM) e equipamentos utilizados para preparação e realização dos experimentos.



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 4 – Especificações técnicas da célula PVT.

Propriedade	Limites de operação
Pressão	0,001 – 100 MPa
Volume	1000 cm ³
Temperatura	25,0 – 200,0 °C

Fonte: Autoria própria (2022).

Transições de fases como líquido para líquido-vapor podem ser identificadas por observação direta através das janelas de safira localizadas no topo da célula PVT. Um sistema de detecção de sólidos (SDS) acoplado a célula PVT também é utilizado, de modo que este é composto por um laser com espectro ajustado ao infravermelho próximo (NIR). A transmitância da amostra é analisada em um comprimento de onda constante de 1.500 nm utilizando uma fibra óptica conectada na parte superior da célula por intermédio de medidor de potência óptica (*ILX lightwave FPM-8220*) com sensibilidade mínima de 1 pW. Nesse comprimento de onda a absorvância de óleos pesados é mínima, portanto, qualquer variação na densidade da amostra ou aparecimento de uma nova fase (sólida, líquida ou vapor) é representada por uma mudança no sinal de potência do laser NIR (HAMMAMI *et al.*, 2000).

O aparato PVT também é composto por microscópio de alta pressão (HPM) localizado ao lado da célula de alta pressão. O HPM consiste em duas janelas de safira espaçadas por 100 μm uma da outra, permitindo que o fluido escoe entre a célula de alta pressão e o reservatório de alta pressão (ver Figura 20). Esse equipamento vem sendo bastante reportado na literatura para estudar transições de fases de petróleo, como precipitação de asfaltenos (CARDOSO *et al.*, 2015; DARIDON *et al.*, 2020; JOHNSTON *et al.*, 2017) e precipitação de parafinas (DARIDON *et al.*, 2001, 2020; KARAN; RATULOWSKI; GERMAN, 2000; MMATA; ONYEKONWU, 2018)

3.2 Métodos

Nessa seção serão descritas todas as metodologias utilizadas para determinação dos pontos de transição de fases.

3.2.1 *Preparação da mistura, expansão à composição constante (CCE) e resfriamento à composição constante (CMC)*

A amostra de petróleo e o solvente são preparados separadamente em cilindros de transferência de alta pressão (*blindcell*) com volume igual a 300 mL formado por duas partes, divididas ao meio por um pistão e um agitador esférico de acrílico. Uma *blindcell* é preenchida gravimetricamente com óleo e pressurizada a aproximadamente 16 MPa utilizando nitrogênio.

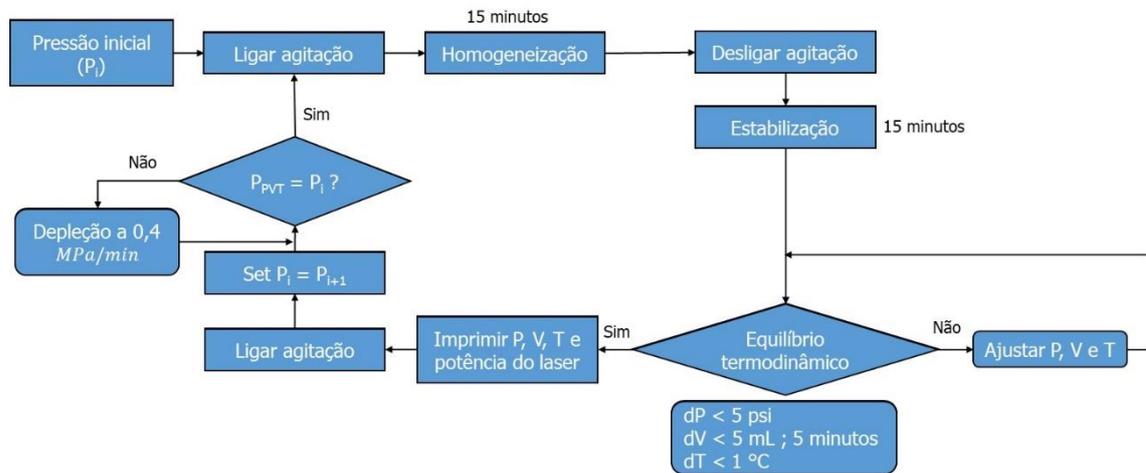
A célula PVT é previamente submetida a vácuo ($\approx 0,003$ MPa) utilizando uma bomba (*Büchi vacuum pump V-710*). A amostra de petróleo é-aquecida previamente à 60,0 °C por no mínimo 1 hora. Após essa etapa, um volume de 80 mL de óleo é injetado na célula PVT por intermédio de nitrogênio pressurizado. Uma quantidade requerida de CO₂ para uma dada composição é injetada na célula PVT utilizando uma bomba seringa (*Teledyne Isco 260D*) com precisão de 0,01 cm³ à 13,79 MPa e 60,0 °C, de maneira que a estabilidade do solvente sob tais condições é determinada a partir da não variação do volume da bomba seringa por no mínimo 1 hora. A pressurização do solvente é feita com água ultrapura mili-Q. A temperatura e pressão foram monitoradas durante a injeção para o cálculo da massa injetada na célula PVT, de modo que, as propriedades do dióxido de carbono (densidade e peso molecular) foram obtidos a partir do banco de dados *NIST Chemistry WebBook* (0,55084

$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, @13,79 MPa e 60,0 °C). A quantidade de massa injetada é certificada com base na variação da massa da *blindcell* antes e após a injeção na célula PVT utilizando uma balança *Sartorius MSU5203P* com precisão de 0,005 g. A incerteza combinada média $u_c(x_1)$ para composição molar da mistura foram calculadas a partir da equação S1 demonstrada no Apêndice A, de maneira que um valor igual a $u_c(x_1) = \pm 0.2\%$ foi obtido.

Após a injeção do óleo e do gás a mistura é pressurizada até uma região monofásica, se possível, em uma taxa de 0,41 MPa/min (60 psi/min) até pelo menos 13 MPa acima do ponto de bolha. Além disso, a homogeneização da mistura é feita sob agitação constante (750 rpm). O estado monofásico da mistura foi considerado quando o volume da célula PVT e potência do laser NIR não apresentaram grandes flutuações. Além disso, confirmação visual através da janela de safira na parte superior da célula foi realizada.

Os testes de expansão a composição constante (CCE) foram realizados por meio da despressurização controlada do sistema em etapas de equilíbrio de 1,72 MPa (250 psi) longe da pressão de saturação e 0,69 MPa próximo a pressão de saturação. Para esses tipos de pontos, serão chamados de pontos de equilíbrio. Uma taxa de despressurização constante igual a 0,41 MPa \cdot min⁻¹ entre os pontos de equilíbrio foi mantida sob agitação contínua. Para essa etapa, foi atribuído o nome de despressurização contínua. Uma vez que o ponto de pressão de equilíbrio é atingido, a agitação é desligada por 15 minutos. Feito isso, os seguintes critérios de equilíbrio são estabelecidos: i) Sem variação de pressão superior a 0,03 MPa (5 psi); ii) Sem variação do volume superior a 0,05 cm³; e iii) Sem variação da temperatura do sistema superior a 1 °C. Durante toda a realização do teste CCE, a transmitância do laser NIR sob a amostra é monitorada. A Figura 17 demonstra o fluxograma utilizado para realização dos testes CCE. Uma vez que todos os 3 critérios forem atendidos por 5 minutos, os valores de pressão, volume, temperatura e potência do laser NIR são adquiridos através do software de aquisição de dados AppliLab®.

Figura 17 – Fluxograma do procedimento para ensaio de expansão à composição constante.



Fonte: Autoria própria (2022).

Nessa dissertação, as transições de fases como líquido para líquido-vapor foram determinadas a partir do conjunto de técnicas diretas e indiretas. Tendo como técnicas diretas, a inspeção da compressibilidade da amostra, indicada por uma mudança na inclinação da curva pressão-volume relativo (PV) (JOHNSTON *et al.*, 2017; PEREZ CLARO *et al.*, 2019) concomitante ao monitoramento do sinal de potência do laser NIR (HAMMAMI *et al.*, 2000; ROMERO YANES *et al.*, 2019). Além disso, foram utilizadas duas técnicas diretas, a observação direta através da janela de safira localizada no topo da célula PVT e observação por intermédio de microscópio de alta pressão. As incertezas estendidas para transição de fase $u(P_f)$ foram determinadas a partir da equação A3 e A4 demonstrada no Apêndice A, baseada em análises feitas em triplicata com um nível de confiabilidade de 95% (ROMERO YANES *et al.*, 2021b).

Testes de resfriamento à composição constante (CMC, do acrônimo inglês *Constant Mass Cooling*)(DARIDON *et al.*, 2020) também foram realizados para determinação da pressão de saturação sob etapas de resfriamento de equilíbrio. Para este teste, a temperatura do sistema é reduzida em etapas de equilíbrio, de maneira que a ponto de equilíbrio os seguintes procedimentos foram realizados, a saber: i) homogeneização da mistura por 15 minutos; e ii) estabilização da mistura por 5 minutos. Para esta última etapa, a agitação da célula PVT foi desligada. A transição de fase foi indicada por um comportamento queda no sinal de potência do laser NIR, uma vez que o mesmo tende a apresentar uma forte tendência de queda quando uma nova fase é formada (HAMMAMI *et al.*, 2000).

3.3 Configuração adicional para o microscópio de alta pressão (HPM-SWIR)

Uma configuração adicional para o microscópio de alta pressão foi utilizado nessa dissertação, de maneira que o mesmo foi posicionado entre um arranjo SWIR (Câmera e fonte de luz) (Figura 16), permitindo realizar a inspeção da amostra de petróleo com nitidez, possibilitando a observação formação de sólidos como asfaltenos ou parafinas. Nessa dissertação, o termo HPM-SWIR é utilizado para se referir a configuração.

Com essa nova configuração, testes de resfriamento a composição constante (CMC) são realizados a uma taxa de resfriamento constante de $0,03 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, semelhante ao procedimento escrito na seção 3.2.1. Aproximadamente 8 cm^3 são necessários para preencher a trajetória entre a célula PVT e o reservatório de alta pressão (ver Figura 16). Vale salientar que a abertura das válvulas (V2 e V3) para o preenchimento entre esses dois compartimentos é feita de maneira lenta, para evitar que a amostra sofra um processo *flash*. Feito isso, 20 cm^3 de amostra são retirados da célula PVT para garantir que uma amostra homogênea e representativa seja analisada no HPM-SWIR. Por fim, o sinal de potência do laser NIR antes e após o procedimento de abertura do HPM-SWIR são comparados para assegurar que a composição global da amostra não foi alterada.

À medida que a temperatura do sistema diminui a amostra é continuamente retirada da célula PVT para fluir através do HPM-SWIR por intermédio de uma bomba seringa conectada na válvula 4 [Figura 16 (V4)] a um fluxo constante igual a $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, permitindo que ao passo que a temperatura do sistema decresce, a amostra analisada no HPM-SWIR é renovada. Vale salientar, que durante todo o teste CMC a temperatura e o sinal de potência do laser NIR são obtidos a partir do software de aquisição de dados AppliLab®, bem como, fotos são registradas por intermédio da câmera SWIR.

De maneira semelhante, testes de depleção isotérmica são realizados utilizando o HPM-SWIR. No entanto, para este teste, uma quantidade suficiente de amostra é preenchida no HPM-SWIR. Em seguida as válvulas 2 e 3 [Figura 16 (V2) e (V3)] são completamente fechadas, de maneira que a despressurização do HPM-SWIR é realizada a uma taxa constante de $0,41 \text{ MPa} \cdot \text{min}^{-1}$ por intermédio de uma bomba seringa conectada a válvula 4 [Figura 16 (V4)]. Tal procedimento permite observar a separação das fases à medida que a pressão diminui.

Dessa forma, a constatação de qual fase foi formada é feita a partir do conjunto dos resultados obtidos através das técnicas diretas e indiretas apresentadas nessa dissertação.

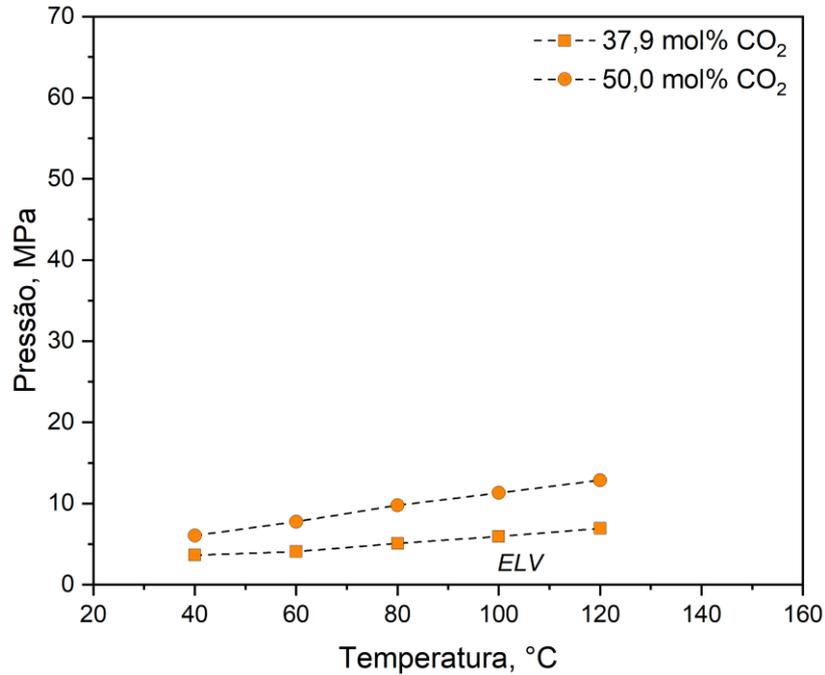
4 RESULTADOS

Nessa seção serão apresentados todos resultados obtidos por diferentes técnicas, bem como as discussões pertinentes ao comportamento de fases para mistura petróleo + dióxido de carbono estudada. Todos os resultados obtidos através dos testes CCE e CMC se encontram no Apêndice B. Nessa seção, os sistemas estudados foram divididos em termos de baixo e alto teor de gás, tendo: i) baixo teor de gás (37,9 e 50,0 mol % CO₂); e ii) alto teor de gás (76,6, 80,6 84,2 mol % CO₂). As micrografias apresentadas na seção 4.2 também podem ser visualizadas no Apêndice C.

4.1 Comportamento de fases para sistemas com baixo teor de gás (37,9 E 50,0 mol % CO₂)

Após a realização de todos os testes CCE [Figura B1 e B2 (Apêndice B)] para as duas primeiras composições estudadas (37,9 e 50,0 mol % CO₂) foi possível construir o diagrama de fase (Figura 18) de ambas as misturas. Para as duas primeiras composições apenas técnicas indiretas (curva PV e espalhamento de luz) junto a observação direta através da janela de safira no topo da célula PVT foram utilizadas para determinação da pressão de saturação. A transição líquido para líquido-vapor (L → LV) é observada em todo o domínio de temperatura estudado. Além disso, a pressão de saturação foi facilmente identificada a partir da variação na compressibilidade da amostra, refletindo uma mudança na inclinação da curva pressão-volume relativo (Figura 19) (ROMERO YANES *et al.*, 2021b). O diagrama de fases construído para os sistemas com baixo teor de gás apresenta um comportamento característico de fluidos *black oil*, onde o ELV é observado em um pequeno domínio de pressão e temperatura, de maneira que a pressão de saturação apresentou um comportamento diretamente proporcional à temperatura. A Tabela 5 apresenta os dados com as transições de fases observadas para os sistemas com baixo teor de gás.

Figura 18 – Diagrama (PT) com transições líquido → líquido-vapor para os sistemas petróleo + CO₂ com baixo teor de gás (37,9 [quadrado] e 50,0 [circulo]) mol % CO₂.



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 5 - Dados de transição de fases para os sistemas petróleo + CO₂ com baixo teor de gás (37,9 e 50,0 mol % CO₂)^{*}.

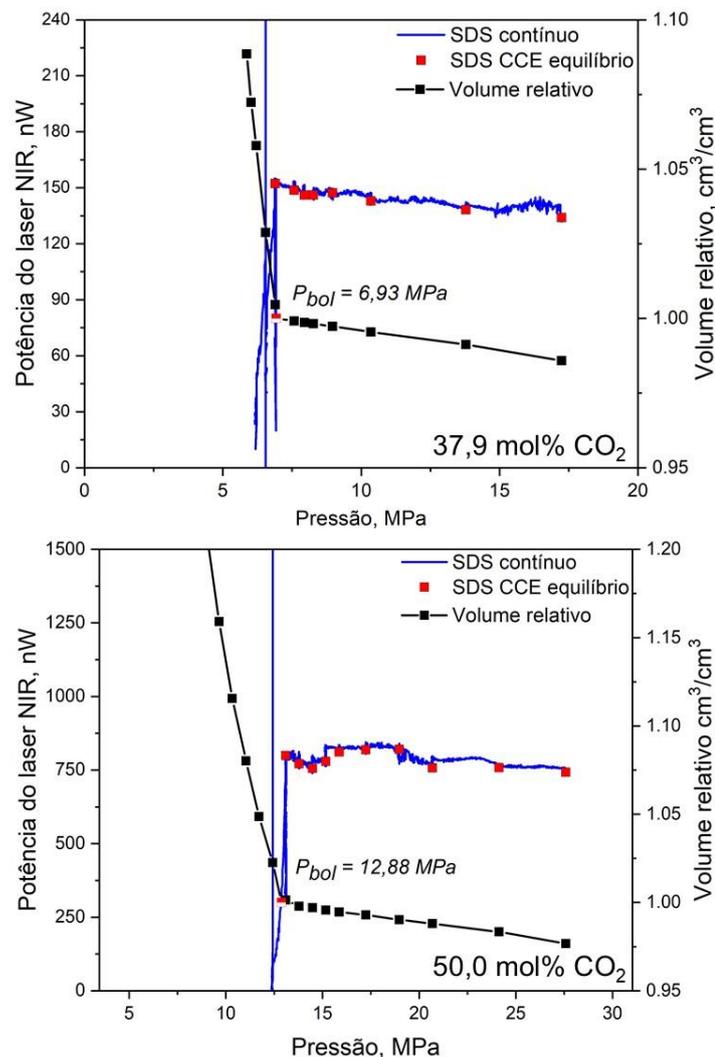
T, °C	P, MPa	Transição
$x_{CO_2} = 37,9 \text{ mol } \%$		
40,0	3,63	L → LV
60,0	4,08	L → LV
80,0	5,08	L → LV
100,0	5,94	L → LV
120,0	6,92	L → LV
$x_{CO_2} = 50,0 \text{ mol } \%$		
40,0	6,06	L → LV
60,0	7,75	L → LV
80,0	9,79	L → LV
100,0	11,31	L → LV
120,0	12,88	L → LV

^{*}Incerteza combinada para pressão de saturação $u_c(P_f) = 0,54 \text{ MPa}$.

Fonte: Autoria própria (2022).

A Figura 19 ilustra a curva pressão-volume relativo e sinal de potência do laser durante a depleção a 120,0 °C para as misturas 37,9 e 50,0 mol % CO₂. É importante mencionar que o sinal de potência do laser NIR entre as etapas de equilíbrio e depleção contínua não apresentam discrepância para essa temperatura (120,0 °C), sugerindo que nenhuma fase foi formada em suspensão durante a realização dos testes CCE. No entanto, o momento em que a transição L→LV é observada o sinal de potência do laser NIR apresenta um comportamento de queda seguido de um rápido aumento, indicando uma alta difração do laser NIR ocasionado pelo surgimento no seio do fluido (HAMMAMI *et al.*, 2000).

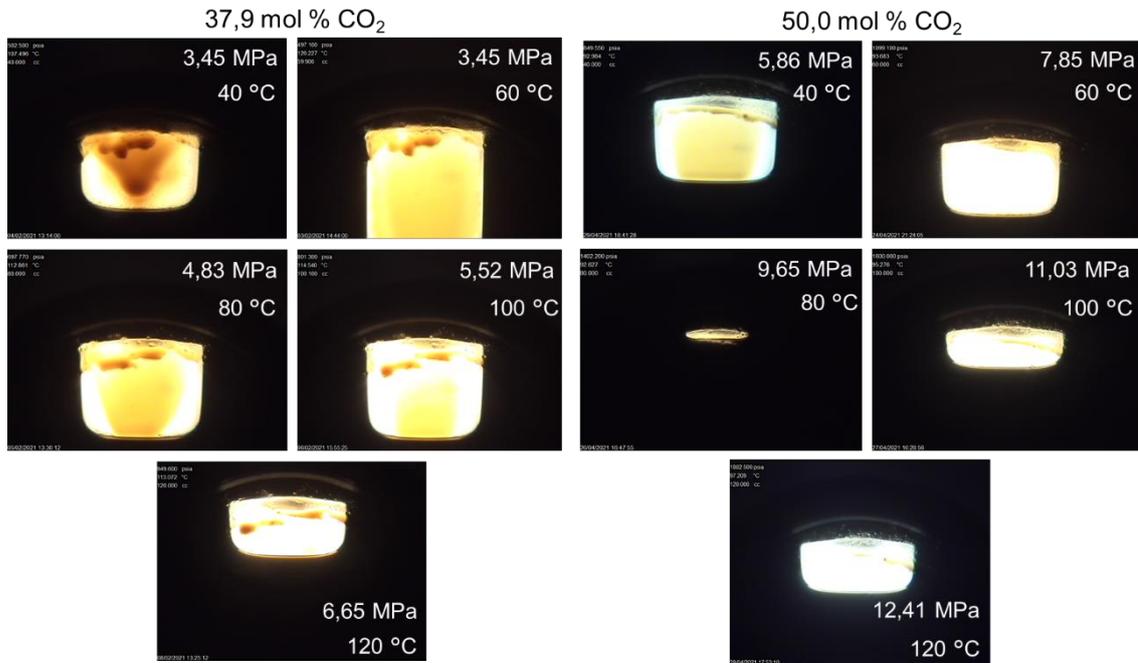
Figura 19 – Curva pressão-volume relativo e sinal de potência do laser NIR durante teste CCE à 120,0 °C para os sistemas petróleo + CO₂ (37,9 e 50,0 mol % CO₂).



Fonte: Autoria própria (2022).

A confirmação da transição $L \rightarrow LV$ é feita por observação direta através da janela de safira (Figura 20) no topo da célula PVT. Para os sistemas com baixo teor de gás (37,9 e 50,0 mol % CO_2). Contudo, com base nos resultados demonstrados na Figura B1 e B2 (Apêndice B), é observado que o sinal de potência do laser NIR durante os testes CCE à 40,0 °C para os sistemas com baixo teor de gás apresentam uma grande diferença, indicando uma maior transmitância do laser NIR para o sistema petróleo + CO_2 (50,0 mol % CO_2), esse comportamento pode indicar que a temperaturas mais baixas exista a presença de alguma fase sólida, sobretudo para o sistema petróleo + CO_2 (37,9 mol % CO_2).

Figura 20 – Fase vapor observada através da janela de safira no topo da célula PVT para o sistema petróleo + CO_2 (37,9 e 50,0 mol % CO_2).



Fonte: Autoria própria (2022).

4.2 Comportamento de fases para sistemas com alto teor de gás (76,6 % , 80,6 % e 84,2 % mol CO_2)

Para os sistemas com alto teor de gás, uma quantidade de dióxido de carbono superior aos sistemas estudados anteriormente foi utilizada para que um comportamento *near critical* do fluido fosse obtido.

A Tabela 6 apresenta todas as transições de fases para o sistema petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂). O diagrama de fases para o sistemas 76,6 mol % CO₂ é ilustrado na Figura 21, de maneira que o excesso de gás associado a mistura, permitiu observar que a amostra estudada apresenta um formato do diagrama de fases semelhante ao Tipo III segundo a classificação proposta por van Konynenburg e Scott (1980). Devido ao alto teor de gás, a ocorrência de um equilíbrio líquido-líquido (ELL) é observada em um domínio de temperatura acima da temperatura crítica do CO₂. No entanto, em pressões mais baixas o ELL apresenta um comportamento de expansão entre as fases líquida, assemelhando a uma fase vapor. Na literatura, esse comportamento é associado a uma expansão líquido-líquido, de maneira que uma fase rica em óleo se encontra em equilíbrio com uma fase supercrítica rica em CO₂ (ORR; JENSEN, 1984), denominada líquido-fluido. Similarmente, o surgimento de uma segunda fase líquida também foi reportado na literatura para sistemas petróleo + CO₂ (CARDOSO *et al.*, 2015; DARIDON *et al.*, 2020; ROMERO YANES *et al.*, 2020b), petróleo + metano (ROMERO YANES *et al.*, 2020b), bem como para misturas betume + propano (DINI; BECERRA; SHAW, 2016). Contudo, a temperaturas elevadas (120,0 °C) apenas uma transição L → LV é observada. Apesar da ocorrência de uma fase vapor não apresentar uma variação na compressibilidade da mistura estudada à 120,0 C, esse comportamento pode ser observado para fluidos com alto teor de gás associado (ROMERO YANES *et al.*, 2019).

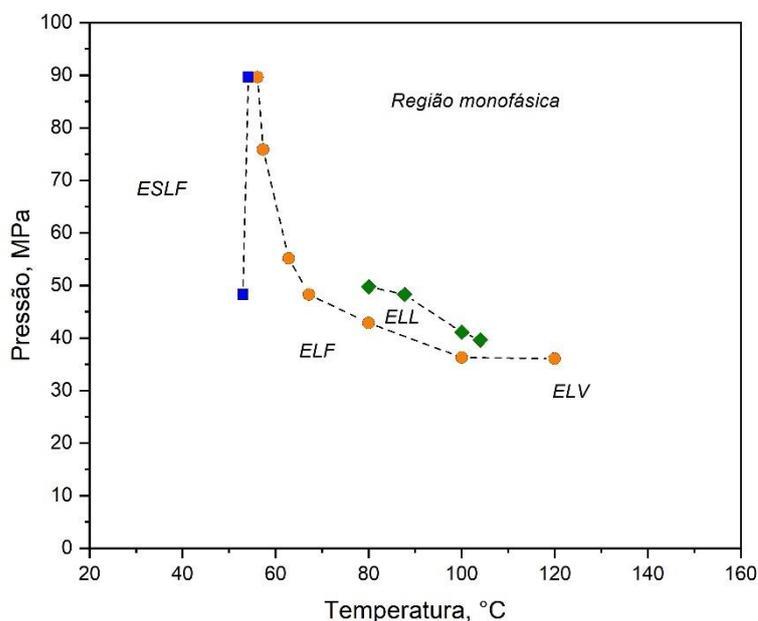
Tabela 6 - Dados de transição de fases para os sistemas petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂)*.

T, °C	P, MPa	Transição	T, °C	P, MPa	Transição
$x(\text{CO}_2) = 76,6 \text{ mol \% CO}_2$					
56,1	89,63	L → LF	53,0	48,26	LF → SLF
57,3	75,84	L → LF	54,1	89,63	LF → SLF
62,8	55,16	L → LF	67,2	48,26	LL → LF
80,0	49,75	L → LL	80,0	42,84	LL → LF
100,0	41,09	L → LL	100,0	36,31	LL → LF
120,0	36,06	L → LV			

* Incerteza combinada para pressão de saturação L → LL $u_c(P_L) = 0,92 \text{ MPa}$, LL → SLF $u_c(P_L) = 0,92 \text{ MPa}$ e L → LF $u_c(P_L) = 0,92 \text{ MPa}$.

Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 21 – Diagrama de fases para misturas petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂) [ELL (◆), ELV (●), ELF (●) e ESLF (■)].



Fonte: Autoria própria (2022).

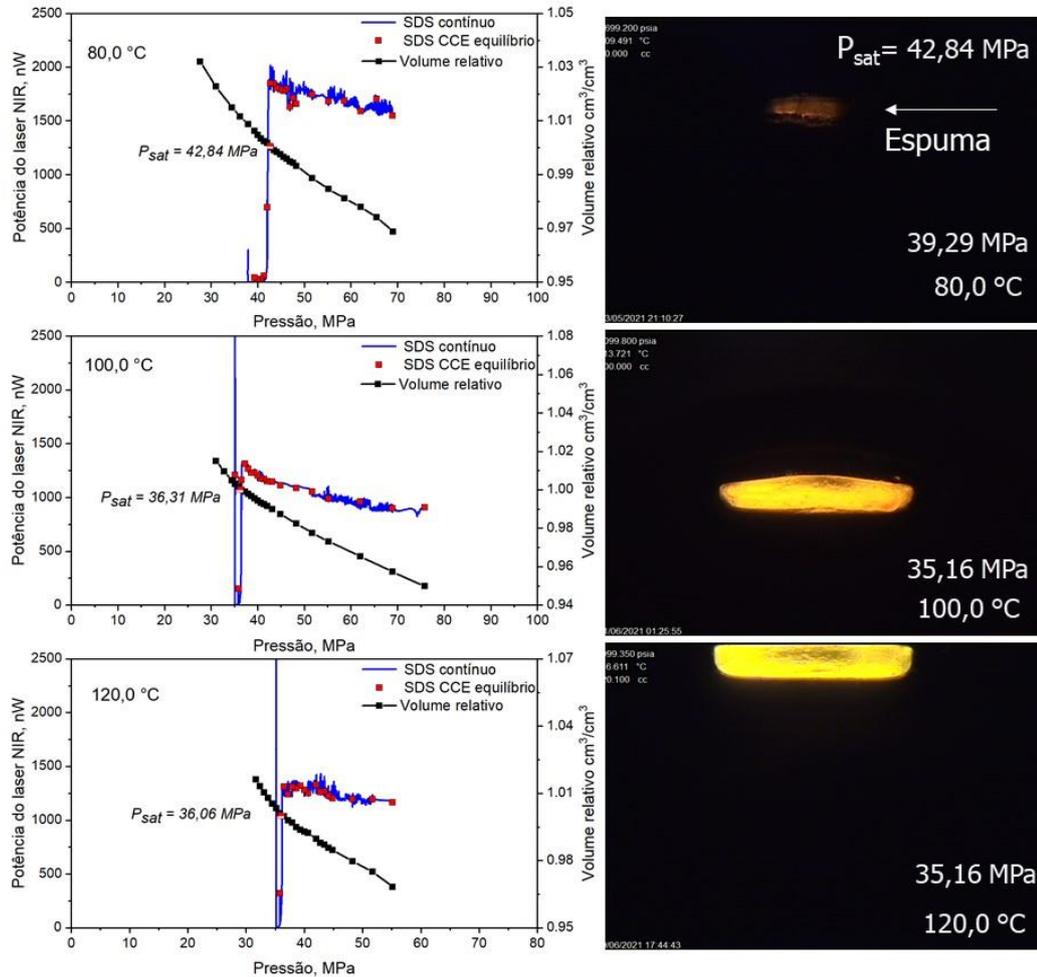
A ocorrência de um ELL pode impactar em um fluxo multifásico durante a aplicação de métodos EOR utilizando injeção de CO₂, sobretudo para produção de fluidos de reservatórios que apresentem uma maior quantidade de hidrocarbonetos pesados em sua composição. Tal comportamento pode ser atribuído a capacidade da fase líquida rica em CO₂ de solubilizar algumas frações da fase rica em petróleo, como relatado na literatura. Por fim, uma região de equilíbrio sólido-líquido-fluido (ESLF) foi delimitada a temperaturas próximas de 54,0 °C, com uma leve inclinação de 0,0266 °C/MPa, demonstrando uma pequena influência da pressão na precipitação de parafinas, como esperado. A presença de sólidos (fase parafínica) em condições acima da temperatura ambiente para amostra de petróleo estudada nessa dissertação pode ser um problema diretamente relacionado a garantia de escoamento, de tal forma que em campos de produção onde o fluido produzido é submetido a grandes gradientes térmicos (por exemplo, poços em água ultra-profundas), pode haver obstruções em linhas de produção causadas por precipitação de parafinas.

É possível que em condições de maior pressão, ocorra uma interseção entre as curvas de SLF e LF, se for realizado uma extrapolação das curvas que delimitam estas transições de fases. Dessa forma, os resultados demonstrados na Figura 21, por si só,

enaltecem a importância teórico-industrial do conhecimento de diagrama de fases, especialmente para sistemas ricos em dióxido de carbono.

A Figura 22 ilustra os resultados obtidos (observação direta através da janela de safira, curva PV e sinal de potência do laser NIR) durante os testes CCE à 80,0, 100,0 e 120,0 °C para o sistema 76,6 mol % CO₂. Uma mudança notável considerando os sistemas com baixo teor de gás (37,9 e 50,0 mol % CO₂) é observada no formato da curva PV para esse sistema (76,6 mol % CO₂), apresentando formato contínuo sem uma mudança clara na compressibilidade, típica de uma transição L→LV. Tal comportamento é reportado na literatura para sistemas de petróleo com alto teor de gás (ROMERO YANES *et al.*, 2020a, 2021b). Diante disso, o indicativo da formação de uma nova fase é determinado a partir de duas técnicas, a saber: queda no sinal de potência do laser NIR e observação direta através da janela de safira. Como esperado, durante o teste CCE é observado uma diminuição na densidade da amostra, indicado por um aumento no sinal de potência do laser NIR (HAMMAMI *et al.*, 2000), até uma queda brusca no sinal de potência do laser NIR ser observado, marcando o aparecimento de uma nova fase. À 80,0 °C pode ser observado a formação de uma “espuma” de óleo em condições abaixo da pressão de saturação indicada pelo sinal de potência do laser NIR, a qual pode ser atribuída a formação de uma nova fase com densidade diferente, de modo que, a fase mais densa provavelmente é responsável por dificultar a segregação. É possível observar uma diferença na transmitância NIR da mistura para os testes CCE à 80,0, 100,0 e 120,0 °C, de maneira que à 80,0 °C valores maiores do sinal de potência do laser NIR são obtidos, indicando uma mudança na densidade da amostra. O surgimento de uma fase “espumosa” diminui a acurácia da técnica de detecção por observação direta, dificultando a determinação da transição de fase. No entanto, esse comportamento não foi observado para as temperaturas de 100,0 e 120,0 °C.

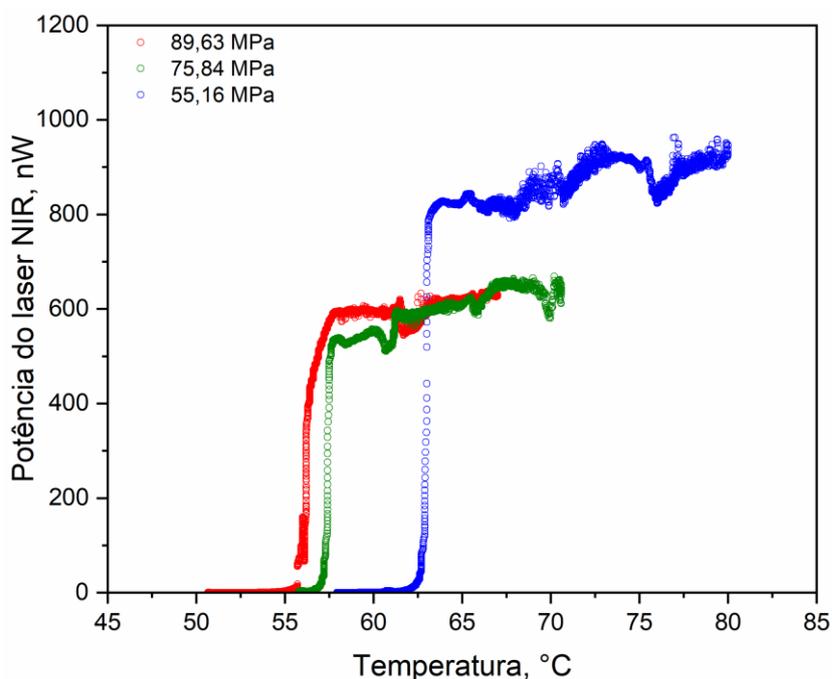
Figura 22 – Teste CCE para mistura petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂) à 80,0, 100,0, 120,0 °C. Esquerda: Curva PV junto e sinal de potência do laser NIR; Direita: Observação direta através da janela de safira.



Fonte: Autoria própria (2022).

A temperaturas próximas de 60,0 °C observou-se uma grande descontinuidade no sinal de potência do laser NIR quando a agitação do sistema foi desligada momentaneamente, supondo que um estado monofásico da amostra não estaria sendo obtido, mesmo em pressões até 96,53 MPa e sob constante agitação. Portanto, para o mapeamento do diagrama de fases, testes CMC foram realizados à 55,16, 75,84 e 89,63 MPa com objetivo de identificar pontos de transições de fases. Para essa metodologia, a transição de fase é indicada através da queda no sinal de potência do laser NIR. A Figura 23 demonstra os resultados obtidos para os testes CMC, onde é possível observar uma queda brusca com o resfriamento da amostra, sugerindo a possível formação de uma nova fase.

Figura 23 – Sinal de potência do laser NIR durante teste CMC para mistura petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂) à 55,16 MPa (○)[círculo azul], 75,84 MPa (○)[círculo verde] e 89,63 MPa (○)[círculo vermelho] em função da temperatura.



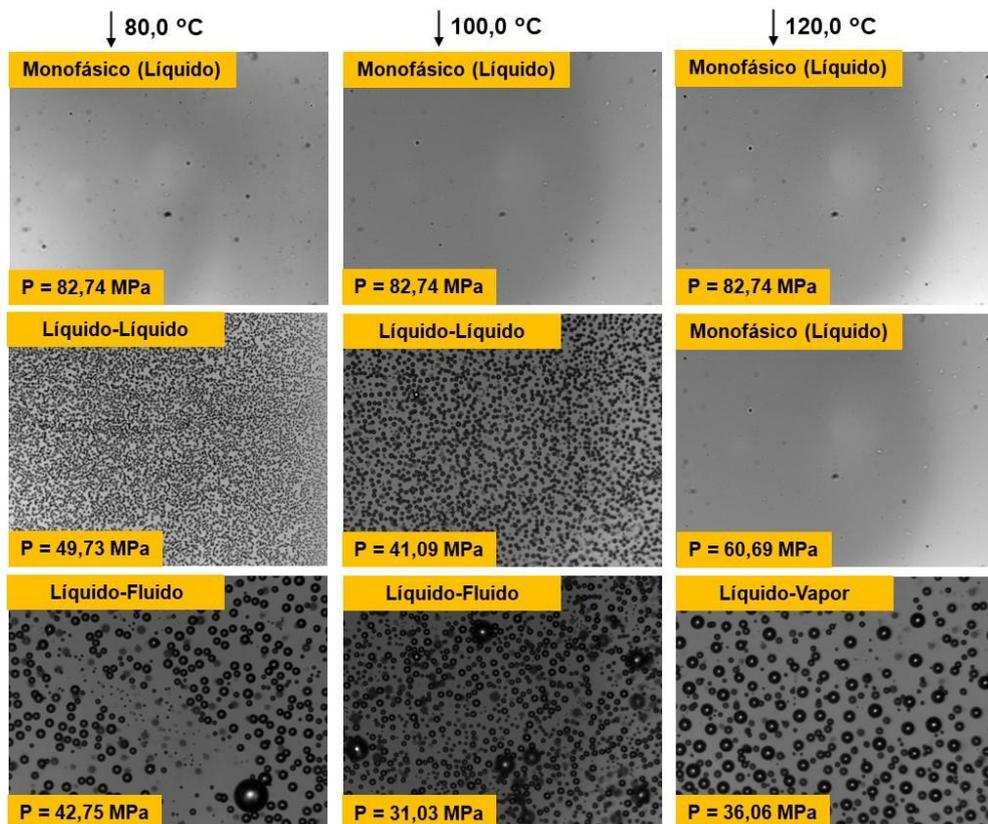
Fonte: Autoria própria (2022).

Como apenas uma análise indireta (espalhamento de luz) foi utilizada para identificação das transições de fases durante os testes CCE e CMC, o HPM-SWIR foi utilizado para validar as transições apresentadas anteriormente nas Figuras 22 e 23. Para tal, foram realizados testes de depleção isotérmica em três condições operacionais diferentes, como seguem: i) 120,0 °C (82,74 até 36,00 MPa); ii) 100,0 °C (82,74 até 31,03 MPa); e iii) 80,0 °C (82,74 até 42,75 MPa). Além disso, testes CMC foram efetuados junto ao HPM-SWIR em duas condições operacionais diferentes, a saber: i) 89,63 MPa (65,0 até 45,0 °C); e, ii) 42,26 MPa (79,1 até 52,0 °C).

A Figura 24 demonstra as imagens obtidas durante os testes de depleção isotérmica a partir da observação direta utilizando HPM-SWIR. Primeiramente, para a depressurização da amostra feita à 120,0 °C, sob as condições iniciais do teste (82,74 MPa) apenas uma fase líquida é observada, demonstrando que o sistema se encontra em um estado monofásico sob tais condições. À medida que a depleção do sistema ocorre nenhuma transição de fase é observada, porém, uma vez que o sistema atinge uma pressão igual a 36,00 MPa é observado a formação de bolhas de vapor, com alta coalescência. Com base nos

resultados do teste CCE à 120,0 °C [Figura 22 (CCE à 120,0 °C)] e observação direta com HPM-SWIR (depleção à 120,0 °C), pode-se apontar que uma transição L → LV ocorreu, porém, sem variação na compressibilidade da amostra. Na literatura, o formato contínuo para curva PV é observado para fluidos *near critical*, mesmo em condições de excesso de gás associado a mistura (ROMERO YANES *et al.*, 2019).

Figura 24 – Observação direta utilizando HPM-SWIR para o sistema petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂) a partir dos testes de depleção isotérmica à 120,0, 100,0 e 80,0 °C.



Fonte: Autoria própria (2022).

Para cada teste de depleção realizado no HPM-SWIR foi retirado uma alíquota da mistura no interior da célula PVT, de maneira que após a depleção, essa é descartada e o HPM-SWIR é preenchido com uma nova alíquota, garantindo que todas as análises sejam feitas com composição similar. Para o segundo teste realizado, o HPM-SWIR é aberto nas condições operacionais de 100,0 °C e 82,74 MPa. De maneira semelhante, um estado monofásico (líquido) da amostra é observado, porém, com a depleção do sistema até 41,09 MPa, uma segunda fase líquida é observada em condições acima da pressão de saturação

indicada pelo sinal de potência do laser NIR na Figura 22. Essa fase apresentou formato do tipo gota e um leve comportamento de coalescência, caracterizando uma transição $L \rightarrow LL$. Na literatura, o ELL observado para misturas petróleo + CO_2 atribui-se as fases líquidas, uma fase rica em petróleo e outra fase rica em CO_2 (EGHBALI; DEGHANPOUR, 2019a; LINDELOFF *et al.*, 2013; ORR; YU; LIEN, 1981). De posse dos resultados apresentados na Figura 22 (método indireto) e Figura 24 (método direto) é possível notar que a segunda fase líquida não demonstra variação na compressibilidade da amostra, bem como ao sinal de potência do laser NIR, além disso, o volume total da amostra não é significativamente alterado com a transição $L \rightarrow LL$. O surgimento de uma segunda fase líquida vem sendo reportado na literatura, onde demonstra uma capacidade de solubilizar alguns componentes da fase rica em petróleo (LARSON *et al.*, 1989; ORR; YU; LIEN, 1981) e como consequência, as duas fases apresentam densidade semelhante (AL GHAFRI; MAITLAND; TRUSLER, 2014; ORR; YU; LIEN, 1981; ROMERO YANES *et al.*, 2020b). À medida que a depleção do sistema evolui, a segunda fase líquida permaneceu estável até as condições de 100,0 °C e 31,03 MPa, onde foi observado uma expansão do ELL, marcado pelo crescimento das gotas de líquido, se assemelhando a um LV. Na literatura, para sistemas petróleo + CO_2 com alto teor de gás sob condições de alta pressão, o ELL apresenta compressibilidade e densidade semelhantes à de um líquido para ambas as fases, no entanto, a diminuição da pressão proporciona o aparecimento que uma fase supercrítica rica em CO_2 , assumindo a densidade semelhante à de um vapor, sem aparecimento de uma terceira fase. Para esse comportamento, é atribuído na literatura como uma transição líquido-líquido para líquido-fluido ($LL \rightarrow LF$), onde o termo “fluido” refere-se a uma fase supercrítica (BRYANT; MONGER, 1988; EGBALI; DEGHANPOUR, 2017; LARSON *et al.*, 1989; ORR; JENSEN, 1984). Nessa dissertação, o comportamento de expansão entre as fases líquidas foi assimilado a uma transição $LL \rightarrow LF$.

Por fim, o fluido utilizado para depleção à 100,0 °C foi descartado e uma nova porção de fluido foi preenchida no HPM-SWIR para depleção à 80,0 °C. Um estado monofásico líquido foi novamente observado em condições de alta pressão (80,0 °C e 82,74 MPa), dessa forma, pode-se apontar que o sistema petróleo + CO_2 (76,6 mol % CO_2) é monofásico em condição de alta pressão e alta temperatura. No entanto, quando a pressão do sistema atinge um valor igual à 49,75 MPa, uma transição $L \rightarrow LL$ é observada, semelhante à descrita anteriormente (depleção isotérmica à 100,0 °C). Contudo, um comportamento de expansão entre as fases líquidas foi notado a uma pressão igual à 42,75 MPa, marcando uma transição $LL \rightarrow LF$. Todas as condições de pressão e temperatura onde o comportamento de

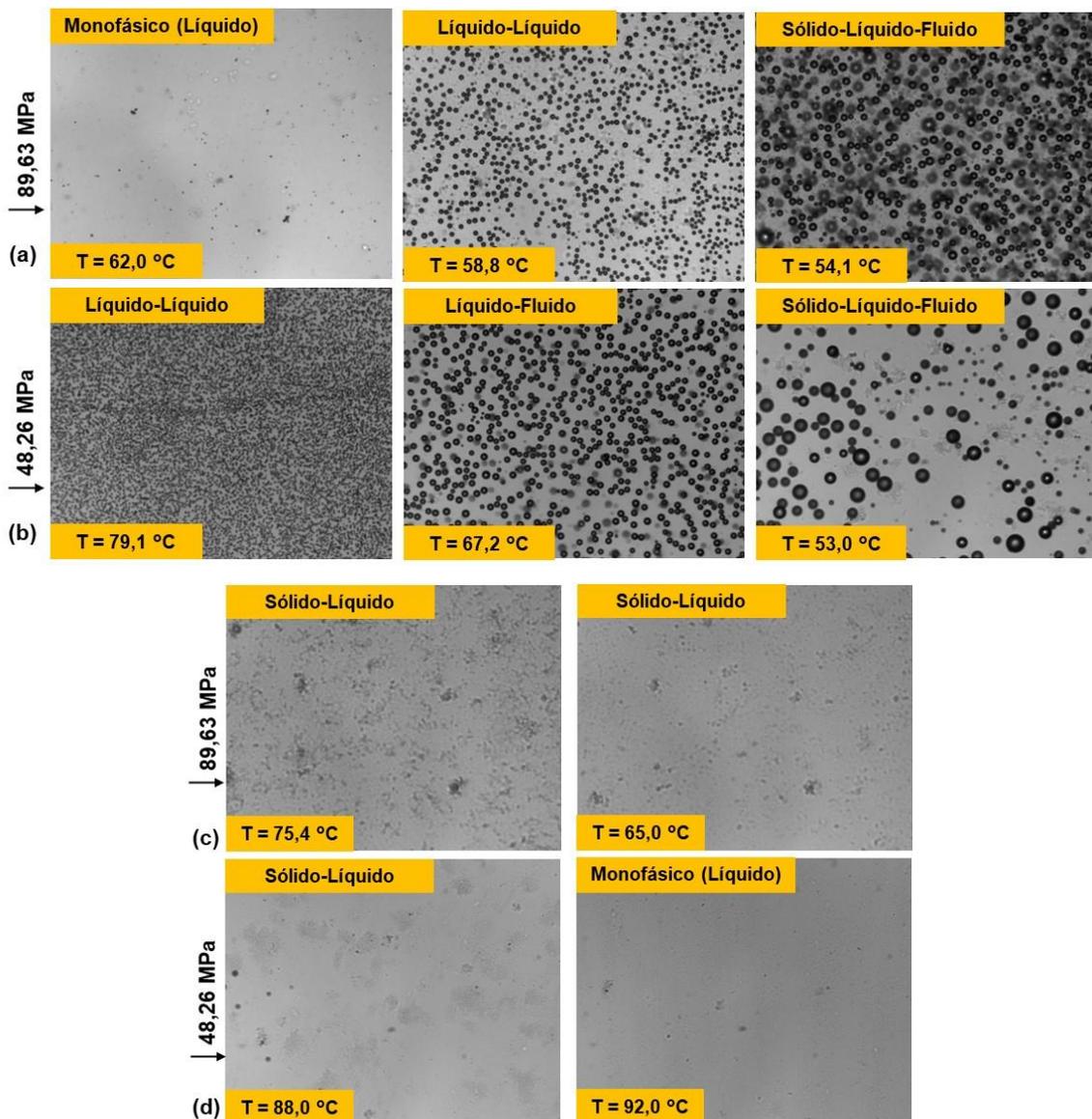
expansão do ELL e conseqüente ocorrência do ELF foi observado, apresentaram ordem de grandeza semelhante a indicada através da técnica de espalhamento de luz utilizada nessa dissertação (Figura 22), demonstrando que a difração do laser NIR ocorreu provavelmente devido uma mudança na densidade de uma das fases.

Em artigos publicados por nosso grupo de pesquisa, o comportamento de fases de misturas petróleo + metano com alto teor de gás (YANES *et al.*, 2019, 2020a) foi estudado. A partir dos resultados reportados, uma fase dispersa é formada a pressões próximas a pressão de bolha da mistura, a qual não apresenta aderência a janela de safira e desaparece quando a pressão de bolha é atingida. A fase apresentada não é claramente caracterizada devido a limitação da técnica visual aplicada ao HPM, no entanto, esse comportamento é semelhante a transição $L \rightarrow LL$ e expansão entre as fases líquidas ($LL \rightarrow LF$) descrita na Figura 22 [CCE a 100,0 °C e 80,0 °C para petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂)].

Após todos os testes de despressurização isotérmica utilizando o HPM-SWIR, foi dado seguimento aos testes CMC sob duas das condições operacionais mencionadas anteriormente. Todos os resultados para os testes CMC no HPM-SWIR são demonstrados na Figura 25. Inicialmente, a uma pressão de 89,63 MPa e 62,0 °C [Figura 24 (a)] apenas um estado monofásico líquido foi observado, como esperado. Contudo, com a diminuição da temperatura até valores próximos à 58,8 °C, uma transição $L \rightarrow LL$ é observado. Essa transição é observada a uma temperatura levemente superior a condição referente a queda no sinal de potência do laser NIR demonstrado na Figura 23 (56,1 °C à 89,63 MPa). À medida que o resfriamento evolui, a expansão do ELL para ELF é facilmente observada em condições próximas a 56,0 °C. Além disso, a presença de uma fase parafínica fina pode ser observada junto ao ELF quando a temperatura do sistema é igual à 54,1 °C. Porém, para o teste CMC à 48,26 MPa [Figura 24 (b)], um equilíbrio líquido-líquido é observado sob condições iniciais. No entanto, ao decorrer do resfriamento, ocorre uma expansão entre as fases líquidas, semelhante a um LV, caracterizado pelo crescimento das gotas de uma das fases líquidas. A temperaturas mais baixas (53,0 °C), notou-se o crescimento de uma fase sólida parafínica. É possível apontar que variações na temperatura à pressões fixas permitem obter resultados de acurácia para determinação da temperatura inicial de aparecimento de parafinas (TIAC), uma vez que existe uma maior facilidade em observar o processo de nucleação e conseqüente precipitação da fase parafínica (BRAGA; TAVARES; NDIAYE, 2022). Para a fase parafínica relatada nessa dissertação, essa será indicada como uma fase sólida. A redissolução das fases formadas durante o teste CMC é observada a partir de um aquecimento isobárico. Para o aquecimento à 89,63 MPa é possível observar a redissolução da segunda fase líquida a

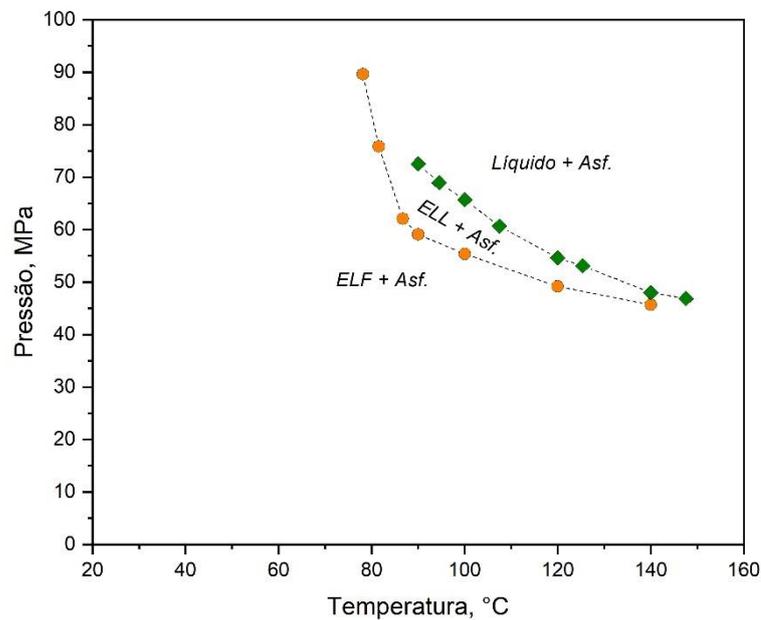
condições próximas a temperatura inicial do teste (65,0 °C) [Figura 25 (c)], contudo, uma pequena quantidade de parafina se manteve aderida a janela de safira. No entanto, para o aquecimento isobárico à 48,26 MPa a fase sólida (parafínica) é completamente redissolvida em condições superiores à *TIAC* (92,0 °C / 53,0 °C) [Figura 25 (d)]. Portanto, uma vez que a precipitação da fase parafínica ocorre, a sua redissolução acontece em temperaturas superiores a *TIAC*, sugerindo uma cinética de redissolução diferente.

Figura 25 – Observação direta utilizando HPM-SWIR para o sistema petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂) durante os testes CMC à 89,63 e 48,26 MPa, conforme a seguir: a) CMC à 89,63 MPa; b) CMC à 48,26 MPa; c) aquecimento isobárico à 89,63 MPa; e d) aquecimento isobárico à 48,26 MPa.



O diagrama de fases construído para o sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂) é ilustrado na Figura 26. Observa-se novamente um formato semelhante ao Tipo III segundo a classificação proposta por van Konynenburg e Scott (1980). No entanto, uma adição de 4 mol % CO₂ na composição da mistura ocasionou em aumento na região de ocorrência de ELL. Tabela 7 ilustra os dados de transições de fases observadas para esse sistema (80,6 mol % CO₂).

Figura 26 – Diagrama de fases para misturas petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂) [ELL (◆) e ELF (●)].



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 7 - Dados de transição de fases para os sistemas petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂)*.

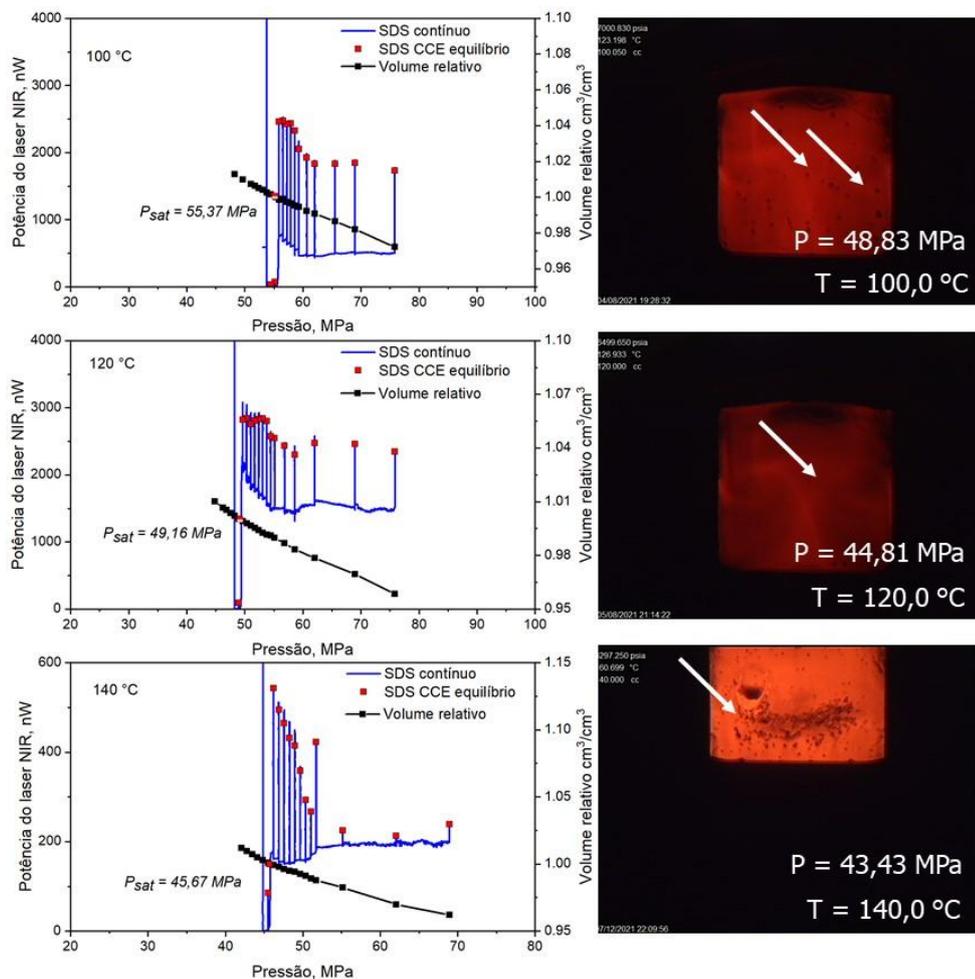
T, °C	P, MPa	Transição	T, °C	P, MPa	Transição
$x(\text{CO}_2) = 80,6 \text{ mol \% CO}_2$					
90,0	72,48	L + Asf. → LL	78,1	89,63	L + Asf. → LF + Asf.
100,0	65,68	L + Asf. → LL	81,5	75,84	L + Asf. → LF + Asf.
120,0	54,58	L + Asf. → LL	86,7	62,05	LL + Asf. → LF + Asf.
140,0	47,97	L + Asf. → LL	90,0	59,09	LL + Asf. → LF + Asf.
			100,0	55,37	LL + Asf. → LF + Asf.
			120,0	49,16	LL + Asf. → LF + Asf.
			140,0	45,67	LL + Asf. → LF + Asf.

*Incerteza combinada para pressão de saturação L → LL $u_c(P_L) = 0,92 \text{ MPa}$ e LL → LF $u_c(P_L) = 0,92 \text{ MPa}$.

Fonte: Autoria própria (2022).

De maneira semelhante ao sistema descrito anteriormente, não foi encontrada uma região monofásica para o sistema petróleo + CO₂ com 80,6 mol % CO₂ à 100,0, 120,0 e 140,0 °C, mesmo em condições de alta pressão (89,63 MPa) e sob agitação constante. A Figura 27 demonstra os resultados a partir de depleção isotérmica (CCE) à 100,0, 120,0 e 140,0 °C, bem como observação direta através da janela de safira no topo da célula PVT e sinal de potência do laser NIR. Nota-se uma diferença significativa entre o sinal de potência do laser NIR das etapas de equilíbrio e depleção contínua, sugerindo a existência de alguma fase mais densa em suspensão, provavelmente uma fase sólida. Além disso, a pressões abaixo da pressão de saturação, é possível observar uma fase sólida aderida a janela de safira [observação direta (Figura 27)] localizada no topo da célula PVT.

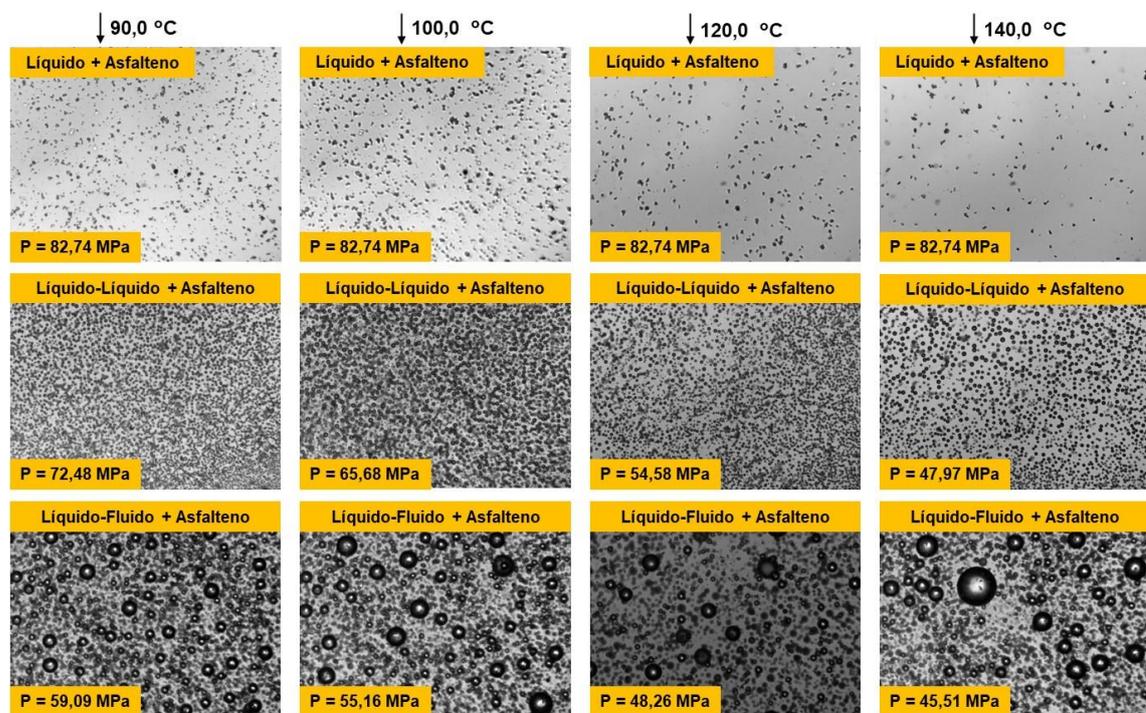
Figura 27 – Teste CCE para mistura petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂) à 100,0, 120,0, 140,0 °C. Esquerda: Curva PV junto e sinal de potência do laser NIR; Direita: Observação direta através da janela de safira. *Seta: fase sólida.



Fonte: Autoria própria (2022).

Igualmente, testes de resfriamento a composição constante (CMC) foram realizados à 62,05, 75,84 e 89,63 MPa para determinar pontos de transição. Os resultados obtidos para estas pressões podem ser visualizados no apêndice B (Figura B7). Uma vez que a transição de fase para esse sistema foi determinada apenas pelo método indireto (sinal de potência do laser NIR), testes de depleção isotérmica foram realizados à 90,0, 100,0, 120,0 e 140,0 °C (Figura 28) utilizando o HPM-SWIR.

Figura 28 – Observação direta utilizando HPM-SWIR para o sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂) a partir dos testes de depleção isotérmica à 90,0, 100,0, 120,0 e 140,0 °C.



Fonte: Autoria própria (2022).

Sob condições iniciais (82,74 MPa) para todas as temperaturas avaliadas no HPM-SWIR, foi observado uma fase sólida em suspensão em meio a fase líquida, a qual foi atribuída por ser uma fase asfaltenica devido apresentar uma morfologia fractal (MOHAMMADI *et al.*, 2015) e aderência a superfície polar da janela de safira (CARDOSO *et al.*, 2015). A quantidade de sólido observado no HPM-SWIR em meio a fase líquida apresenta um aumento à medida que a temperatura do sistema diminui isobaricamente (82,74 MPa), provavelmente devido à proximidade da curva de saturação (DARIDON *et al.*, 2020). Pode-se apontar que a fase sólida aderida à janela de safira no topo da célula PVT é

semelhante a fase asfaltenica observada no HPM-SWIR. O excesso de CO₂ na mistura ocasionou a instabilidade da fase asfaltenica presente na amostra de petróleo estudada nessa dissertação. Esse comportamento corrobora com resultados semelhantes publicados na literatura. No entanto, os resultados de estabilidade apresentados na Tabela 2, demonstram que a amostra de petróleo pode ser considerada estável apenas em uma condição sem a presença de gás. Os resultados obtidos a partir dos testes de estabilidade demonstrados na Tabela 2 Devido ao aumento do conteúdo de gás (4 mol % CO₂), ocorreu uma transição do *locus* LL para regiões de pressões e temperaturas superiores àquelas estudadas previamente. Na literatura, essa mudança pode ser associada à assimetria entre as moléculas do CO₂ e os componentes das frações mais pesadas do petróleo (C₇₊), bem como suas propriedades (LARSON *et al.*, 1989; ORR; YU; LIEN, 1981). Uma transição líquido + asfalteno para líquido-líquido + asfalteno (L + asfalteno → LL + asfalteno) foi observada para todos os testes CCE realizados no HPM-SWIR, porém sob condições operacionais diferentes. A partir dos resultados demonstrados na Figura 27 e Figura 28 a ocorrência de uma segunda fase líquida não demonstrou alteração no sinal de potência do laser NIR e compressibilidade, similar ao sistema apresentado anteriormente, provavelmente devido a semelhança entre a densidade das fases (ORR; YU; LIEN, 1981; YANES *et al.*, 2020b).

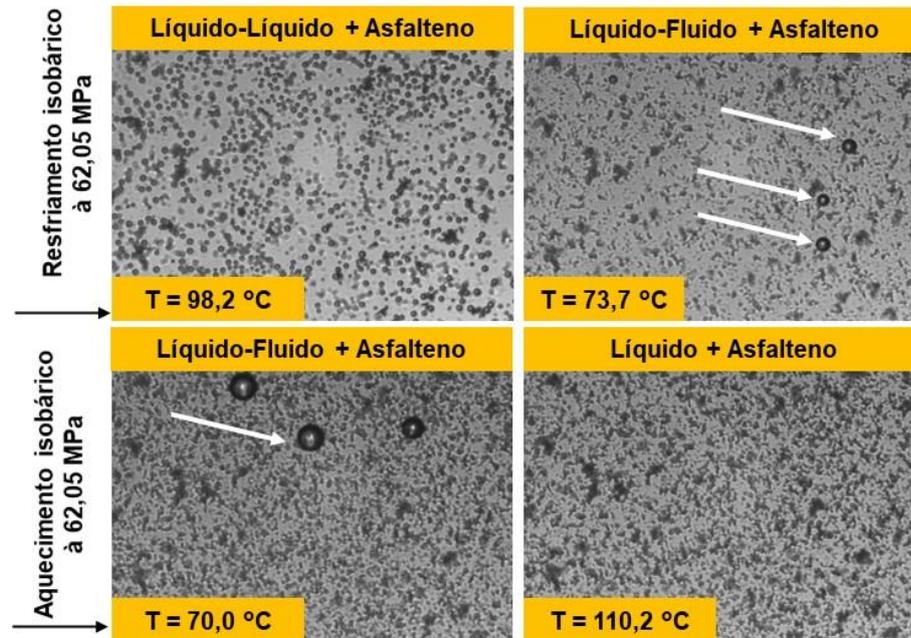
No entanto, para o CCE à 140,0 °C, a transição L + asfalteno → LL + asfalteno é observada em uma condição de pressão de 3 MPa acima da qual o sinal de potência do laser NIR inicia um comportamento de discrepância significativa entre as etapas de equilíbrio, dessa forma, a ocorrência de uma segunda fase líquida apresentou uma leve sensibilidade a técnica de espalhamento de luz, provavelmente devido a diferença na densidade da mistura à altas temperaturas. Uma vez que o ELL foi observado o sistema foi estabilizado à 46,88 MPa e aquecido, de modo que, a segunda fase líquida foi redissolvida à 147,6 °C (não demonstrado na Figura 28) e apenas o estado L + asfalteno foi observado. De maneira semelhante, para todas as depleções isotérmicas, uma vez que o ELL + asfalteno é observado, o sistema foi estabilizado à 55,09, 60,67 e 68,95 MPa e a segunda fase líquida foi redissolvida para valores de temperatura iguais à 125,4, 107,5 e 94,5 °C (não demonstrado na Figura 28), respectivamente. À medida que a depleção evolui, foi observado uma expansão entre as fases líquidas, semelhante a um LV, podendo ser atribuído a uma transição LL → LF. Além disso, para esse sistema (petróleo + CO₂ 80,6 mol % CO₂) nota-se um aumento no tamanho das gotas de líquido, marcado pela presença de gotas de líquidos de tamanhos diferentes. Ademais, as condições em que a expansão do ELL é observada com o uso do HPM-SWIR são próximas às condições em que o sinal de potência do laser NIR apresenta um comportamento de queda

(Figura 27). Contudo, diante dessas observações, é possível que uma mudança líquido-líquido para líquido-líquido-vapor tenha sido atingida, porém, vale salientar que o HPM-SWIR não dispõe de sistema de agitação. Dessa forma, pode-se também ser atribuído a esses comportamentos, apenas uma má separação entre as fases, uma vez que a segunda fase líquida é observada como uma fase dispersa.

A identificação do número de fases para o sistema com 80,6 mol % CO₂ não é uma tarefa trivial, mesmo quando uma técnica visual de acurácia é utilizada. A observação total da amostra, sob agitação permitiria constatar a ocorrência de uma transição líquido-líquido para líquido-líquido-vapor. Além disso, para os resultados demonstrado na Figura 27, é notado uma variação no sinal de potência do laser NIR a qual pode ser atribuída a alteração na densidade em uma das fases líquidas ou o surgimento de uma fase menos densa. Nessa dissertação, sob tais condições estudadas no HPM-SWIR foi atribuído para o sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂) que apenas a transição LL → LF foi atingida, de maneira que a má segregação entre as fases pode ser atribuída ao alto teor de gás associado a mistura.

Para essa mesma mistura [petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂)], um teste de resfriamento à composição constante (CMC) (Figura 29) foi realizado sob a condição operacional de 62,05 MPa (100,0 até 70,0 °C) com o objetivo de validar a transição de fase indicada através do sinal de potência do laser NIR.

Figura 29 – Observação direta utilizando HPM-SWIR para o sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂) a partir dos testes CMC à 62,05 MPa: Resfriamento e aquecimento isobárico. Setas: Expansão do ELL.



Fonte: Autoria própria (2022).

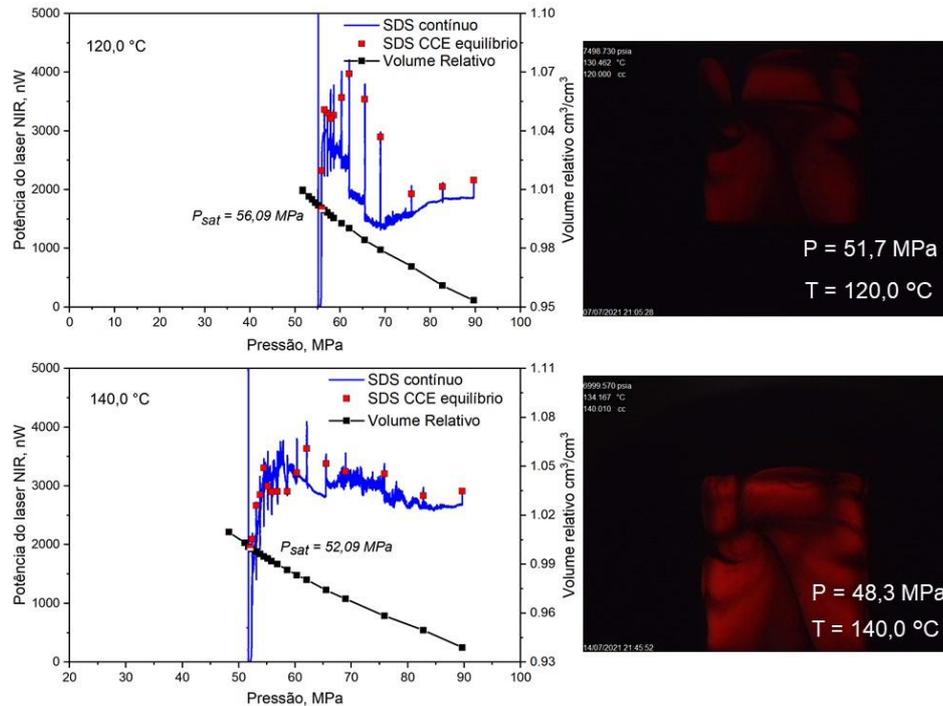
Inicialmente, em condições operacionais de 62,05 MPa e 100,0 °C, foi observado uma região de ELL concomitantemente à formação de uma fase asfáltica aderida à janela de safira. Uma vez que o testes CMC acontece junto a retirada de fluido da célula PVT, a segunda fase líquida é observada como uma fase dispersa, dificultando a sua visualização. Durante o resfriamento a fase líquida expande, podendo ser observada de uma maneira similar a demonstrada na Figura 28. À medida que o resfriamento acontece, a segunda fase líquida desaparece em meio a outra fase líquida, porém, sem apresentar um comportamento de redissolução, consequentemente a observação do ELL torna-se uma tarefa um pouco desafiadora, apesar do crescimento das gotas de líquidos decorrente da expansão entre elas. Um comportamento de “queda” de uma das fases líquidas devido ação da gravidade é observado com o HPM-SWIR frente a variações na temperatura podendo indicar uma mudança na densidade das fases líquidas. Uma inversão barotrópica (inversão das fases frente a variação na pressão) foi reportada na literatura para sistemas CO₂ + *n*-alcanos (SIMONCELLI *et al.*, 2020)(EGHBALI; DEGHANPOUR, 2019b), onde um ELL é observado (fase rica em CO₂ e fase rica em *n*-alcano) e devido a uma alteração na pressão do

sistema as densidades das fases são alteradas, ocasionando uma inversão de suas respectivas posições. Além disso, para sistemas petróleo + CO₂ (ORR; JENSEN, 1984) uma inversão entre a fase rica em CO₂ e a fase rica em petróleo acontece frente a variação na pressão do sistema, devido uma alteração da densidade da fase rica em CO₂. É importante mencionar que para as inversões barotrópicas supracitadas, o fluido é estudado em células de alta pressão que permitem a visualização completa da amostra sob agitação.

Quando o sistema atinge a temperatura final do teste (70,0 °C) é possível observar a condição LF + asfalteno. À medida que a temperatura do sistema é estabilizada a fase fluida é redissolvida. Diante disso, pode-se apontar que o comportamento de queda no sinal de potência do laser NIR foi decorrente de uma mudança na densidade de uma das fases líquidas, favorecendo a formação de uma fase supercrítica. Por fim, apenas o estado L + asfalteno é observado quando a temperatura do sistema é estabilizada em 110,2 °C.

Semelhante aos dois últimos sistemas estudados (76,6 e 80,6 mol % CO₂), não foi possível obter uma região monifásica à 100,0, 120,0 e 140,0 °C e 89,63 MPa para o sistema petróleo + CO₂ (84,2 mol % CO₂). Os resultados obtidos a partir da depleção isotérmica (100,0, 120,0 e 140,0 °C) podem ser encontrados na Figura B5 (Apêndice B). A Figura 30 demonstra os resultados obtidos para os testes CCE à 120,0 e 140,0 °C. É importante mencionar que mesmo à 140,0 °C o sinal de potência do laser NIR durante a depleção contínua apresentou uma certa discrepância e oscilação dos valores para as pressões de equilíbrio. A partir da observação direta através da janela de safira no topo da célula PVT pode-se notar uma maior quantidade de sólidos aderida quando comparado ao sistema com 80,6 mol % CO₂.

Figura 30 – Teste CCE para mistura petróleo + CO₂ (84,2 mol % CO₂) à 120,0 e 140,0 °C. Esquerda: Curva PV junto e sinal de potência do laser NIR; Direita: Observação direta através da janela de safira.

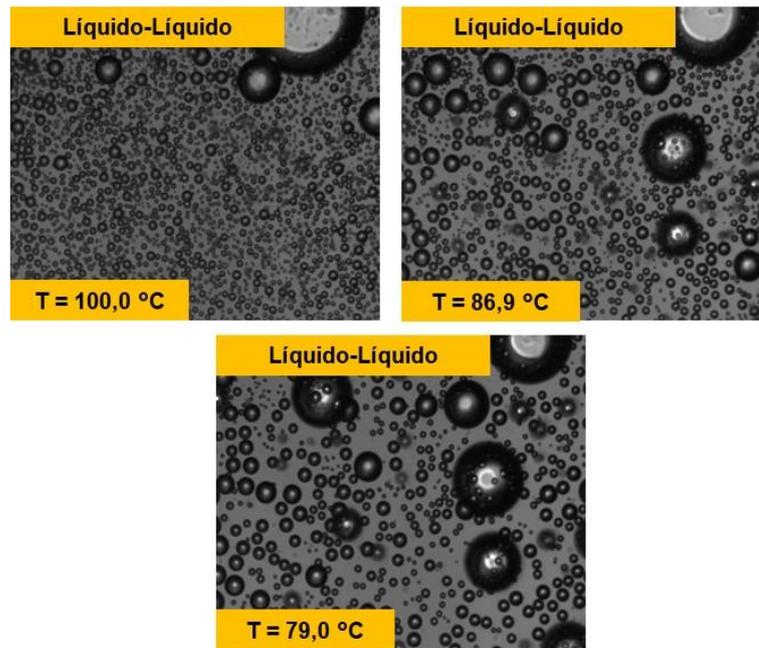


Fonte: Autoria própria (2022).

Baseado no sinal de potência do laser NIR, nenhum estado monofásico foi obtido no domínio de pressão e temperatura estudado, dessa forma, a amostra foi analisada à 89,63 MPa e 100,0 °C por intermédio do HPM-SWIR, onde um teste CMC sob as condições operacionais de 89,63 MPa de 100,0 à 79,0 °C (Figura 31) foi realizado. Primeiramente, foi observado um equilíbrio líquido-líquido (ELL) sob condições operacionais de alta pressão e alta temperatura (89,63 MPa e 100,0 °C), de maneira que a fase líquida apresentou-se como gotas de tamanho superior as observadas nos sistemas anteriores, provavelmente devido ao excesso de gás. Comparada ao sistema anteriormente estudado (80,6 mol % CO₂), um aumento de aproximadamente 4 mol % CO₂ ocasionou novamente uma mudança na região de ELL. A uma temperatura igual à 86,9 °C o sinal de potência do laser NIR apresenta um comportamento de queda e junto a isso, é possível observar uma expansão das fases líquidas. Com base nos resultados obtidos por intermédio do HPM-SWIR pode-se apontar que o sistema nunca foi homogêneo no domínio de temperatura investigado, além disso, a transição de fase indicada pelo sinal de potência do laser NIR com a diminuição da temperatura pode

ser atribuída a expansão de uma das fases líquidas, marcando uma transição LL → LF, onde a fase supercrítica pode assumir a densidade semelhante a de um vapor (LARSON *et al.*, 1989).

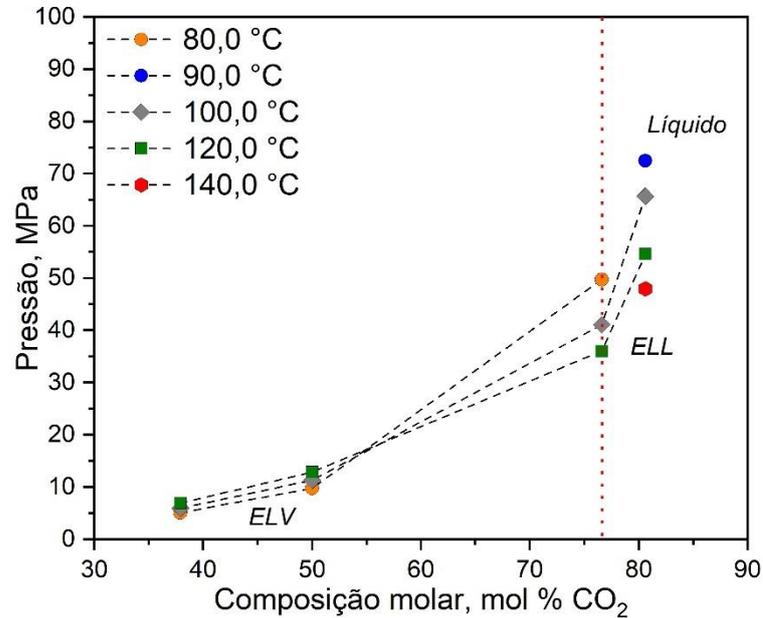
Figura 31 – Observação direta utilizando HPM-SWIR para o sistema petróleo + CO₂ (84,2 mol % CO₂) a partir do teste CMC à 89,63 MPa.



Fonte: Autoria própria (2022).

A Figura 32 demonstra o diagrama pressão-composição à 80,0, 90,0, 100,0, 120,0 e 140,0 °C, onde é observado uma mudança na região de ELV para ELL em condições de alta pressão. Para os sistemas com baixo teor de gás (37,9 e 50,0 mol % CO₂) nota-se uma pequena influência do CO₂ na pressão de saturação. No entanto, o excesso de gás para os sistemas 76,6, 80,6 e 84,2 mol % CO₂ apresenta uma influência significativa na pressão de saturação da mistura, de maneira que um equilíbrio líquido-líquido é observado em condições de alta pressão. Além disso, com a diminuição da pressão para os sistemas com alto teor de gás foi observado uma expansão da fase líquida, o qual foi atribuído a um equilíbrio líquido-fluido.

Figura 32 - Diagrama pressão-composição demonstrando regiões de ELV e ELL à 80,0, 90,0, 100,0, 120,0 e 140,0 °C.



Fonte: Autoria própria (2022).

4.3 Guia para estudo de comportamento de fases de amostras de alta opacidade + dióxido de carbono

Com base em todas as técnicas (direta e indireta) utilizadas nessa dissertação, propõe-se um guia para auxiliar no estudo de comportamento de fases de amostras de petróleo de alta opacidade recombinação com dióxido de carbono. A Tabela 8 ilustra a sensibilidade das técnicas utilizadas para determinar transições de fases de amostras opacas, por exemplo:

- i) Métodos indiretos (curva pressão-volume relativo e espalhamento de luz);
- ii) Métodos diretos (observação direta e HPM-SWIR).

Todas as técnicas foram usadas para determinação da ocorrência de uma fase vapor, segunda fase líquida, bem como fase asfaltenica e parafínica.

Tabela 8 – Guia para comportamento de fases de amostras de petróleo de alta opacidade recombinado com CO₂ por intermédio de técnicas diretas e indiretas.

Equilíbrio de fase	Técnicas experimentais indiretas		Técnicas experimentais diretas	
	Curva pressão-volume relativo	Espalhamento de luz	Observação direta	HPM-SWIR (morfologia)
Líquido-Vapor	++ [*]	++	+	Bolha
Líquido-Líquido	-	+	-	Gotas sem segregação entre as fases
Asfalteno	-	+ ^{**}	+	Morfologia fractal com forte aderência a janela de safira
Parafina	-	+ ^{***}	-	Dispersão sólida fina

(++) alta sensibilidade; (+) média sensibilidade; (-) Não sensível.

*Acurácia da técnica da curva pressão-volume relativo depende fortemente ao conteúdo de gás associado ao sistema; **Alguns dados reportados na literatura sugerem uma forte dependência da cinética (HAMMAMI *et al.*, 2000); ***(HEIDARIYAN *et al.*, 2019)

Fonte: Autoria própria (2022).

Para sistemas que apresentem um comportamento *black oil*, o equilíbrio bifásico líquido-vapor é facilmente identificado por qualquer uma das técnicas utilizadas. No entanto, para fluidos com comportamento *near critical* não é observado sensibilidade a pressão-volume relativo. Ademais, a técnica de observação direta mostrou-se altamente dependente do conteúdo de gás. Contudo, para sistemas com baixo teor de gás a detecção de uma fase vapor é facilmente determinada por intermédio de uma técnica de espalhamento de luz junto a curva pressão-volume relativo. Além disso, a observação de uma fase vapor por intermédio do HPM-SWIR apresentou uma morfologia tipo bolha seguido de um comportamento de segregação da fase líquida.

Para o equilíbrio líquido-líquido apresentado nessa dissertação não foi observado sensibilidade para a curva pressão-volume relativo, uma vez que o surgimento de outra fase líquida não demonstrou mudança significativa no volume total da amostra, dessa forma, a compressibilidade da amostra não sofreu alteração. O formato contínuo para a curva PV pode

ser encontrado na literatura para um estudo de comportamento de fases de uma amostra de óleo vivo do pré-sal brasileiro, porém, foi utilizada uma técnica adicional baseada no monitoramento das propriedades acústicas da amostra, demonstrando sensibilidade a transições com líquido-líquido para líquido-líquido-vapor (DARIDON *et al.*, 2020; ROMERO YANES *et al.*, 2021c). As análises realizadas nessa dissertação por intermédio da técnica de espalhamento de luz (em um comprimento de onda constante de 1500 nm) foram baseadas na dispersão de luz ocasionada pelo surgimento de uma fase em suspensão ou variação na densidade da amostra estudada. Por exemplo, o surgimento de uma fase a qual deve ser visível no comprimento de onda estudado, como precipitação de asfaltenos, ocasiona uma descontinuidade na transmitância NIR da amostra. No entanto, a técnica de espalhamento de luz utilizada para estudar a amostra de petróleo nessa dissertação apresentou uma dependência da temperatura do teste para detecção do ELL, uma vez que ocorre uma diminuição da densidade da amostra a altas temperaturas. Contudo, para o tamanho das gotas de líquido observadas durante a realização dos testes, esperava-se uma clara difração da luz para todo o domínio de temperatura onde o ELL é observado. O comportamento quase imperceptível da transição $L \rightarrow LL$ pode ser relacionado a semelhança entre as densidades das fases (LARSON *et al.*, 1989; ORR; YU; LIEN, 1981; ROMERO YANES *et al.*, 2021c), além disso, a natureza opaca da amostra avaliada impede uma observação correta das fases líquidas em equilíbrio. Contudo, a utilização do HPM-SWIR permite determinar a ocorrência de uma segunda fase líquida e observar como essa se comporta frente variações na pressão e temperatura. Em suma, é importante enfatizar que a caracterização e ocorrência de um ELL só foi possível devido a utilização de uma técnica visual de maior acurácia (HPM-SWIR).

A fase asfaltenica observada é insensível a técnica curva pressão-volume relativo. Uma vez que a precipitação do asfaleno ocorre, a sua redissolução é altamente irreversível, portanto, a quantidade de asfaleno precipitada não foi afetada por variações na pressão (pressurização) e temperatura. No entanto, foi observado uma sensibilidade mediana a técnica de espalhamento de luz e observação direta, de maneira que a presença de uma fase sólida em meio a fase líquida, causa uma dispersão na transmitância NIR da mistura durante a agitação da mistura. Vale ressaltar que o espalhamento de luz é uma técnica de medição indireta, a qual não é possível distinguir que a formação de uma fase asfaltenica em suspensão seja responsável pelo comportamento de queda do sinal de potência do laser NIR, além disso, a observação direta de uma fase asfaltenica é totalmente dependente da quantidade de asfaleno precipitado. Porém, a utilização do HPM-SWIR permitiu identificar a morfologia fractal do asfaleno, bem como preferência a superfície polar da janela de safira.

Como esperado, a fase sólida parafínica é facilmente determinada a partir de procedimentos de resfriamento e aquecimento. Através do uso do HPM-SWIR é possível identificar a fase parafínica como um sólido fino, o qual se deposita aos poucos na janela de safira do HPM-SWIR. Em decorrência do tipo de diagrama de fases do fluido estudado nessa dissertação, não foi possível observar uma sensibilidade a técnica de espalhamento de luz para formação de uma fase parafínica, uma vez que a difração do laser NIR foi causada pela ocorrência de um ELF em condições acima da *TIAC*. Contudo, acredita-se que a técnica de espalhamento de luz apresente sensibilidade a fase sólida parafínica, como reportado na literatura (HEIDARIYAN *et al.*, 2019).

5 CONCLUSÃO

O comportamento de fases de uma amostra de petróleo de alta opacidade recombinado com CO₂ foi estudado em condições de alta pressão e alta temperatura, sob diferentes composições por intermédio de uma combinação de técnicas diretas e indiretas, bem como uma configuração adicional para o microscópio de alta-pressão foi apresentada (HPM-SWIR).

Para sistemas com baixo teor de gás apenas o equilíbrio líquido-vapor foi observado no domínio de temperatura estudado e uma pequena influência do gás na pressão de bolha foi observado. No entanto, uma grande influência na pressão de saturação é observada para sistemas com alto teor de gás, bem como, a mistura apresentou um diagrama fases semelhante ao Tipo III. Além disso, a ocorrência de um equilíbrio líquido-líquido foi relatada em condições acima da temperatura crítica do CO₂, acarretando um fluxo multifásico indesejado durante a aplicação de métodos EOR utilizando CO₂.

O HPM-SWIR permitiu a observação de equilíbrio de fases complexos como duas fases líquidas em equilíbrio (líquido-líquido), bem como a ocorrência de uma fase sólida parafínica (sólido-líquido-fluido), bem como a redissolução das fases frente a variações na pressão e temperatura. Uma região de formação de parafinas em condições acima da temperatura ambiente foi delimitada por intermédio da técnica visual aplicada (HPM-SWIR).

A junção de técnicas analíticas (diretas e indiretas) permitiu estabelecer um guia experimental de estudo comportamento de fases de amostras de alta opacidade, podendo concluir que para estudos envolvendo apenas ELV a utilização da curva pressão-volume relativo junto a uma técnica de espalhamento de luz e pelo menos uma técnica visual demonstra ser suficiente em todos os domínios de pressão e temperatura estudados. No entanto, para estudos de ELL em condições de pressão superior a 30,0 MPa, o uso do HPM-SWIR mostrou-se ser indispensável, devido à má segregação entre as fases. Para as fases sólidas apresentadas (asfaltenica e parafínica), diferentes técnicas experimentais devem ser utilizadas para detecção. A fase asfaltenica pode ser identificada a partir do uso do HPM-SWIR junto a uma técnica de espalhamento de luz, sobretudo em condições de pressão acima da pressão de saturação da mistura (aproximadamente 40,0 MPa), contudo, para identificação de uma fase parafínica procedimentos experimentais baseados na variação da temperatura concomitantemente ao uso do HPM-SWIR e um sistema de detecção de sólidos são suficientes para análises acima de 0.1 MPa.

REFERÊNCIAS

- AHMED, T. **Equations of state and PVT analysis**. Houston: Gulf Publishing Company, 2013.
- AL GHAFRI, S. Z.; MAITLAND, G. C.; TRUSLER, J. P. M. Experimental and modeling study of the phase behavior of synthetic crude oil+CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, v. 365, p. 20–40, mar. 2014.
- AL GHAFRI, S. Z. S. et al. Experimental and Modeling Study of the Phase Behavior of (Methane + CO₂ + Water) Mixtures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 49, p. 14461–14478, 11 dez. 2014.
- ALIMOHAMMADI, S.; ZENDEHBOUDI, S.; JAMES, L. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips. **Fuel**, v. 252, n. March, p. 753–791, set. 2019.
- ANDERSEN, S. I.; BIRDI, K. S. Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 142, n. 2, p. 497–502, mar. 1991.
- AQUINO-OLIVOS, A. et al. Investigations of Inhibition of Asphaltene Precipitation at High Pressure Using Bottomhole Samples. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 1, p. 236–240, 1 jan. 2001.
- AQUINO-OLIVOS, M. A. et al. Determination of the Asphaltene Precipitation Envelope and Bubble Point Pressure for a Mexican Crude Oil by Scanning Transmittometry. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 3, p. 1212–1222, 21 mar. 2013.
- ARAÚJO, C. B. K. et al. Phase behavior of Brazilian stock tank oil and carbon dioxide at reservoir conditions: experiments and thermodynamic modeling. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 6, n. 1, p. 39–44, 7 mar. 2016.
- ARCE CASTILLO, P. F. **Modelagem do Equilíbrio Multifásico e dos Fenômenos Críticos em Sistemas Ternários contendo CO₂ + polímero + co-solvente usando equações de estado**. Tese (Doutorado)—Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- BRAGA, A. J. O.; TAVARES, F. W.; NDIAYE, P. M. A new high-pressure cell for equilibrium measurements of systems with fluid and solid phases. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 179, n. September 2021, p. 105420, jan. 2022.
- BRYANT, D. W.; MONGER, T. G. Multiple-Contact Phase Behavior Measurement and Application With Mixtures of CO₂ and Highly Asphaltic Crude. **SPE Reservoir Engineering**, v. 3, n. 02, p. 701–710, 1 maio 1988.
- CARDOSO, F. M. R. **Estudo Da Precipitação De Asfaltenos Em Petróleos Induzida Por Gases A Altas Pressões**. Tese (Doutorado)—Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2014.
- CARDOSO, F. M. R. et al. **Phase Behavior of CO₂-Rich Live Oil Samples From High Pressure Reservoirs**. Day 2 Wed, October 28, 2015. **Anais...OTC**, 27 out. 2015 Disponível em: <<https://onepetro.org/OTCBRASIL/proceedings/15OTCB/2-15OTCB/Rio de Janeiro, Brazil/77762>>

CARRIER, H. et al. Acoustic method for measuring asphaltene flocculation in crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 27, n. 3–4, p. 111–117, set. 2000.

DARIDON, J.-L. et al. Solid–Liquid–Vapor Phase Boundary of a North Sea Waxy Crude: Measurement and Modeling. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 3, p. 730–735, 1 maio 2001.

DARIDON, J.-L. et al. Combined Investigations of Fluid Phase Equilibria and Fluid–Solid Phase Equilibria in Complex CO₂–Crude Oil Systems under High Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 65, n. 7, p. 3357–3372, 9 jul. 2020.

DARIDON, J.-L.; CARRIER, H. Measurement of Phase Changes in Live Crude Oil Using an Acoustic Wave Sensor: Asphaltene Instability Envelope. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 9, p. 9255–9267, 21 set. 2017.

DARIDON, J. et al. Fluid Phase Equilibria Fluid-fluid and fluid-solid phase equilibria in carbon dioxide + waxy systems 1. CO₂ + n-C₁₇. **Fluid Phase Equilibria**, v. 538, p. 113023, 2021.

DARIDON, J. L.; PAULY, J.; MILHET, M. High pressure solid–liquid phase equilibria in synthetic waxes. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 4, n. 18, p. 4458–4461, 2002.

DE HEMPTINNE, J.-C. et al. **Select Thermodynamic Models for Process Simulation - A Practical Guide using a Three Steps Methodology**. [s.l: s.n.].

DINI, Y.; BECERRA, M.; SHAW, J. M. Phase Behavior and Thermophysical Properties of Peace River Bitumen + Propane Mixtures from 303 K to 393 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, n. 8, p. 2659–2668, 11 ago. 2016.

EGHBALI, S.; DEHGHANPOUR, H. **An Experimental and Modeling Study of Solvent-Bitumen Phase Behavior at Elevated Temperatures Using Cold Lake Bitumen**. Day 3 Wed, October 11, 2017. **Anais...SPE**, 9 out. 2017Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEATCE/proceedings/17ATCE/3-17ATCE/San Antonio, Texas, USA/193271>>

EGHBALI, S.; DEHGHANPOUR, H. An Experimental and Modeling Study on Interactions of Cold Lake Bitumen with CO₂, C₃, and C₄ at High Temperatures. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 5, p. 3957–3969, 16 maio 2019a.

EGHBALI, S.; DEHGHANPOUR, H. An Experimental and Modeling Study on Interactions of Cold Lake Bitumen with CO₂, C₃, and C₄ at High Temperatures. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 5, p. 3957–3969, 16 maio 2019b.

ELSHARKAWY, A. M.; AL-SAHHAF, T. A.; FAHIM, M. A. Wax deposition from Middle East crudes. **Fuel**, v. 79, n. 9, p. 1047–1055, jul. 2000.

FALL, D. J.; LUKS, K. D. Liquid-Liquid-Vapor Phase Equilibria of the Binary System Carbon Dioxide + n-Tridecane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 30, n. 3, p. 276–279, 1 jul. 1985.

FANCHI, J. R. **Petroleum Engineering Handbook**. 1. ed. Richardson: Engineer, Society of Petroleum, 2007. v. 1

FERREIRA, F. A. DE S. V. M. **Dados de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões para Sistemas Sintéticos e Amostras de Petróleo**. Tese (Doutorado)—Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

GARCÍA, J.; LUGO, L.; FERNÁNDEZ, J. Phase Equilibria, PVT Behavior, and Critical Phenomena in Carbon Dioxide + n-Alkane Mixtures Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Approach. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 26, p. 8345–8353, dez. 2004.

GUDMUNDSSON, J. S. **Flow Assurance Solids in Oil and Gas Production**. Leiden: [s.n.].

GUZMÁN, R.; ANCHEYTA, J.; TREJO, F.; RODRÍGUEZ, S.. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. **Fuel**, v. 188, p. 530-543, 15 jan. 2017.

HAMMAMI, A. et al. Asphaltenic crude oil characterization: An experimental investigation of the effect of resins on the stability of asphaltenes. **Petroleum Science and Technology**, v. 16, n. 3–4, p. 227–249, mar. 1998.

HAMMAMI, A. et al. Asphaltene Precipitation from Live Oils: An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility. **Energy & Fuels**, v. 14, n. 1, p. 14–18, 1 jan. 2000.

HEIDARIYAN, H. et al. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of Wax Precipitation in Crude Oil Using the Multi-Solid Model and PC-SAFT EOS. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 10, p. 9466–9479, 17 out. 2019.

HOTTOVY, J. D.; LUKS, K. D.; KOHN, J. P. Three-phase liquid-liquid-vapor equilibria behavior of certain binary carbon dioxide-n-paraffin systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 26, n. 3, p. 256–258, jul. 1981.

IDEM, R. O.; IBRAHIM, H. H. Kinetics of CO₂-induced asphaltene precipitation from various Saskatchewan crude oils during CO₂ miscible flooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 35, n. 3–4, p. 233–246, ago. 2002.

JAMALUDDIN, A. K. M. et al. Laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 41, n. 7, p. 44–52, 2002.

JOHNSTON, K. A. et al. Phase behavior of Bitumen and n-Pentane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 442, p. 1–19, jun. 2017.

JUYAL, P. et al. Study of Live Oil Wax Precipitation with High-Pressure Micro-Differential Scanning Calorimetry. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 2, p. 568–572, 17 fev. 2011.

KARAN, K.; RATULOWSKI, J.; GERMAN, P. **Measurement of Waxy Crude Properties Using Novel Laboratory Techniques**. All Days. **Anais...SPE**, 1 out. 2000Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEATCE/proceedings/00ATCE/All-00ATCE/Dallas,Texas/131967>>

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. 1. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

LARSON, L. L. et al. Temperature Dependence of L1/L2/V Behavior in CO₂/Hydrocarbon Systems. **SPE Reservoir Engineering**, v. 4, n. 01, p. 105–114, 1 fev. 1989.

LEONTARITIS, K. J. The Asphaltene and Wax Deposition Envelopes. **Fuel Science and Technology International**, v. 14, n. 1–2, p. 13–39, 25 jan. 1996.

LINDELOFF, N. et al. **Investigation of Miscibility Behavior of CO₂ rich Hydrocarbon Systems – With Application for Gas Injection EOR**. Day 2 Tue, October 01, 2013. **Anais...SPE**, 30 set. 2013Disponível em: <[https://onepetro.org/SPEATCE/proceedings/13ATCE/2-13ATCE/New Orleans, Louisiana, USA/172580](https://onepetro.org/SPEATCE/proceedings/13ATCE/2-13ATCE/New%20Orleans,%20Louisiana,%20USA/172580)>

MANCILLA-POLANCO, A. et al. Phase Behavior of Heavy-Oil/Propane Mixtures. **SPE Journal**, v. 24, n. 02, p. 596–617, 11 abr. 2019.

MMATA, B.; ONYEKONWU, M. Measurement of the wax appearance temperature of a gas condensate using high pressure microscopy technique. **Society of Petroleum Engineers - SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition 2018, NAIC 2018**, 2018.

MOHAMMADI, S. et al. Reversibility of Asphaltene Aggregation in Live Oils: Qualitative and Quantitative Evaluation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 9, p. 2646–2654, 10 set. 2015.

MULLINS, O. C. The Asphaltenes. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 393–418, 19 jul. 2011.

NETO, D. DE B. G. **Equilíbrio de fase de sistemas com alcanoaminas e tensoativos em alta pressão: montagem e teste de um aparato experimental**. Tese (Doutorado)—Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

OKUNO, R.; XU, Z. Mass Transfer on Multiphase Transitions in Low-Temperature Carbon-Dioxide Floods. **SPE Journal**, v. 19, n. 06, p. 1005–1023, 17 dez. 2014.

ORR, F. M.; JENSEN, C. M. Interpretation of Pressure-Composition Phase Diagrams for CO₂/Crude-Oil Systems. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 24, n. 05, p. 485–497, 1 out. 1984.

ORR, F. M.; YU, A. D.; LIEN, C. L. Phase Behavior of CO₂ and Crude Oil in Low-Temperature Reservoirs. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 21, n. 04, p. 480–492, 1 ago. 1981.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L.; SHAIKH, J. A. **Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids**. [s.l: s.n.].

PEREZ CLARO, Y. A. et al. Phase Behavior of Mixtures of Bitumen and n-Butane. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 9, p. 8530–8543, 2019.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed. New Jersey: [s.n.].

ROMERO YANES, J. F. et al. Experimental study of the phase behavior of methane and crude oil mixtures. **Fuel**, v. 255, n. July, p. 115850, 2019.

ROMERO YANES, J. F. et al. Phase Behavior for Crude Oil and Methane Mixtures: Crude Oil Property Comparison. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 5, p. 5188–5195, 21 maio 2020a.

ROMERO YANES, J. F. et al. Study of Liquid–Liquid and Liquid–Liquid–Vapor Equilibria for Crude Oil Mixtures with Carbon Dioxide and Methane Using Short-Wave Infrared Imaging: Experimental and Thermodynamic Modeling. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 11, p. 14109–14123, 19 nov. 2020b.

ROMERO YANES, J. F. **STUDY OF GAS ADDITION EFFECTS ON THE PHASE BEHAVIOR OF PETROLEUM MIXTURES AT HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE CONDITIONS**. Tese (Doutorado)—Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2021.

ROMERO YANES, J. F. et al. Experimental phase behavior and solubility parameter for crude oil + methane [T = 311.15–373.15 K] and crude oil + methane + CO₂ mixtures [T = 343.15–383.15 K]. **Fuel**, v. 288, n. October, p. 119675, mar. 2021a.

ROMERO YANES, J. F. et al. Measurement of Fluid Phase Equilibria for High Gas Ratio Mixtures of Carbon Dioxide, Methane, and Brazilian Presalt Crude Oil. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 66, n. 3, p. 1356–1366, 11 mar. 2021b.

ROMERO YANES, J. F. et al. Phase Behavior Investigation of a Live Presalt Crude Oil from Short-Wave Infrared Observation, Acoustic Wave Sensing, and Equation of State Modeling. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 22, p. 18504–18517, 18 nov. 2021c.

RONNINGSEN, H. P. et al. Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 1. Crystallization and Dissolution Temperatures, and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties. **Energy and Fuels**, v. 5, n. 6, p. 895–908, 1991.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4. ed. [s.l: s.n.].

SEDGHI, M.; GOUAL, L. Role of Resins on Asphaltene Stability. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2275–2280, 15 abr. 2010.

SHADMAN, M. M. et al. The Effect of Inhibitors on Asphaltene Precipitation in Crude Oil Using the Viscometric Method. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 34, n. 9, p. 827–838, 29 fev. 2012.

SIMONCELLI, A. P. P. et al. Phase behavior of systems with high CO₂ content: Experiments and thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 515, p. 112574, jul. 2020.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. .; ABBOT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

VAN KONYNENBURG, P. H.; SCOTT, R. L. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 298, n. 1442, p. 495–540, 18 dez. 1980.

VENKATARAMANAN, L. et al. Uncertainty Analysis of Visible and Near-Infrared Data of Hydrocarbons. **Applied Spectroscopy**, v. 60, n. 6, p. 653–662, jun. 2006.

VERDIER, S. et al. Study of Pressure and Temperature Effects on Asphaltene Stability in Presence of CO₂. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 4, p. 1584–1590, jul. 2006.

APÊNDICE A – INCERTEZAS COMBINADAS

Incerteza da fração molar

As incertezas combinadas determinadas nessa dissertação para fração molar da mistura foram calculadas seguindo o procedimento ISO do GUM (*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1993*). A equação A1 foi utilizada para determinar a incerteza combinada para composição molar.

$$u_c(x_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial x_i}{\partial m_i} \cdot u(m_i) \right]^2} \quad (\text{A1})$$

onde m_i denota a massa do componente “ i ”, $u(m_i)$ representa a incerteza da massa pesada e n o número de componentes da mistura.

A incerteza da massa pesada $u(m_i)$ (equação A2) foi determinada utilizando a incerteza padrão de 0,005 g da balança digital utilizada.

$$u(m_i) = \sqrt{2 \cdot 0,005 \text{ g}} \quad (\text{A2})$$

Incerteza para pressão de saturação

A Tabela A1 demonstra as incertezas padrões médias para transições de fases a partir do sinal de potência do laser, medida volumétrica e HPM-SWIR, baseado em medições realizadas por nosso grupo de pesquisa (ROMERO YANES, 2021). A determinação da incerteza combinada para pressão de saturação $u_c(P_f)$ (equação A3) levou em consideração 3 fontes de incerteza, a saber: incerteza da temperatura $u_c(T) = 0,1 \text{ K}$, incerteza da pressão $u_c(P) = 0,01 \text{ MPa}$ e um termo representativo referente a incerteza padrão referente a técnica utilizada $u_c(P_r)$. Além disso, a incerteza combinada para transição de fase líquido para líquido-

líquido, foi calculada por intermédio da equação A4, levando em consideração 3 fontes de incerteza, a saber: incerteza da temperatura $u_c(T) = 0,1$ K, um termo representativo referente a incerteza padrão referente a técnica utilizada $u_c(P_{HPM-SWIR})$ e incerteza padrão da bomba seringa utilizada nessa dissertação $u_c(P_s) = 0,34$ MPa. Todas as transições mensuradas por intermédio do HPM-SWIR apresentaram mesma incerteza.

Tabela A1 – Incerteza média padrão para determinação de transição de fases a partir de diferentes procedimentos experimentais.

Metodologia	Transição	$u_c(P_r)$, MPa
Curva Pressão-volume relativo	Ponto de bolha	0,14
Potência do laser NIR	Ponto de bolha	0,16
HPM-SWIR	Ponto de bolha	0,22
HPM-SWIR	Líquido → Líquido-Líquido	0,22

Fonte: Adaptado de (ROMERO YANES, 2021).

$$u_c(P_f) = \sqrt{u(P_r)^2 + u_c(P)^2 + \left[\frac{dP_f}{dT} * u(T)\right]^2 + \left[\frac{dP_f}{dv} * u(v)\right]^2} \quad (A3)$$

$$u_c(P_L) = \sqrt{u(P_s)^2 + u_c(P_{HPM-SWIR})^2 + \left[\frac{dP_f}{dT} * u(T)\right]^2} \quad (A4)$$

Por fim, a incerteza estendida para determinação da transição de fase $U(P_f)$ foi calculada para todas as técnicas demonstradas na Tabela A1, utilizando um fator de cobertura (k_p) igual a 2 e 95% de confiabilidade. A Tabela A2, ilustra os valores obtidos para incerteza estendida de cada técnica.

Tabela A2 - Incerteza estendida para determinação de transição de fases a partir de diferentes procedimentos experimentais.

Metodologia	Transição	$U(P_f)$, MPa
Curva Pressão-volume relativo	Ponto de bolha	0,54
Potência do laser NIR	Ponto de bolha	0,56
HPM-SWIR	Ponto de bolha	0,92
HPM-SWIR	Líquido → Líquido-Líquido	0,92

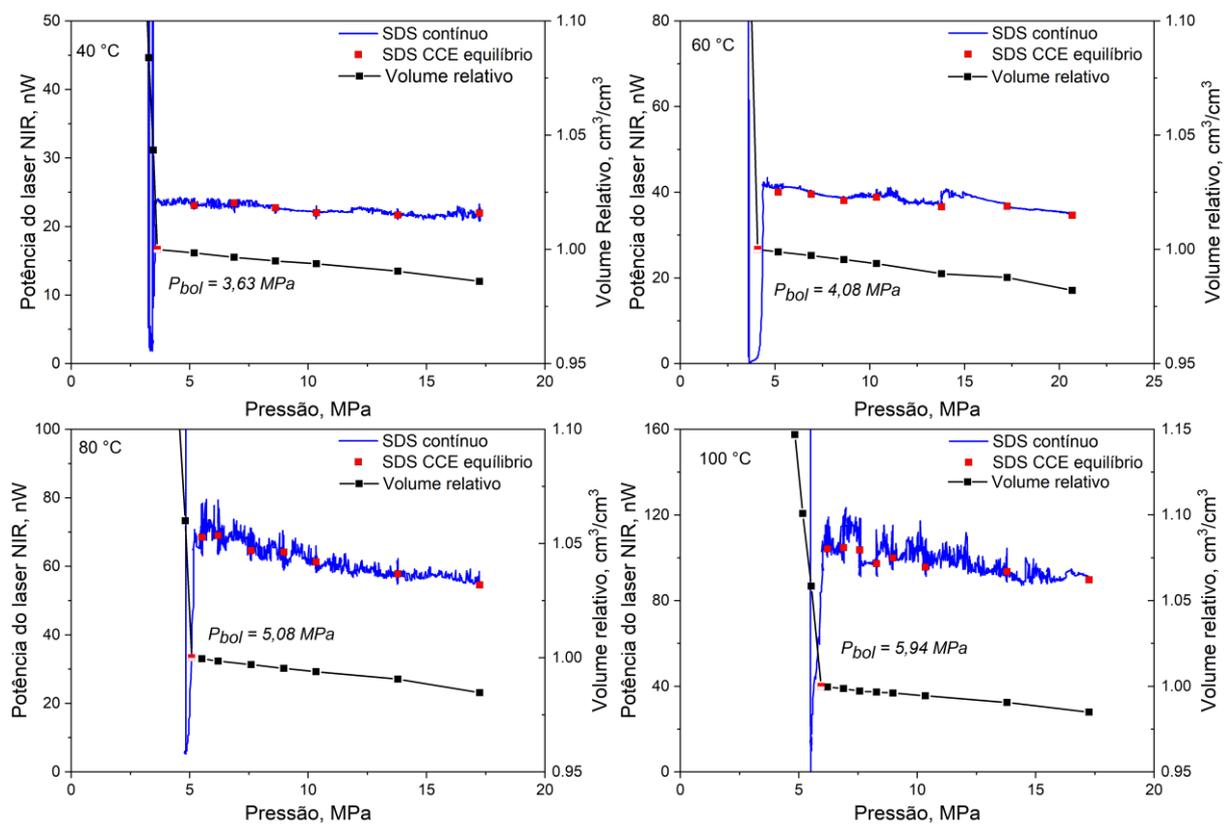
Fonte: Autoria própria (2022).

APÊNDICE B – CURVA PRESSÃO-VOLUME RELATIVO, POTÊNIAL DO LASER NIR PARA TESTES CCE E CMC

Testes de expansão à composição constante

As figuras abaixo demonstram todos os resultados obtidos durante a depleção isotérmica do sistema petróleo + CO₂ em todas as composições estudadas.

Figura B1 – Curva PV e sinal de potência do laser para sistema petróleo + CO₂ (37,9 mol % CO₂) à 40,0, 60,0, 80,0, 100,0 e 120,0 °C.



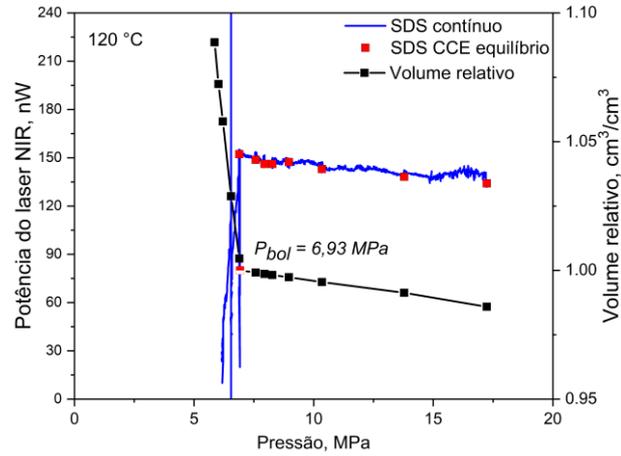
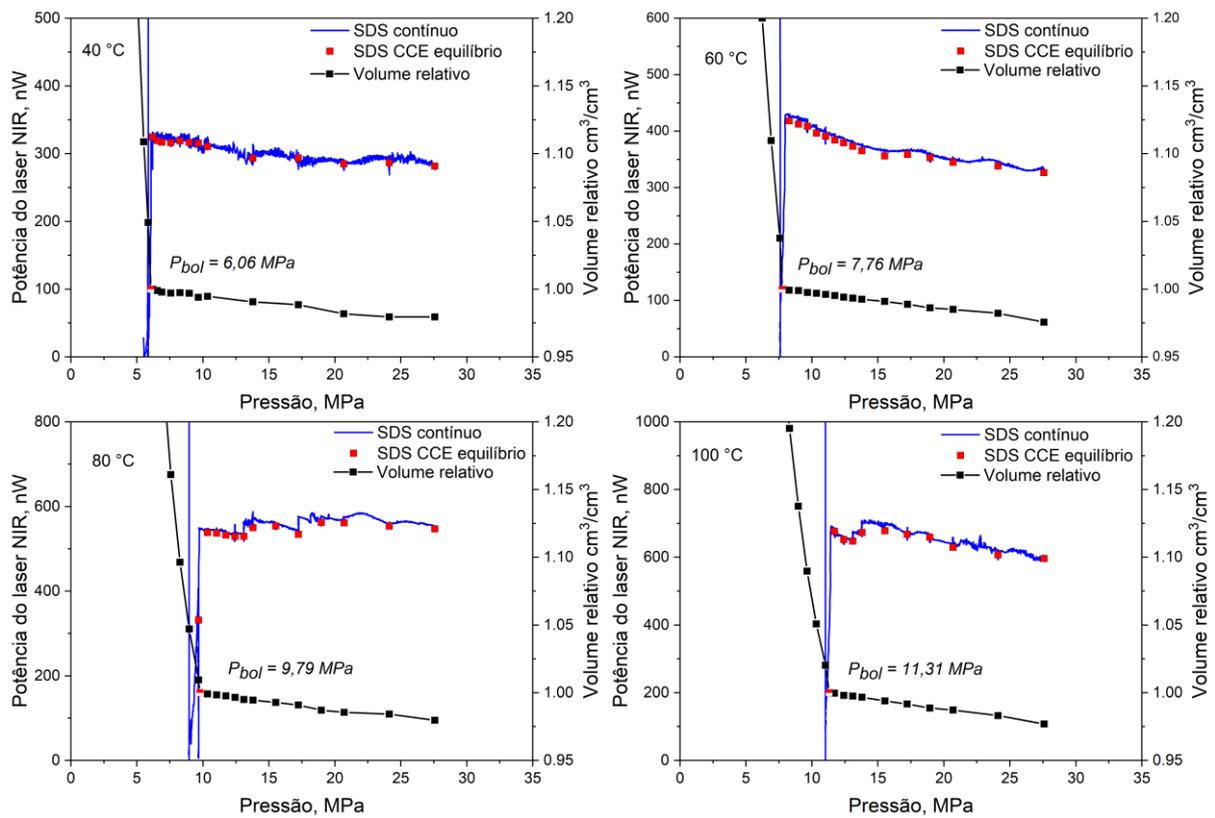


Figura B2 – Curva PV e sinal de potência do laser para sistema petróleo + CO₂ (50,0 mol % CO₂) à 40,0, 60,0, 80,0, 100,0 e 120,0 °C.



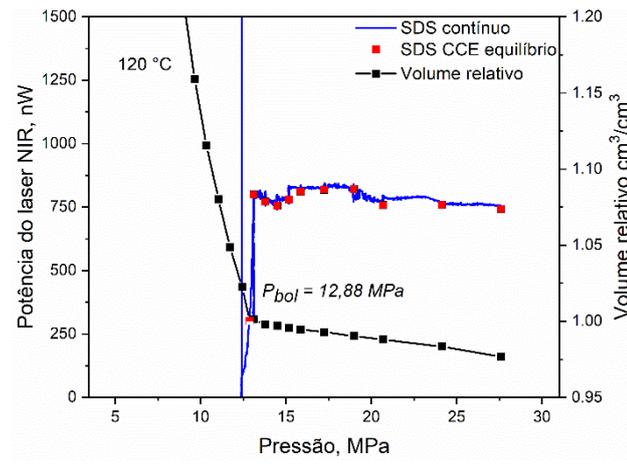


Figura B3 – Curva PV e sinal de potência do laser para sistema petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂) à 80,0, 100,0 e 120,0 °C.

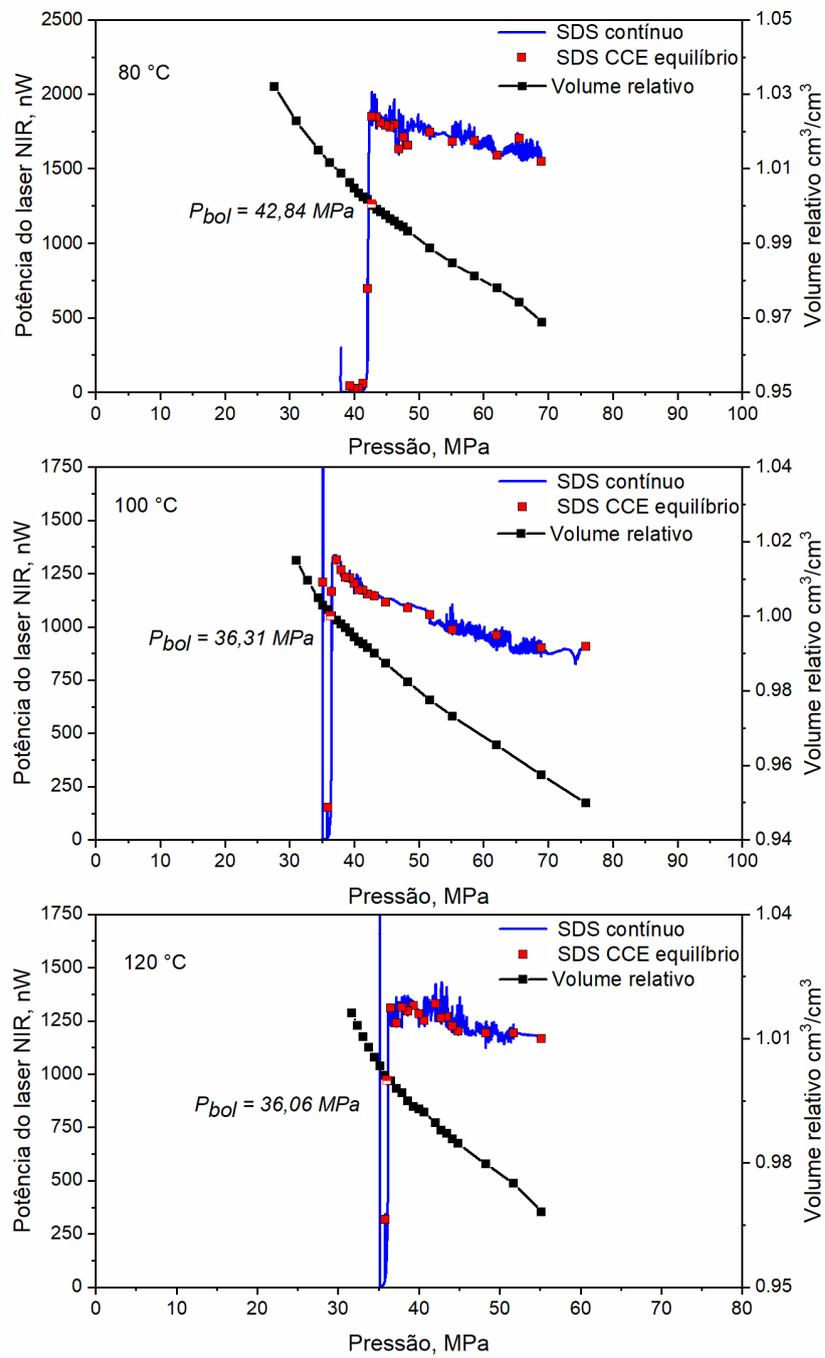


Figura B4 – Curva PV e sinal de potência do laser para sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂) à 100,0, 120,0 e 140,0 °C.

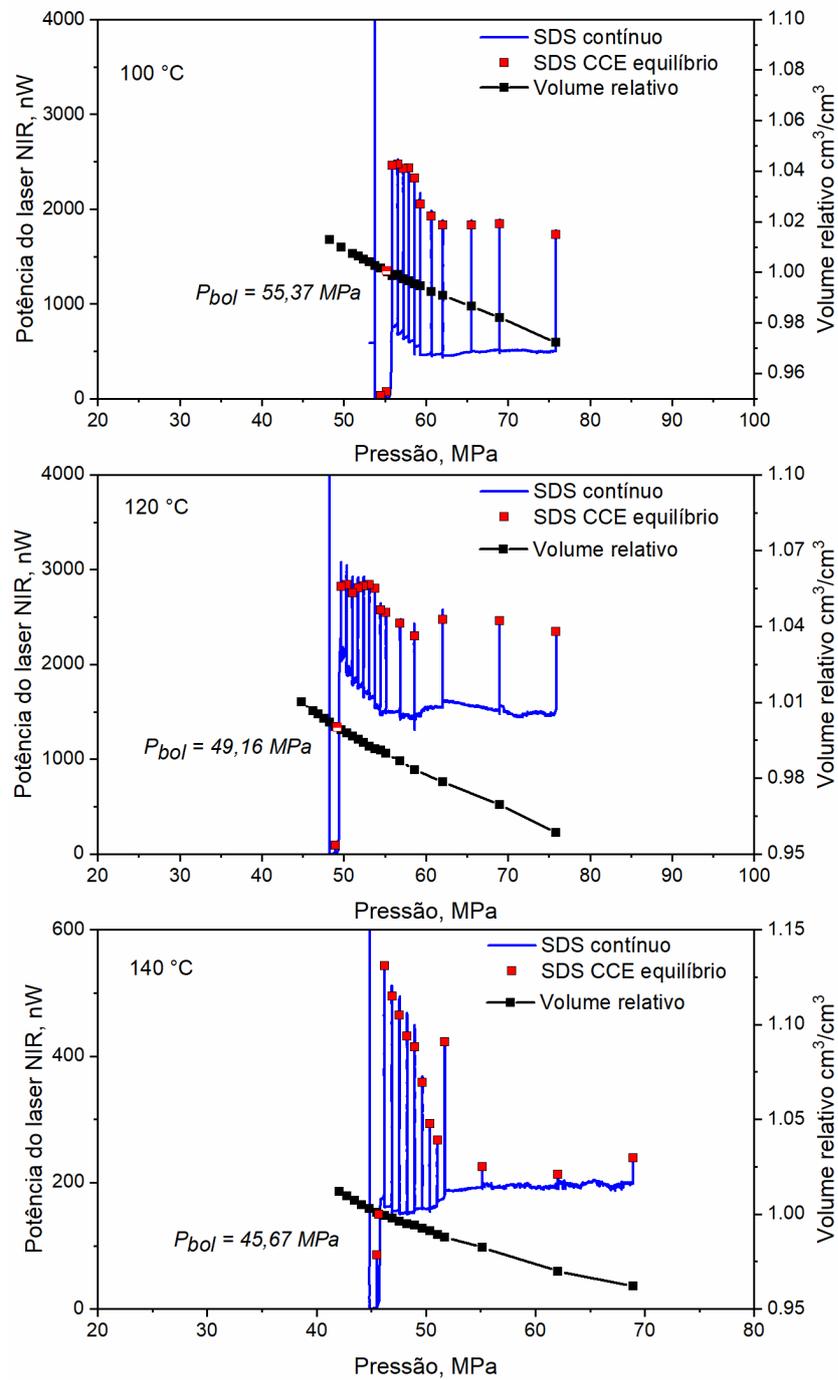
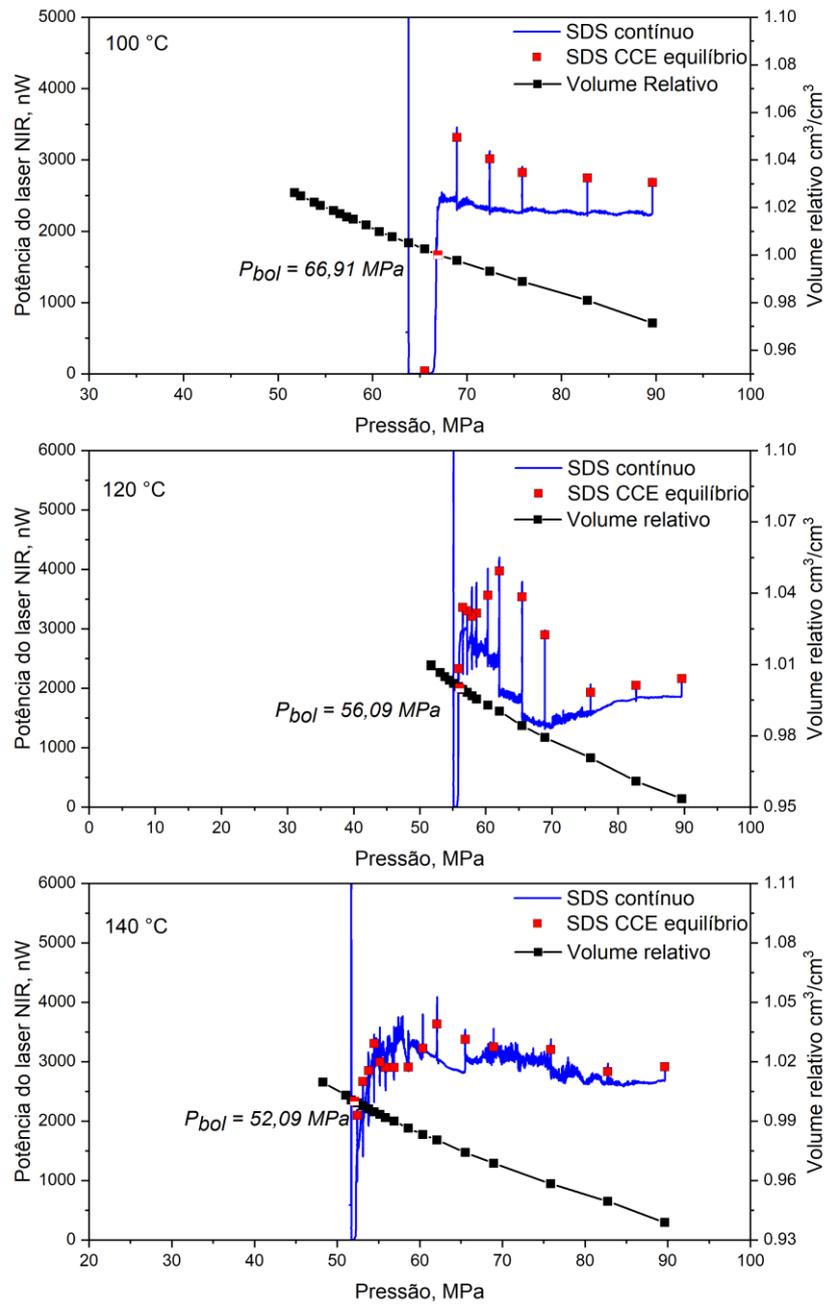


Figura B5 – Curva PV e sinal de potência do laser para sistema petróleo + CO₂ (84,2 mol % CO₂) à 100,0, 120,0 e 140,0 °C.



Testes de resfriamento à composição constante

Figura B6 – Sinal de potência do laser NIR durante testes CMC para mistura petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂) à 89,63, 75,84 e 55,16 MPa.

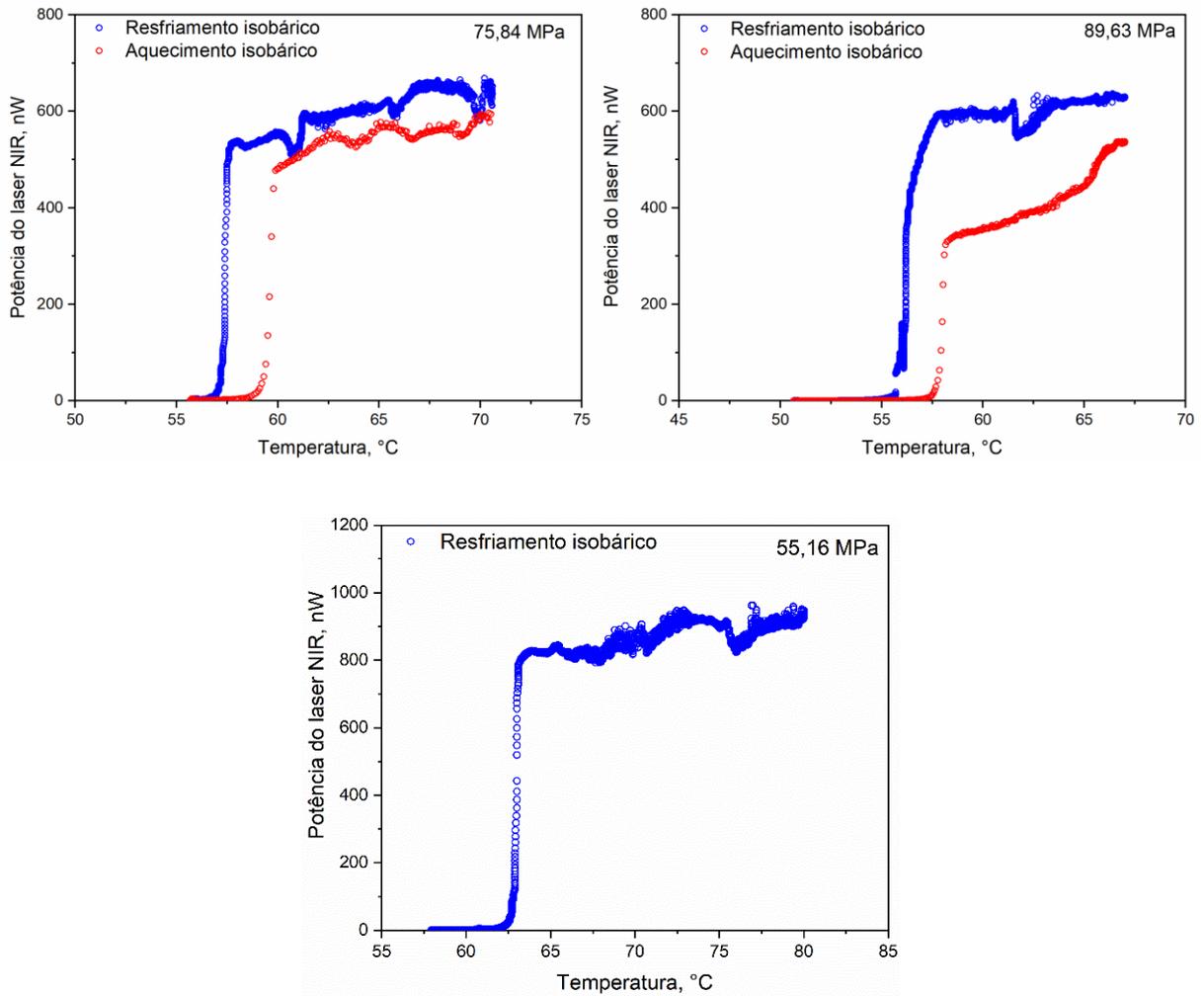


Figura B7 – Sinal de potência do laser NIR durante testes CMC para mistura petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂) à 62,05, 75,84 e 89,63 MPa.

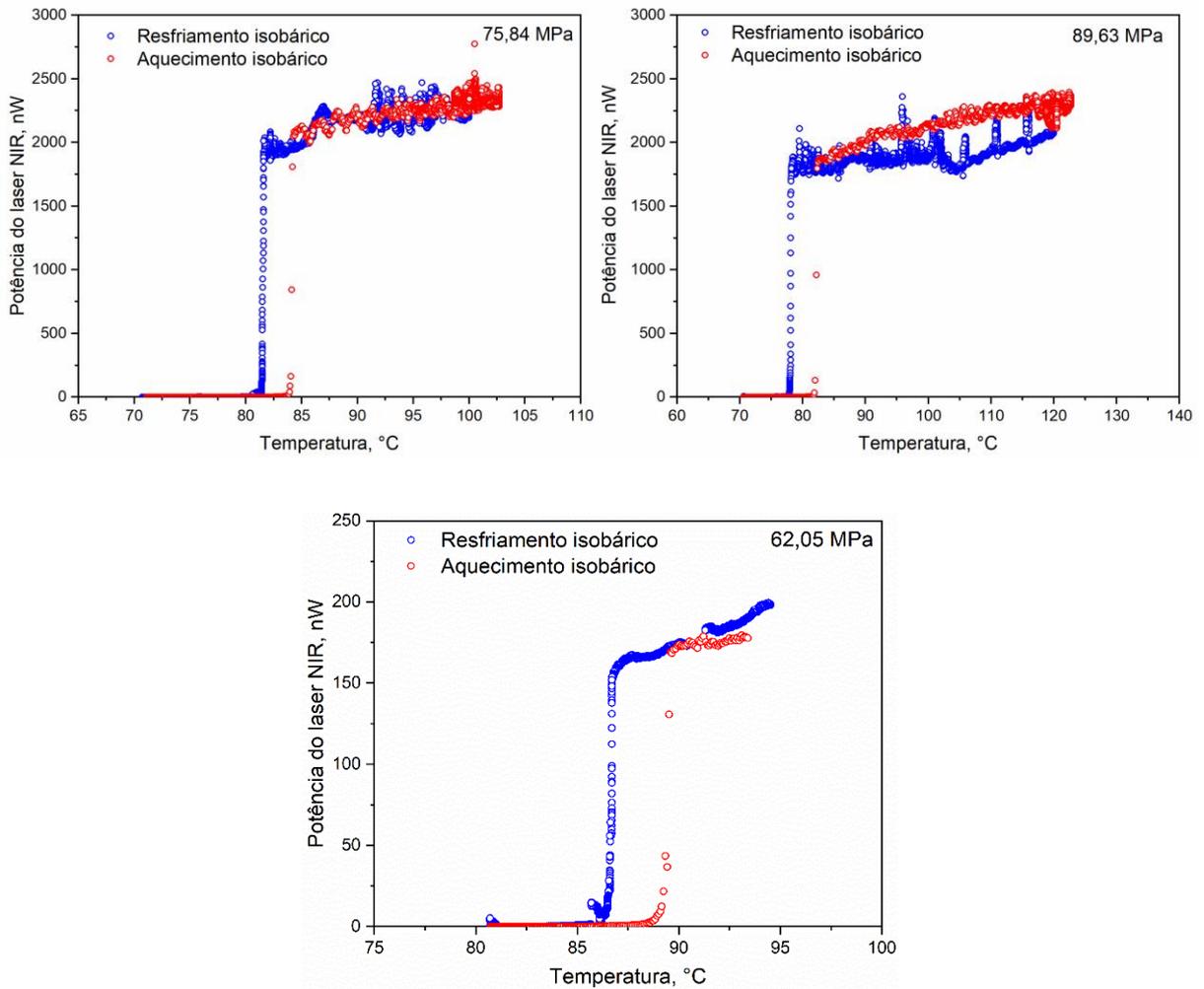
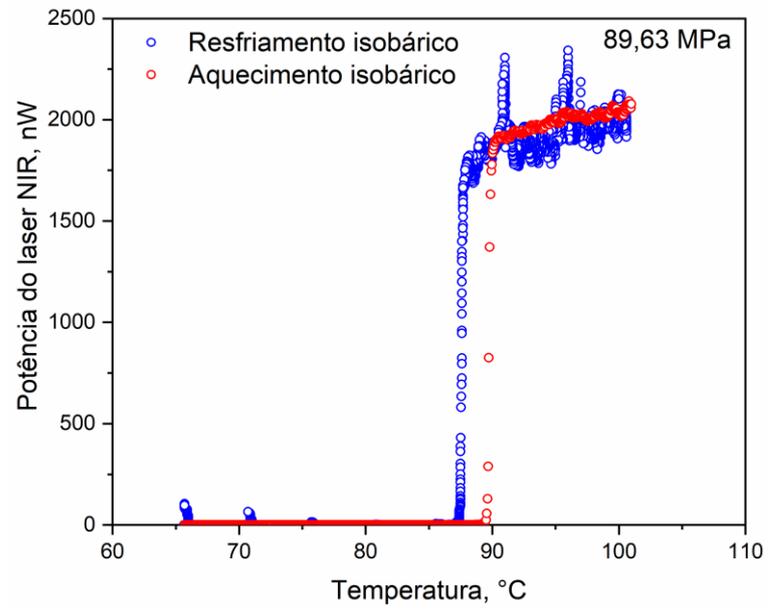


Figura B8 – Sinal de potência do laser NIR durante teste CMC para mistura petróleo + CO₂ (84,2 mol % CO₂) à 89,63 MPa.



APÊNDICE C – VISUALIZAÇÃO DIRETA POR INTERMÉDIO DO HPM-SWIR

As micrografias abaixo representam os resultados obtidos durante os testes de depleção isotérmica e *constant mass cooling* (CMC) realizados nessa dissertação.

Sistema petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂)

Figura C1 – Depleção isotérmica à 80,0 °C para o sistema petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂). (a) Estado monofásico líquido à 82,74 MPa; (b) Equilíbrio líquido-líquido à 49,73 MPa; (c) Equilíbrio líquido-fluido à 42,75 MPa.

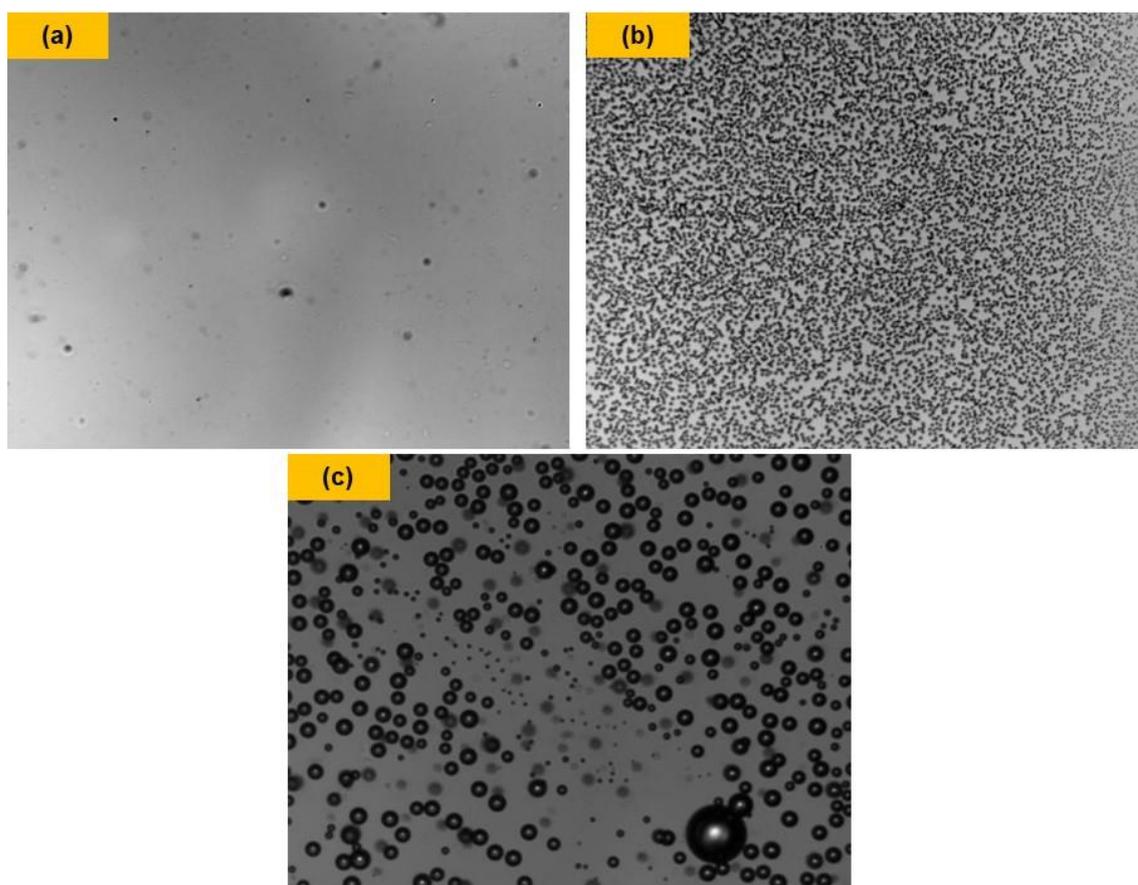


Figura C2 - Depleção isotérmica à 100,0 °C para o sistema petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂). (a) Estado monofásico líquido à 82,74 MPa; (b) Equilíbrio líquido-líquido à 41,09; (c) e Equilíbrio líquido-fluido à 31,03 MPa.

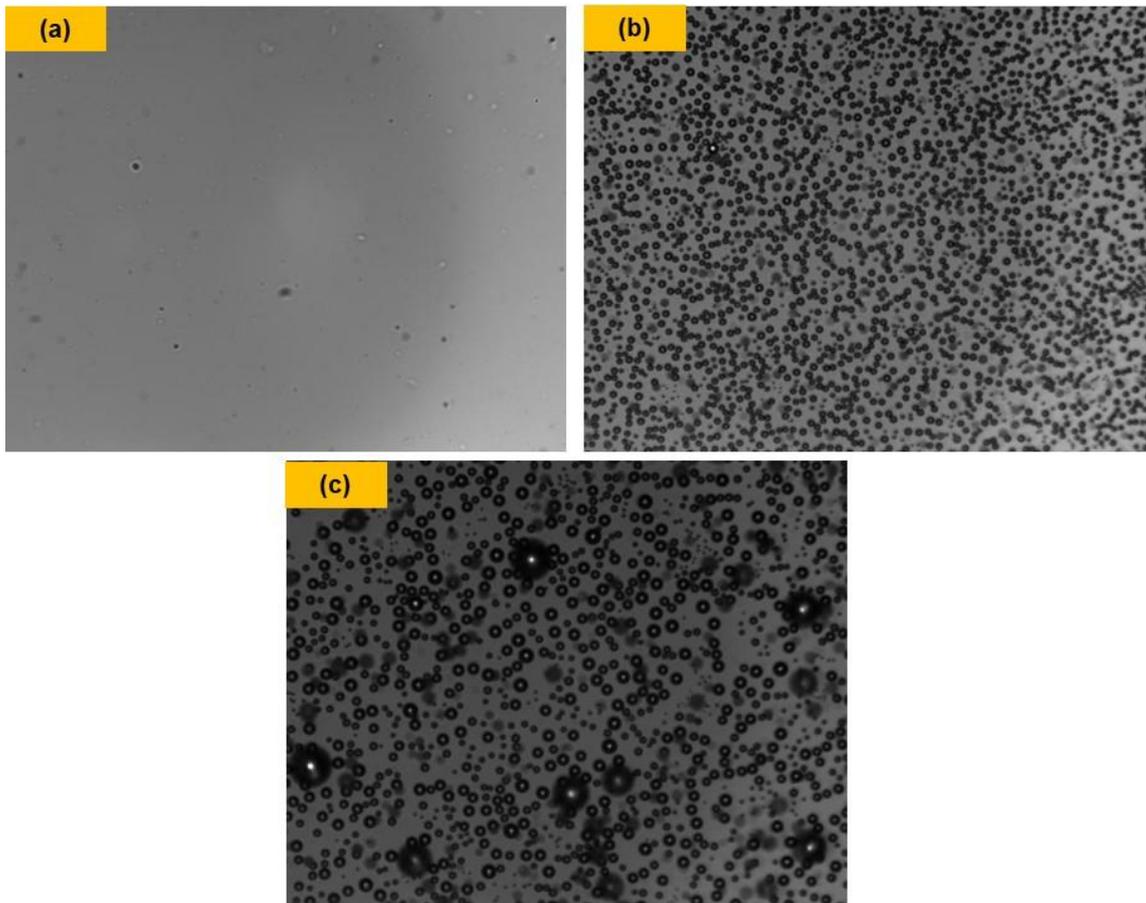


Figura C3 - Depleção isotérmica à 120,0 °C para o sistema petróleo + CO₂ (76,6 mol % CO₂). (a) Estado monofásico líquido à 82,74 MPa; (b) Estado monofásico líquido à 60,09 MPa; (c) e Equilíbrio líquido-vapor (expansão) à 36,06 MPa.

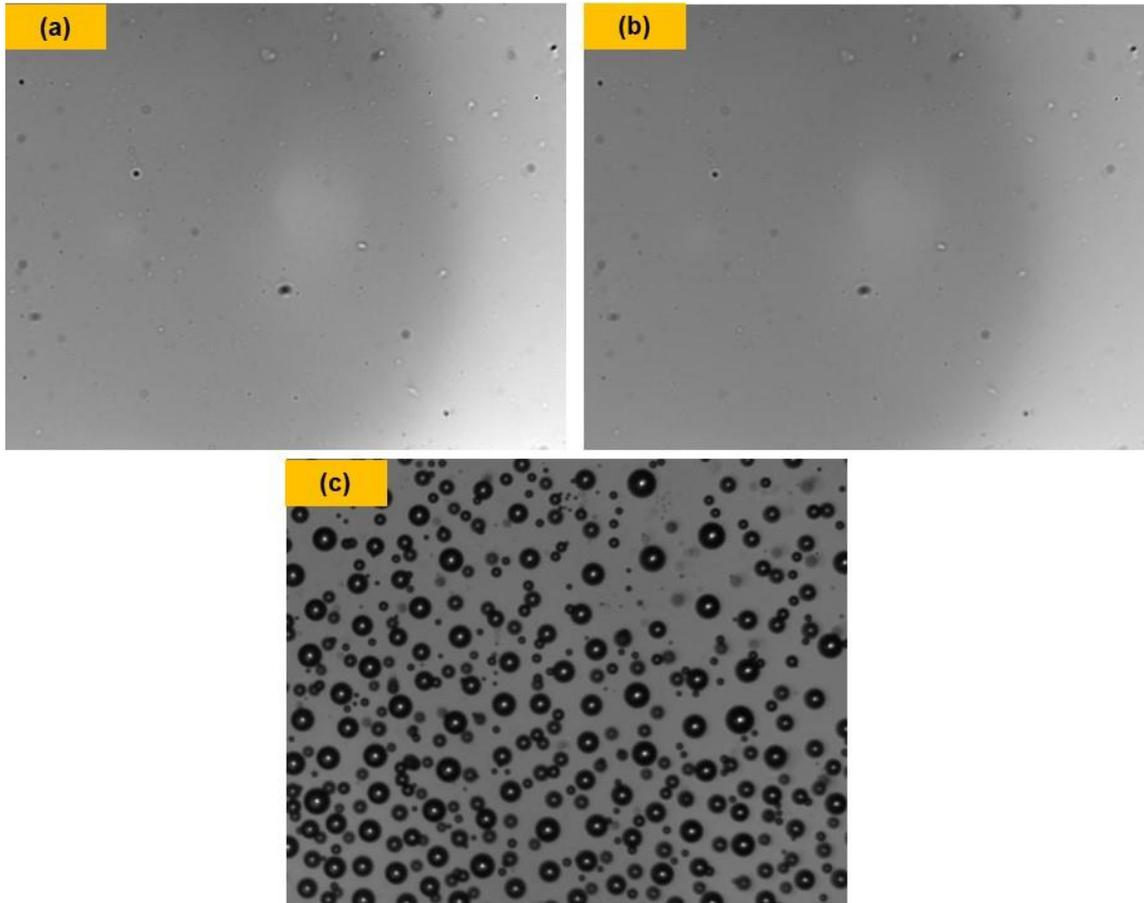


Figura C4 – Teste CMC à 89,63 MPa para sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂).
(a) Estado monofásico (líquido) à 62,0 °C; (b) líquido-líquido à 58,8 °C; (c) sólido-líquido-fluido à 54,1 °C.

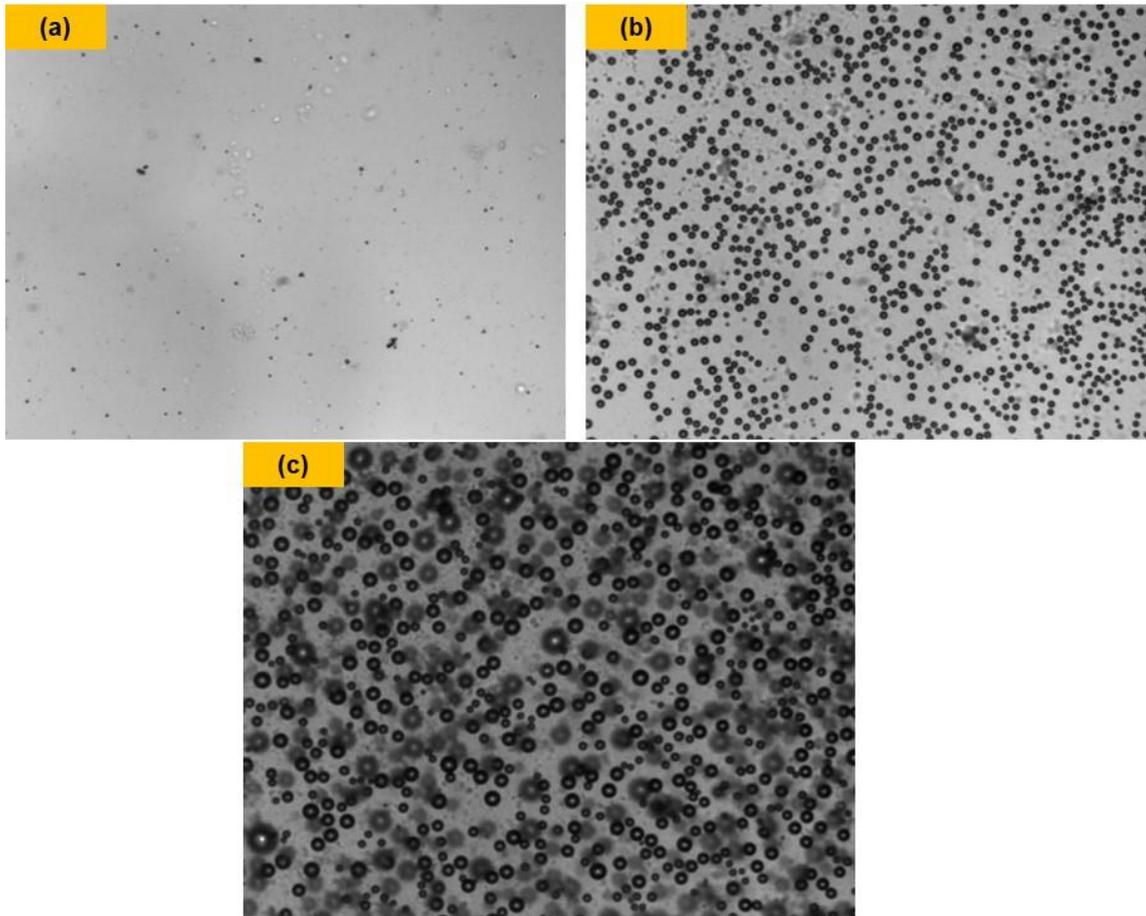
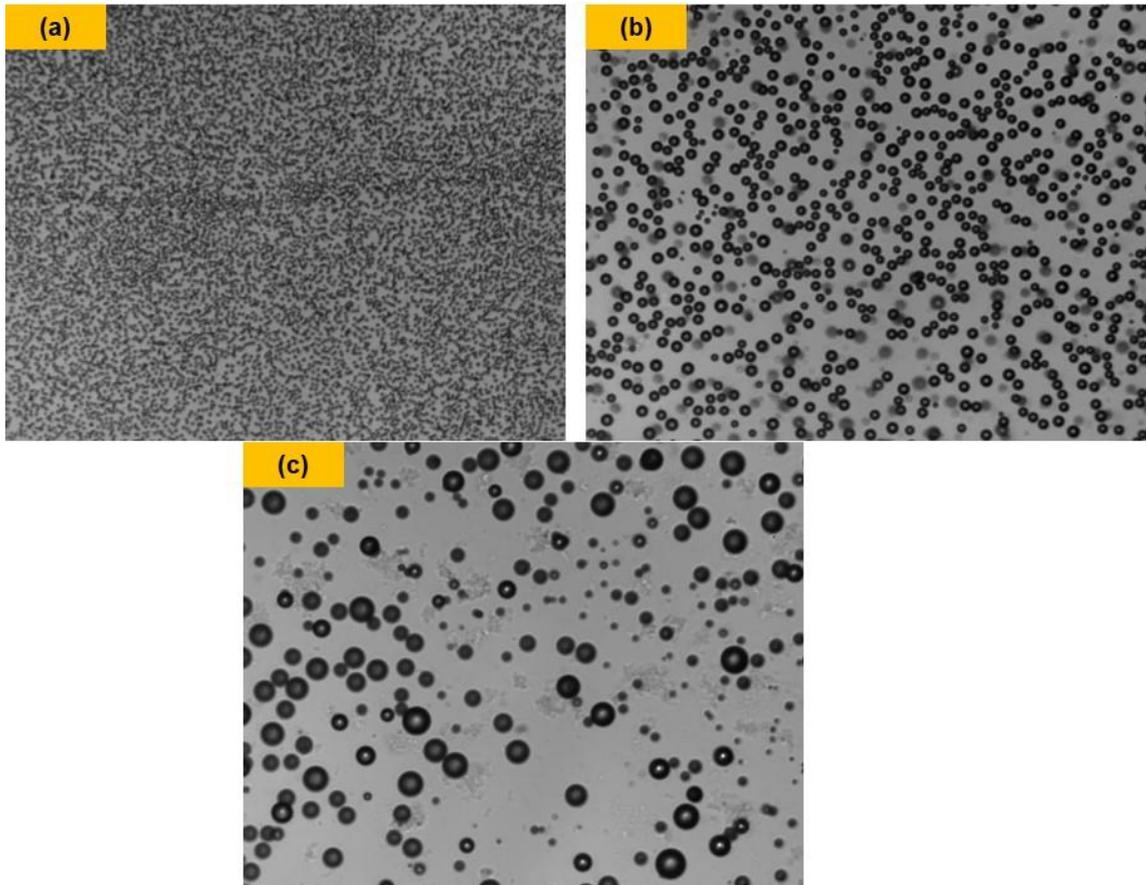


Figura C5 - Teste CMC à 48,26 MPa para sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂). (a) Equilíbrio Líquido-Líquido à 79,1 °C ; (b) líquido-fluido à 67,2 °C; (c) sólido-líquido-fluido à 53,0 °C.



Sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂)

Figura C6 - Depleção isotérmica à 90,0 °C para sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂). (a) líquido + asfalteno à 82,74 MPa; (b) líquido-líquido + asfalteno à 72,48 MPa; (c) líquido-fluido + asfalteno à 59,09 MPa.

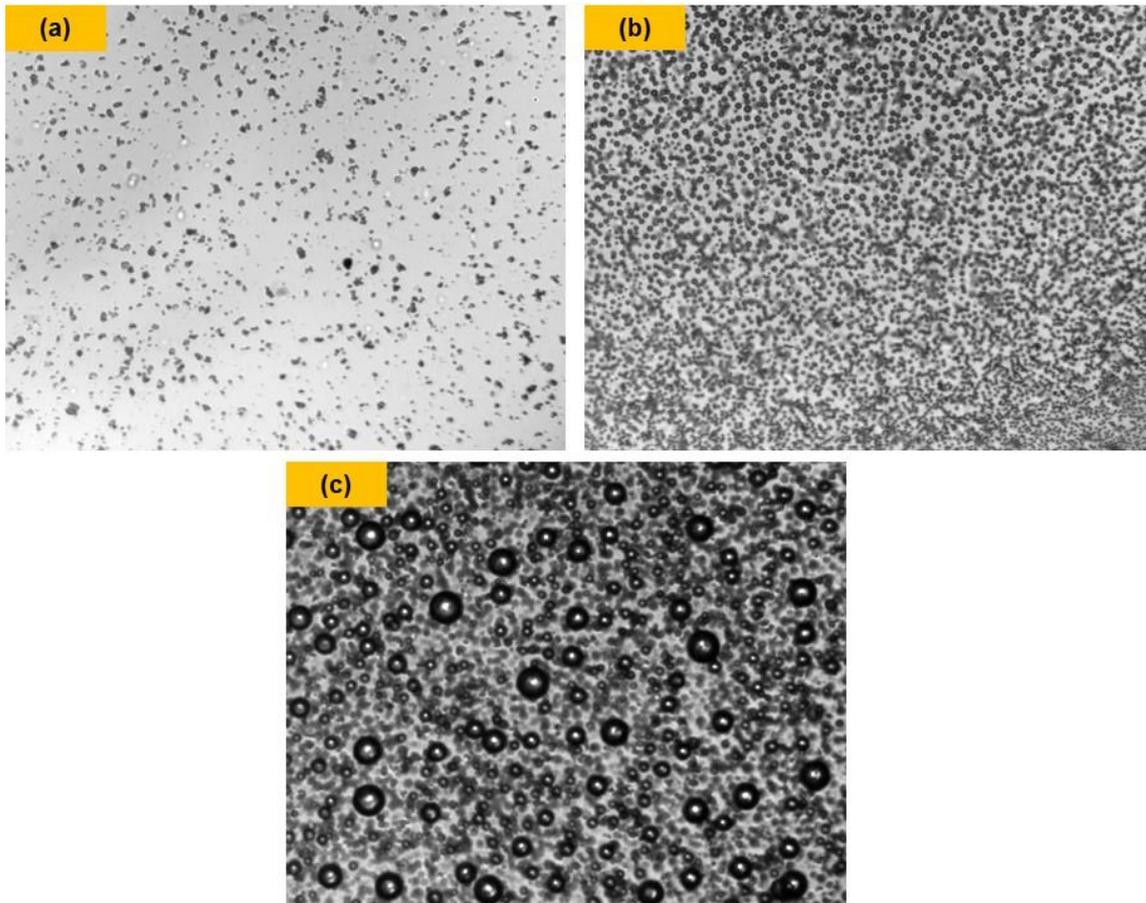


Figura C7 - Depleção isotérmica à 100,0 °C para sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂). (a) líquido + asfalteno à 82,74 MPa; (b) líquido-líquido + asfalteno à 65,68 MPa; (c) líquido-fluido + asfalteno à 55,16 MPa.

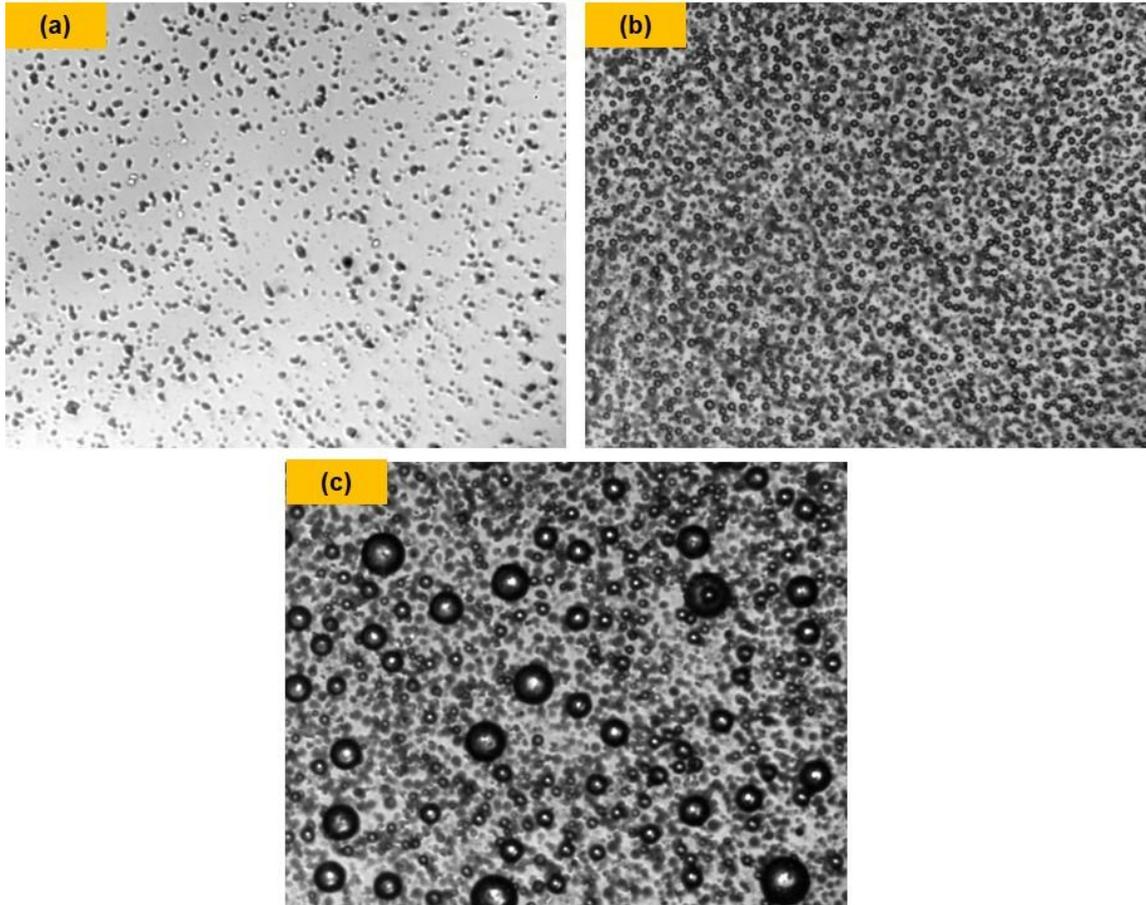


Figura C8 - Depleção isotérmica à 120,0 °C para sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂). (a) líquido + asfalteno à 82,74 MPa; (b) líquido-líquido + asfalteno à 54,58 MPa; (c) líquido-fluido + asfalteno à 48,26 MPa.

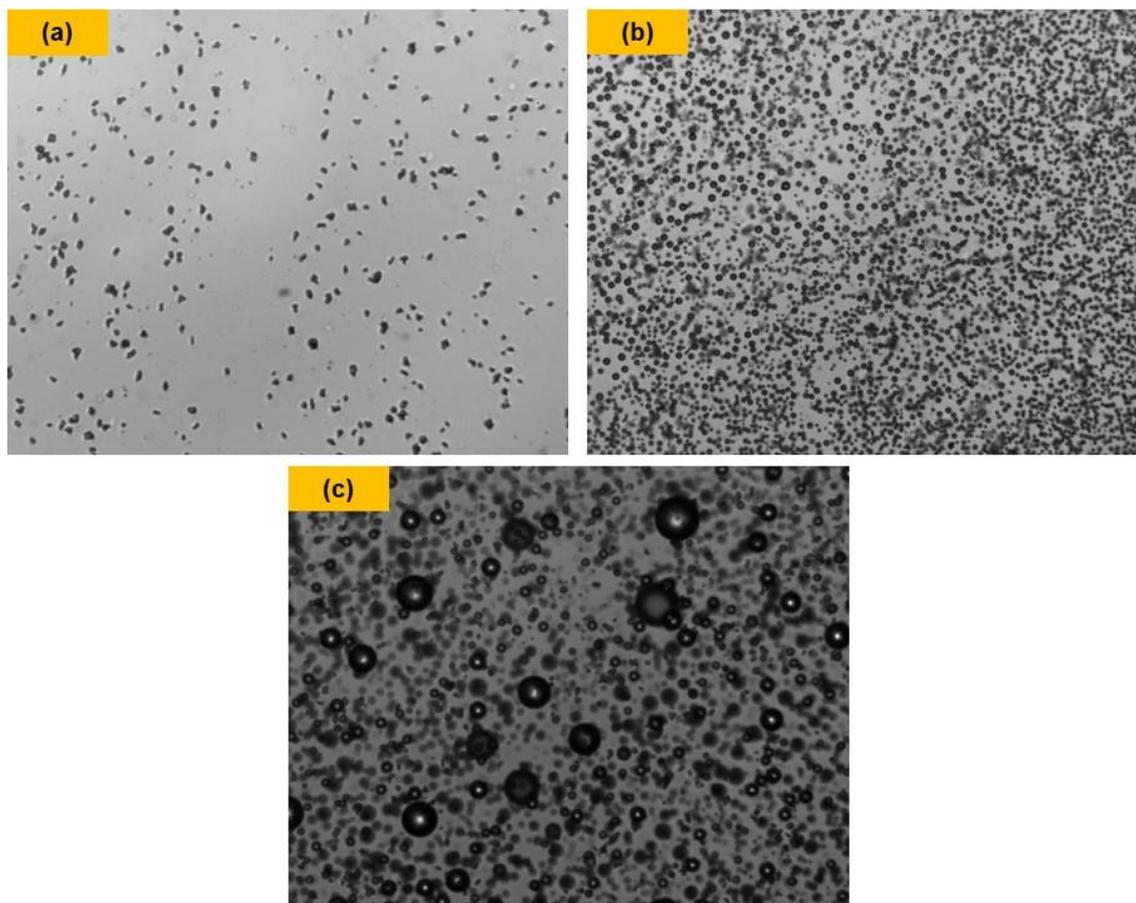


Figura C9 - Depleção isotérmica à 140,0 °C para sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂). (a) líquido + asfalteno à 82,74 MPa; (b) líquido-líquido + asfalteno à 47,97 MPa; (c) líquido-fluido + asfalteno à 45,51 MPa.

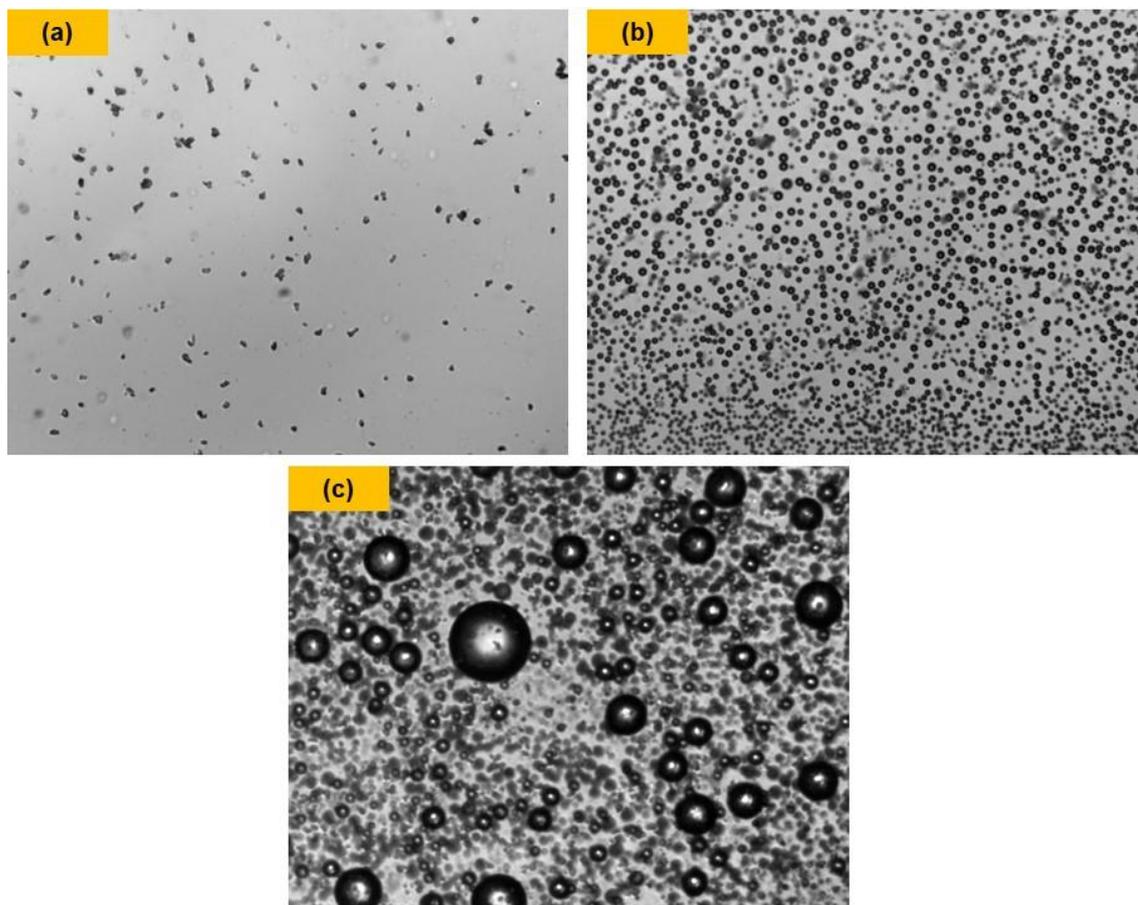
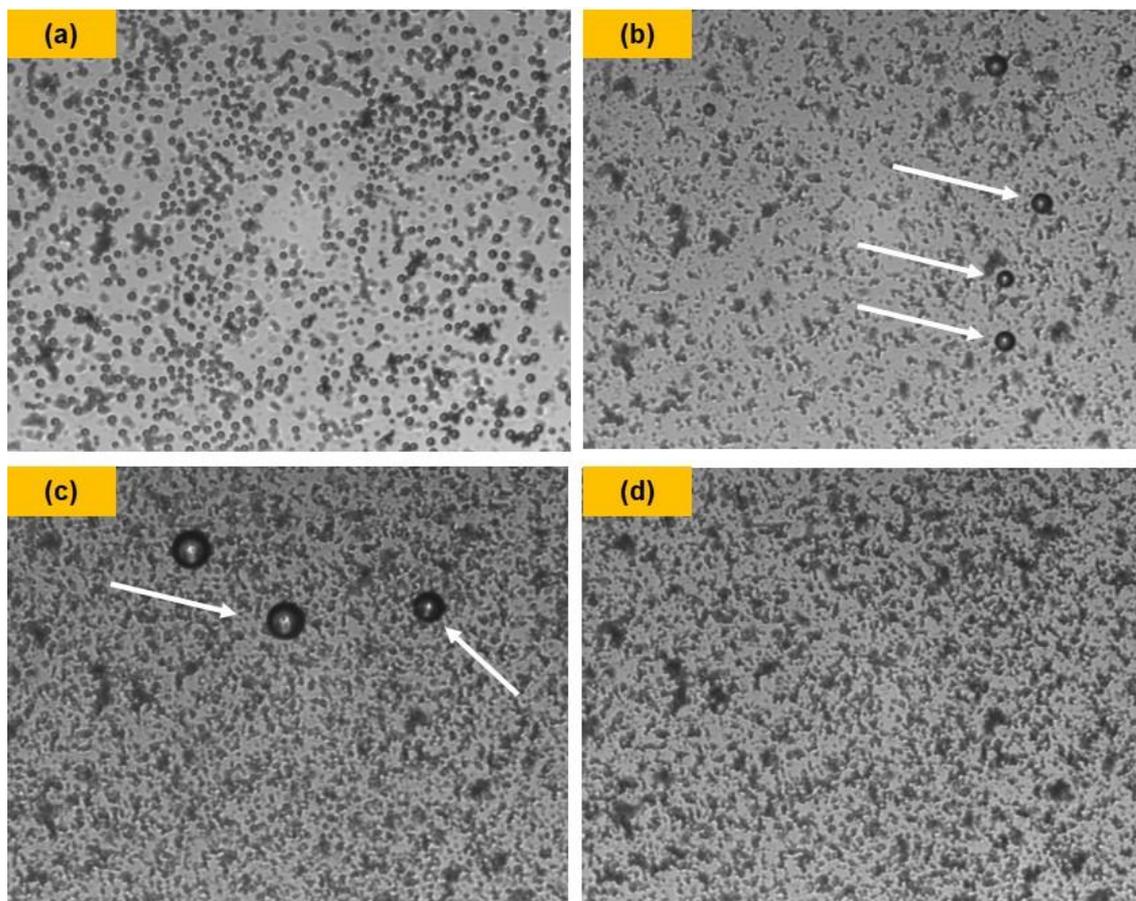


Figura C10 - Teste CMC à 62,05 MPa para sistema petróleo + CO₂ (80,6 mol % CO₂).
(a) líquido-líquido + asfalteno à 98,2 °C; (b) líquido-fluido + asfalteno à 73,7 °C; (c) líquido-fluido + asfalteno à 70,0 °C; (d) líquido + asfalteno à 110,2 °C.



Sistema petróleo + CO₂ (84,2 mol % CO₂)

Figura C11 - Teste CMC à 89,63 MPa para sistema petróleo + CO₂ (84,2 mol % CO₂).
(a) líquido-líquido à 100,0 °C; (b) líquido-fluido à 86,9 °C; (c) líquido-fluido à 79,0 °C.

