



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

MOACIR FRUTUOSO LEAL DA COSTA

**ESTUDO TERMODINÂMICO DA INJEÇÃO CONJUNTA DE SURFACTANTE
(NÃO-IÔNICO: SÉRIE DE IGEPAL'S) E ÁLCOOL, COM CO₂ COMO GÁS
CARREADOR: DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E
MODELAGEM DOS ESTADOS DE EQUILÍBRIO.**

FORTALEZA – CE

2024

MOACIR FRUTUOSO LEAL DA COSTA

ESTUDO TERMODINÂMICO DA INJEÇÃO CONJUNTA DE SURFACTANTE (NÃO-IÔNICO: SÉRIE DE IGEPAL'S) E ÁLCOOL, COM CO₂ COMO GÁS CARREADOR: DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E MODELAGEM DOS ESTADOS DE EQUILÍBRIO.

Dissertação submetida à Coordenação do curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

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

Coorientador: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa

FORTALEZA – CE

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

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

- C874e Costa, Moacir Frutuoso Leal.
Estudo termodinâmico da injeção conjunta de surfactante (não-iônico: série de igeal's) e álcool, com CO_2 como gás carreador : determinação das condições de operação e modelagem dos estados de equilíbrio. / Moacir Frutuoso Leal Costa. – 2024.
115 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2024.
Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.
Coorientação: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa.
1. Surfactantes não iônicos. 2. Recuperação avançada de petróleo. 3. Propriedades volumétricas. 4. Comportamento de fases. 5. Modelagem termodinâmica. I. Título.
-

CDD 660

MOACIR FRUTUOSO LEAL DA COSTA

ESTUDO TERMODINÂMICO DA INJEÇÃO CONJUNTA DE SURFACTANTE (NÃO-IÔNICO: SÉRIE DE IGEPAL'S) E ÁLCOOL, COM CO₂ COMO GÁS CARREADOR: DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E MODELAGEM DOS ESTADOS DE EQUILÍBRIO.

Dissertação submetida à Coordenação do curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 04/03/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Dr. José Francisco Romero Yanes
Institut Français du Pétrole et Energies Nouvelles (IFPEN)

Ao leitor.

Que encontre o significado que precisa neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e aos meus irmãos que sempre me apoiaram em todas as decisões que tomei em relação a trilhar o caminho acadêmico. Muito obrigado pela compreensão, carinho e muito amor que sempre recebi e recebo.

Aos grandes amigos que fiz ao longo da graduação e pós-graduação, em especial aos amigos de rotina: Hugo A. D. Medeiros, Alanderson A. A. Alves e Lucas H. G. de Medeiros. Serei eternamente grato por toda ajuda, suporte e companheirismo mesmo em dias complicados. Muito obrigado.

Aos meus orientadores Prof. D. Ing. Hosiberto Batista de Sant'Ana e Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa, pelos ensinamentos e principalmente pela paciência e compreensão ao longo dessa jornada. Obrigado.

À Letícia, que sempre esteve presente em tudo, minha mais fiel confidente. Muito obrigado.

Aos membros da banca do exame de qualificação e de defesa, Professores Dr. Frederico Ribeiro do Carmo e Dr. Moisés Alves Marcelino Neto e Dr. Francisco José Romero Yanes, pelas valiosas contribuições dadas para o enriquecimento do trabalho. Muito obrigado pelo tempo disponibilizado.

Agradeço o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015.

Por fim, aos meus companheiros de todas as horas, sempre provendo a melhor dose de serotonina do dia, meus três gatos de estimação.

RESUMO

Apesar da importância das propriedades termodinâmicas para a produção e o projeto de equipamentos e operações na indústria de petróleo e gás, ainda existe uma lacuna, principalmente devido às condições extremas de pressão e temperatura em que os fluidos são submetidos. Os surfactantes são compostos com um vasto leque de aplicações, sendo o foco na indústria do petróleo a melhoria da quantidade de óleo recuperado. O uso de co-surfactantes (álcoois de cadeia curta) em aplicações relacionadas as altas temperaturas sendo necessários para melhorar a estabilidade em sistemas com surfactantes. Tendo isso em mente, este trabalho teve como objetivo determinar as propriedades volumétricas de três surfactantes etoxilados não iônicos (IGEPAL CO-720, CO-630 e CO-520) puros e em sistemas binários com metanol. A solubilidade do dióxido de carbono nos surfactantes puros (IGEPAL CO-720 e CO-630) e na mistura binária IGEPAL CO-720 + metanol, bem como a modelagem termodinâmica através da equação de estado PC-SAFT também foram estudadas. As medições de densidade foram efetuadas a temperaturas de 313,15 K a 413,15 K e a pressões de até 100,0 MPa em todo o intervalo de frações molares de metanol. A solubilidade do dióxido de carbono foi avaliada em composições molares de até 99,9 % em CO₂, no mesmo intervalo de temperatura. Os dados de densidade indicaram um comportamento de líquido regular para os compostos puros (surfactantes e metanol) e em misturas binárias (surfactante + metanol), com predominância de forças atrativas evidenciadas pela contração de volume para os sistemas binários. A partir dos dados volumétricos, os parâmetros da equação de estado PC-SAFT foram regredidos para os três surfactantes não iônicos. A interação binária entre os sistemas de surfactante + CO₂ foram obtidos a partir dos dados de equilíbrio, e o cálculo da pressão de saturação foi efetuado com um %AARD máximo de 15,01% para os sistemas binários. Parâmetros de interação binária dependentes da temperatura foram utilizados para a estimativa do ponto de bolha para a mistura ternária IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂ com um %AARD de 12,60 %. Os sistemas em questão têm grande interesse industrial, bem como o conjunto de parâmetros disponibilizados possibilitam a predição de propriedades.

Palavras-chave: surfactantes não iônicos; recuperação avançada de petróleo; propriedades volumétricas; comportamento de fases; modelagem termodinâmica.

ABSTRACT

Although thermodynamic properties are essential for production and equipment design in oil and gas industries, there is still a lack of experimental data, mainly because of hazardous conditions. Surfactants are compounds with an enormous scope of applications, with the focus in the oil and gas industry being the improvement of the recovered oil from the reservoir. The use of short chain alcohols to increase stability at high temperatures is necessary for such purpose. Keeping that in mind, this work aims to determine the volumetric properties of three nonionic alkyl ethoxylated surfactants (IGEPAL CO-720, CO-630, and CO-520) + methanol binary systems. The carbon dioxide (CO₂) solubility on pure surfactants (IGEPAL CO-720 and CO-630) and on the binary mixture IGEPAL CO-720 + methanol was measured, and the thermodynamic modeling through the PC-SAFT equation of state were also provided. Density measurements were carried out in temperatures from 313.15 K to 413.15 K and pressures up to 100.0 MPa. Carbon dioxide (CO₂) solubility was evaluated in molar compositions up to 99.9 % of CO₂ in the same temperature range. Density data showed regular liquid behavior for pure compounds (surfactant and methanol) and their binary mixtures, with a volume contraction for the surfactants + methanol systems. From the volumetric data, the PC-SAFT equation of state parameters was regressed for the three nonionic surfactants. Surfactant + CO₂ equilibrium data parameters were obtained from the density data and provided a maximum %AARD of 15.01 % for the bubble point prediction. Temperature dependent binary interaction parameters were used to implement the bubble point estimation for the ternary mixture IGEPAL CO-720 + methanol + CO₂ with an %AARD of 12.60 %. The systems disposed in this work have great industrial interest and a wide range of applications, as well the new set of parameters obtained allow for the prediction of several properties that could be of interest.

Keywords: nonionic ethoxylated surfactants; enhanced oil recovery; volumetric properties; phase behavior; thermodynamic modeling.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Informações gerais [número CAS, fórmula química, pureza da fração molar, faixa de grau de polimerização (n) e peso molecular médio] de todos os compostos químicos usados neste documento.	40
Tabela 4.2 – Parâmetros ajustáveis da equação de Tammann-Tait regredidos para IGEPAL e metanol puro e para as misturas estudadas neste trabalho.	47
Tabela 4.3 - Parâmetros de componentes puros para a equação de estado PC-SAFT.	58
Tabela 4.4 – Desvios absolutos relativos para todas as misturas de IGEPAL (CO-520, CO-630 e CO-720) + metanol para a densidade e a pressão calculados pela equação de estado PC-SAFT.....	59
Tabela 4.5 – Desvios absolutos percentuais para as propriedades derivativas κT e αp calculados pela EdE PC-SAFT com parâmetros obtidos neste trabalho.....	60
Tabela 5.1 - Informações gerais dos compostos utilizados nesta seção.	64
Tabela 5.2 - Composições estudadas nesta seção dos sistemas surfactante + CO ₂ e surfactante + metanol + CO ₂	65
Tabela 5.3 – Parâmetros de compostos puros da equação de estado PC-SAFT para o dióxido de carbono utilizados neste trabalho.	71
Tabela 5.4 – Pressões de bolha e de orvalho como função da composição de CO ₂ e da temperatura.....	72
Tabela 5.5 – Parâmetros de interação binária (k_{ij}) utilizados para cálculo de equilíbrio de fases.	81
Tabela 5.6 – desvios médios relativos percentuais para os sistemas binários (IGEPAL CO-630 e CO-720 + CO ₂) estudados.	81
Tabela 5.7 – Desvios médios relativos percentuais para os cenários estudados na modelagem do sistema ternário IGEPAL CO-720 + metanol + CO ₂ – I - $k_{ij} = 0$ para todos os pares, II - $k_{ij}(T)$ IGEPAL CO-720 – CO ₂ , e III - $k_{ij}(T)$ IGEPAL CO-720 – CO ₂ e metanol – CO ₂	83

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1 – Diagrama de fases típico de um surfactante não-iônico, em que CMC é a concentração de micélio crítica. **25**
- Figura 3.2 – Representação visual da EdE PC-SAFT: esferas rígidas interagem e formam cadeias de esferas rígidas, que interagem por forças dispersivas e, através de sítios de associação, formam pontes de hidrogênio. **29**
- Figura 3.3 – Esquematização dos processos de mutação, *crossover* e seleção realizados no algoritmo de evolução diferencial. i representa a i -ésima iteração e F_{obj} a função objetivo utilizada no algoritmo. **35**
- Figura 3.4 – Volume em função da pressão típico de um teste CCE para transições líquido para líquido + vapor. V denota a medida de volume do teste em um ponto de pressão P e V_{sat} é o volume quando a primeira bolha é aparece. **38**
- Figura 4.1 – Aparato experimental para medição da densidade. 1 – bomba seringa; 2 – banho termostático; 3 – célula de alta pressão; 4 – densímetro de tubo em U; 5 – transdutor de pressão; 6 e 7 – DMA HPM e interface visual. **41**
- Figura 4.2 – Densidade do metanol puro medida (quadrado) e calculada por Tammann-Tait (círculo) neste trabalho (TW) em comparação com os dados do NIST em diferentes temperaturas, como segue: 313,15 K (azul -○), 333,15 K (laranja -○), 353,15 K (cinza -○), 373,15 (amarelo -○), 393,15 K (azul claro -○), 413,15 K (verde -○). **47**
- Figura 4.3 – Volume molar em excesso de (VE) [$\text{cm}^3\text{-mol}^{-1}$] em relação à pressão para misturas de IGEPAL CO-720 + metanol nas seguintes composições molares de metanol: (a) 20,70 %; (b) 40,85 %; (c) 60,66 % e (d) 80,14% em diferentes temperaturas. 313,15 K (azul -○), 333,15 K (laranja -○), 353,15 K (cinza -○), 373,15 (amarelo -○), 393,15 K (azul claro -○), 413,15 K (verde -○). **50**
- Figura 4.4 - Compressibilidade isotérmica (κT) [MPa^{-1}] em relação à pressão para IGEPAL CO-720 puro (a); metanol (b); e misturas de IGEPAL CO-720 + metanol [(c)-(e)]. As composições molares do metanol: (c) 20,70%; (d) 40,85%; (e) 60,66% e (f) 80,14%. As cores correspondem à temperatura: 313,15 K (azul -○), 333,15 K (laranja -○), 353,15 K (cinza -○), 373,15 (amarelo -○), 393,15 K (azul claro -○), 413,15 K (verde -○). Os círculos cheios nos dados de metanol (b) são para comparação com a literatura. As linhas tracejadas são para orientação visual. . **52**
- Figura 4.5 - Coeficiente de expansividade isobárica (αp) [K^{-1}] em relação à pressão para IGEPAL CO-720 puro (a); metanol (b); e misturas de IGEPAL CO-720 + metanol [(c)-(e)]. As composições molares do metanol: (c) 20,70%; (d) 40,85%; (e) 60,66% e (f) 80,14%. As cores correspondem à temperatura: 313,15 K (azul -○), 333,15 K (laranja -○), 353,15 K (cinza -○), 373,15 (amarelo -○), 393,15 K (azul claro -○), 413,15 K (verde -○). Os círculos cheios nos dados de metanol (b) são para comparação com a literatura. **53**

- Figura 4.6 - Pressão interna (P_i) [MPa] em relação à temperatura para metanol puro em diferentes condições de pressão, como segue: 10,0 MPa (mais -+); 20,0 MPa (cruz -X); 30,0 MPa (diamante -◇); 40,0 MPa (diamante sólido -◆); 50,0 MPa (triângulo -△); 60,0 MPa (triângulo sólido -▲); 70,0 MPa (quadrado -□); 80,0 MPa (quadrado sólido -■); 90,0 MPa (círculo -○) e 100,0 MPa (círculo sólido -●). As linhas tracejadas são para orientação visual..... 54
- Figura 4.7 - Pressão interna (P_i) [MPa] em relação à temperatura para as misturas IGEPAL CO-520 + metanol (a) ($x_{metanol} = 39,99\%$); IGEPAL CO-630 + metanol (b) ($x_{metanol} = 40,35\%$); e IGEPAL CO-720 + metanol (c) ($x_{metanol} = 40,85\%$) em diferentes pressões, como segue: 10,0 MPa (mais -+); 20,0 MPa (cruz -X); 30,0 MPa (diamante -◇); 40,0 MPa (diamante sólido -◆); 50,0 MPa (triângulo -△); 60,0 MPa (triângulo sólido -▲); 70,0 MPa (quadrado -□); 80,0 MPa (quadrado sólido -■); 90,0 MPa (círculo -○); 100,0 MPa (círculo sólido -●). As linhas tracejadas são para orientação visual..... 55
- Figura 4.8 - Desvio da densidade do metanol calculada por meio da equação PC-SAFT (TW) em relação aos dados experimentais em diferentes temperaturas. 313,15 K (azul -○); 333,15 K (laranja -○); 353,15 K (cinza -○); 373,15 K (amarelo -○); 393,15 K (azul claro -○); e 413,15 K (verde -○)..... 56
- Figura 4.9 - Densidade experimental (círculos) para (a) IGEPAL CO-520, (b) IGEPAL CO-630 e (c) IGEPAL CO-720 puros em diferentes temperaturas. 313,15 K (azul -○); 333,15 K (laranja -○); 353,15 K (cinza -○); 373,15 K (amarelo -○); 393,15 K (azul claro -○); e 413,15 K (verde -○). As linhas tracejadas são para a densidade calculada usando a equação de estado PCSAFT..... 59
- Figura 4.10 – Dados de compressibilidade isotérmica obtidos por Tammann-Tait (κT) [MPa⁻¹] (círculos) comparados com dados calculados pela EdE PC-SAFT (linhas tracejadas) para (a) IGEPAL CO-520, (b) IGEPAL CO-630, and (c) IGEPAL CO-720 a diferentes temperaturas. 313.15 K (azul -○); 333.15 K (laranja -○); 353.15 K (cinza -○); 373.15 K (amarelo -○); 393.15 K (azul claro -○); and 413.15 K (verde -○)..... 61
- Figura 5.1 – Esquema da célula PVT utilizada neste trabalho, com equipamentos auxiliares na preparação e injeção da mistura. 66
- Figura 5.2 – Metodologia adotada para os testes de expansão a composição a composição constante, onde P_i é a pressão inicial do teste (sistema monofásico), T_i a temperatura inicial do teste e os subscritos 1 e 2 a temperatura do experimento e $PSAT$ a pressão em que ocorre separação de fases..... 68
- Figura 5.3 – Transição líquido para líquido + vapor com formação de bolhas dispersas (devido à agitação) bem definidas (a) e transição quase crítica (b). Sistema: (a) IGEPAL CO-630 + 65 % de CO₂ a 40 °C e (b) IGEPAL CO-630 + 90 % de CO₂ a 140 °C..... 74

- Figura 5.4 – Transições de orvalho (gás para líquido + gás) para os sistemas IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂, com (a) 0,099 % metanol e (b) 0,64 % metanol, ambas a 40 °C, enquanto em (c) a 140 °C e 0,64 % de metanol. **75**
- Figura 5.5 – Diagramas pressão de saturação como função da composição de CO₂ para os sistemas (a) IGEPAL CO-720 + CO₂, (b) IGEPAL CO-630 + CO₂ e (c) IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂ (razão mássica mtanol/IGEPAL de 1/5,7). Círculos indicam transição do líquido para líquido + vapor enquanto quadrados indicam transição gás para líquido + gás. Cores são para temperatura: 313,15 K (azul - ○), 333,15 K (laranja - ◐), 353,15 K (cinza - ◑), 373,15 K (amarelo - ◒), 393,15 K (azul claro - ◓), 413,15 K (verde - ◔). **76**
- Figura 5.6 – Diagramas pressão de saturação pela temperatura para o sistema IGEPAL CO-720 + CO₂ com $k_{ij} = 0,003$. Círculos pontuais (○) são pontos experimentais enquanto linhas contínuas (-) são para dados modelados. **77**
- Figura 5.7 – Diagramas pressão de saturação pela temperatura para o sistema IGEPAL CO-630 + CO₂ com $k_{ij} = 0,001$. Círculos pontuais (○) são pontos experimentais enquanto linhas contínuas (-) são para dados modelados. **78**
- Figura 5.8 – Diagramas pressão de saturação pela composição de CO₂ para o sistema IGEPAL CO-720 + CO₂ com $k_{ij} = 0$ (linhas tracejadas) e com k_{ij} dependente da temperatura (linhas contínuas). Círculos pontuais (○) são pontos experimentais enquanto linhas são para dados modelados. **80**
- Figura 5.9 – Diagramas pressão de saturação (L para L+V) pela temperatura para o sistema IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂. Círculos pontuais (○) são pontos experimentais enquanto linhas são para dados modelados. Linhas contínuas (-) representam $k_{ij} = 0$, linhas tracejadas (--) representam dados modelados com a interação metanol – CO₂ sendo 0, enquanto linhas descontínuas com pontos (-.-) são para todos os k_{ij} 's dependentes da temperatura na tabela 3.5. **82**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%AARD – *Percentage Absolute Average Deviation*

CCE – *Constant Composition Expansion*

LD – Liberação Diferencial

EOR – *Enhanced Oil Recovery*

EdE – Equação de Estado

HPHT – *High Pressure High Temperature*

L - Líquido

LV – Líquido + Vapor

OF – *Objective Function*

PC-SAFT – *Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory*

PVT – Pressão – Volume – Temperatura

SAFT - *Statistical Association Fluid Theory*

SD – *Standard Deviation*

VdW – Van der Waals

MetOH – metanol

LISTA DE SÍMBOLOS

a – Parâmetro atrativa da equação VdW;

A – Energia livre de Helmholtz;

b – Co-volume utilizado na equação de VdW;

d – Diâmetro de segmento dependente da temperatura;

f – Fugacidade;

$g_{ii}^{HS}(d_{ii})$ – Função de distribuição radial de esferas rígidas;

k – Constante de Boltzmann;

k_{ij} – Parâmetro de interação binária;

m – Número de segmentos (comprimento de cadeia rígida);

NC – Número de componentes;

N_{AV} – Número de Avogrado;

P – Pressão;

R – Constante universal dos gases;

T – Temperatura;

x – Fração molar;

X^A ou X^B - Fração não associada ao sítio A ou B de uma molécula;

Z – Fator de compressibilidade.

Letras Gregas:

Δ^{AB} – Força de associação entre os sítios A e B;

ε/kT – Energia de dispersão;

ζ_n – Função proporcional a densidade molar;

η – Densidade reduzida de segmentos ($\eta = \zeta_3$);

ρ – Densidade molar;

$\dot{\rho}$ – Densidade numérica total;

σ – Diâmetro de segmento;

μ – Potencial químico;

ϕ – Coeficiente de fugacidade;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral	20
2.1	Objetivos específicos	20
3	ASPECTOS TEÓRICOS.....	21
3.1	Garantia de escoamento.....	21
3.2	Equilíbrio termodinâmico	22
3.3	Equilíbrio de fases e propriedades volumétricas em sistemas com surfactantes.....	24
3.4	Equações de estado e modelagem termodinâmica	26
3.4.1	Equações de estado.....	26
3.4.2	Equação de estado PC-SAFT	27
3.5	Differential Evolution	34
3.6	Métodos experimentais para detecção de transição de fases.....	35
3.6.1	Análises PVT.....	35
3.6.2	Análise de transição de fases: métodos analíticos e sintéticos.....	36
3.6.3	Métodos sintéticos visuais e não visuais	37
4	SEÇÃO 1: PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS DOS SISTEMAS COMPOSTOS POR SURFACTANTES E METANOL EM ALTAS PRESSÕES E TEMPERATURAS	38
4.1	Introdução.....	38
4.2	Materiais e métodos	40
4.2.1	Materiais.....	40
4.2.2	Experimentos.....	40
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.3.1	Medições de densidade e correlação Tammann-Tait	46
4.3.2	Modelagem PC-SAFT	56
4.4	CONCLUSÕES	61

5	SEÇÃO 2: ESTUDO DA SOLUBILIDADE DO CO₂ EM SURFACTANTES.....	611
5.1	Introdução.....	622
5.2	Materiais e métodos	644
5.2.1	Materiais.....	64
5.2.2	Aparato experimental	65
5.2.3	Procedimentos experimentais: preparação da mistura e teste de expansão a composição constante (CCE)	66
5.2.4	Modelagem termodinâmica: implementação da equação de estado PC-SAFT para cálculos de equilíbrio de fases.....	69
5.3	Resultados	722
5.3.1	Observações experimentais	72
5.3.2	Modelagem termodinâmica.....	766
5.4	Conclusões.....	83
6	CONCLUSÕES GERAIS	844
7	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	855
	REFERÊNCIAS	866
	ANEXO A – CONSTANTES PARA O POLINÔMIO DAS EQUAÇÕES 1.18 E 1.19 .	966
	ANEXO B – TERMO ASSOCIATIVO DO FATOR DE COMPRESSIBILIDADE DA EQUAÇÃO DE ESTADO PC-SAFT.....	97
	ANEXO C - CÁLCULOS DE INCERTEZA.....	99
	ANEXO D – FLUXOGRAMAS DE CÁLCULO DA EDE PC-SAFT.....	100
	ANEXO E – DADOS DE DENSIDADE MEDIDOS EXPERIMENTALMENTE, PROPRIEDADES DERIVATIVAS CALCULADAS E VOLUME EM EXCESSO PARA OS SISTEMAS ESTUDADOS	1022

1. INTRODUÇÃO

A dependência mundial de hidrocarbonetos e derivados do petróleo é crescente, mesmo com o apelo e a recente parcela ocupada pelas fontes renováveis, tanto para energia quanto para insumos (IEA, 2022). No Brasil, mesmo sendo um dos países com maior capacidade para geração de energia renovável, e sendo sua principal fonte de energia elétrica renovável (hidráulica), a produção de petróleo e gás natural é crescente, com investimentos e perspectivas de expansão, aliando produtividade às demandas sociais e ambientais. A principal fonte de petróleo e gás natural brasileira são as relativamente recentes (em termos de tempo de produção) reservas do pré-sal.

O pré-sal brasileiro corresponde a mais de 75% da produção de óleo total do Brasil (ANP, 2020), e em um cenário como o da indústria do petróleo, são campos que iniciaram sua produção recentemente. Os desafios de produção no pré-sal residem nas condições operacionais (temperaturas próximas a 5 °C no solo submarino vs. 80 °C de temperatura de reservatório) bem como o fluido produzido apresentar alto teor de CO₂, que gera preocupações de garantia de escoamento, bem como de caráter ambiental, uma vez que o CO₂ produzido tem pouco valor comercial e tem como possível destino o descarte na atmosfera. (ANP, 2020).

No que concerne a garantia de escoamento, as condições adversas de temperatura no solo submarino em conjunto ao maior percentual de gás dissolvido, criam condições propícias à precipitação e deposição de fases sólidas orgânicas (parafinas e asfaltenos) (Chung; Sarathi; Jones, 1991). Outro problema refere-se à formação de hidratos que tende a ocorrer em sistemas com alto teor de gás produzido, associado à produção conjunta de água. Por este motivo, inibidores de hidratos, geralmente compostos hidrofílicos como o metanol ou polialcoois, são injetados diretamente nos poços de petróleo. Além disso, óleos ditos como mais “pesados”, ou com maior teor de compostos de alto peso molecular, tendem a formar emulsões de alta viscosidade, sendo também um problema do cerne da garantia de escoamento. Neste caso, injeta-se surfactantes com o intuito de diminuir a tensão interfacial, facilitando o escoamento (Makogon, 2019).

Além de garantir a viabilidade de fluxo, tem-se que melhorar a recuperação de petróleo após a depleção natural, e a injeção de fluidos que alteram propriedades do fluido no reservatório ou a interação entre os fluidos ou interação fluido-rocha é comumente utilizado.

Este tipo de intervenção é denominada de Recuperação Avançada de Petróleo (do inglês *Enhanced Oil recovery* - EOR). A injeção de gases de baixo peso molecular (CO_2 , CH_4 , entre outros) tem como princípio a redução da viscosidade e o aumento da pressão no reservatório. Ainda, compostos surfactantes são usados para aumentar a viscosidade do fluido de deslocamento (em casos de injeção de água) ou para processos mais complexos como a alteração da molhabilidade da rocha reservatório (Haeri et al., 2020; Wang et al., 2011). Contudo, apenas a melhoria da quantidade de óleo recuperada não é suficiente se o processo não apresenta viés ambiental. A injeção de CO_2 em reservatórios visa também contribuir com a redução das emissões de CO_2 na atmosfera pela estocagem em subsuperfície, sendo a baixa viscosidade do CO_2 um empecilho para o processo de armazenamento. A solução está na utilização de aditivos a corrente de injeção, onde surfactantes tem demonstrados bons resultados devido ao aumento natural de varrido durante o processo de EOR (Niu et al., 2022).

Embora inúmeras vantagens citadas, surfactantes têm alta viscosidade e nas condições típicas de temperatura de reservatório apresenta comportamento de fases anômalo (o composto perde a capacidade de formar micelas acima de determinada temperatura e conseqüentemente a finalidade da aplicação pode ser alterada). Desta forma, o uso de co-surfactantes visa mitigar os efeitos da temperatura, com a adição de um segundo composto a mistura (álcoois de cadeia curta têm resultados mais satisfatórios (Li; Bai; Chen, 2009)).

A injeção de surfactantes é feita em um processo chamado *Huff n' Puff*, no qual a injeção ocorre no poço produtor e uma porção do fluido é deslocada com intuito de saturar a superfície da rocha no componente. Neste tipo de injeção, um fluido carreador é necessário, geralmente um gás pressurizado, e a injeção deve ser em estado monofásico devido às intrínsecas barreiras de fluxos bifásicos entre gases e líquidos.

Neste trabalho, estudou-se aspectos termodinâmico de sistemas compostos por surfactantes não-iônicos etoxilados (Polioxietileno nonilpheniléter, nome comercial IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720) em solução com metanol, definindo características para a sua eficiente aplicação em escala industrial: propriedades volumétricas e comportamento de fases em mistura gasosa. Esta abordagem visa analisar o efeito da temperatura (até 140 °C) e da pressão (até 100 MPa) nas propriedades volumétricas e de equilíbrio de fases, bem como o efeito da composição de gás adicionado (até 99 % molar de CO_2) à mistura, com definição de estados monofásicos líquido e monofásico gás.

2 OBJETIVOS

Este trabalho foi motivado pela aplicação industrial de sistemas compostos por surfactantes, bem como pela necessidade e escassez de dados experimentais de propriedades em alta pressão, alta temperatura e em excesso de gás para surfactantes.

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o comportamento volumétrico dos sistemas compostos por surfactantes não iônicos etoxilados (IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720) em misturas com metanol, bem como estudar o comportamento de fases dos sistemas análogos em misturas com CO₂.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar o comportamento volumétrico dos sistemas compostos por três surfactantes não iônicos etoxilados: IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720 em misturas com metanol;
- Realizar a modelagem termodinâmica utilizando a equação de estado PC-SAFT dos dados de densidade medidos e obter um conjunto de parâmetros para cada surfactante puro, bem como o parâmetro de interação binária surfactante-metanol;
- Estudar o comportamento de fases das misturas compostas por IGEPAL CO-630 + CO₂, IGEPAL CO-720 + CO₂ e IGEPAL CO-720 + CO₂ + metanol, determinando as condições de pressão, temperatura e composição de CO₂ de pressão de bolha e de orvalho;
- Avaliar a viabilidade da modelagem termodinâmica utilizando a equação de estado PC-SAFT com parâmetros obtidos por dados de propriedades volumétricas.

3 ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 Garantia de escoamento

O termo garantia de escoamento foi cunhado pela Petrobras em 1994 e se refere ao conjunto de métodos que garantam que os fluidos sejam retirados do reservatório. Dentre os problemas mais comuns, citam-se: precipitação de fases sólidas (parafinas e asfaltenos), formação de hidratos, formação de emulsões, incrustações salinas e corrosão das tubulações (Makogon, 2019).

No contexto da produção brasileira, a formação de hidratos é favorecida devido às condições operacionais e dos fluidos produzidos dos reservatórios do pré-sal. Hidratos são sólidos que se formam na presença de hidrocarbonetos gasosos e água. Altas razões de gás produzido, baixas temperaturas e elevadas pressões de fluxo, criam condições favoráveis para o aparecimento de hidratos. Para prevenir tal formação, compostos como álcoois de cadeia curta (metanol) ou poli-álcoois (monoetilenoglicol, dietilenoglicol e trietilenoglicol) são usados em linhas de produção com o intuito de absorver a fase aquosa da corrente gasosa (Makogon, 2019).

Já as emulsões são formadas por uma fase dispersa em uma fase contínua, onde as fases são imiscíveis. Devido à tensão interfacial, a viscosidade de emulsões é maior do que os respectivos constituintes, gerando maior dificuldade para o fluxo. A formação de emulsões é propiciada em ambientes de baixa temperatura e óleos com maior viscosidade. A estabilidade das emulsões é função da temperatura, ou seja, uma forma de desestabilizar seria com o aumento da temperatura do sistema. Outro método de desestabilização de emulsões é relativo ao uso de agentes tensoativos, ou surfactantes. Surfactantes são compostos com uma parte polar (a “cabeça”) podendo ser iônica ou não-iônica, e uma parte apolar (a “cauda”), geralmente formada por uma cadeia carbônica (Nakama, 2017). Além do seu uso como agente desestabilizante para emulsões, surfactantes também são usados como métodos de recuperação avançada de petróleo reduzindo a tensão interfacial *in situ* (na rocha reservatório) entre o fluido e a própria rocha (Belhaj et al., 2020).

Surfactantes tendem a formar micelas quando em concentrações elevadas, que são estruturas de agregação molecular formando uma espécie de auto associação (Nakama, 2017). O uso conjunto com álcoois melhora a estabilidade e, conseqüentemente, a capacidade de

formação de micelas do surfactante, devido à formação de ligações de hidrogênio entre o surfactante e o álcool (Bayrak; Iscan, 2005). Os aspectos termodinâmicos serão discutidos na próxima seção.

3.2 Equilíbrio termodinâmico

Em trabalho publicado em 1879, Josiah Willard Gibbs (Gibbs; Tyndall, 1874) definiu por meio de uma relação entre a primeira Lei da Termodinâmica (energia interna e trabalho) e a segunda Lei da Termodinâmica (que define o conceito de entropia e a direcionalidade de processos) a chamada energia disponível (do inglês “*available energy*”) em um processo. Essa energia disponível, denominada Energia de Gibbs, ou Energia Livre de Gibbs (denotada por G , com unidades de energia) é matematicamente definida como:

$$G = H - TS \quad (1.1)$$

onde: H é a entalpia do sistema, T é a temperatura e S é a entropia. Da equação (1.1) é fácil notar o porquê da denominação “energia disponível”, uma vez que a entalpia do sistema diz respeito ao calor e ao trabalho e a entropia está relacionada à perda de capacidade de realizar trabalho útil.

Ainda, conforme postulado em seu trabalho, Gibbs expande o que se entendia de conceitos termodinâmicos apenas de sistemas puros para sistemas multicomponentes e multifásicos. Em misturas, o comportamento singular de uma molécula é alterado devido às variações nas interações intermoleculares entre componentes de mesma natureza e componentes que diferem no tipo de interação (Prausnitz; Lichtenthaler; De Azevedo, 1998). Em consequência direta, são definidas propriedades parciais para cada componente em um sistema, e como a energia de Gibbs pode ser definida como uma propriedade de estado, enquadra-se nessa definição sendo a propriedade parcial da energia de Gibbs especificamente chamada de potencial químico (denotado aqui como μ).

Dentro do estudo de sistemas heterogêneos, a termodinâmica está centrada no estudo do equilíbrio, ou seja, quando todas variáveis de transporte (calor, massa e quantidade de movimento) tornam-se constantes e o sistema segue alguns critérios: temperatura igual e constante entre todas as fases (equilíbrio térmico); pressão igual e constante entre todas as fases (equilíbrio mecânico); e, por fim, a igualdade de potenciais químicos entre um mesmo

componente em cada fase do sistema (equilíbrio químico) (Prausnitz; Lichtenthaler; De Azevedo, 1998). Os primeiros critérios são de fácil visualização, dado que, em um sistema com gradiente de temperatura ocorrerá transporte de calor e em um sistema com gradiente de pressão ocorrerá transporte de quantidade de movimento. Já o critério de equilíbrio químico baseia-se na propriedade parcial da energia livre de Gibbs para um componente numa mistura, que pode ser facilmente provado devido ao caráter dinâmico do equilíbrio, isto é, embora todas as fases estejam *estáticas* do ponto de vista de propriedades de transporte, ocorre transferência de matéria entre as fases.

Lewis postulou um critério de equilíbrio matematicamente mais representativo de propriedades físicas, a partir do potencial químico, definindo uma nova propriedade termodinâmica, a fugacidade (aqui denotada por f). Matematicamente, o potencial químico para um gás ideal pode ser definido como:

$$\mu_i - \mu_i^r = RT \ln \left(\frac{P}{Pr} \right) \quad (1.2)$$

onde, μ_i é o potencial químico do componente i na mistura de gases ideais à pressão P , e μ_i^r é o potencial químico do mesmo componente i em um estado de referência r qualquer. R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta do sistema. O que Lewis observa na equação (1.2) em ordem de generalizar para o estudo de qualquer substância que passa por um processo isotérmico, é a correção da pressão do estado de gás ideal para substâncias reais com interações intermoleculares, sendo essa a definição de fugacidade: uma “pressão corrigida”. A equação (1.2) generalizada em termos da fugacidade pode ser escrita como:

$$\mu_i - \mu_i^r = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^r} \right) \quad (1.3)$$

A partir da equação (1.3), é intuitiva a dedução de que a fugacidade também é critério de equilíbrio, dada a sua generalidade e independência em relação ao estado. Logo, se um sistema está em equilíbrio, a fugacidade de um mesmo componente deve ser igual em qualquer fase do sistema ($f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^n$, para n fases em equilíbrio).

As relações fundamentais da termodinâmica ou relações de Maxwell, proveem os meios necessários para se correlacionar a fugacidade com uma função de estado representativa do sistema, desde que conhecidas as condições de pressão, temperatura e

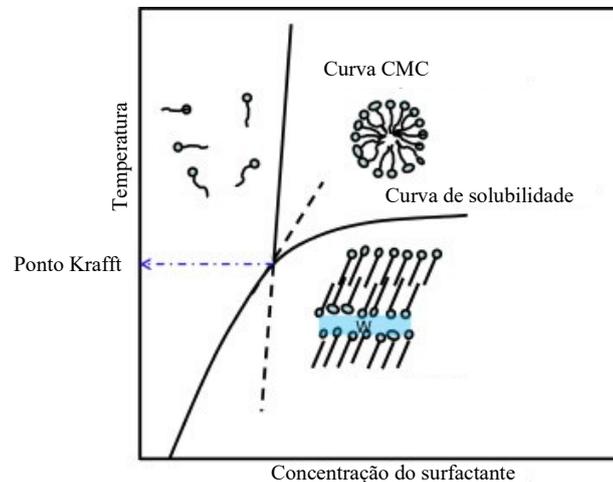
natureza química dos componentes. As consequências diretas destas relações serão exploradas em um tópico posterior.

3.3 Equilíbrio de fases e propriedades volumétricas em sistemas com surfactantes

O estudo do comportamento de fases de sistemas com compostos surfactantes ainda são escassos na literatura. Os primeiros envolviam soluções aquosas de surfactantes em condições ambientes e em um grande intervalo de temperaturas. Lang e Morgan (1980) estudaram o comportamento de fases de um surfactante não iônico (3,6,9,12-tetraoxadocosanol) em solução aquosa à pressão ambiente e temperaturas entre -20 °C e 300 °C. Os autores apontam que a formação de imiscibilidades líquido-líquido no sistema depende majoritariamente da força de interação das ligações de hidrogênio formadas com a redução da temperatura. Com o aumento da temperatura ocorre completa miscibilidade devido à predominância do efeito entrópico na energia livre de Gibbs.

Na definição de diagramas de fases em surfactantes, fenômenos particulares foram observados como o fenômeno Krafft (ou temperatura Krafft) e o ponto de turvação (*Clouding point*). A temperatura Krafft consiste na interseção entre a curva de solubilidade do surfactante em solução aquosa com a curva de formação de micelas, no qual acima da temperatura Krafft ocorre completa miscibilidade da solução no surfactante. A Figura 1.1 representa um diagrama típico de temperatura versus composição do surfactante, no qual pode-se observar a temperatura de Krafft. O ponto de turvação ocorre em altas temperaturas, quando as pontes de hidrogênio formadas em soluções são quebradas e ocorre imiscibilidade entre as fases, observada na forma de uma turbidez no sistema. A curva de concentração de micélio crítica – CMC – demarca a região de concentração mínima de surfactante em que ocorre formação de micelas (Daltin, 2011).

Figura 3.1 – Diagrama de fases típico de um surfactante não-iônico, em que CMC é a concentração de micélios crítica.



Fonte: adaptado de Nakama (2017).

Nishikido (1990) estudou o efeito da mistura de surfactantes nos pontos mencionados (ponto de Krafft e CMC) em soluções aquosas. O autor aponta que a temperatura Krafft é substancialmente reduzida em soluções aquosas quando em misturas de surfactantes iônicos e não-iônicos e na presença de álcoois na solução. Ainda, o autor faz o estudo em alta pressão e alta temperatura tanto para misturas ternárias de surfactantes + água, como para binários de um surfactante apenas + água. Em pressões acima de 100 MPa, o autor consegue identificar transições de líquido para sólido-líquido, em que uma das fases é identificada como uma solução aquosa e a outra como o surfactante sólido.

Posteriormente, sistemas que envolviam soluções ternárias de sistemas com hidrocarbonetos + água + surfactantes não iônicos foram estudados (Kunieda; Shinoda, 1982; Kunieda; Friberg, 1981). Foi observado que o comportamento de menor solubilidade da água em altas temperaturas corresponde à maior solubilidade do hidrocarboneto. A transição entre a inversão de solubilidades é precedida por uma região trifásica composta por uma fase aquosa, uma emulsão rica no surfactante e uma fase rica em hidrocarbonetos.

Sistemas que envolvem surfactantes e dióxido de carbono são geralmente estudados no contexto da recuperação avançada de petróleo, embora o foco seja na injeção de espumas como método de EOR (Jian et al., 2020; Kumar; Mandal, 2017) e, em estudo mais recente, no

aumento da miscibilidade de CO₂ supercrítico no óleo com o uso de etanol como co-solvente (sendo o CO₂ a fase solvente e o surfactante o soluto) (Zhang et al., 2020). Burrows et al. (2021, 2022) estudaram o comportamento de fases e determinaram os pontos de saturação para misturas de surfactantes não-iônicos etoxilados + CO₂.

Paiva et al. (2019, 2020) estudaram o efeito da temperatura e da composição em misturas de Igepal + tolueno (Paiva et al., 2020) e Igepal + etanol (Paiva et al., 2019) sob pressão atmosférica. No sistema com etanol, foi observado predominância de forças de contração (volume em excesso negativo) que teve pouca influenciada. No sistema com tolueno foi observado tendência inversa, ou seja, o volume molar em excesso foi positivo, com exceção para o sistema formado com IGEPAL CO-720.

3.4 Equações de estado e modelagem termodinâmica

3.4.1 Equações de estado

Equações de estado (EdE's) são funções que correlacionam uma propriedade volumétrica (volume, densidade mássica ou molar) com as condições confinantes do sistema: pressão e temperatura.

O estado de gás ideal é definido por uma relação direta entre volume pressão e temperatura, devido às premissas para a aproximação de que não existe interação energética entre as moléculas do gás e conseqüentemente forças intermoleculares de nenhuma natureza ocorrem. A proporcionalidade entre pressão, volume e temperatura foi equacionada por meio de uma constante, a constante dos gases ideais (denotada como R). A aproximação de um fluido real pelo modelo do gás ideal geralmente decorre de grandes discrepâncias, principalmente em sistemas sob alta pressão.

A primeira equação de estado a considerar a continuidade entre os estados líquido e vapor foi proposta por van der Waals (Kontogeorgis; Privat; Jaubert, 2019) levando em conta parâmetros moleculares e uma correção atrativa para o volume. A equação é generalizada por meio do princípio dos estados correspondentes: existe um ponto crítico para todos os componentes onde não ocorre a distinção entre as fases líquido e vapor. Matematicamente,

esse ponto é definido como uma inflexão na curva pressão volume definida por uma equação de estado cúbica, como descrito a seguir:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad e \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

(1.4)

onde P é a pressão, V é o volume e T_c é a temperatura crítica, ou seja, as equações representam a inflexão na isoterma em que $T = T_c$. O termo equação de estado cúbica refere-se ao fato de que a equação de estado de van der Waals é cúbica quando discretizada em termos do fator de compressibilidade (desvio do volume previsto pelo gás ideal, denotado por Z), como segue:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{ou} \quad Z^3 - \left(1 + \frac{bP}{RT}\right)Z^2 + \frac{aP}{(RT)^2}Z - \frac{abP^2}{(RT)^3} = 0$$

(1.5)

onde a e b são definidos como o parâmetro repulsivo e o co-volume, respectivamente, e são generalizados pelo princípio dos estados correspondentes, seguindo o disposto na equação 1.6.

$$a = \frac{9}{8}V_cRT_c \quad e \quad b = \frac{V_c}{3}$$

(1.6)

onde V_c e T_c são, respectivamente, o volume e a temperatura do composto no ponto crítico.

Embora tenha poucas aplicações práticas, a equação de estado de van der Waals tem muita importância histórica e é a melhor forma de se introduzir o assunto. Ainda, a classificação de diagramas de fases para misturas binárias descrita por van Konynenburg e Scott (1980) foi baseada na EdE de van der Waals (Van Konynenburg; Scott, 1980). Uma discussão mais aprofundada sobre aplicações será feita posteriormente quando for descrita a modelagem termodinâmica.

3.4.2 Equação de estado PC-SAFT

A primeira teoria que explicitamente considera a formação de ligações de hidrogênio como interação intermolecular entre duas moléculas dentro de uma equação de estado foi

desenvolvida matematicamente pela teoria de associação estatística em fluidos (do inglês *Statistical Associating Fluid Theory* - SAFT) (Chapman et al., 1990a, 1990b). Dentre as equações de estado baseadas nesta teoria, uma das mais proeminentes foi a desenvolvida por Gross & Sadowski (Gross; Sadowski, 2001), devido à alteração mais representativa do estado de referência para cadeias de esferas (*Hard-Chain* formada por *Hard-Spheres*). A não idealidade é inserida na forma de perturbações nas cadeias de esferas rígidas (*Perturbed-Chain*), daí o nome da equação: *Perturbed-Chain* SAFT. A equação pode ser escrita em termos da energia de Helmholtz (A) ou do fator de compressibilidade (Z), através das mesmas contribuições (ou desvios de idealidade), conforme segue:

$$A = A^{ID} + A^{disp} + A^{assoc} + A^{HC}$$

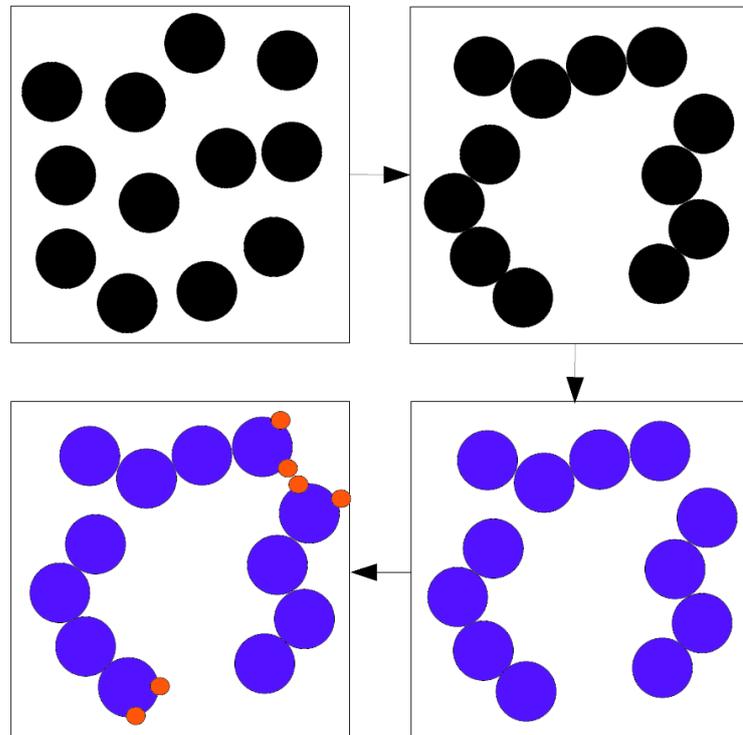
(1.7)

$$Z = 1 + Z^{disp} + Z^{assoc} + Z^{HC} + Z^{ION}$$

(1.8)

onde o fator de compressibilidade do gás ideal (Z^{ID}) é 1. Ainda, a equação pode ser escrita em termos da propriedade residual (desvio em relação ao gás ideal), na forma $A^{RES} = A - A^{ID}$. Os sobrescritos *disp*, *assoc* e *HC* referem-se às contribuições das forças de dispersão, da energia de associação e do estado de referência de cadeia de esferas rígidas (*Hard Chain*), respectivamente. Uma representação visual de cada termo da equação segue na figura 3.2.

Figura 3.2 – Representação visual da EdE PC-SAFT: esferas rígidas interagem e formam cadeias de esferas rígidas, que interagem por forças dispersivas e, através de sítios de associação, formam pontes de hidrogênio.



Fonte: Retirado de Avlund (2011).

A contribuição individual de cada termo foi definida no trabalho original (GROSS; SADOWSKI, 2001), com exceção da contribuição da energia de associação, uma vez que o termo utilizado é o mesmo desenvolvido por Chapman et al. (CHAPMAN et al., 1990b). Neste trabalho, o equacionamento foi utilizado em função do fator de compressibilidade, os termos podem ser calculados, em quantidades molares, pelas seguintes equações:

$$Z^{HC} = \bar{m}Z^{HS} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{HS}(d_{ii}))^{-1} \hat{\rho} \frac{\partial g_{ii}^{HS}}{\partial \rho} \quad (1.9)$$

Onde: m_i é o comprimento de cadeia do componente i e \bar{m} é o comprimento médio de cadeia em uma mistura de i componentes com fração molar x_i ($\bar{m} = \sum_i x_i m_i$). A formação de cadeias considera que todos os sítios das moléculas estão ligados. Da equação acima é possível notar que, a priori, se trata do comprimento médio de cadeia pela contribuição de esferas rígidas (*Hard-Spheres*). O termo $\hat{\rho}$ refere-se a densidade do número total de moléculas por unidade de volume. A contribuição de esferas rígidas é calculada como segue:

$$Z^{HS} = \left(\frac{\zeta_3}{1-\zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2} + \frac{(3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3)}{\zeta_0(1-\zeta_3)^3} \right) \quad (1.10)$$

e

$$\dot{\rho} \frac{\partial g_{ii}^{HS}}{\partial \dot{\rho}} = \frac{1}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2\zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} \right) + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left(\frac{4\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2\zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right) \quad (1.11)$$

onde:

$$\zeta_n = \frac{\pi \dot{\rho}}{6} \sum_i x_i m_i d_i^n \quad (1.12)$$

d_i é o diâmetro de segmento dependente da temperatura:

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0,12 \exp \left(-\frac{3\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (1.13)$$

onde: ε_i e σ_i são os parâmetros de Lennard-Jones para a energia de dispersão e o diâmetro de segmento independente da temperatura, respectivamente. A segunda parcela denotada por $g_{ij}^{HS}(d_{ij})$ é uma função de distribuição radial de esferas rígidas em contato, sendo escrita como função do diâmetro de segmento. Neste caso, subtrai-se a interação de esferas de mesma espécie $i - i$. Uma vez que o fator de compressibilidade é calculado a partir da derivada da energia de Helmholtz residual, o equacionamento é da forma da equação (1.11), porém a função original segue:

$$g_{ij}^{HS}(d_{ij}) = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (1.14)$$

Esta função é probabilística e reflete a probabilidade de uma esfera do tipo i entrar em contato com uma esfera do tipo j em uma distância d_{ij} .

A parcela dispersiva do fator de compressibilidade pode ser calculada pela seguinte equação:

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} \left[C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (1.15)$$

onde: I_1 e I_2 são integrais que podem ser aproximadas por séries de potência, como segue:

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m})\eta^i \quad (1.16)$$

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m})\eta^i \quad (1.17)$$

Sendo $\eta = \zeta_3$ e a_i e b_i são dependentes do comprimento de cadeia médio (\bar{m}) e de constantes universais como segue:

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (1.18)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (1.19)$$

As constantes seguem no Anexo A.1. As derivadas $\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta}$ e $\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta}$ também têm soluções aproximadas por série de potências, como segue:

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} = \sum_{j=0}^6 a_j(\bar{m})(j+1)\eta^j \quad (1.20)$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} = \sum_{j=0}^6 b_j(\bar{m})(j+1)\eta^j \quad (1.21)$$

Ainda da equação (x) o termo C_1 refere-se a uma expressão da compressibilidade e escrita da forma:

$$C_1 = \left(1 + Z^{HC} + \rho \frac{\partial Z^{HC}}{\partial \rho}\right)^{-1} = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2}\right)^{-1} \quad (1.22)$$

$$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \left(\bar{m} \frac{8-4\eta^2+20\eta}{(1-\eta)^5} + (1 - \bar{m}) \frac{40+12\eta^2+48\eta+2\eta^3}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3}\right)^{-1} \quad (1.23)$$

A parcela associativa do fator de compressibilidade foi descrita no trabalho original da teoria SAFT por Chapman et al. (Chapman et al., 1990b), como segue:

$$Z^{assoc} = \sum_i X_i \frac{\mu_i^{assoc}}{RT} - \frac{a^{assoc}}{RT} \quad (1.24)$$

Devido a longa quantidade de equações que envolvem a determinação do potencial químico ($\frac{\mu_i^{assoc}}{RT}$) e como o equacionamento até então não foi desenvolvido em termos da energia de Helmholtz, a completa descrição do cálculo segue no anexo A.2. Embora envolva uma grande quantidade de etapas, ficam evidente os fundamentos tanto moleculares quanto estatísticos que envolvem a equação, o que evidenciam a robustez e grande gama de aplicações. Caso o sistema não seja associativo (como é o caso de hidrocarbonetos), o termo Z^{assoc} é igual a 0. Existem ainda contribuições a mesma equação, como a PCP-SAFT, que leva em conta as interações multipolares (dipolos e quadrupolos) (Gross; Vrabec, 2006); e, a ePC-SAFT, a versão da equação de estado que conta com interações eletrostáticas com aplicações para eletrólitos (Held et al., 2014).

Os termos $\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}$ e $\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}$ da equação (1.15) foram, propositalmente, comentados de forma tardia pois referem-se a regras de mistura que a equação de estado permite:

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (1.25)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (1.26)$$

É possível notar que nos passos anteriores, apenas o comprimento de segmento havia sido definido por uma média de todos os componentes, agora pode-se definir a energia de dispersão (ε_{ij}) e o diâmetro de segmento (σ_{ij}) de pares de moléculas:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (1.27)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (1.28)$$

Somente a energia de dispersão permite um parâmetro de interação binária (k_{ij}) nos moldes de equações de estado cúbica clássicas. Para associação cruzada, também é prevista regras de mistura (Wolbach; Sandler, 1998):

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2}(\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j})$$

(1.29)

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}}{\frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3$$

(1.30)

Os parâmetros ε^{AB} e κ^{AB} são parâmetros de componente puro para o termo associativo do fator de compressibilidade (conforme descrito no anexo A.2).

Uma vez determinado o fator de compressibilidade o cálculo da pressão segue a forma:

$$Z = \frac{P}{\rho RT}$$

(1.31)

onde: ρ aqui não pode ser confundido com $\dot{\rho}$ definido em (1.9) e (1.32), uma vez que se trata de densidade molar, embora sejam relacionados pelo número de Avogadro (N_{AV}) de forma que $\rho = \frac{\dot{\rho}}{N_{AV}}$.

A densidade é calculada de forma iterativa partindo da definição da densidade reduzida ($\eta = \zeta_3$), onde:

$$\dot{\rho} = \frac{6\eta}{\pi} (\sum_i x_i m_i d_i^3)^{-1}$$

(1.32)

O cálculo é realizado até que a pressão estimada por (1.31) seja a pressão experimental para o ponto de densidade.

Os sítios de associação seguem a classificação de Huang e Radosz (1990) para grupos associativos: o grupo hidroxila, embora rigorosamente tenha 3 sítios de associação (dois pares de elétrons do átomo de oxigênio e o átomo de hidrogênio), ele é usado como apenas dois sítios – 1 doador de prótons e 1 aceptor.

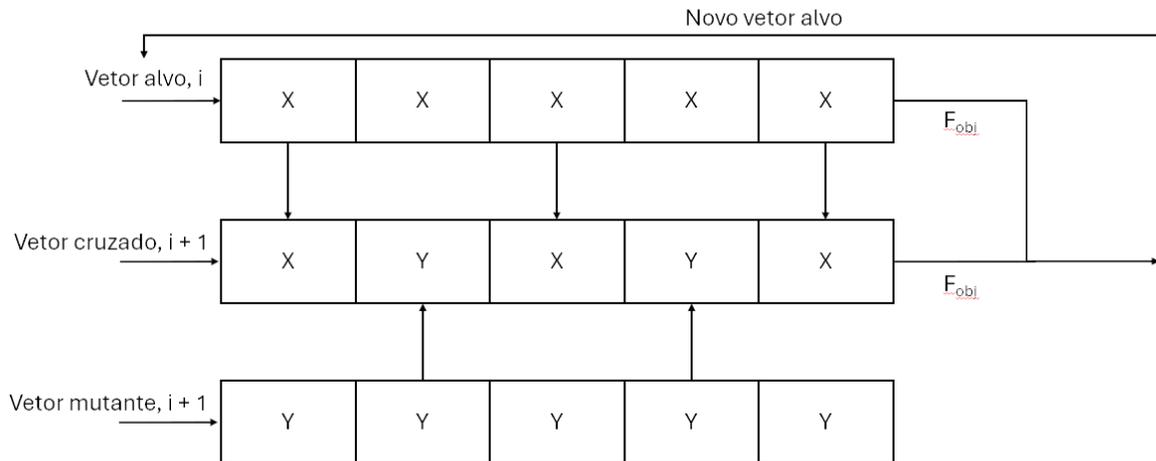
3.5 Differential Evolution

O método de minimização do erro de funções não-lineares e até não diferenciáveis Evolução Diferencial (do inglês *Differential Evolution*) consiste na otimização de parâmetros por meio de uma metodologia estocástica em que o mínimo global de uma população de valores inicial é predefinida (Storn; Price, 1997). O método é baseado em termos da teoria da evolução proposta por Darwin e tem quatro etapas básicas: inicialização, que seriam os valores iniciais no cálculo (geralmente os limites da população predefinida); mutação, nos quais os valores iniciais (inicialização) são perturbados na forma de um novo valor; *crossover*, em que ocorre o cruzamento de componentes entre o vetor de inicialização e o vetor “mutante”, gerando uma solução com ambos atributos; e, seleção, na qual uma nova população é gerada baseada na função objetivo entre a mutação e o *crossover*. Mutação, *crossover* e seleção são etapas iterativas, sendo os três passos principais.

A figura 3.3 esquematiza as três etapas principais: em cada iteração um vetor alvo é selecionado da população inicial, ao passo que um vetor “mutante” também é gerado na mutação. Elementos de ambos os vetores são utilizados em um vetor cruzado entre ambos (*crossover*) a partir de uma probabilidade de cruzamento atribuída aleatoriamente a cada elemento do vetor alvo e do vetor mutante, gerando assim um novo vetor com elementos de ambos. Ainda, se o vetor cruzado gera uma redução da função objetivo maior que o vetor alvo, ele se torna o novo vetor alvo, e o processo se repete (Ahmad et al., 2022). A função está disponível de forma livre em linguagem de programação Python na biblioteca SciPy.optimize (Jones; Oliphant; Peterson, 2001).

Ademais, em funções complexas e multivariáveis, a aplicação de métodos que necessitem de diferenciação pode gerar cálculos exaustivos ou derivadas numéricas imprecisas. A implementação da evolução diferencial foi aplicada com sucesso para cálculo de equilíbrio de fases e inclusive para regressão de parâmetros da EdE PC-SAFT para biocompostos (Baird et al., 2019).

Figura 3.3 – Esquematização dos processos de mutação, *crossover* e seleção realizados no algoritmo de evolução diferencial. i representa a i -ésima iteração e F_{obj} a função objetivo utilizada no algoritmo.



Fonte: adaptado de Srinivas e Rangaiah (2007).

3.6 Métodos experimentais para detecção de transição de fases

Nesta seção serão discutidos os principais métodos empregados na detecção de transição de fases em sistemas multicomponentes e multifásicos.

3.6.1 Análises PVT

Os experimentos PVT têm por objetivo determinar as propriedades volumétricas e o comportamento de fases de sistemas correlacionando as três variáveis mensuráveis de sistemas: pressão, volume e temperatura. Para tal, experimentos específicos são realizados em sistemas monofásicos inicialmente em estado líquido. Há diversas arquiteturas disponíveis de análise destacando-se a Expansão à Composição Constante (CCE do inglês *Constant Composition Expansion*) e a Liberação Diferencial (LD). Ambos os testes são usualmente aplicados para determinação de propriedades de fluidos petrolíferos (AHMED, 2016), embora o teste CCE seja amplamente utilizado para obtenção de isotermas em sistemas modelos

diversos (Simoncelli et al., 2020; Romero Yanes; Montel; Daridon, 2022^a, 2022^b; Zid et al., 2022).

O experimento de expansão à composição constante consiste na despressurização pelo aumento do volume de uma mistura inicialmente monofásica em sistema fechado (sem entrada ou saída de massa). A partir desta análise, pode-se determinar algumas propriedades de interesse industrial, tais como: compressibilidade isotérmica (acima da pressão de saturação), algumas propriedades específicas em aplicações de engenharia de reservatórios de petróleo como o fator volume-formação do óleo acima da saturação (relação entre o volume em uma pressão no experimento e o volume nas condições padrão), bem como as transições de fases do sistema, seja líquido para líquido-vapor, líquido para líquido-líquido, e até o aparecimento de fases sólidas (Ahmed, 2016).

Já o experimento de liberação diferencial ocorre de forma análoga ao teste CCE, mas com a retirada do volume de gás liberado acima da pressão de saturação. A medição do volume de gás liberado permite a obtenção de propriedades do sistema saturado tais como: compressibilidade do gás e do óleo abaixo da pressão de saturação, fator volume-formação do óleo e do gás também abaixo da pressão de saturação, bem como uma relação entre o gás liberado e o volume de óleo chamada de razão de solubilidade, utilizada em correlações para obtenção de propriedades de fluidos de reservatórios.

3.6.2 Análise de transição de fases: métodos analíticos e sintéticos

Em classificação de Dorn et al. (2012) (Dorn; Fonseca; Peper, 2012), as metodologias adotadas para medição de equilíbrio de fases podem ser divididas em analíticas e sintéticas. Os métodos analíticos envolvem a medição dos pontos de equilíbrio quando a composição do sistema não é conhecida precisamente, porém é sabido que em determinada condição existe um equilíbrio multifásico. Já nos métodos sintéticos, a composição do sistema é precisamente conhecida e experimentos são realizados para determinar propriedades nos estados de equilíbrio. Nos métodos analíticos o principal interesse se dá em realizar a amostragem do sistema estudado quando em estado de equilíbrio. Este trabalho focar-se-á focado em métodos sintéticos.

3.6.3 Métodos sintéticos visuais e não visuais

Segundo a classificação proposta por Dohrn *et al.* (2012) Dohrn; Fonseca; Peper, 2012), os métodos sintéticos podem ser subdivididos em: visuais ou não visuais, quando se objetiva a medição de transição de fases; e, isobárico ou isotérmico quando o sistema está na condição multifásica.

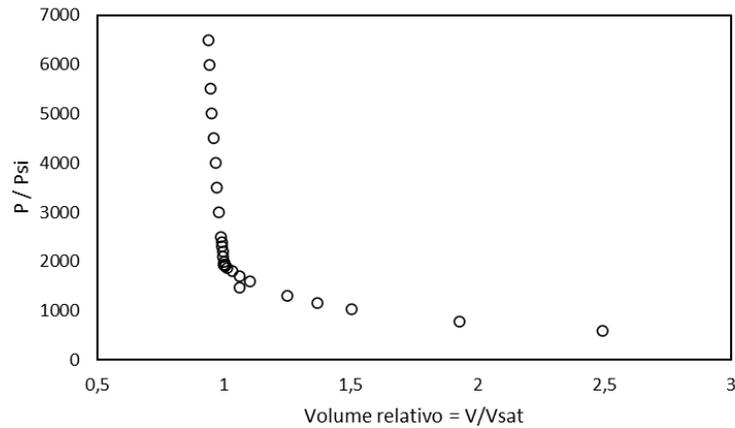
Métodos sintéticos visuais

Envolvem a observação direta do sistema em uma célula de equilíbrio que possibilite a visualização do conteúdo interno, realizando a medição quando a transição de fases é observada. Em sistemas translúcidos ou na determinação de pontos de bolha, a observação visual direta por meio de luz visível pode ser utilizada (Braga; Tavares; Ndiaye, 2022). Em sistemas com fluidos opacos (como petróleo), a determinação de equilíbrios complexos (como sólido-líquido para o aparecimento de parafinas, ou líquido-líquido) dá-se por meio de observação indireta, com o uso de espectros da luz não visível, no qual o óleo se torna opaco em um comprimento específico e a interface entre as fases pode ser observada (Daridon *et al.*, 2020; Romero Yanes *et al.*, 2020, 2021^a). Ainda, neste tipo de medição, as fases de interesse têm dimensões na ordem de micrometros e aparecem dispersas no sistema, sendo necessária a implementação de microscopia de alta pressão como metodologia complementar (Romero Yanes *et al.*, 2020, 2021^a).

Métodos sintéticos não visuais

Consistem no monitoramento de alguma propriedade do sistema com detecção da variação durante a transição de fases. Para detecção de transições líquido para líquido-vapor, o monitoramento do volume como função da pressão é amplamente empregado devido à diferença de compressibilidade entre as fases (Ahmed, 2016), conforme ilustração na Figura 3.4, devido a mudança de compressibilidade do sistema a curva tem mudança abrupta de inclinação. No entanto, para sistemas cujas transições de fase haja o aparecimento de sólidos, aparatos com emissão e recepção de feixe de laser são usados. Nesses a dispersão proporcionada pelo aparecimento da fase sólida faz com que haja decaimento no sinal do laser. Cassiède *et al.* (CASSIÈDE *et al.*, 2008) demonstram a possibilidade de detectar o aparecimento de fases sólidas pela emissão de ondas de pressão e sua variação de propagação no meio sólido e líquido.

Figura 3.4 – Volume em função da pressão típico de um teste CCE para transições líquido para líquido + vapor. V denota a medida de volume do teste em um ponto de pressão P e V_{sat} é o volume quando a primeira bolha é aparece.



Fonte: adaptado de Ahmed (2016).

4 SEÇÃO 1: PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS DOS SISTEMAS COMPOSTOS POR SURFACTANTES E METANOL EM ALTAS PRESSÕES E TEMPERATURAS

Este capítulo corresponde a um artigo publicado no periódico internacional *Fluid Phase Equilibria* intitulado: *Volumetric properties of three nonylphenol ethoxylated nonionic surfactant mixtures with methanol: experimental study and modeling with Tammann-Tait and PC-SAFT equation of state*. O trabalho foi aprovado em 06/03/2024.

4.1 Introdução

O setor *upstream* é cercado por condições extremas com altas pressões e temperaturas em reservatórios de águas profundas (França et al., 2021; Godoi; Dos Santos Matai, 2021; Hassan et al., 2023). Surfactantes são frequentemente injetados para reduzir a tensão interfacial nas rochas do reservatório (Agneta et al., 2019; Hassan et al., 2023; Md Saad; Mohshim; Malik, 2022) em um processo de recuperação avançada de petróleo (EOR), por exemplo, a injeção de espumas de surfactantes. Além disso, os surfactantes também são

empregados como agentes desemulsificantes (Umar et al., 2018) injetados em poços de produção de petróleo para manter o fluxo.

O ponto de nuvem do surfactante desempenha um papel importante em suas aplicações relacionadas a altas temperaturas (Li; Bai; Chen, 2009; Nishikido, 1990). Álcoois de cadeia curta geralmente são aplicados como co-surfactantes para garantir sua estabilidade em altas temperaturas. Por exemplo, o metanol oferece melhores resultados para esses fins (Li; Bai; Chen, 2009). Ainda, misturas de surfactante não iônico + álcool, têm seu escopo de aplicação para estabilização de espumas usadas em recuperação avançada de petróleo (Kumar; Mandal, 2017).

Os sistemas de surfactantes etoxilado (IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720) + metanol levam a interações de alto caráter associativo, que podem ser responsáveis por projetos de processos imprecisos, especialmente em aplicações de alta pressão e alta temperatura (HPHT) (Barrios et al., 2022; Sottmann; Strey, 1997). Paiva et al. (Paiva et al., 2019, 2020) estudaram as propriedades volumétricas do surfactante não iônico etoxilado de nonilfenol (IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720) + etanol (Paiva et al., 2019) e tolueno (Paiva et al., 2020) à pressão atmosférica. Entretanto, até onde sabemos, não há dados experimentais para esses sistemas em condições operacionais HPHT. Para sistemas altamente associativos, a teoria SAFT (do inglês *Statistical Association Fluid Theory*) desenvolvida por Chapman et al. (Chapman et al., 1990b) e a equação de estado derivada dessa teoria, *Perturbed-Chain SAFT* (PC-SAFT) (Gross; Sadowski, 2000, 2001, 2002b) é amplamente utilizada para a previsão de propriedades volumétricas (Avlund; Kontogeorgis; Michelsen, 2012; Baird et al., 2019; Grenner et al., 2007b; Gross; Sadowski, 2002a, 2002b; Khoshsim; Shahriari, 2017; Stoychev et al., 2009; Von Solms et al., 2006).

Nesta seção, o comportamento volumétrico líquido do metanol puro, diferentes IGEPAL puros (CO-520, CO-630 e CO-720) e de suas misturas binárias foram determinados experimentalmente em toda a faixa de composição molar do metanol, às temperaturas de 313,0 K a 413,0 K e pressões de até 100 MPa. Os dados foram correlacionados com a equação de Tamman-Tait, e as seguintes propriedades derivativas foram determinadas: compressibilidade isotérmica, expansividade isobárica e pressão interna. A partir dos dados volumétricos, foi obtido um novo conjunto de parâmetros para a equação de estado PC-SAFT para cada composto puro, em conjunto, foram estimados os parâmetros de interação binária dos surfactantes não iônicos etoxilados (IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720) com metanol.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Materiais

A Tabela 4.1 fornece informações químicas sobre os três surfactantes não iônicos (IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720) e o metanol usados neste trabalho. Além disso, todos os produtos químicos foram usados sem nenhum processo de purificação adicional.

Tabela 4.1 – Informações gerais [número CAS, fórmula química, pureza da fração molar, faixa de grau de polimerização (n) e peso molecular médio] de todos os compostos químicos usados neste documento.

Composto químico	Número CAS	Fórmula química	pureza	n^a	Peso molecular ^a , g/mol
Metanol	67-56-1	CH_3OH	0,998	-	32,04
IGEPAL CO-520	68412-54-4	$(C_4H_4O)_n C_{15}H_{24}O$	0,999	~5	441,00
IGEPAL CO-630	68412-54-4	$(C_4H_4O)_n C_{15}H_{24}O$	0,999	9 – 10	617,00
IGEPAL CO-720	68412-54-4	$(C_4H_4O)_n C_{15}H_{24}O$	0,999	10,5 – 12	749,00

^aInformado pela Sigma-Aldrich.

Fonte: Autoria própria (2023).

4.2.2 Experimentos

Preparação da mistura

As misturas de surfactantes (IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720) + metanol foram preparadas gravimetricamente à pressão atmosférica nas composições molares de metanol de: 0,2; 0,4; 0,6; e 0,8, usando um tubo de teste selado para evitar qualquer vaporização do metanol após a pesagem, realizada com uma balança digital eletrônica (Shimadzu, modelo AY220) com uma precisão de $\pm 0,0001$ g. Essas misturas foram homogeneizadas usando um

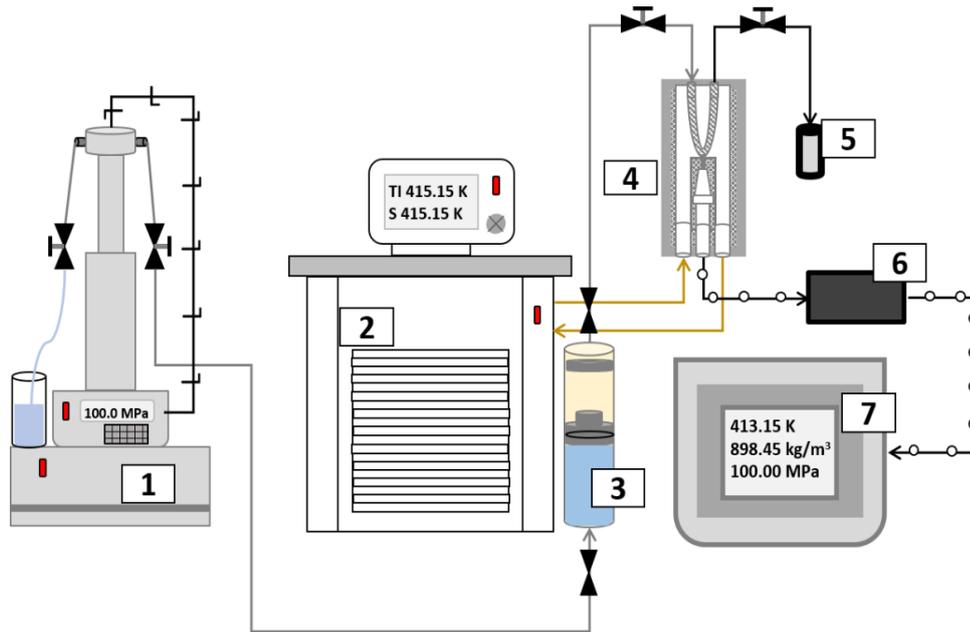
misturador vórtex. Depois disso, todos os tubos de amostra foram imersos em um banho ultrassônico (Elmasonic S 60H) a temperatura ambiente para evitar a formação de bolhas. A incerteza combinada na composição molar foi estimada, sendo menor do que 0,71%.

Medições de densidade

As medições de densidade foram realizadas em um densímetro de tubo em U vibratório (DMA HPM da Vinci Technologies), cujo procedimento de calibração foi descrito por Chacón Valero et al. (Chacón Valero et al., 2021; Chacon Valero; Feitosa; Batista de Sant'ana, 2020). Em resumo, o densímetro de tubo em U DMA foi calibrado com água deionizada (resistividade de $18,2 \pm 0,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ a $298,15 \text{ K}$) e nitrogênio (White Martins/Brasil, pureza nominal de 99,996%). Em seguida, o procedimento de validação foi realizado com tolueno (Sigma Aldrich/EUA, pureza nominal de 99,5%). O desvio padrão da calibração da densidade foi de $0,58 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ o procedimento de validação mostrou uma variação média de 0,07%. O aparato também foi validado com líquidos de alta densidade, como líquidos iônicos, com densidades de até $1.230,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (De Medeiros et al., 2022; Medeiros et al., 2022). Os limites operacionais da configuração do densímetro são 100,00 MPa e 473,15 K.

O sistema de pressão foi controlado usando uma bomba seringa (Teledyne ISCO, com incerteza padrão de $\pm 0,7 \text{ Mpa}$), e a temperatura foi controlada usando um banho térmico (Julabo FP50/Alemanha), com uma incerteza de $\pm 0,01 \text{ K}$. A mistura foi transferida para o densímetro usando uma célula de pistão flutuante de alta pressão da Vinci Technologies. O aparato experimental completo segue esquematizado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Aparato experimental para medição da densidade. 1 – bomba seringa; 2 – banho termostático; 3 – célula de alta pressão; 4 – densímetro de tubo em U; 5 – transdutor de pressão; 6 e 7 – DMA HPM e interface visual.



Fonte: Adaptado de Alves et al. (Alves et al., 2022).

A incerteza expandida nas medições de densidade ($U(\rho)$) foi calculada considerando diferentes fontes de incerteza, como pressão, temperatura, desvio padrão na calibração e desvio médio com o fluido de calibração (Chacón Valero et al., 2021; Chacon Valero; Feitosa; Batista de Sant'ana, 2020). O valor máximo para $U(\rho)$ foi de $1,7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ com 95% de confiança ($k = 2$). O procedimento de cálculo está descrito no anexo A.3.

Correlação de densidade

Os dados de densidade foram correlacionados com a equação de Tammann-Tait (Dymond; Malhotra, 1988), que é amplamente usada para correlacionar dados de densidade de alta pressão, inclusive para compostos associativos (De Medeiros et al., 2022; Hofman et al., 2008; Medeiros et al., 2022), conforme apresentado a seguir:

$$\rho(T, P) = \frac{\rho_o(T)}{1 - C \cdot \ln\left(\frac{B(T) + P}{B(T) + P_{ref}}\right)} \quad (4.1)$$

$$\rho_o(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad (4.2)$$

$$B(T) = b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2 \quad (4.3)$$

Onde $\rho(T, P)$ é a densidade calculada pela expressão (4.1), ρ_o é o polinômio dependente da temperatura calculado na pressão de referência ($P_{ref} = 10$ Mpa); a_0 , a_1 , e a_2 são parâmetros de ajuste para a densidade na pressão de referência; e, b_0 , b_1 , b_2 , , e C são parâmetros de ajuste para todo o conjunto de dados. As propriedades derivativas obtidas da equação de Tammann-Tait, como a expansividade isobárica (α_p) e compressibilidade isotérmica (k_T), tem relação com a pressão de referência (Hoang; Galliero, 2016). Portanto, a pressão de referência foi a pressão mínima em que a densidade foi medida, o que foi limitado pela volatilidade do metanol. Para validar os dados apresentados neste trabalho, as propriedades foram comparadas com os dados disponíveis na literatura para o metanol puro (Sun et al., 1988), resultando em um desvio absoluto médio (%AARD) de 1,78% para k_T e 5,95 % para α_p .

As propriedades derivativas foram calculadas, seguindo sua definição, por meio da derivada analítica da equação de Tammann-Tait usando os parâmetros ajustados pelas medidas experimentais de densidade (Prausnitz; Lichtenthaler; De Azevedo, 1998), resultando nas expressões:

$$k_T = -\left(\frac{1}{\rho}\right) \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = \frac{C}{\left(1 - C \cdot \ln\left(\frac{B(T)+P}{B(T)+P_{ref}}\right)\right) \cdot (B(T)+P)} \quad (4.4)$$

$$\alpha_p = \left(\frac{1}{\rho}\right) \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = -\frac{a_1 + 2 \cdot a_2 \cdot T}{\rho(T, P_{ref})} - \frac{C \cdot (P_{ref} - P)}{(B(T)+P) \cdot (B(T)+P_{ref})} \cdot \frac{b_1 + 2 \cdot b_2 \cdot T}{[1 - C \cdot \ln\left(\frac{B(T)+P}{B(T)+P_{ref}}\right)]}$$

(4.5)

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} - P$$

(4.6)

A expansividade isobárica e a compressibilidade isotérmica são parâmetros essenciais para entender melhor os efeitos da pressão e da temperatura no comportamento volumétrico dos sistemas associativos. Além disso, a pressão interna indica a natureza das interações intermoleculares, aumentando quando as interações hidrofóbicas (forças repulsivas) são predominantes (Shaikh; Tomar; Patil, 2020; Zorębski; Musiał; Dzida, 2019). Ainda, podendo indicar informações importantes sobre a estrutura da associação (Shaikh et al., 2022). Os parâmetros de Tammann-Tait foram ajustados usando o algoritmo de Levenberg-Marquardt (Moré, 1978), minimizando o desvio médio absoluto conforme equação (4.13). As incertezas expandidas ($k = 2$, com nível de confiança de 95 %) nas propriedades derivadas foram estimadas como sendo: $U(\alpha_p) = 0.001 \text{ K}^{-1}$, $U(\kappa_T) = 4.2 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ e $U(P_i) = 0.2 \text{ MPa}$.

O volume molar em excesso (V^E) também foi calculado para correlacionar a composição do metanol com o grau de associação do sistema, conforme indicado abaixo:

$$V^E = \sum_{i=1}^n x_i MW_i \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) \quad (4.7)$$

onde ρ é a densidade medida experimentalmente e ρ_i é a densidade dos compostos puros nas mesmas condições; x_i é a fração molar do metanol e MW_i é o peso molecular do composto i no sistema. A incerteza expandida no excesso de volume molar $U(V^E)$ foi estimada em $0,006 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. A descrição completa do cálculo de incertezas se encontra no anexo A.3 deste trabalho.

Equação PC-SAFT

A equação proposta por Gross e Sadowski (2001) derivada da *Statistical Association Fluid Theory* (SAFT) (Chapman et al., 1990b) que considera o fluido como sendo composto de um segmento ou grupo de moléculas e pode ser descrito em termos da energia residual de Helmholtz (A^{res}) por três contribuições, conforme a equação a seguir:

$$A^{res} = A^{seg} + A^{assoc} + A^{chain} \quad (4.8)$$

onde o sobrescrito *seg* denota a interação segmento-segmento e pode ser descrito como duas outras forças de interação para segmentos não associados: dispersiva (A^{disp}) e a formação de esferas rígidas (A^{HS}). Gross e Sadowski (Gross; Sadowski, 2001) usam a mesma abordagem, com um acréscimo ao termo de dispersão, considerando a formação de cadeias rígidas (HC – *Hard Chain*) de esferas rígidas:

$$A^{res} = A^{disp} + A^{assoc} + A^{HC} \quad (4.9)$$

A abordagem utilizada neste trabalho segue o descrito nos trabalhos originais de publicação da equação de estado (Gross; Sadowski, 2000, 2001, 2002^a), a chamada PC-SAFT original.

A equação PC-SAFT precisa de cinco parâmetros de componentes puros para a completa descrição do sistema, conforme: m – o parâmetro de segmento, que indica o número de segmentos de uma cadeia para moléculas não associadas; σ e ε , que são os parâmetros de Lennard-Jones para o diâmetro do segmento e a energia dispersiva, respectivamente; e a energia de associação (ε/k) e o volume de associação (κ_{AB}). Além disso, também é necessário descrever os locais de associação.

O metanol foi descrito como 2B – dois sítios de associação, sendo um doador de prótons e um aceptor, seguindo os critérios definidos por Huang e Radosz (1990). Os três surfactantes não iônicos estudados aqui também foram modelados como 2B, de acordo com Khoshsima & Shahriari (2017), uma vez que a energia de associação da interação éter O – hidroxila H é baixa (Lommerse; Price; Taylor, 1997).

A previsão de propriedades pela equação de estado PC-SAFT para misturas de surfactantes não iônicos foi implementada com sucesso por outros autores (Avlund; Kontogeorgis; Michelsen, 2012; Khoshsima; Shahriari, 2017; Stoychev et al., 2009). A regra de combinação de Berthelot-Lorentz foi utilizada para misturas, com um parâmetro de interação binária (k_{ij}) para a correção de interações dispersivas (Gross; Sadowski, 2002b). As regras de combinação de Wolbach e Sandler (1998) foram implementadas para associação cruzada.

Os parâmetros PC-SAFT do metanol foram obtidos de dados disponíveis na literatura (Gross; Sadowski, 2002b). A minimização da seguinte função objetivo foi usada para obter os parâmetros de componente puro para os três surfactantes:

$$OF = \sum_{i=1}^{N_P} \left(\frac{\rho_{calc} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{N_P} \left(\frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} \right)^2 \quad (4.10)$$

em que o subscrito *calc* é para dados obtidos por meio da equação PC-SAFT e *exp* é para valores experimentais. Normalmente, a função objetiva é implementada com a minimização da pressão de vapor e da densidade da fase líquida, no entanto, para sistemas onde a determinação experimental da pressão de vapor é limitada, os dados de densidade são aplicados (Aitbelale et al., 2019; Mohammadkhani; Paknejad; Zarei, 2018; Mokhtari; Pakraves; Zarei, 2023; Zubeir et al., 2016). O fluxograma que representa o algoritmo implementado para regressão dos parâmetros segue no anexo A.4 (Figuras A.4 1 e A.4 2)

deste trabalho. A metodologia proposta por Pakraves et al. (2021) foi utilizada para a minimização da função objetivo.

Em ordem de validar o conjunto de parâmetros de componentes puros obtidos, propriedades derivativas de segunda ordem (segunda derivada da energia de Helmholtz residual) foram calculadas, e comparadas com os dados obtidos pela equação de Tammann-Tait ajustada sobre os resultados experimentais. As propriedades calculadas foram a compressibilidade isotérmica (eq. 4.11) e a expansividade isobárica (eq. 4.12), seguindo as suas respectivas definições em termos da pressão do sistema:

$$k_T^{-1} = \rho \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (4.11)$$

$$\alpha_P = k_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho$$

(4.12)

O desvio relativo médio absoluto foi calculado usando a seguinte equação:

$$\%AARD = \frac{100}{N_{data}} * \sum_{i=1}^{N_{data}} \left| \frac{y_i^{calc} - y_i^{exp}}{y_i^{exp}} \right|$$

(4.13)

onde y é a propriedade analisada: densidade ou pressão.

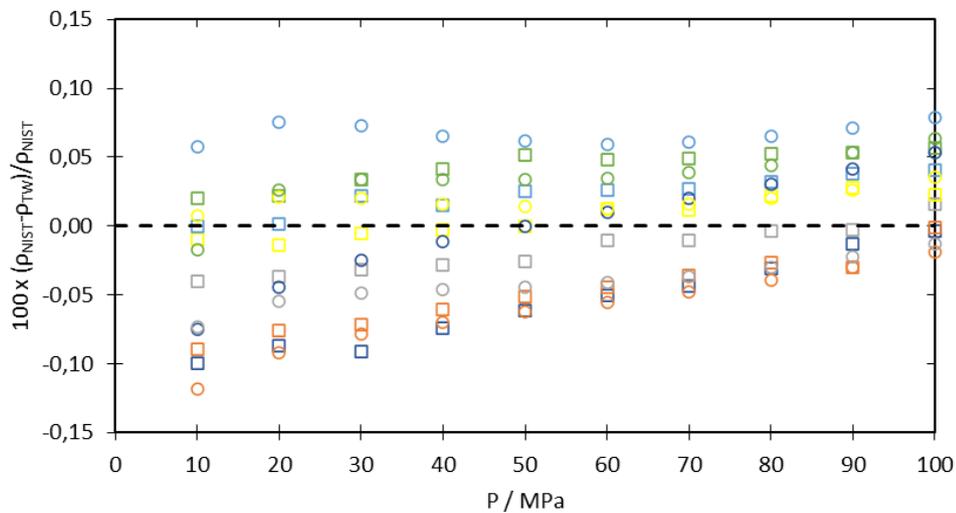
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.3.1 Medições de densidade e correlação Tammann-Tait

As densidades do metanol puro medidas experimentalmente foram comparadas com os dados disponíveis no banco de dados do NIST (E.W. Lemmon; M.O. McLinde; D.G. Friend, 2018) e com os dados fornecidos pela equação de Tammann-Tait, conforme indicado na Figura 4.2. Os dados experimentais mostram uma boa concordância com um desvio padrão máximo e um desvio relativo absoluto (%AARD) de $0,85 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e $0,034\%$, respectivamente. Além disso, a regressão de Tammann-Tait mostrou um desvio padrão máximo de $1,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e um %AARD de $0,043\%$. Ambos os desvios padrão máximos estão abaixo da incerteza expandida para a densidade ($1,7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Os dados de densidade do

metanol medidos experimentalmente estão disponíveis na Tabela A1 no anexo A.5 deste trabalho.

Figura 4.2 – Densidade do metanol puro medida (quadrado) e calculada por Tammann-Tait (círculo) neste trabalho (TW) em comparação com os dados do NIST em diferentes temperaturas, como segue: 313,15 K (azul -○), 333,15 K (laranja -○), 353,15 K (cinza -○), 373,15 (amarelo -○), 393,15 K (azul claro -○), 413,15 K (verde -○).



Fonte: Autoria própria (2023).

Os parâmetros de Tammann-Tait regredidos são apresentados na Tabela 4.2. Como a equação (1) não depende da composição, um conjunto de parâmetros deve ser obtido para cada composição. O desvio padrão de cada composição foi menor do que a incerteza expandida da densidade, com um %AARD máximo de 0,027%. Todos os dados de densidade medidos experimentalmente estão disponíveis em anexo (Tabelas A2 a A4).

Tabela 4.2 – Parâmetros ajustáveis da equação de Tammann-Tait regredidos para IGEPAL e metanol puro e para as misturas estudadas neste trabalho.

Parâmetros	Misturas					
	IGE	IGE 80 – MetOH 20	IGE 60 – MetOH 40	IGE 40 – MetOH 60	IGE 20 – MetOH 80	MetOH

<i>IGEPAL CO – 520</i>						
$a_0(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1274,8	1259,0	1235,8	1225,2	1162,4	884,02
$a_1(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1})$	-0,8276	-0,7468	-0,6135	-0,6657	-0,4640	0,2112
$a_2(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2})$	1,35E-04	9,82E-06	-2,09E-04	-1,46E-04	-4,94E-04	-1,71E-03
$b_0(\text{Mpa})$	546,67	515,70	490,24	504,79	458,36	316,70
$b_1(\text{Mpa} \cdot \text{K}^{-1})$	-1,6446	-1,4930	-1,3435	-1,504	-1,346	-1,012
$b_2(\text{Mpa} \cdot \text{K}^{-2})$	1,35E-03	1,15E-03	9,20E-04	1,17E-03	9,85E-04	7,51E-04
C	0,0872	0,0864	0,0858	0,0870	0,0879	0,0991
${}^a\%AARD$ (%)	3,66E-03	4,66E-03	4,05E-03	3,77E-03	3,53E-03	2,66E-02
bSD ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	6,88E-03	8,09E-03	6,53E-03	9,12E-03	5,18E-03	3,37E-02
<i>IGEPAL CO – 630</i>						
$a_0(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1306,52	1288,3	1272,9	1264,7	1211,20	
$a_1(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1})$	-0,8803	-0,7843	-0,7426	-0,7457	-0,5841	
$a_2(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2})$	1,85E-04	3,44E-05	-9,82E-06	-2,72E-05	-3,02E-04	
$b_0(\text{MPa})$	574,34	566,90	475,91	524,00	486,15	
$b_1(\text{MPa} \cdot \text{K}^{-1})$	-1,7526	-1,7065	-1,2732	-1,5414	-1,4360	
$b_2(\text{MPa} \cdot \text{K}^{-2})$	1,48E-03	1,39E-03	8,57E-04	1,20E-03	1,09E-03	
C	0,0884	0,08715	0,0871	0,0879	0,0880	
${}^a\%AARD$ (%)	8,04E-03	3,81E-03	5,98E-03	3,65E-03	4,00E-03	
bSD ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1,46E-02	6,83E-03	1,09E-02	5,93E-03	6,41E-03	
<i>IGEPAL CO – 720</i>						
$a_0(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1313,20	1309,10	1304,40	1269,80	1230,80	
$a_1(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1})$	-0,8745	-0,8671	-0,8441	-0,7177	-0,6134	
$a_2(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2})$	1,79E-04	1,69E-04	1,16E-04	-6,38E-05	-2,67E-04	
$b_0(\text{MPa})$	599,73	5,81E+02	599,09	529,41	528,76	
$b_1(\text{MPa} \cdot \text{K}^{-1})$	-1,8449	-1,7922	-1,8561	-1,5601	-1,5853	
$b_2(\text{MPa} \cdot \text{K}^{-2})$	1,58E-03	1,54E-03	1,59E-03	1,23E-03	1,24E-03	
C	0,0892	0,08741	0,0886	0,0875	0,0896	
${}^a\%AARD$ (%)	3,57E-03	3,44E-03	4,36E-03	2,67E-03	3,56E-03	
bSD ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	6,26E-03	5,86E-03	7,03E-03	1,03E-02	5,78E-03	

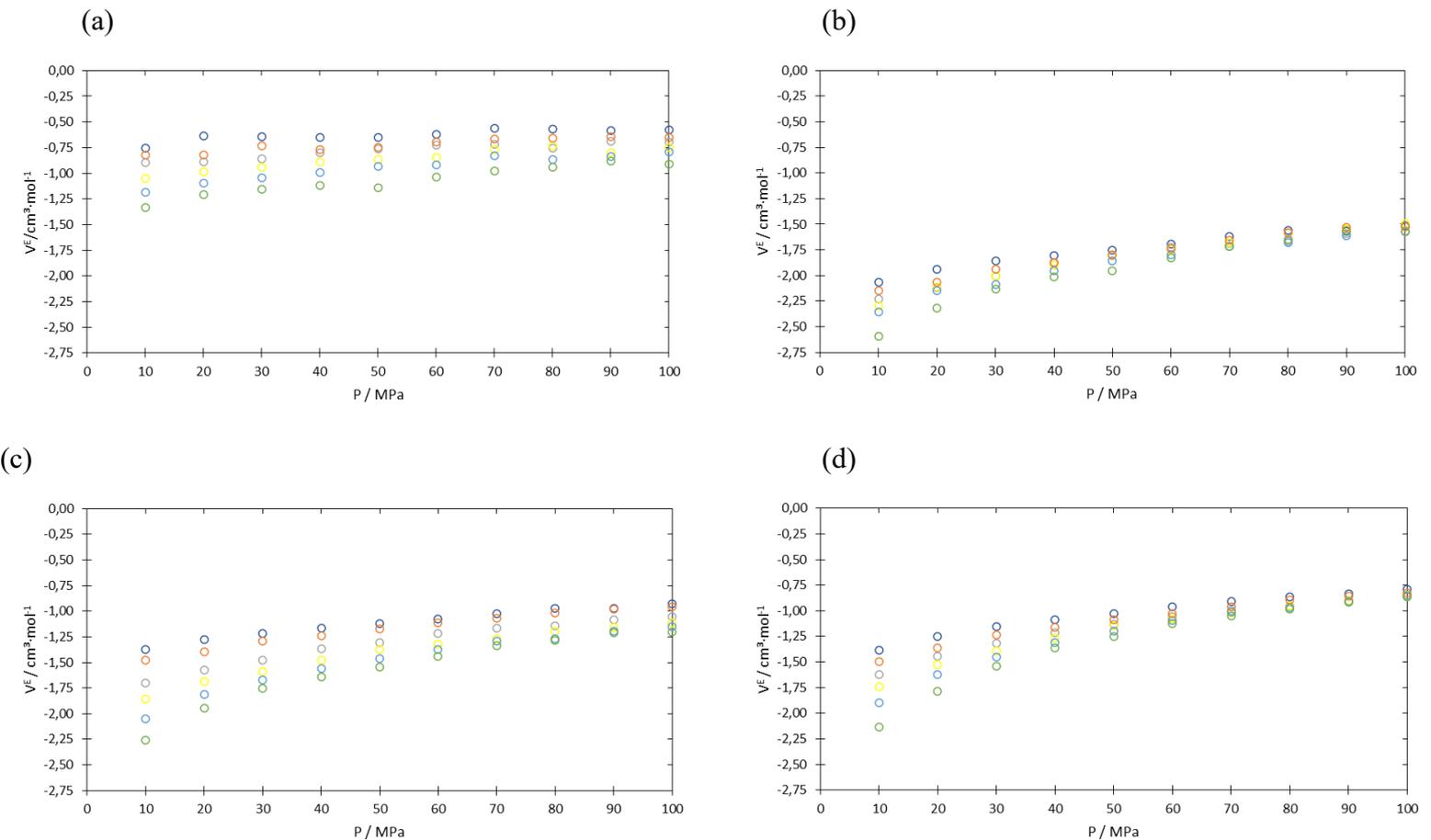
$${}^a\%AARD = \frac{100}{N_{data}} * \sum_{i=1}^{N_{data}} \left| \frac{\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}}{\rho_i^{exp}} \right|, \quad {}^bSD = \frac{\sqrt{\sum_i (\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp})^2}}{N_{data}}. \quad U(\rho) = 1.7 \text{ kg/m}^3$$

Fonte: Autoria própria (2023).

A Figura 4.3 e as Tabelas A5 a A7 dos anexos mostram o volume molar em excesso calculado. Um desvio da idealidade negativo foi observado em toda a faixa de composição molar nas misturas com metanol, com um mínimo negativo em $x_{MetOH} = 40,85\%$ [Figura 4.3 (b)] para os sistemas IGEPAL CO-520 e CO-720. No entanto, o IGEPAL CO-630 apresentou um pico no desvio de idealidade na composição molar de 60,0% de metanol. Ao longo das isotermas, as misturas têm comportamento assintótico em pressões mais altas, enquanto o desvio aumenta com a temperatura ao longo das isóbaras, conforme observado na Figura 4.3. Resultados semelhantes foram observados à pressão atmosférica para misturas de IGEPAL + etanol (Paiva et al., 2019).

Além disso, foi observado um desvio negativo com um pico próximo a 40,00 % na composição molar do metanol para diferentes sistemas reportados, conforme observado por Liu et al. (Liu et al., 2020). Provavelmente, esses resultados são decorrentes da enorme diferença no tamanho molecular, que pode causar interações intermoleculares específicas, justificando o volume em excesso negativo (Cai; Yin; Wang, 2022) e as interações entre hidrogênio do grupo hidroxila e oxigênio do grupo éter, que são pontos comuns a este trabalho e aos resultados reportados. O número da unidade de oxietileno parece não ter influência significativa sobre o volume em excesso para as misturas estudadas aqui. A menor contração de volume (mais próximo do estado de mistura ideal) foi observada para a composição de 20,70%, o que era esperado devido à menor associação entre as moléculas de metanol e a estrutura do surfactante, evidenciando a associação cruzada entre as moléculas. Os extremos de composições estudadas corroboram com a hipótese de associação entre as moléculas de metanol com oxigênio da cadeia etoxilada: em 20% molar o desvio é menos significativo que em 80% molar de metanol. Além disso, o tamanho das moléculas também favorece o desvio negativo: como a molécula de metanol é pequena em relação ao surfactante o fenômeno de acomodação intersticial pode ocorrer como observado em sistemas análogos por Roy et al. (2005).

Figura 4.3 – Volume molar em excesso de (V^E) [$\text{cm}^3\text{-mol}^{-1}$] em relação à pressão para misturas de IGEPAL CO-720 + metanol nas seguintes composições molares de metanol: (a) 20,70 %; (b) 40,85 %; (c) 60,66 % e (d) 80,14% em diferentes temperaturas. 313,15 K (azul - \circ), 333,15 K (laranja - \circ), 353,15 K (cinza - \circ), 373,15 K (amarelo - \circ), 393,15 K (azul claro - \circ), 413,15 K (verde - \circ).

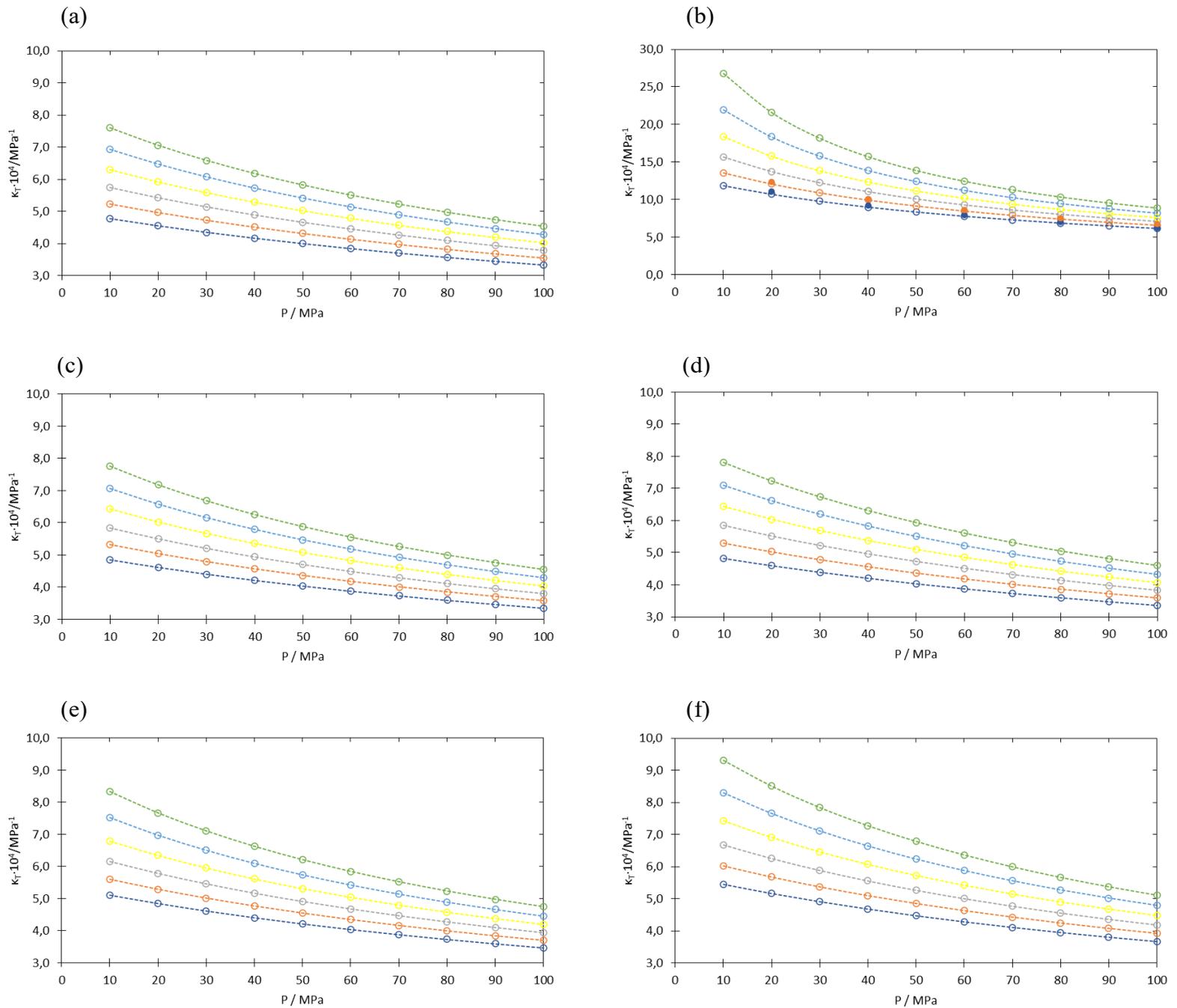


Fonte: A autoria própria (2023).

Conforme mencionado anteriormente, a compressibilidade isotérmica e a expansividade isobárica foram obtidas por meio da derivada analítica da equação de Tammann-Tait, conforme mostrado nas equações (4.4) e (4.5). A Figura 4.4 mostra a compressibilidade isotérmica (κ_T) para o IGEPAL CO-720 puro, metanol e suas misturas. Foi observado comportamento de líquido regular, apresentando uma tendência inversamente proporcional à pressão (Alves et al., 2022). O conjunto completo de dados (sistemas contendo todos os surfactantes em misturas com metanol) está nas Tabelas A8 a A11 dos anexos.

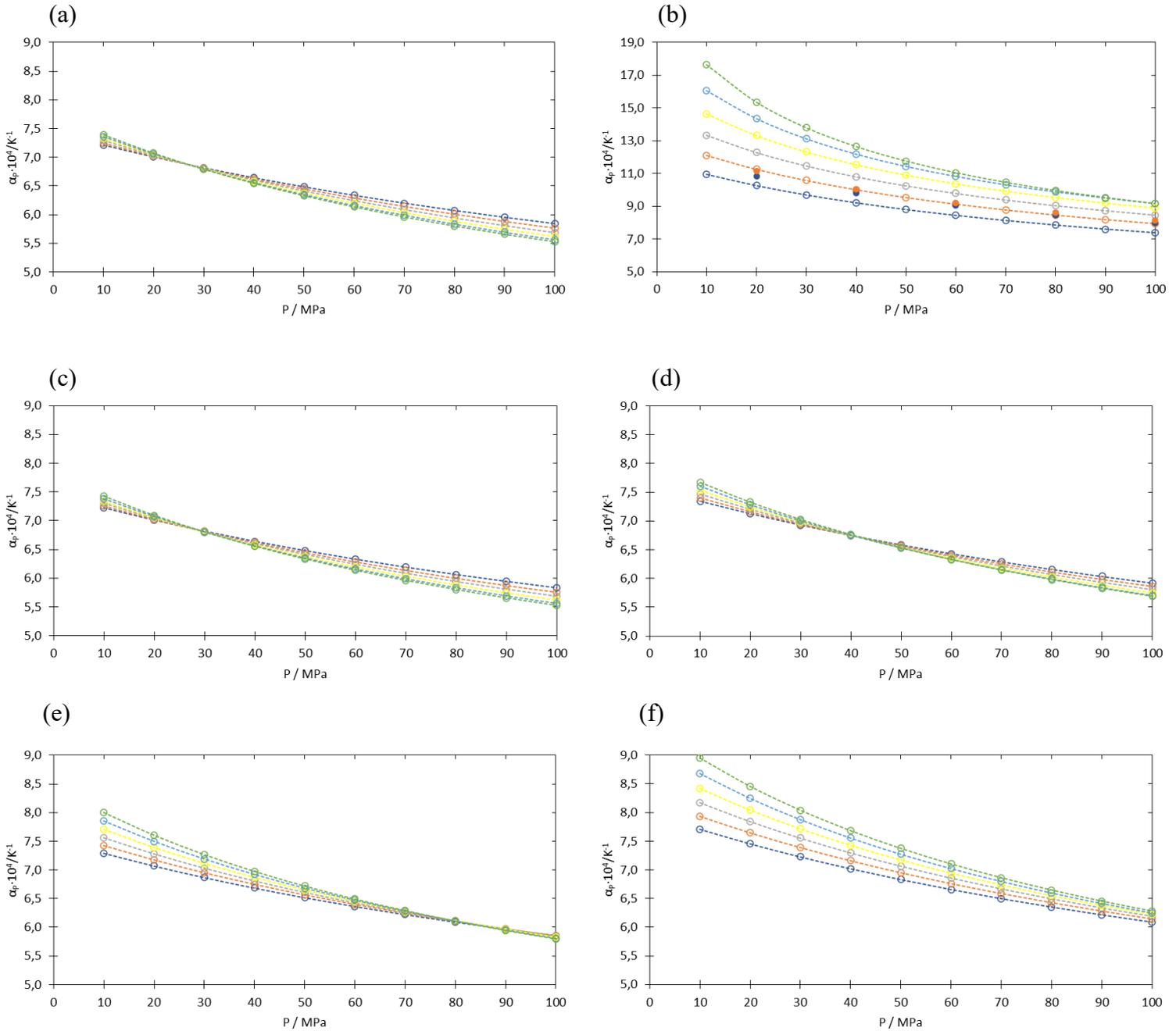
A Figura 4.5 mostra a expansividade isobárica para o IGEPAL CO-720 puro e o metanol puro e suas misturas. Novamente, como mencionado anteriormente, essa mistura se apresenta como um líquido regular (à medida que a pressão aumenta, a expansividade diminui). No entanto, observa-se um ponto de inflexão em relação à temperatura. À medida que a temperatura aumenta, a formação de ligações de hidrogênio é afetada negativamente, e as forças de dispersão governam as interações intermoleculares do sistema (Cai; Yin; Wang, 2022; Pal; Gaba, 2008). Uma vez que o metanol tem uma cadeia alquílica curta, a expansividade isobárica do metanol puro não apresenta nenhuma inflexão nas condições operacionais estudadas neste trabalho. Esse comportamento também foi observado para todas as misturas binárias estudadas aqui (surfactante não iônico etoxilado (IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720) + metanol). O conjunto completo de dados segue nos anexos deste trabalho e está disponível nas Tabelas A12 a A15.

Figura 4.4 - Compressibilidade isotérmica (κ_T) [MPa^{-1}] em relação à pressão para IGEPAL CO-720 puro (a); metanol (b); e misturas de IGEPAL CO-720 + metanol [(c)-(e)]. As composições molares do metanol: (c) 20,70%; (d) 40,85%; (e) 60,66% e (f) 80,14%. As cores correspondem à temperatura: 313,15 K (azul - \circ), 333,15 K (laranja - \circ), 353,15 K (cinza - \circ), 373,15 K (amarelo - \circ), 393,15 K (azul claro - \circ), 413,15 K (verde - \circ). Os círculos cheios nos dados de metanol (b) são para comparação com a literatura. As linhas tracejadas são para orientação visual.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 4.5 - Coeficiente de expansividade isobárica (α_p) [K^{-1}] em relação à pressão para IGEPAL CO-720 puro (a); metanol (b); e misturas de IGEPAL CO-720 + metanol [(c)-(e)]. As composições molares do metanol: (c) 20,70%; (d) 40,85%; (e) 60,66% e (f) 80,14%. As cores correspondem à temperatura: 313,15 K (azul -○), 333,15 K (laranja -○), 353,15 K (cinza -○), 373,15 K (amarelo -○), 393,15 K (azul claro -○), 413,15 K (verde -○). Os círculos cheios nos dados de metanol (b) são para comparação com a literatura.

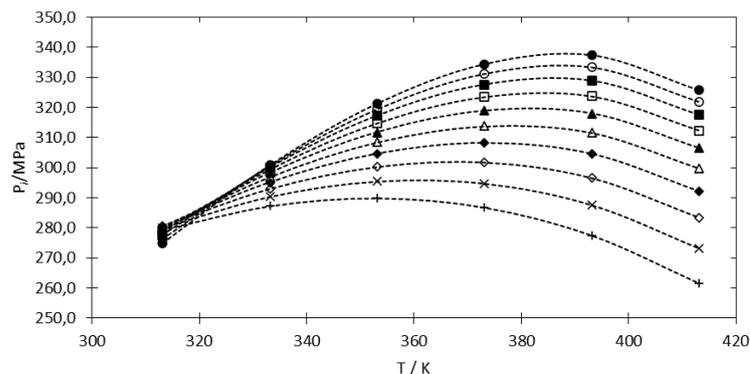


Fonte: Autoria própria (2023).

A pressão interna segue a tendência esperada para sistemas com associação intermolecular. A Figura 4.6 (pressão interna do metanol puro) apresenta um ponto de inflexão em condições de pressão mais alta, que indica a transição entre a predominância de associação intermolecular e as forças de dispersão (Dávila et al., 2012; Kartsev; Shtykov, 2002), sendo possível observar também dependência da temperatura e da pressão.

Uma vez que a pressão interna é uma medida apenas das forças de dispersão do sistema, em sistemas associativos, quando aumenta-se a temperatura o número de ligações de hidrogênio tende a diminuir, comportamento este observado pela ascendência na curva de pressão interna. Em contrapartida, quando se aumenta a pressão o número de ligações de hidrogênio aumenta, o que se observa pelos pontos na menor temperatura estudada, com $P_i(100 \text{ MPa}) < P_i(10 \text{ MPa})$. O gráfico da pressão interna e o ponto de inversão são funções do balanço dos efeitos de pressão e temperatura nas forças de coesão do sistema (Guàrdia et al., 2002). O conjunto completo de dados para a pressão interna do metanol está disponível na Tabela A16 dos anexos.

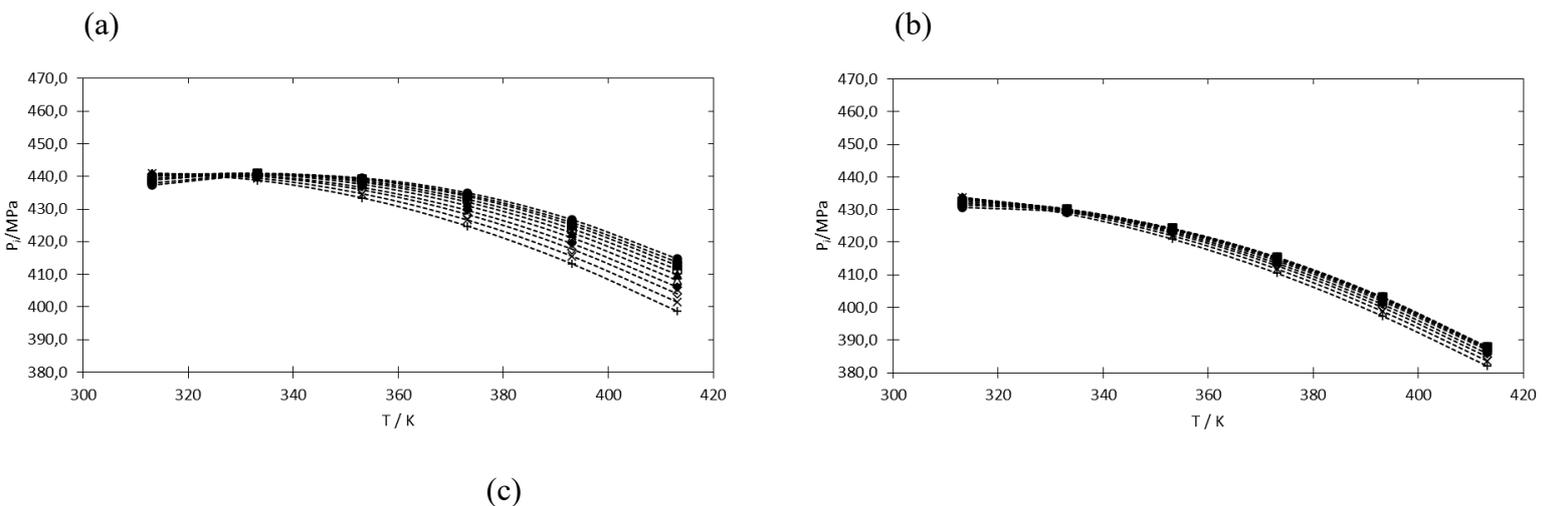
Figura 4.6 - Pressão interna (P_i) [MPa] em relação à temperatura para metanol puro em diferentes condições de pressão, como segue: 10,0 MPa (mais -+); 20,0 MPa (cruz -X); 30,0 MPa (diamante -◇); 40,0 MPa (diamante sólido -◆); 50,0 MPa (triângulo -△); 60,0 MPa (triângulo sólido -▲); 70,0 MPa (quadrado -□); 80,0 MPa (quadrado sólido -■); 90,0 MPa (círculo -○) e 100,0 MPa (círculo sólido -●). As linhas tracejadas são para orientação visual.

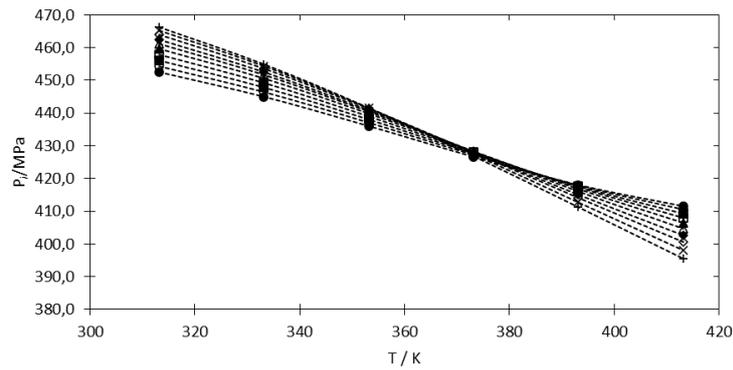


Fonte: Autoria própria (2023).

A Figura 4.7 apresenta a pressão interna para misturas de IGEPAL (IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720) + metanol em uma composição molar de 40,00 %, onde foi observado um maior desvio da idealidade segundo dados de volume em excesso. No início, ao longo das isóbaras, a pressão interna diminui com a temperatura. Por outro lado, a pressão interna é independente da temperatura em temperaturas mais baixas. Além disso, o aumento do número de unidades de oxietileno aumenta a pressão interna do sistema, provavelmente devido ao número mais significativo de oxigênios de éter. No entanto, a tendência de diminuir com a temperatura é acentuada devido às interações mais fracas do hidrogênio da hidroxila com o oxigênio do grupo éter. O conjunto completo de dados para a pressão interna de todos os sistemas estudados aqui está nas Tabelas A17 a A19 dos anexos.

Figura 4.7 - Pressão interna (P_i) [MPa] em relação à temperatura para as misturas IGEPAL CO-520 + metanol (a) ($x_{metanol} = 39,99\%$); IGEPAL CO-630 + metanol (b) ($x_{metanol} = 40,35\%$); e IGEPAL CO-720 + metanol (c) ($x_{metanol} = 40,85\%$) em diferentes pressões, como segue: 10,0 MPa (mais -+); 20,0 MPa (cruz -×); 30,0 MPa (diamante -◇); 40,0 MPa (diamante sólido -◆); 50,0 MPa (triângulo -△); 60,0 MPa (triângulo sólido -▲); 70,0 MPa (quadrado -□); 80,0 MPa (quadrado sólido -■); 90,0 MPa (círculo -○); 100,0 MPa (círculo sólido -●). As linhas tracejadas são para orientação visual.



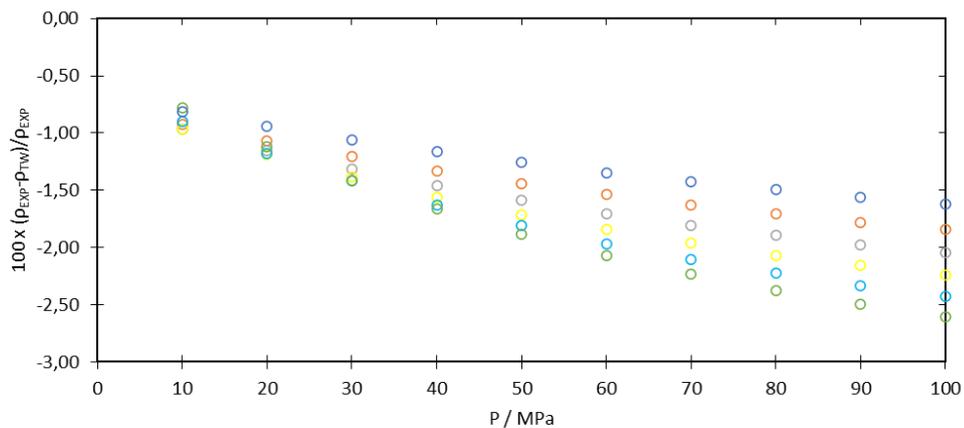


Fonte: Autoria própria (2023).

4.3.2 Modelagem PC-SAFT

A Figura 4.8 compara a densidade do metanol obtida com a equação de estado PC-SAFT em pressões de até 100,0 MPa (para $T = 313,15 - 413,15$ K) usando os parâmetros de Gross e Sadowski (Gross; Sadowski, 2002b) e dados experimentais medidos neste trabalho, mostrando um desvio máximo na pressão de 100,0 MPa para todas as temperaturas.

Figura 4.8 - Desvio da densidade do metanol calculada por meio da equação PC-SAFT (TW) em relação aos dados experimentais em diferentes temperaturas. 313,15 K (azul -○); 333,15 K (laranja -○); 353,15 K (cinza -○); 373,15 (amarelo -○); 393,15 K (azul claro -○); e 413,15 K (verde -○).

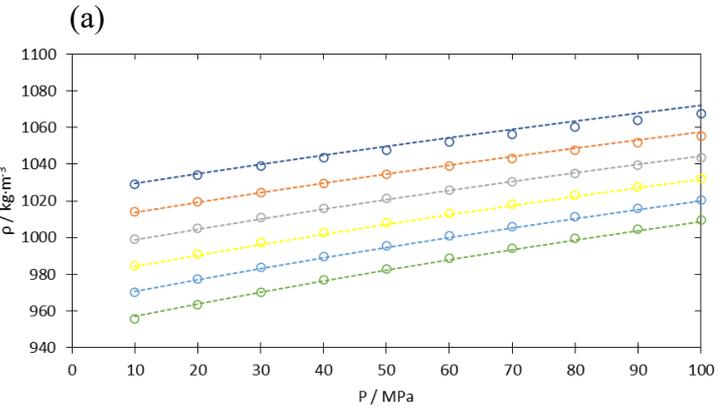
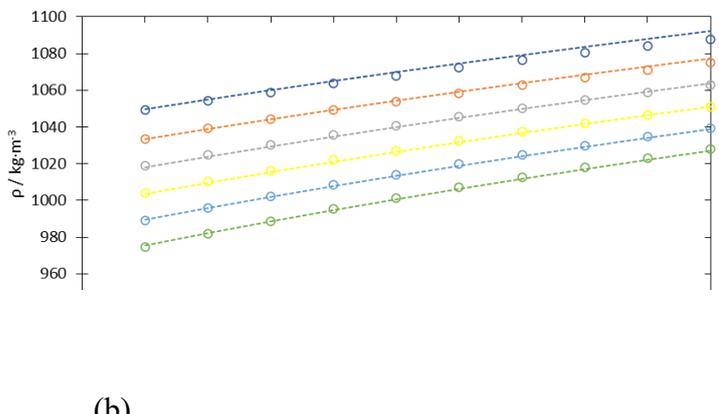


Fonte: Autoria própria (2023).

Os parâmetros regredidos para os surfactantes puros estão na Tabela 4.3. As densidades dos componentes puros são apresentadas na Figura 4.9 em relação aos dados de cálculo da EdE PC-SAFT, mostrando uma boa concordância com as medições experimentais, com os seguintes desvios máximos (%AARD): 0,21%, 0,20% e 0,22% para IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720, respectivamente, a 313,15 K. Esses resultados podem estar relacionados à alta associação em temperaturas mais baixas. Além disso, os parâmetros seguem uma tendência direta com a massa molecular dos compostos, como também observado nos resultados da literatura (Aitbelale et al., 2019; Grenner et al., 2007b; Gross; Sadowski, 2002a; Khoshsimi; Shahriari, 2017; Mohammadkhani; Paknejad; Zarei, 2018; Mokhtari; Pakraves; Zarei, 2023).

Os parâmetros de associação (volume de associação κ_{AB} e energia de associação ε^{AB}/k) apresentaram valores semelhantes devido à similaridade dos compostos. O volume de associação (κ_{AB}) representa a distância entre os sítios de associação, que para o IGEPAL puro era esperado ser alto devido à quantidade de oxigênios de éter e ao comprimento da cadeia alquílica (Avlund; Kontogeorgis; Michelsen, 2012). Além disso, a energia de associação (ε^{AB}/k) deveria estar em torno de 1.500 K para cada grupo hidroxila na estrutura (GROSS; SADOWSKI, 2002b). No entanto, neste trabalho, obtivemos valores cerca de duas vezes mais altos para cada surfactante, que podem ser atribuídos aos sítios de associação na cadeia etoxilada.

Tabela 4.3 - Parâmetros de componentes puros para a equação de estado PC-SAFT.

	Parâmetros					%AARD			
									
	m_i	σ_i (Å)	ε_i/k (K)	κ_{ABi}	ε_i^{AB}/k (K)	ρ	P		
Metanol	1,52	3,23	188,90	0,0352	2899,5	1,61	27,35	(GROSS; SADOWSKI, 2002b)	
IGEPAL CO-520	19,54	3,16	256,85	0,9491	2987,3	0,093	4,44	TW*	
IGEPAL CO-630	27,45	3,14	255,81	0,8385	2994,1	0,090	4,03	TW*	
IGEPAL CO-720	32,85	3,15	259,74	0,9623	2993,3	0,094	4,31	TW*	

*TW é para os dados obtidos por meio de regressão neste trabalho.

Fonte: Autoria própria (2023).

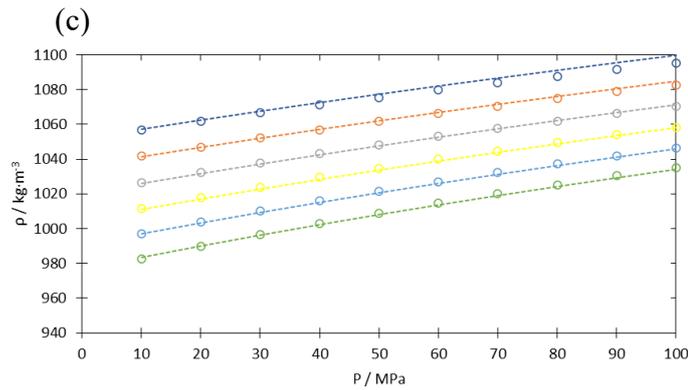


Figura 4.9 - Densidade experimental (círculos) para (a) IGEPAL CO-520, (b) IGEPAL CO-630 e (c) IGEPAL CO-720 puros em diferentes temperaturas. 313,15 K (azul - \circ); 333,15 K (laranja - \circ); 353,15 K (cinza - \circ); 373,15 K (amarelo - \circ); 393,15 K (azul claro - \circ); e 413,15 K (verde - \circ). As linhas tracejadas são para a densidade calculada usando a equação de estado PCSAFT.

Fonte: Autoria própria (2023).

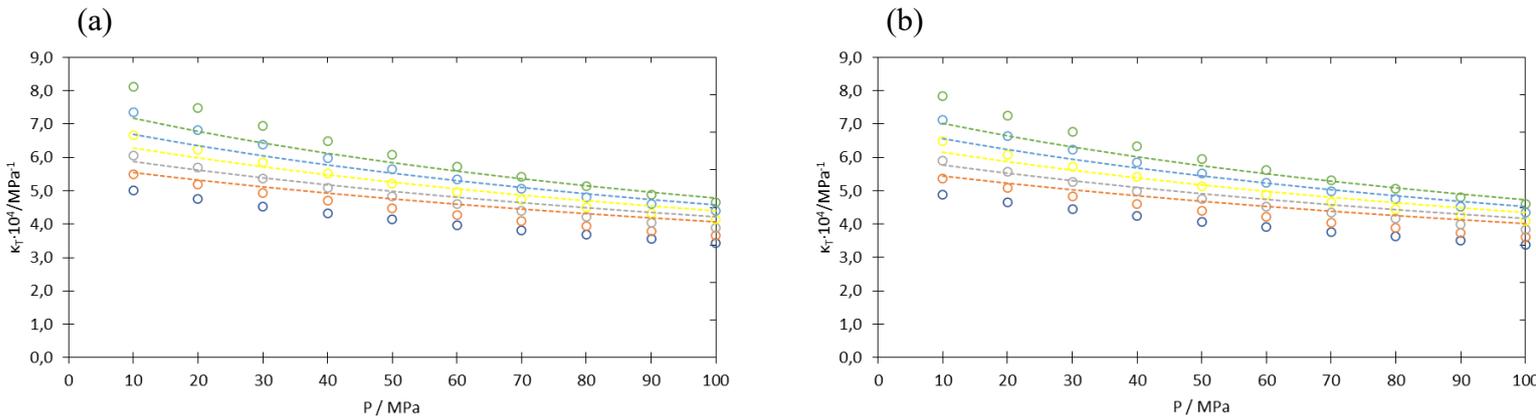
Embora as ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila e oxigênios de éteres apresentem menos energia (Lommerse; Price; Taylor, 1997), os sítios de associação dos oxigênios do éter poderiam levar à associação cruzada com moléculas de metanol, aumentando a não idealidade das misturas estudadas aqui. Esta premissa é corroborada com os desvios observados em relação aos dados calculados e experimentais reportados na tabela 4.4, onde o composto com maior cadeia etoxilada tem também o maior desvio em relação aos dados experimentais. Além disso, as moléculas de metanol têm ligações de hidrogênio mais fortes por causa da cadeia alquílica curta, o que pode afetar positivamente a interação com os oxigênios do éter.

Tabela 4.4 – Desvios absolutos relativos para todas as misturas de IGEPAL (CO-520, CO-630 e CO-720) + metanol para a densidade e a pressão calculados pela equação de estado PCSAFT.

	%AARD - ρ	%AARD - P
IGEPAL CO-520	0,39	18,26

IGEPAL CO-630	0,16	7,28
IGEPAL CO-720	0,45	24,54

Fonte: Autorial própria (2023).



A compressibilidade isotérmica calculada com parâmetros obtidos neste trabalho pela EdE PC-SAFT, comparada com cálculos de Tamman-Tait, é apresentada na Figura 9. Trabalhos anteriores relatam que as equações de estado costumam fornecer previsões imprecisas para tais propriedades (Jamali; Behnejad, 2019; Lafitte et al., 2006) uma vez que lidam com a derivada de segunda ordem da energia de Helmholtz residual. Os resultados obtidos neste estudo estão em boa concordância com dados mais precisos da equação de Tamman-Tait, o que poderia validar o conjunto de parâmetros de compostos puros regredidos. Os desvios absolutos para todos os dados estão disponíveis na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Desvios absolutos percentuais para as propriedades derivativas κ_T e α_p calculados pela EdE PC-SAFT com parâmetros obtidos neste trabalho.

	%AA-D - κ_T	%AA-D - α_p
IGEPAL CO-520	6,10	5,33
IGEPAL CO-630	5,79	5,20
IGEPAL CO-720	6,35	5,20

Fonte: Autorial própria (2023).

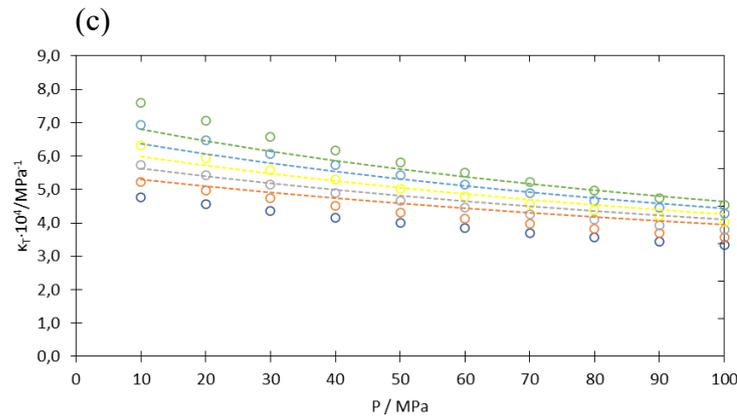


Figura 4.10 – Dados de compressibilidade isotérmica obtidos por Tammann-Tait (κ_T) [MPa^{-1}] (círculos) comparados com dados calculados pela EdE PC-SAFT (linhas tracejadas) para (a) IGEPAL CO-520, (b) IGEPAL CO-630, and (c) IGEPAL CO-720 a diferentes temperaturas. 313.15 K (azul - \circ); 333.15 K (laranja - \circ); 353.15 K (cinza - \circ); 373.15 K (amarelo - \circ); 393.15 K (azul claro - \circ); and 413.15 K (verde - \circ).

Fonte: Autoria própria (2023).

4.4 CONCLUSÕES

Densidades experimentais para misturas de surfactantes não iônicos etoxilados (IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720) + metanol em uma ampla faixa de composição, para $T = 313,15\text{-}413,15\text{ K}$ e pressões de até 100 MPa. Essas misturas se comportam como sistemas altamente associativos, com propriedades de líquidos regulares com a predominância de forças intermoleculares atrativas. O comprimento da cadeia etoxilada influencia de forma significativa as propriedades volumétricas. Com base nos dados de pressão interna e nos parâmetros obtidos da equação de estado PC-SAFT, foi observado um aumento nas forças de coesão do sistema quando o número de unidades de oxietileno da cadeia dos surfactantes aumenta. Como esperado, a equação PC-SAFT e a correlação Tammann-Tait são adequadas para modelar a densidade de surfactantes etoxilados de alquilfenol.

5 SEÇÃO 2: ESTUDO DA SOLUBILIDADE DO CO_2 EM SURFACTANTES

Este capítulo corresponde a um artigo que será submetido ao periódico *Fluid Phase Equilibria* intitulado: “Phase behavior study of the CO_2 solubility in nonionic ethoxylated

surfactants: experimental data and thermodynamic modeling". O trabalho tem previsão de submissão em março de 2024 e está em processo de transcrição.

5.1 Introdução

Inerente à produção de petróleo e gás natural estão os altos custos envolvidos e a consequente emissão de gases que intensificam o efeito estufa, seja pela queima durante a conversão em energia e até mesmo durante a produção (por questões econômicas, o gás natural pode ser queimado nos chamados *flares*) (Gavenas; Rosendahl; Skjerpen, 2015; Hastings; Smith, 2020). Reservatórios do pré-sal brasileiro estão dentro da segunda categoria mencionada devido ao alto teor de dióxido de carbono (CO₂) que existe inato ao fluido produzido, sendo a forma mais eficiente de evitar o descarte direto à atmosfera a reinjeção deste gás como método de recuperação avançada de petróleo (do inglês *Enhanced Oil Recovery* – EOR).

O uso de CO₂ como método de EOR se encaixa dentro do grupo dos gases miscíveis, auxiliando na recuperação do óleo por uma série de fatores: redução da viscosidade, mantimento da pressão, *swelling* (ou inchamento) do óleo, e até mesmo em reservatório não-convencionais como na produção de óleo de *shale* (rochas de silte e argila com baixa permeabilidade) aumentando a vaporização do óleo (Burrows et al., 2020). Ainda, em reservatório maduros, reservas que contém o chamado óleo residual, a injeção de CO₂ atua na redução da tensão interfacial (do inglês *Interfacial Tension* – IFT) melhorando a fração recuperada e contribuindo no processo de estocagem de CO₂ (Chen et al., 2023).

O uso de surfactantes na redução da tensão interfacial para EOR em injeção por solução aquosa tem sido usada com resultados promissores na alteração da molhabilidade (hidrofilicidade ou hidrofobicidade) da rocha reservatório. Usualmente, as misturas de surfactantes não iônicos e CO₂ são utilizadas para estabilização de espumas para injeção em reservatório, melhorando a razão de mobilidade e o varrido do reservatório (Jian et al., 2020; Kumar; Mandal, 2017; Zhang et al., 2020). Ainda, foram estudados em escala laboratorial visando um fim análogo à injeção por solução aquosa, considerando as vantagens econômicas e ambientais da destinação do dióxido de carbono produzido. Embora naturalmente insolúveis em CO₂, em condições de pressão, temperatura e composição adequadas o processo se torna viável (Burrows et al., 2021, 2022; Haeri et al., 2020).

O processo de *Huff-n-Puff* consiste na injeção de um fluido de tratamento em uma zona do reservatório afetada pelo poço de interesse (o processo de injeção é realizado no próprio poço produtor), saturando a superfície da rocha no fluido injetado e depois retornando a produção. Este processo demonstrou eficácia em escala laboratorial da injeção de solução de surfactantes não iônicos em CO₂ (Haeri et al., 2020). Devido às condições de temperatura do reservatório, a estabilidade térmica do surfactante pode ser um problema devido a alteração da zona de solubilidade (ponto de nuvem do inglês *cloud-point*), onde o surfactante se torna preferencialmente hidrofóbico devido quebra de ligações de hidrogênio do grupo hidroxila. Este problema é normalmente mitigado com a adição de um co-surfactante, geralmente um álcool de cadeia curta, onde quanto menor a cadeia, mais alto o ponto de nuvem (Gu; Galera-Gómez, 1999; Li; Bai; Chen, 2009).

Surfactantes não iônicos são compostos complexos, altamente associativos onde dados são escassos na literatura. A modelagem termodinâmica preditiva é geralmente limitada, uma vez que dados experimentais são necessários para obtenção de parâmetros essenciais a modelos. Trabalhos puramente experimentais que estudaram a solubilidade de surfactantes não-iônicos em CO₂ foram realizados por Burrows et al.(2021, 2022), em uma composição máxima de 1,0 % em massa de surfactante. Este trabalho expande o intervalo de composição em compostos análogos.

Esta seção objetiva o estudo do comportamento de fases de dois surfactantes não iônicos etoxilados em misturas com CO₂: IGEPAL CO-630 e IGEPAL CO-720. Ainda o comportamento de fases de misturas de IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂ foi determinado. A efetividade da modelagem termodinâmica por parâmetros da equação de estado PC-SAFT obtido por dados volumétricos na seção anterior foi avaliada para predição de equilíbrio dos sistemas estudados. O estudo foi realizado para um estado inicial monofásico líquido e monofásico gás (determinação das pressões de bolha e orvalho, respectivamente) num intervalo de temperatura de 313,15 K à 413,15 K, em composições molares de CO₂ de até 99,9 %.

5.2 Materiais e métodos

5.2.1 Materiais

Os sistemas em que o comportamento de fases foi estudado nesta seção são: i) IGEPAL CO-720 + CO₂; ii) IGEPAL CO-630 + CO₂; iii) IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂. A lista de componentes com as respectivas purezas, especificações pertinentes e fornecedores seguem na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Informações gerais dos compostos utilizados nesta seção.

Composto	Número		Pureza	n^a	Massa molecular, [g/mol]
	CAS	Fórmula química			
Metanol	67-56-1	CH_3OH	0,998	-	32.04 ^a
Dióxido de Carbono	124-38-9	CO_2	>0,99	-	44.01 ^b
IGEPAL CO-630	68412-54-4	$(C_4H_4O)_n C_{15}H_{24}O$	0,999	9 – 10	617 ^a
IGEPAL CO-720	68412-54-4	$(C_4H_4O)_n C_{15}H_{24}O$	0,999	10,5 – 12	749 ^a

Reportado pelo fornecedor (^aSigma-Aldrich e ^bWhite Martins)

Fonte: Autoria própria (2023).

As composições estudadas seguem na Tabela 5.2. Foi estudada a solubilidade de dióxido de carbono em dois surfactantes puros: IGEPAL CO-630 e IGEPAL CO-720. O sistema ternário IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂ foi estudado com o estado inicial de monofásico líquido (ponto de bolha) e monofásico gás (ponto de orvalho). No estado monofásico gás o binário IGEPAL CO-720 + metanol foi estudado do ponto de vista rico em metanol e rico em surfactante (em fração mássica, com proporções metanol: IGEPAL de 1:5,7 e 4:1).

Tabela 5.2 - Composições estudadas nesta seção dos sistemas surfactante + CO₂ e surfactante + metanol + CO₂.

IGEPAL CO-630						
x_{CO_2}	-	43,1	64,8	82,0	90,2	-
IGEPAL CO-720						
x_{CO_2}	20,1	42,3	60,2	80,3	90,6	-
IGEPAL CO-720 + metanol						
x_{CO_2}	17,5	41,0	62,0	80,3	99,2	99,9
x_{MetOH}	66,0	47,2	30,4	15,8	0,64	0,099

Fonte: Autoria própria (2023).

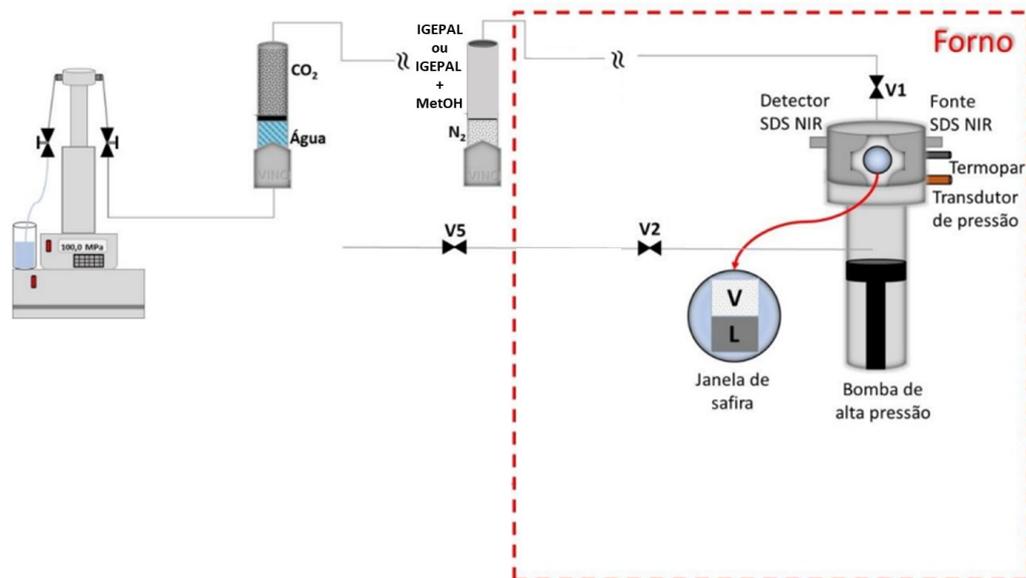
5.2.2 Aparato experimental

Em ordem de determinar as transições de fases, uma célula de volume variável (*PVT Cell Fluid-Eval*, Vinci Technologies) foi utilizada. O aparato experimental segue esquematizado na Figura 5.1. As transições de fase foram identificadas por observação direta e pela mudança na compressibilidade do sistema, métodos visual e analítico-sintético (Dohrn; Fonseca; Peper, 2012), durante um teste de despressurização a composição constante (do inglês *Constant Composition Expansion* – CCE).

O controle de pressão é feito acoplado à célula PVT através de uma bomba inata ao sistema (intervalo de pressão 0.001 a 100 MPa). Ainda, o volume máximo da célula é de 1000 cm³. O controle de temperatura é realizado por meio de uma resistência e um *fan* para circulação de ar acoplados no interior do forno da célula PVT (ver Figura 5.1), ou seja, a temperatura mínima é limitada pela temperatura ambiente, enquanto a temperatura máxima é de 200 °C. As medições de volume e temperatura têm incertezas de 0.001 cm³ e 0.1 °C respectivamente, e o transdutor de pressão tem precisão de 0.1 %.

A completa miscibilidade do sistema foi garantida por meio de agitação constante a 750 RPM, garantida por um agitador magnético interno à célula de equilíbrio. O aparato experimental dispõe de um sistema de espalhamento de luz (do inglês *ligh scattering*) na forma de um sistema de detecção de sólidos (SDS) emitindo luz no comprimento de onda NIR (1500 nm), onde a potência no receptor (*ILX lightwave FPM-8220*) é sensível a variações de densidade no sistema.

Figura 5.1 – Esquema da célula PVT utilizada neste trabalho, com equipamentos auxiliares na preparação e injeção da mistura.



Fonte: Adaptado de Medeiros (2022).

O sistema já foi validado para medidas de pontos experimentais de ponto de bolha em fluidos petrolíferos (Medeiros et al., 2023; Romero Yanes et al., 2020, 2021b) bem como para ponto de orvalho em sistemas compostos de álcool + metano (Dantas Medeiros et al., 2023).

5.2.3 Procedimentos experimentais: preparação da mistura e teste de expansão a composição constante (CCE)

As misturas binárias de IGEPAL CO-720 + metanol foram preparadas a condição ambiente de forma similar ao apresentado no capítulo anterior. A composição foi estimada por intermédio de uma balança digital (*Shimadzu*, modelo AY220) com incerteza de 0,0001 g. Devido à viscosidade do surfactante um misturador vórtex foi utilizado e em ordem de evitar bolhas no sistema, os tubos foram imersos em banho ultrassônico (*Elmasonic S 60H*). A incerteza combinada expandida ($k=2$ com 95 % de confiança) na composição de metanol foi menor que 0,70 %.

Como demonstrado na Figura 5.1, uma célula de transferência de volume variável (*Vinci Technologies*) foi utilizada para injeção da amostra. A célula foi pressurizada com nitrogênio (N_2) a 100 bar de forma a deslocar o pistão. O volume deslocado foi medido também por uma balança digital (*Sartorius MSU5203P*) com precisão de 0,005 g. A amostra foi injetada com a célula PVT em vácuo (pressão de 30×10^{-3} bar) garantido por uma bomba de vácuo (*Buchi vacuum pump V-710*). Previamente à injeção, o pistão da célula PVT foi deslocado para o volume mínimo de 36,4 cm^3 , sendo este o volume da amostra líquida (IGEPAL puro ou o binário IGEPAL + metanol) injetada. O procedimento foi realizado sob temperatura ambiente.

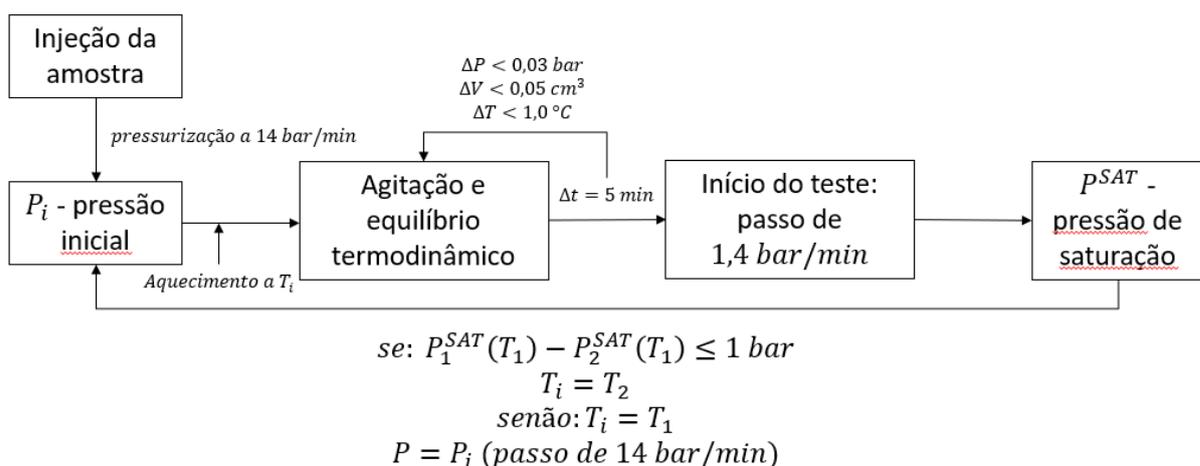
Para injeção da amostra de gás, um controle preciso de volume é demandado, o que foi obtido por intermédio de uma bomba seringa (*Syringe Pump Teledyne ISCO 260D*). Por intermédio de uma célula de transferência análoga à utilizada para injeção da amostra líquida, o gás foi pressurizado à 212 bar por meio do deslocamento de volume da célula utilizando água ultrapura mili-Q e mantido sob temperatura de 60,0 °C, controlada pela célula PVT, até que o equilíbrio térmico e o equilíbrio mecânico fossem atingidos (o que foi observado pela variação de volume do gás na célula de transferência ($\Delta V < 0,01 \text{ cm}^3$ por 5 minutos). Uma diferença de pressão de 70 bar foi mantida entre o gás a ser injetado e o líquido dentro da célula PVT. A massa de gás a ser injetada é conhecida, e o volume a ser injetado foi obtido pela densidade do CO_2 nas condições descritas (212 bar e 60,0 °C). A biblioteca virtual *NIST Chemistry Webbook* (E.W. Lemmon; M.O. McLinde; D.G. Friend, 2018) dispõe dos dados volumétricos pertinentes. A massa injetada foi confirmada pela diferença de massa na célula de transferência por intermédio de balança digital (*Sartorius MSU5203P*). A incerteza combinada expandida para a composição de CO_2 foi menor que 0,10 %.

A amostra foi pressurizada a uma taxa de 14 bar/min, até que o sistema atingisse o estado monofásico líquido ou monofásico gás, sendo este procedimento realizado para cada ponto de pressão de saturação independente da temperatura. Uma vez a amostra em estado monofásico, critérios de equilíbrio foram adotados para garantir completa homogeneidade do sistema, a saber: i) equilíbrio mecânico, com variação máxima de pressão de $\pm 0,3$ bar e volume de $\pm 0,05 \text{ cm}^3$ por 5 minutos e ii) equilíbrio térmico, com variação de temperatura de $\pm 1,0$ °C por 5 minutos. Uma vez atingido o estado de equilíbrio termodinâmico, os testes CCE puderam ser realizados.

A Figura 5.2 esquematiza a metodologia do teste CCE. Foram realizados pontos de pressão de saturação para as temperaturas de 40 °C a 140 °C com passo de 20 °C. Os testes foram realizados por depressurização contínua a uma taxa de 1,4 bar/min, com cada ponto sendo realizado em triplicata ou até que não houvesse diferença de 1 bar entre os pontos observados. As transições de fase puderam ser observadas por observação direta do visor de safira da célula PVT por intermédio de uma câmara acoplada ao sistema, ou de forma indireta: pelo sinal NIR no receptor e pela curva pressão volume.

É importante ressaltar que para misturas quase críticas (com alto teor de gás dissolvido ou submetidas a altas temperaturas) ou para detecção de pressão de orvalho, a mudança de compressibilidade no sistema passa a ser imperceptível e essa medição foi descartada nestas condições. A incerteza expandida combinada para a determinação de pressões de transição foi estimada como sendo menor que 7 bar. Todos os testes foram realizados em triplicata, após critérios de equilíbrio atingidos no estado monofásico, a saber: $\Delta V < 0,005 \text{ cm}^3$, $\Delta P < 0,35 \text{ bar}$ e $\Delta T < 1 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos.

Figura 5.2 – Metodologia adotada para os testes de expansão a composição a composição constante, onde P_i é a pressão inicial do teste (sistema monofásico), T_i a temperatura inicial do teste e os subscritos 1 e 2 a temperatura do experimento e P^{SAT} a pressão em que ocorre separação de fases.



Fonte: Autoria própria (2023).

5.2.4 Modelagem termodinâmica: implementação da equação de estado PC-SAFT para cálculos de equilíbrio de fases

A equação de estado PC-SAFT foi discutida no capítulo anterior na forma do fator de compressibilidade ($Z = 1 - Z^{HC} + Z^{DISP} + Z^{ASSOC}$). A teoria empregada para cálculo de equilíbrio de fases deve seguir os critérios de equilíbrio termodinâmico, a saber: temperatura igual em todas as fases (equilíbrio térmico); pressão igual em todas as fases (equilíbrio mecânico) e; igualdade de potenciais químicos entre o mesmo componente em fases distintas (equilíbrio químico). Matematicamente podemos escrever da seguinte forma, para um sistema composto por i componentes e n fases:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^n$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^n$$

(5.1)

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^n$$

Em que P é a pressão de cada fase, T a temperatura e μ o potencial químico, que por definição é a energia livre de Gibbs parcial para um componente i no sistema. Lewis assume o estado de referência de gás ideal e torna possível o cálculo do potencial químico desde que conhecidas a temperatura e pressão do sistema. Em ordem de generalizar para compostos reais a fugacidade (f) foi definida como sendo a correção da pressão para substâncias reais, onde é possível comprovar que fugacidade também é critério de equilíbrio. O critério de equilíbrio usado neste trabalho para determinação da pressão de saturação dos sistemas estudados foi o de isofugacidade:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^n$$

(5.2)

Ainda, em termos do coeficiente de fugacidade ($\phi_i = \frac{f_i}{P \cdot y_i}$), e se tratando da determinação do ponto de bolha (transição líquido para líquido + vapor):

$$\phi_i^V \cdot y_i = \phi_i^L \cdot x_i \tag{5.3}$$

Que deve ser descrita para ambos os componentes. Algumas hipóteses simplificadoras para o problema puderam ser empregadas: uma vez que os surfactantes estudados têm pressão de

vapor desprezível nas condições experimentais descritas, sua composição na fase vapor é também desprezível ($y_{IGE} = 0$ e $y_{CO_2} = 1$); e, a composição da fase líquida na pressão de bolha pode ser aproximada pela composição global do sistema em estado líquido monofásico.

O coeficiente de fugacidade foi calculado como função do potencial químico como segue (Chapman et al., 1990b; Gross; Sadowski, 2001):

$$\ln(\phi_i) = \frac{\mu_i^{RES}(T, v)}{kT} - \ln(Z) \quad (5.4)$$

Em que $\mu_i^{RES}(T, v)$ é o potencial químico residual do componente i na mistura, k a constante de Boltzman, T e v são a temperatura e o volume molar respectivamente e Z é o fator de compressibilidade. O potencial químico pode ser calculado como segue:

$$\frac{\mu_i^{RES}(T, v)}{kT} = A^{RES} + (Z - 1) + \left(\frac{\partial A^{RES}}{\partial x_i} \right)_{T, v, x_{i \neq j}} - \sum_{j=1}^N x_j \left(\frac{\partial A^{RES}}{\partial x_j} \right)_{T, v, x_{j \neq i}} \quad (5.5)$$

Em que as derivadas da energia residual de Helmholtz seguiram a solução analítica conforme trabalhos de Gross & Sadowski (2000) e Chapman et al (1990b). Os cálculos de equilíbrio de fases foram realizados por intermédio do Software SPECS, versão 5.63.

Como descrito no capítulo anterior, a equação de estado PC-SAFT permite uma correção na interação da energia dispersiva (σ) por meio de um parâmetro de interação binária (k_{ij}). Para os sistemas compostos por CO₂ a função objetivo utilizada para obtenção da interação binária leva em conta as pressões de bolha e as composições da fase vapor no ponto de bolha, como segue:

$$E_{pi} = \left(\frac{p^{PCSAFT} - p^{EXP}}{p^{EXP}} \right)_i \quad (5.6)$$

$$E_{yi} = (y_1^{PCSAFT} - y_1^{EXP})_i \quad (5.7)$$

Em que P é a pressão de saturação, y_1 a composição do componente 1 no vapor e E o erro entre as medidas: o sobrescrito *PCSAFT* se refere ao dado calculado enquanto *EXP* se refere ao dado experimental. A regressão se dá pela minimização da função objetivo:

$$OF = \sum_{i=1}^{NP} E_{pi}^2 + \sum_{i=1}^{NP} E_{yi}^2 \quad (5.8)$$

Em que o somatório é feito ao longo do número de pontos experimentais (NP).

A interação binária entre metanol e CO_2 foi obtida a partir do trabalho de Khalifa e colaboradores (2018), em consequência, os parâmetros de componente puro para o metanol utilizados neste capítulo são os mesmos utilizados pelo autor conforme apresentado na tabela 5.3. O autor utiliza a estratégia de um k_{ij} dependente da temperatura e constante com a composição e, neste trabalho, optou-se pela mesma estratégia entre os surfactantes estudados e o CO_2 .

Os parâmetros dos componentes puros utilizados aqui foram os mesmos obtidos no capítulo anterior, considerando as mesmas hipóteses para os três surfactantes e o metanol. Entretanto o CO_2 foi modelado aqui como um composto sem auto associação, porém permite associação cruzada com dois sítios de associação do átomo de oxigênio. A estratégia adotada segue o proposto por Kleiner e Sadowski (F. Zubeir et al., 2016; Kleiner; Sadowski, 2007) onde a energia de associação (ε_i^{AB}/k) do CO_2 é 0 (não ocorre auto associação) porém o volume de associação (κ_{AB_i}) é igual ao do par associado (surfactante ou metanol). Os parâmetros utilizados neste trabalho para o CO_2 seguem na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Parâmetros de compostos puros da equação de estado PC-SAFT para o dióxido de carbono utilizados neste trabalho.

Composto	Parâmetro					Ref.
	m_i	σ_i (Å)	ε_i/k (K)	κ_{AB_i}	ε_i^{AB}/k (K)	
Dióxido de carbono	2,073	2,785	169,2	*	0	(F. ZUBEIR et al., 2016)
Metanol	2,403	2,763	177,4	0,102	2449,6	(KHALIFA; HOUSAM; AHMED, 2018)

*Varia com o par associado, vide Tabela 2.3, seção 2.3 e dados do metanol desta tabela.

Fonte: Autoria própria (2023).

5.3 Resultados

5.3.1 Observações experimentais

Resultados experimentais obtidos pelo método sintético visual estão apresentados na Tabela 5.4. O comportamento seguiu o esperado para este tipo de sistema, com a pressão de bolha variando proporcionalmente ao aumento de temperatura e da composição de CO₂.

Tabela 5.4 – Pressões de bolha e de orvalho como função da composição de CO₂ e da temperatura.

IGEPAL CO-630						
T [K]	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
$x_{CO_2} = 0,43$						
P ^{sat} [bar]	24,5	33,2	44,9	54,7	64,3	75,6
$x_{CO_2} = 0,65$						
P ^{sat} [bar]	44,1	61,5	81,2	101,1	121,1	139,8
$x_{CO_2} = 0,82$						
P ^{sat} [bar]	81,7	132,2	182,7	226,5	263,1	296,7
$x_{CO_2} = 0,90$						
P ^{sat} [bar]	400,5	429,6	461,8	486,8	509,4	528,2
IGEPAL CO-720						
$x_{CO_2} = 0,20$						
P ^{sat} [bar]	8,5	11,3	13,6	16,5	20,3	24,2
$x_{CO_2} = 0,42$						
P ^{sat} [bar]	18,6	25,0	31,2	37,9	45,0	52,0
$x_{CO_2} = 0,60$						
P ^{sat} [bar]	33,0	44,8	56,7	69,7	82,6	95,5
$x_{CO_2} = 0,80$						
P ^{sat} [bar]	68,9	99,3	137,2	172,4	204,2	232,4
$x_{CO_2} = 0,91$						
P ^{sat} [bar]	373,5	409,5	439,1	464,3	488,3	507,8
20,0 IGEPAL CO-720 + 80,0 MetOH						
$x_{CO_2} = 0,18$						
P ^{sat} [bar]	14,9	19,9	25,7	32,3	39,5	47,7
$x_{CO_2} = 0,41$						
P ^{sat} [bar]	44,1	63,1	83,6	105,9	128,3	150,7
$x_{CO_2} = 0,62$						
P ^{sat} [bar]	74,7	120,6	169,9	218,4	257,0	293,4
$x_{CO_2} = 0,80$						
P ^{sat} [bar]	364,5	420,3	456,9	491,1	520,8	548,1

20,0 IGEPAL CO-720 + 80,0 MetOH (5,7:1 em razão mássica)						
T [K]	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
$x_{CO_2} = 0,992$						
P ^{sat} [bar]	512,6	524,4	536,9	554,4	571,1	583,0
1,0 IGEPAL CO-720 + 99,0 MetOH (1:4 em razão mássica)						
$x_{CO_2} = 0,999$						
P ^{sat} [bar]	160,5	215,7	269,6	310,2	342,0	361,4

Fonte: Autoria própria (2023).

A pressão de orvalho seguiu a tendência esperada para a concentração de metanol: a pressão de orvalho seguiu tendência inversa (quanto maior a composição de metanol, menor a pressão de orvalho) devido às propriedades críticas mais brandas que o IGEPAL CO-720. A concentração de CO₂ tem efeito análogo.

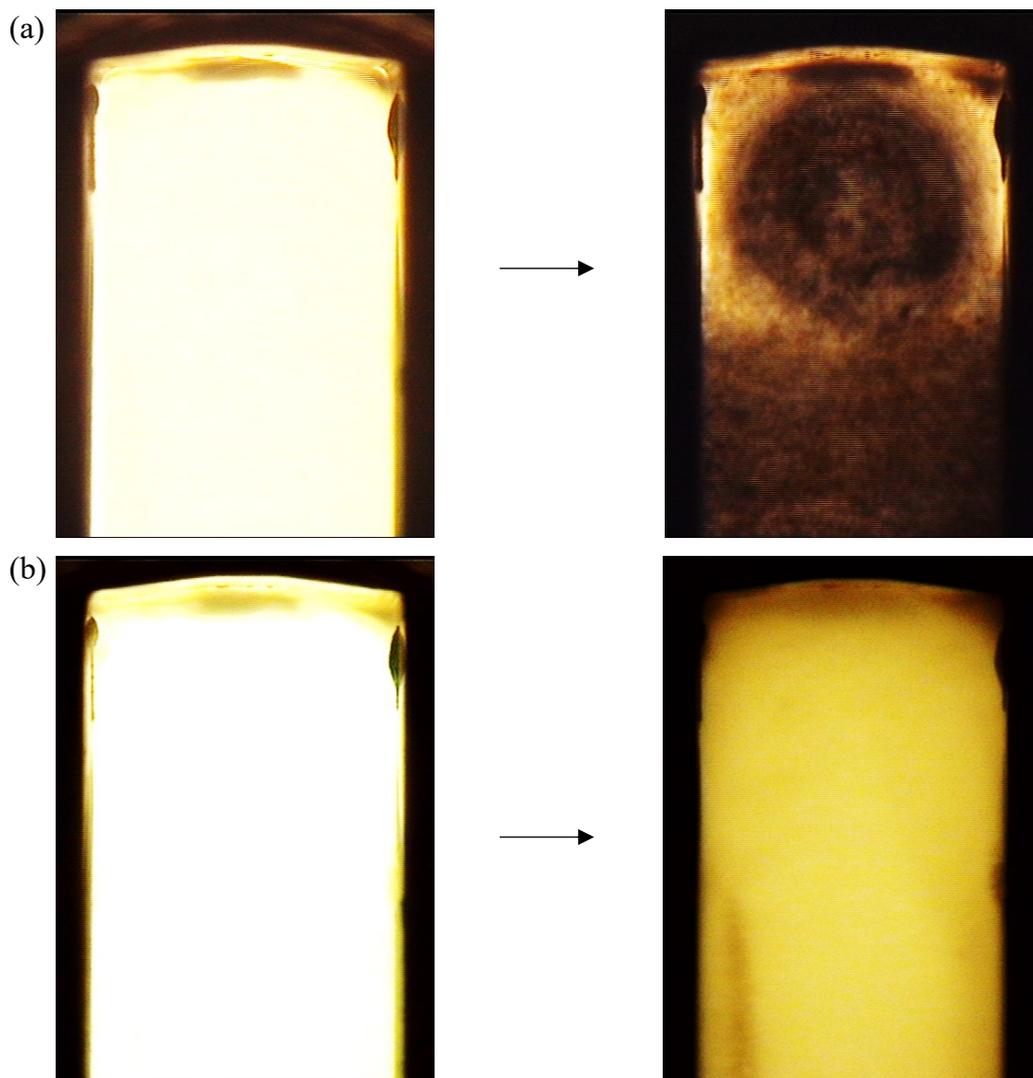
As transições de fases para pressão de bolha foram observadas de duas formas distintas: a baixas concentrações de CO₂ onde ocorre uma quebra clara na curva PV e a separação se dá pela formação bem definida de bolhas de CO₂ (vide Figura 5.3 (a)), e em concentrações altas de CO₂ e temperaturas elevadas um comportamento quase-crítico (do inglês *near-critical*) é observado, onde não existe uma quebra clara da curva PV devido à proximidade do ponto crítico e a separação de fases é pouco definida, se mostrando na forma de uma mudança suave na coloração do sistema (vide Figura 5.3 (b)). Esse comportamento é típico de misturas com alto teor de CO₂ e pode estar associado a alta densidade da fase fluida formada bem como à baixa tensão interfacial entre as fases e a alta viscosidade da fase líquida dificultando a coalescência.

As transições de pressão de orvalho estão identificadas nas Figuras 5.4 (a) - (c). É importante notar que existe uma singularidade entre as transições entre cada sistema em relação a composição: no sistema com menor concentração de metanol, a fase líquida tem aparência mais viscosa que em maior concentração de metanol (vide Figura 5.4 (a) e (b)). Ainda, a temperaturas mais baixas um vórtex de líquido é formado no visor de safira (Figura 5.4 (b)) enquanto em temperaturas mais altas a transição é observada inicialmente na forma de uma turbidez no sistema (vide Figura 3.4 (c)) e posteriormente na forma de um líquido bem definido. Ambos os comportamentos estão relacionados a proximidade com o ponto crítico, em transições de orvalho o sistema está inicialmente à direita do ponto crítico em um

diagrama pressão-temperatura, logo temperaturas mais próximas do ponto crítico geram maior quantidade de líquido em um menor passo de pressão. O compilado dos dados obtidos seguem na forma de diagramas pressão composição na Figura 5.5.

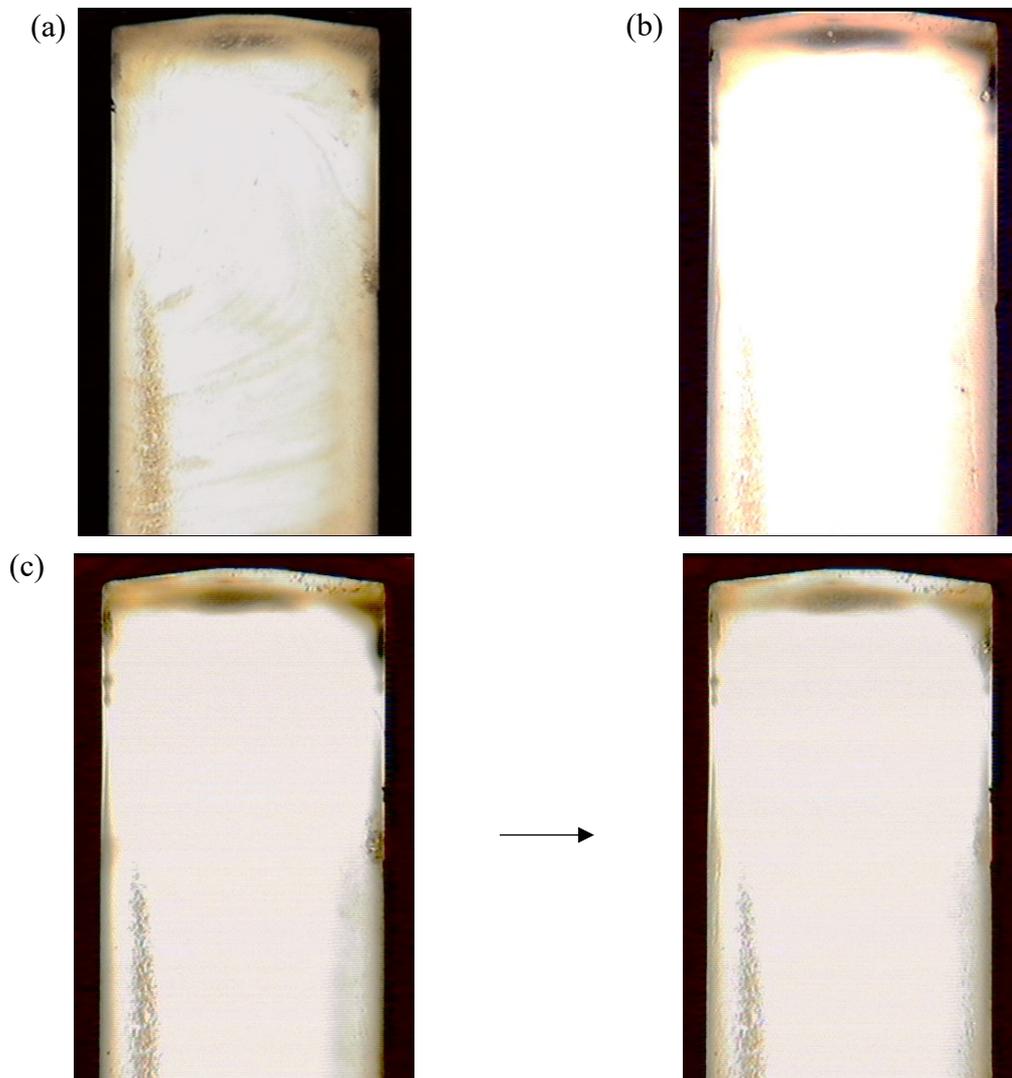
Ainda, é importante notar a variação da cadeia etoxilada dos compostos. No IGEPAL CO-720, as pressões de saturação são mais baixas em uma mesma fração molar de CO_2 em relação ao IGEPAL CO-630. Entretanto, os resultados são apresentados em fração molar, e o composto com maior cadeia etoxilada tem conseqüente maior massa molar, aumentando a proporção molar de CO_2 por unidade de massa. A adição de metanol ao sistema tem efeito análogo, uma vez que a massa molar do metanol é relativamente baixa, as pressões de saturação tendem a ser mais altas para uma mesma razão molar de CO_2 .

Figura 5.3 – Transição líquido para líquido + vapor com formação de bolhas dispersas (devido à agitação) bem definidas (a) e transição quase crítica (b). Sistema: (a) IGEPAL CO-630 + 65 % de CO_2 a 40 °C e (b) IGEPAL CO-630 + 90 % de CO_2 a 140 °C.



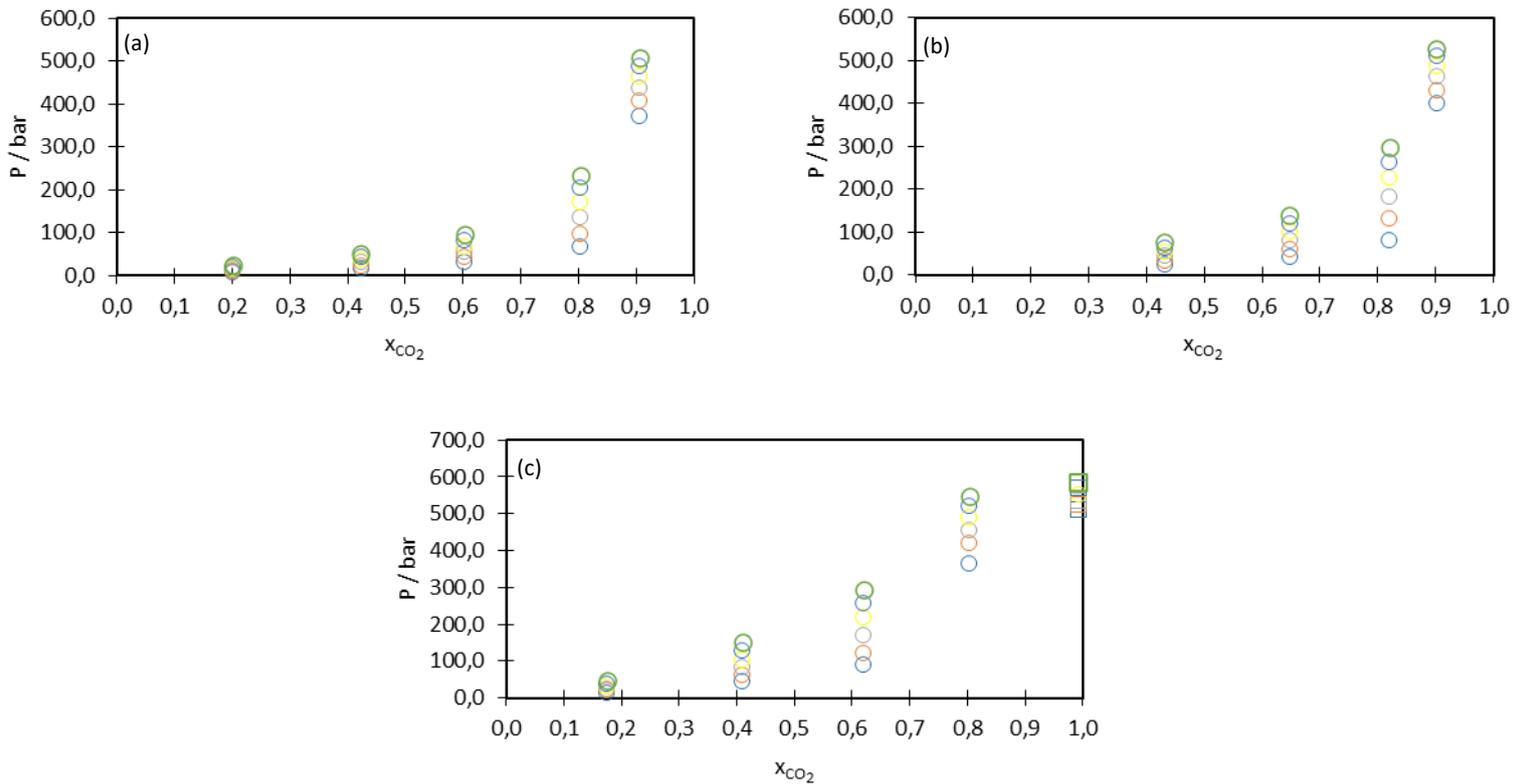
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 5.4 – Transições de orvalho (gás para líquido + gás) para os sistemas IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂, com (a) 0,099 % metanol e (b) 0,64 % metanol, ambas a 40 °C, enquanto em (c) a 140 °C e 0,64 % de metanol.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 5.5 – Diagramas pressão de saturação como função da composição de CO₂ para os sistemas (a) IGEPAL CO-720 + CO₂, (b) IGEPAL CO-630 + CO₂ e (c) IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂ (razão mássica mtanol/IGEPAL de 1/5,7). Círculos indicam transição do líquido para líquido + vapor enquanto quadrados indicam transição gás para líquido + gás. Cores são para temperatura: 313,15 K (azul - ○), 333,15 K (laranja - ◐), 353,15 K (cinza - ◑), 373,15 (amarelo - ◒), 393,15 K (azul claro - ◓), 413,15 K (verde - ◔).

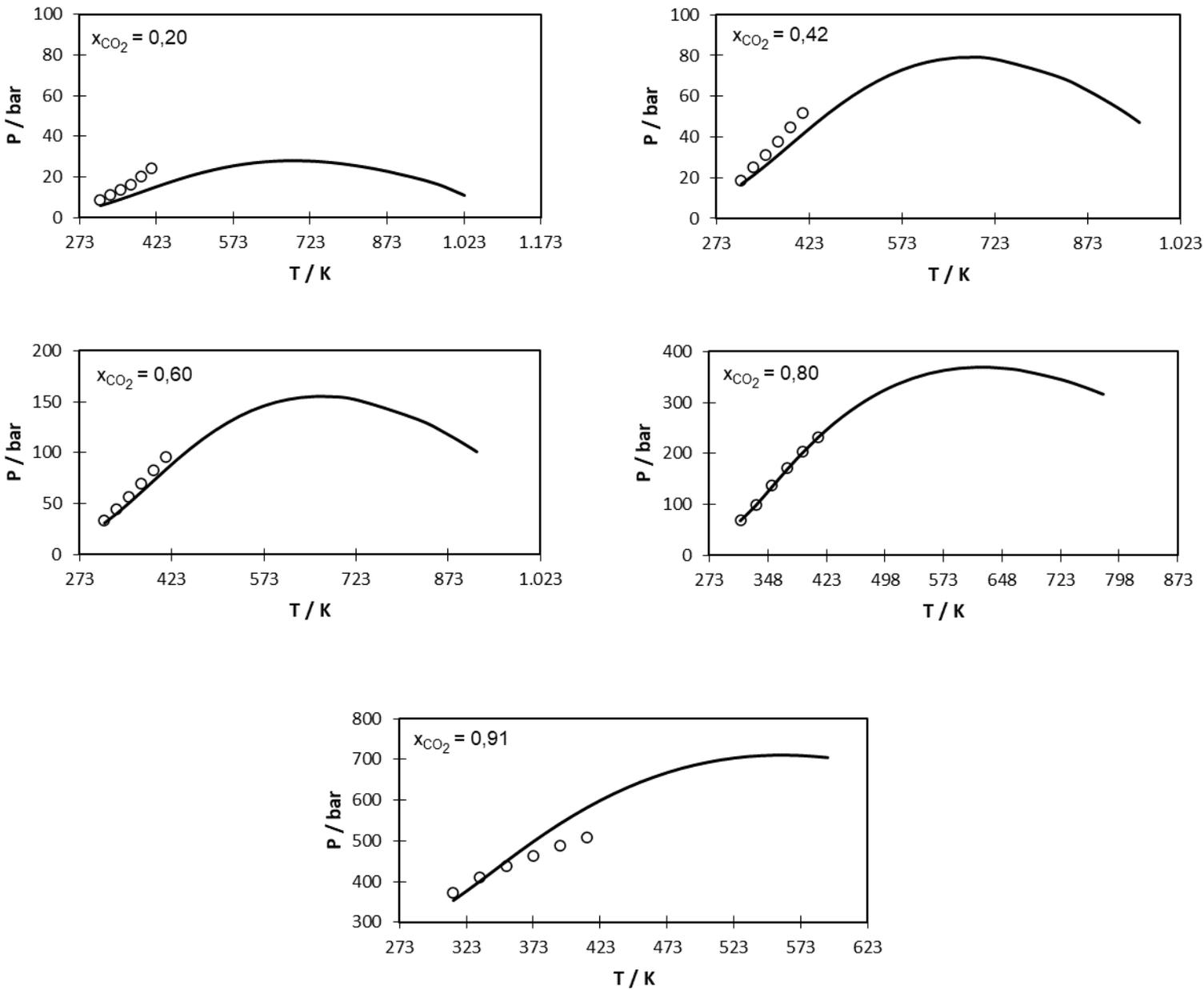


Fonte: Autoria própria (2023).

5.3.2 Modelagem termodinâmica

Os dados experimentais sobrepostos aos dados obtidos pela equação de estado PC-SAFT seguem na forma de diagramas pressão de saturação em função da temperatura nas Figuras 5.6 e 5.7 para os sistemas IGEPAL CO-720 + CO₂ e IGEPAL CO-630 + CO₂, respectivamente. É possível notar uma tendência comum aos sistemas estudados: Em menores composições de CO₂ a equação tende a subestimar os valores de pressão de saturação com o aumento da temperatura, sendo o inverso também verdadeiro, em sistemas com excesso de CO₂ a equação tende a superestimar os valores com o aumento da temperatura.

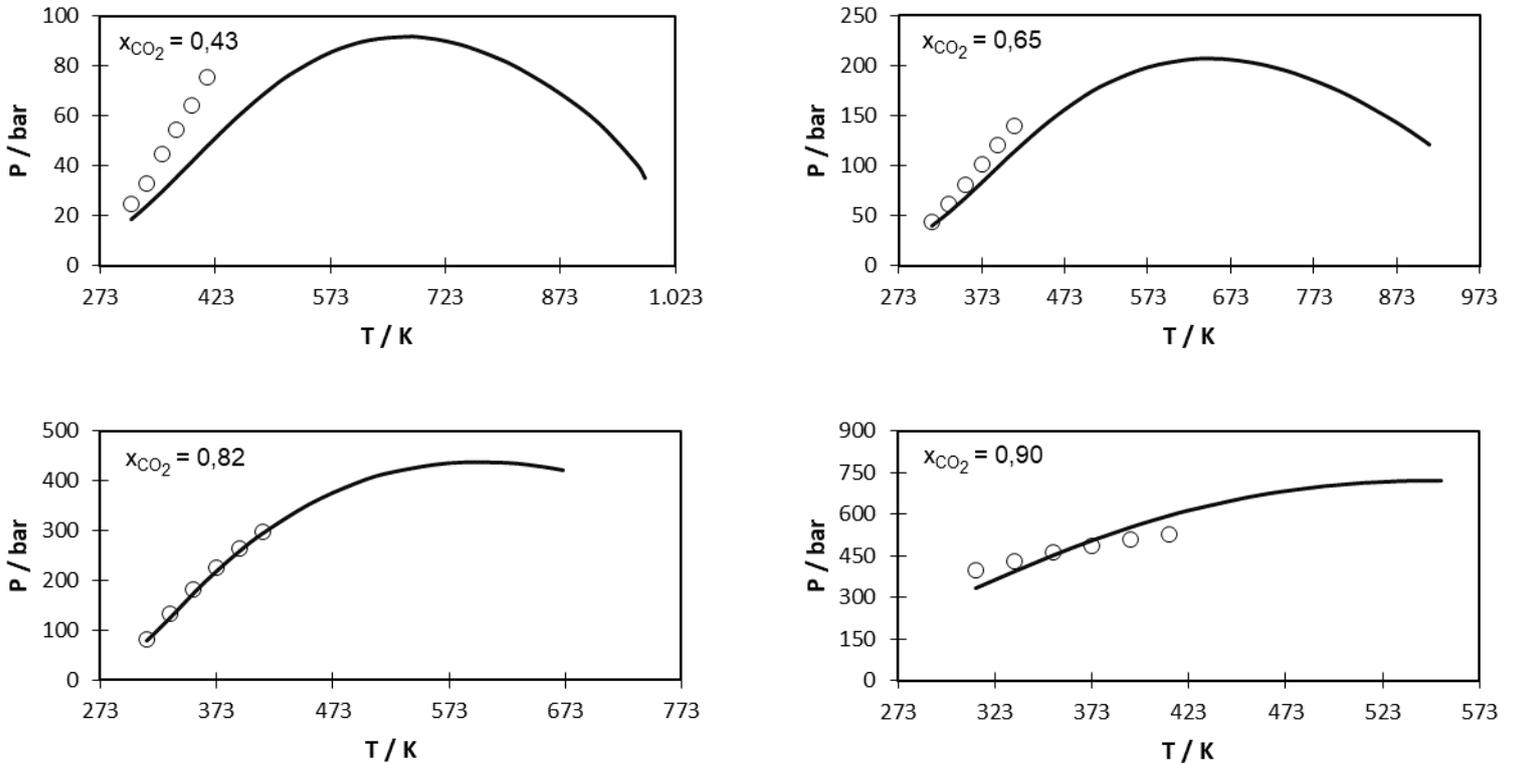
Figura 5.6 – Diagramas pressão de saturação pela temperatura para o sistema IGEPAL CO-720 + CO₂ com $k_{ij} = 0,003$. Círculos pontuais (○) são pontos experimentais enquanto linhas



contínuas (-) são para dados modelados.

Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 5.7 – Diagramas pressão de saturação pela temperatura para o sistema IGEPAL CO-630 + CO₂ com $k_{ij} = 0,001$. Círculos pontuais (○) são pontos experimentais enquanto linhas contínuas (-) são para dados modelados.



Fonte: Autoria própria (2023).

O parâmetro de interação binária obtido para o sistema IGEPAL CO-720 + CO₂ reduziu o %AARD em 3,67 % (17,47 % com $k_{ij} = 0$ e 13,80 % com $k_{ij} = 0,003$). Estudos envolvendo a modelagem da solubilidade de CO₂ em sistemas análogos são escassos. Em uma metodologia análoga à adotada neste trabalho para estimativa de parâmetros de componentes puros, Zubeir *et al.* (F. Zubeir et al., 2016) encontrou desvios máximos para solubilidade de CO₂ em solventes eutéticos na ordem de 8,4 %. Uma diferença importante foi que os autores adotaram um parâmetro de interação binária que é função da temperatura. Para sistemas não associativos, Ushiki *et al.* (Ushiki et al., 2023) obteve desvio máximo de 2,1 % para solubilidade de CO₂ em polímeros, considerando também um k_{ij} dependente da temperatura. Khoshsima e Shahriari (2017) estudaram um sistema composto por um surfactante não iônico (etileno glicol monometil éter) em solubilidade com CO₂ utilizando uma estratégia análoga de

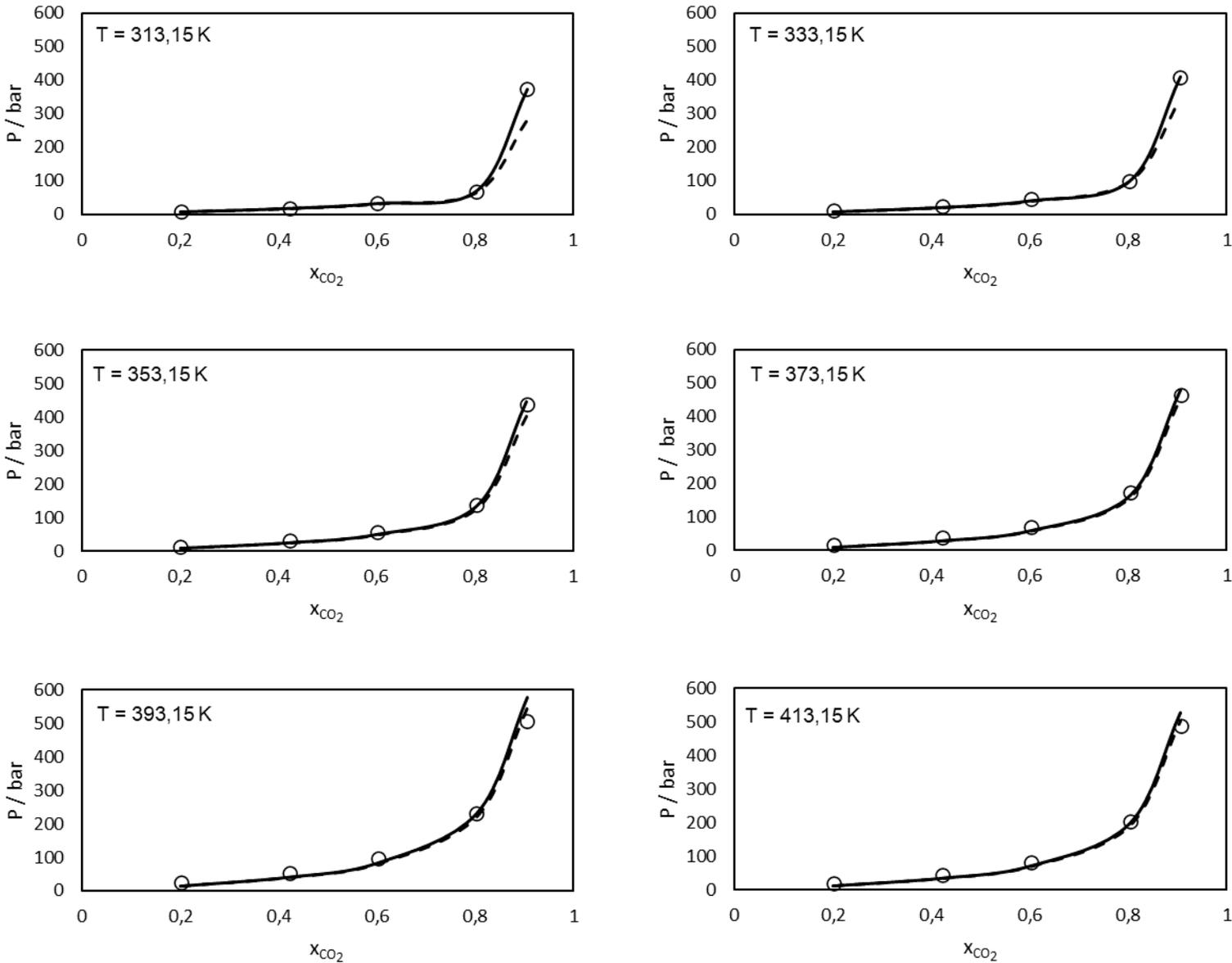
um k_{ij} dependente da temperatura, sendo observado um desvio médio relativo de 18,7% na temperatura de 343,7 K.

Os resultados para o sistema IGEPAL CO-630 + CO₂ (vide Figura 5.7) conseguiram seguir a tendência experimental observada para a redução do tamanho da cadeia etoxilada, com mesma tendência de superestimação de valores com o aumento da temperatura em composições altas de CO₂. O parâmetro de interação binária obtido foi condizente com os resultados do sistema com IGEPAL CO-720, com resultados em uma mesma ordem de grandeza dada a natureza química análoga dos compostos. O %AARD foi reduzido em 1,19 % (16,20 % com $k_{ij} = 0$ e 15,01 % com $k_{ij} = 0,001$) com o ajuste. A construção dos diagramas foi limitada à linha de pressões de bolha, terminando na proximidade com o ponto crítico da mistura.

Seguindo a metodologia utilizada por trabalhos análogos (Khoshsima; Shahriari, 2017) foi implementada a obtenção de uma relação da interação binária com a temperatura devido ao observado aumento do desvio com o aumento da temperatura. Os resultados seguem na forma de diagramas pressão como função da composição de CO₂ na figura 5.8 para o sistema IGEPAL CO-720 + CO₂.

Como esperado, o desvio médio relativo foi reduzido em relação aos dados sem a correção pela interação binária, embora o desvio seja pronunciado apenas nas menores temperaturas estudadas. É possível observar ainda que o desvio é fortemente dependente da composição de CO₂, conforme resultados análogos para sistemas associativos em misturas com CO₂ (Grenner et al., 2007a; Khalifa; Housam; Ahmed, 2018; Khoshsima; Shahriari, 2017; Shin; Shin; Kim, 2006). Esses desvios são associados principalmente a formação de dipolos polares em alta pressão e ao caráter associativos dos sistemas, sendo categorizados como diagramas complexos na classificação de van Konynenburg e Scott (Van Konynenburg; Scott, 1980). A tabela 5.5 sumariza os parâmetros de interação binária utilizados neste trabalho.

Figura 5.8 – Diagramas pressão de saturação pela composição de CO₂ para o sistema IGEPAL CO-720 + CO₂ com $k_{ij} = 0$ (linhas tracejadas) e com k_{ij} dependente da temperatura (linhas contínuas). Círculos pontuais (○) são pontos experimentais enquanto linhas são para dados



modelados.

Fonte: Autoria própria (2023).

Tabela 5.5 – Parâmetros de interação binária (k_{ij}) utilizados para cálculo de equilíbrio de fases.

	k_{ij}	
	Constante	Função da temperatura
CO-720/CO ₂	0,003	$-1,83 \times 10^{-5} \cdot T + 0,0093$
CO-630/CO ₂	0,001	$-3,81 \times 10^{-6} \cdot T + 0,0047$
Metanol/CO ₂	0,032	$-5,15 \times 10^{-2} \cdot \left(\frac{298,15}{T} - 1 \right) + 0,0327$

Fonte: Autoria própria (2023).

A tabela 5.6 sumariza os desvios médios relativos (%AARD) para os dados calculados em relação aos pontos experimentais. Como é possível observar pela própria equação do k_{ij} , a dependência com a temperatura é baixa e conseqüentemente pouco foi observado na redução dos desvios quando comparado com os dados calculados com a interação binária constante.

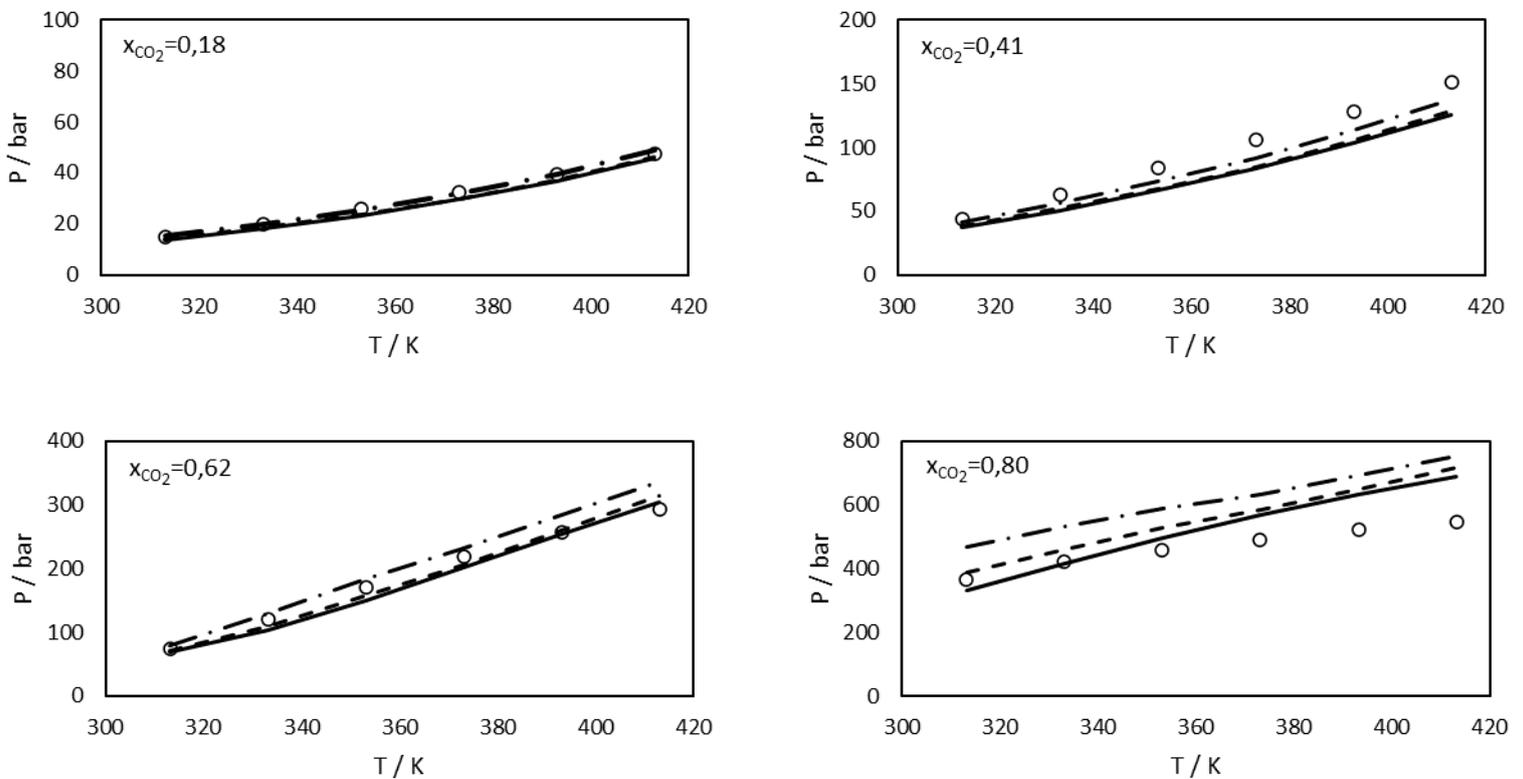
Tabela 5.6 – desvios médios relativos percentuais para os sistemas binários (IGEPAL CO-630 e CO-720 + CO₂) estudados.

	%AARD		
	$k_{ij}=0$	$k_{ij} \neq 0$ (cte)	$k_{ij}(T)$
CO-630 + CO ₂	16,20	15,01	13,49
CO-720 + CO ₂	17,48	13,81	13,63

Fonte: Autoria própria (2023).

Os dados para o sistema ternário IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂ foram modelados em três cenários com interações binárias dependentes da temperatura: $k_{ij} = 0$ para todos os pares; $k_{ij}(T)$ obtido neste trabalho (par IGEPAL CO-720 – CO₂) e 0 para os outros pares; e, $k_{ij}(T)$ obtido neste trabalho e dados da literatura para o par metanol – CO₂. O par metanol – IGEPAL CO-720 foi considerado 0 em todos os cenários. Os resultados obtidos seguem sumarizados na forma de diagramas pressão de saturação como função da temperatura na Figura 5.9. As curvas representam transições de líquido para líquido + gás.

Figura 5.9 – Diagramas pressão de saturação (L para L+V) pela temperatura para o sistema IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂. Círculos pontuais (o) são pontos experimentais enquanto linhas são para dados modelados. Linhas contínuas (-) representam $k_{ij} = 0$, linhas tracejadas (--) representam dados modelados com a interação metanol – CO₂ sendo 0, enquanto linhas descontínuas com pontos (-.-) são para todos os k_{ij} 's dependentes da temperatura na tabela 3.5.



Fonte: Autoria própria (2023).

Os cenários apresentados têm desvios semelhantes (conforme tabela 5.7) embora o comportamento da curva modelada se diferencie com o aumento da temperatura: sem interação binária o sistema é mais bem modelado em altas composições de CO₂, enquanto considerando todas as interações binárias o sistema tenha melhores resultados em menores composições de CO₂. A tendência da curva com a temperatura também é um ponto de análise: nos casos sem interação binária a tendência da curva tem discrepância com o resultado experimental, enquanto o inverso é verdadeiro.

Um ponto comum existe em relação a todos os resultados modelados (sistemas binários e ternário): o erro é dependente da composição de CO₂. Esse tipo de resultado é esperado uma vez que quanto maior a composição de CO₂ os sistemas se aproximam do estado crítico (o ponto de continuidade entre as fases líquido e vapor). A limitação imposta pelos surfactantes provavelmente impossibilitou a estimação de um ponto crítico para as misturas e conseqüentemente não foi possível realizar a modelagem de transição de pressão de orvalho (gás para líquido + gás).

Tabela 5.7 – Desvios médios relativos percentuais para os cenários estudados na modelagem do sistema ternário IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂ – I - $k_{ij} = 0$ para todos os pares, II - $k_{ij}(T)$ IGEPAL CO-720 – CO₂, e III - $k_{ij}(T)$ IGEPAL CO-720 – CO₂ e metanol – CO₂.

	%AARD		
	I	II	III
CO-720 + metanol + CO ₂	12,23	11,61	12,63

Fonte: Autoria própria (2024).

5.4 Conclusões

Comportamento de fases experimental para os sistemas binários: IGEPAL CO-720 + CO₂ e IGEPAL CO-630 + CO₂ e ternário: IGEPAL CO-720 + metanol + CO₂ foram determinadas em condições de alta temperatura e alta pressão num amplo espectro de composições de gás adicionado. O sistema tem comportamento típico de misturas de alta viscosidade, com dificuldade na separação de fases com alto teor de gás adicionado em pressões elevadas. Adicionalmente, a adição de metanol ao sistema foi responsável por aumentar a pressão de saturação para uma mesma fração molar de gás em relação ao surfactante puro, entretanto, para a pressão de orvalho o inverso é verdadeiro: a pressão de orvalho no sistema com teor de metanol maior foi mais baixa.

A modelagem termodinâmica foi realizada para os sistemas estudados por intermédio da equação de estado PC-SAFT, utilizando parâmetros de componentes puros para o surfactante obtidos por dados de densidade somente. Parâmetros de interação binária foram

obtidos para os sistemas estudados: IGEPAL CO-720 – CO₂ e IGEPAL CO-630 – CO₂ sendo efetivos na redução do erro, embora os parâmetros de componente puros somente já produziam bons resultados. A metodologia utilizada no trabalho para compostos em que a pressão de vapor não é facilmente mensurável corrobora com trabalhos análogos, expandindo para sistemas associativos.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foi possível avaliar as propriedades volumétricas e o comportamento de fases de misturas de surfactantes não iônico etoxilados (IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720) em misturas com metanol e dióxido de carbono. As propriedades volumétricas estimadas são de interesse industrial e acadêmico, com indícios de interações intermoleculares específicas, forte caráter associativo com contração de volume. Um novo conjunto de parâmetros da equação de estado PC-SAFT foi obtido para cada um dos surfactantes não iônicos estudados partindo de dados de densidade.

A determinação dos estados de equilíbrio para os surfactantes em misturas com CO₂ foi determinada por meio de métodos visuais, com obtenção de pressões de bolha e de orvalho. O teor molar de CO₂ foi fator crucial na determinação experimental do comportamento de fases, bem como na modelagem pela equação de estado PC-SAFT, sendo observada tendência de superestimação da pressão de saturação em composições maiores de CO₂. O conjunto de parâmetros obtido para cada componente pode ser validado para cálculos de equilíbrio, com resultados satisfatórios em misturas binárias (surfactante + CO₂) e ternárias (surfactante + metanol + CO₂) em composições de CO₂ mais baixas ($x_{CO_2} < 62\%$ nas condições estudadas para o sistema ternário).

O trabalho teve como foco cobrir esta lacuna de dados experimentais (propriedades volumétricas e de equilíbrio para surfactantes), bem como em prover meios preditivos confiáveis de estimação de propriedades e pontos de equilíbrio. Pacotes de softwares para modelagem termodinâmica dispõem de um conjunto amplo de equações de estado, porém parâmetros para compostos complexos dependem ainda de dados experimentais para correta estimação.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicação da teoria de associação intramolecular desenvolvida por Avlund (2011) para este tipo de composto, uma vez que o tamanho da cadeia e os sítios de associação do oxigênio do grupo éter podem favorecer este tipo de interação;
- Aplicação de um esquema de associação mais representativo dos compostos, embora o esquema adotado tenha gerado bons resultados, existem modelos mais completos que contam com cada molécula que possa associar na cadeia;
- Estudo com surfactantes ou compostos com cadeia etoxilada mais curta e compostos puros podem ser mais precisos na resposta molecular da modelagem, uma vez que abordagem utilizada aqui foi de simular um pseudo-componente, com parâmetros médios estimados;
- O próximo passo em relação ao experimental seria a utilização do etanol ao invés do metanol, uma vez que também tem ampla aplicação e decorre de riscos menores ao operador;
- Modelagem da pressão de orvalho, uma vez que não foram obtidos valores condizentes com o observado experimentalmente.
- Cálculo do coeficiente Joule-Thomson para os sistemas em questão e estimativa da queda de temperatura.

REFERÊNCIAS

- AGNETA, Mhenga; ZHAOMIN, Li; CHAO, Zhang; GERALD, Gwamba. Investigating synergism and antagonism of binary mixed surfactants for foam efficiency optimization in high salinity. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 175, p. 489–494, 2019. DOI: 10.1016/J.PETROL.2018.12.074.
- AHMAD, Mohamad Faiz; ISA, Nor Ashidi Mat; LIM, Wei Hong; ANG, Koon Meng. Differential evolution: A recent review based on state-of-the-art works. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, n. 5, p. 3831–3872, 2022. DOI: 10.1016/j.aej.2021.09.013.
- AHMED, Tarek. PVT Properties of Crude Oils. *In: Equations of State and PVT Analysis.* : Elsevier, 2016. pp. 239–466. DOI: 10.1016/B978-0-12-801570-4.00004-0.
- AITBELALE, Rachid; CHHITI, Younes; ALAOUI, Fatima Ezzahrae M. hamdi; SAHIB EDDINE, Abdelaziz; MUNÕZ RUJAS, Natalia; AGUILAR, Fernando. High-Pressure Soybean Oil Biodiesel Density: Experimental Measurements, Correlation by Tait Equation, and Perturbed Chain SAFT (PC-SAFT) Modeling. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 64, n. 9, p. 3994–4004, 2019. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00391.
- ALVES, Alanderson Arthur Araújo; DE MEDEIROS, Lucas Henrique Gomes; FEITOSA, Filipe Xavier; DE SANT'ANA, Hosiberto Batista. Thermodynamic Properties of Biodiesel and Petrodiesel Blends at High Pressure and High Temperature and a New Model for Density Prediction. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 67, n. 3, p. 607–621, 2022. DOI: 10.1021/acs.jced.1c00918.
- ANP. **Study on the Use of the Pre-Salt Natural Gas.** São Paulo, 2020.
- AVLUND, Ane S.; KONTOGEORGIS, Georgios M.; CHAPMAN, Walter G. Intramolecular association within the SAFT framework. **Molecular Physics**, v. 109, n. 14, p. 1759–1769, 2011. DOI: 10.1080/00268976.2011.589990.
- AVLUND, Ane S.; KONTOGEORGIS, Georgios M.; MICHELSEN, Michael L. Application of simplified PC-SAFT to glycol ethers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 1, p. 547–555, 2012. DOI: 10.1021/ie2011406.
- AVLUND, Ane Søgaaard. **Extension of association models to complex chemicals.** Tese (Doutorado)-Lyngby: Technical University of Denmark, Dinamarca, 2011.
- BAIRD, Zachariah Steven; UUSI-KYYNY, Petri; POKKI, Juha Pekka; PEDEGERT, Emilie; ALOPAEUS, Ville. Vapor Pressures, Densities, and PC-SAFT Parameters for 11 Bio-compounds. **International Journal of Thermophysics**, v. 40, n. 11, 2019. DOI: 10.1007/s10765-019-2570-9.
- BARRIOS, Nelson; JAVIER PATIÑO-AGUDELO, Álvaro; HERBERT QUINA, Frank; SALAS, Carlos; PEREIRA, Juan. Specific anion effects on the interfacial properties and aggregation of alkylphenol ethoxylate surfactants. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdã, v. 363, p. 119899, 2022. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2022.119899. Acesso em: 26 jul. 2023.

BAYRAK, Yuksel; ISCAN, Mehmet. Studies on the phase behavior of the system non-ionic surfactant/alcohol/alkane/H₂O. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 268, n. 1–3, p. 99–103, 2005. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.021.

BELHAJ, Ahmed Fatih; ELRAIES, Khaled Abdalla; MAHMOOD, Syed Mohammad; ZULKIFLI, Nazliah Nazma; AKBARI, Saeed; HUSSIEN, Osman SalahEldin. The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, n. 1, p. 125–137, 2020. DOI: 10.1007/s13202-019-0685-y.

BRAGA, Arthur J. O.; TAVARES, Frederico W.; NDIAYE, Papa M. A new high-pressure cell for equilibrium measurements of systems with fluid and solid phases. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 179, p. 105420, 2022. DOI: 10.1016/j.supflu.2021.105420.

BURROWS, Lauren C.; HAERI, Foad; CVETIC, Patricia; SANGUINITO, Sean; SHI, Fan; TAPRIYAL, Deepak; GOODMAN, Angela; ENICK, Robert M. A Literature Review of CO₂, Natural Gas, and Water-Based Fluids for Enhanced Oil Recovery in Unconventional Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 5, p. 5331–5380, 2020. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b03658.

BURROWS, Lauren C.; HAERI, Foad; TAPRIYAL, Deepak; LEMAIRE, Peter; SHAH, Parth G.; ALENZI, Adel; ENICK, Robert M.; CRANDALL, Dustin M.; GOODMAN, Angela. CO₂-Soluble Surfactants for Enhanced Oil Recovery from Shale. *Em: PROCEEDINGS OF THE 9TH UNCONVENTIONAL RESOURCES TECHNOLOGY CONFERENCE 2021*, Tulsa, OK, USA. **Anail...**. Tulsa, OK, USA: American Association of Petroleum Geologists, 2021. DOI: 10.15530/urtec-2021-5233.

BURROWS, Lauren C.; HAERI, Foad; TAPRIYAL, Deepak; SANGUINITO, Sean; SHAH, Parth G.; LEMAIRE, Peter; CRANDALL, Dustin; ENICK, Robert M.; GOODMAN, Angela. Dissolving Nonionic Surfactants in CO₂ to Improve Oil Recovery in Unconventional Reservoirs via Wettability Alteration. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 19, p. 11913–11929, 2022. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c02203.

CAI, Li ngxiao; YIN, Jiajia; WANG, Xiaopo. Density and Viscosity Investigation for Binary Mixtures of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers with 1-Propanol, 1-Butanol, and 1-Pentanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 67, n. 2, p. 334–345, 2022. DOI: 10.1021/acs.jced.1c00878.

CASSIÈDE, M.; PAULY, J.; MILHET, M.; RIVALETTO, M.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A. P.; DARIDON, J. L. A quartz crystal microbalance technique to study wax crystallization in the presence of gas. **Measurement Science and Technology**, v. 19, n. 6, p. 065704, 2008. DOI: 10.1088/0957-0233/19/6/065704.

CHACÓN VALERO, Angélica Maria; ALVES, Caiuã Araújo; FEITOSA, Filipe Xavier; DE SANT'ANA, Hosiberto Batista. Density and Volumetric Behavior of Ternary CO₂+ n-Decane + cis-Decalin (or + trans-Decalin) Mixtures at High Pressure and High Temperature. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 66, n. 4, p. 1684–1693, 2021. DOI: 10.1021/acs.jced.0c00989.

CHACON VALERO, Angelica Maria; FEITOSA, Filipe Xavier; BATISTA DE SANT'ANA, Hosiberto. Density and Volumetric Behavior of Binary CO₂+ n-Decane and Ternary CO₂+ n-

Decane + Naphthalene Systems at High Pressure and High Temperature. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 65, n. 7, p. 3499–3509, 2020. DOI: 10.1021/acs.jced.0c00090.

CHAPMAN, Walter G.; GUBBINS, Keith E.; JACKSON, George; RADOSZ, Maciej. New reference equation of state for associating liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 8, p. 1709–1721, 1990. b. DOI: 10.1021/ie00104a021.

CHEN, Peila; BOSE, Sushanta; SELVEINDRAN, Anand; THAKUR, Ganesh. Application of CCUS in India: Designing a CO₂ EOR and storage pilot in a mature field. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 124, p. 103858, 2023. DOI: 10.1016/j.ijggc.2023.103858.

CHUNG, Frank; SARATHI, Partha; JONES, Ray. **Modeling of asphaltene and wax precipitation. National Energy Technology Lab.(NETL), Bartlesville, OK (United States)**. National Inst. for Petroleum and Energy Research (NIPER), 1991.

DALTIN, Décio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. 1. ed. : Blucher, 2011. v. 1

DANTAS MEDEIROS, Hugo Andersson; LINO, Luiz Henrique Meneghel; ALVES, Alanderson Arthu Araújo; NETO, Moisés Alves Marcelino; FEITOSA, Filipe Xavier; DE SANT'ANA, Hosiberto Batista. Dew pressure point and liquid dropout of CH₄ + alcohol (methanol or ethanol) system with high gas content at high-pressure and high-temperature. **Fluid Phase Equilibria**, v. 573, p. 113873, 2023. DOI: 10.1016/j.fluid.2023.113873.

DARIDON, Jean-Luc; LIN, Chih-Wei; CARRIER, Hervé; PAULY, Jérôme; FLEMING, Felipe Pereira. 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, 2020. DOI: 10.1021/acs.jced.0c00144.

DÁVILA, María J.; ALCALDE, Rafael; ATILHAN, Mert; APARICIO, Santiago. P_ρT measurements and derived properties of liquid 1-alkanols. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 47, p. 241–259, 2012. DOI: 10.1016/j.jct.2011.10.023.

DE MEDEIROS, Lucas H. G.; ALVES, Alanderson A. A.; FEITOSA, Filipe X.; DE SANT'ANA, Hosiberto B. High-Pressure and High-Temperature Density Data, Derivative Properties, and Group Contribution Models Applied for 1-Methyl-3-octylimidazolium Trifluoromethanesulfonate, 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Dicyanamide, and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate Ionic Liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2022. DOI: 10.1021/acs.jced.2c00036.

DOHRN, Ralf; FONSECA, José M. S.; PEPPER, Stephanie. Experimental Methods for Phase Equilibria at High Pressures. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 3, n. 1, p. 343–367, 2012. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-062011-081008.

DYMOND, J. H.; MALHOTRA, R. The Tait equation: 100 years on. **International Journal of Thermophysics**, v. 9, n. 6, p. 941–951, nov. 1988.

ERIC W. LEMMON; MARK O. MCLINDEN; DANIEL G. FRIEND. Thermophysical Properties of Fluid Systems. In: **NIST Chemistry WebBook**. NIST Standard Reference Database Number 69. [s.l.: s.n.].

F. ZUBEIR, Lawien; HELD, Christoph; SADOWSKI, Gabriele; C. KROON, Maaïke. PC-SAFT Modeling of CO₂ Solubilities in Deep Eutectic Solvents. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 9, p. 2300–2310, 2016. DOI: 10.1021/acs.jpccb.5b07888.

FRANÇA, Daniela; COUTINHO, Dayane M.; BARRA, Thamara A.; XAVIER, Rafael S.; AZEVEDO, Débora A. Molecular-level characterization of Brazilian pre-salt crude oils by advanced analytical techniques. **Fuel**, v. 293, p. 120474, 2021. DOI: 10.1016/J.FUEL.2021.120474

GAVENAS, Ekaterina; ROSENDAHL, Knut Einar; SKJERPEN, Terje. CO₂-emissions from Norwegian oil and gas extraction. **Energy**, v. 90, p. 1956–1966, 2015. DOI: 10.1016/j.energy.2015.07.025.

GIBBS, J. Willard. **On the equilibrium of heterogeneous substances**: first [-second] part. [New Haven: Published by the Academy, 1874. DOI: 10.5479/sil.421748.39088007099781.

GODOI, José Maria Alves; DOS SANTOS MATAI, Patrícia Helena Lara. Enhanced oil recovery with carbon dioxide geosequestration: first steps at Pre-salt in Brazil. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 11, n. 3, p. 1429–1441, 2021. DOI: 10.1007/s13202-021-01102-8.

GRENNER, Andreas; KONTOGEORGIS, Georgios M.; VON SOLMS, Nicolas; MICHELSEN, Michael L. Application of PC-SAFT to glycol containing systems – PC-SAFT towards a predictive approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 261, n. 1–2, p. 248–257, 2007. a. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.04.025.

GROSS, Joachim; SADOWSKI, Gabriele. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 4, p. 1244–1260, 2001. DOI: 10.1021/ie0003887.

GROSS, Joachim; SADOWSKI, Gabriele. Modeling polymer systems using the perturbed-chain statistical associating fluid theory equation of state. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 5, p. 1084–1093, 2002. a. DOI: 10.1021/ie010449g.

GROSS, Joachim; SADOWSKI, Gabriele. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 22, p. 5510–5515, 2002. b. DOI: 10.1021/ie010954d.

GROSS, Joachim; VRABEC, Jadran. An equation-of-state contribution for polar components: Dipolar molecules. **AIChE Journal**, v. 52, n. 3, p. 1194–1204, 2006. DOI: 10.1002/aic.10683.

GU, Tiren; GALERA-GOMEZ, P. A. The effect of different alcohols and other polar organic additives on the cloud point of Triton X-100 in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 147, n. 3, p. 365–370, 1999.

GUARDIA, E.; MARTÍ, J.; PADRÓ, J. A.; SAIZ, L.; KOMOLKIN, A. V. Dynamics in hydrogen bonded liquids: water and alcohols. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdã, v. 96–97, n. 97, p. 3–17, 2002. DOI: 10.1016/S0167-7322(01)00342-7. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732201003427>. Acesso em: 23 jul. 2023.

HAERI, Foad; BURROWS, Lauren; LEMAIRE, Peter; ALENZI, Adel; SHAH, Parth; TAPRIYAL, Deepak; ENICK, Robert; CRANDALL, Dustin; GOODMAN, Angela. Laboratory-Scale CO₂ Huff 'n Puff EOR using Single Phase Solutions of CO₂ and CO₂ Soluble, Nonionic, Wettability Altering Additives. *Em: SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. OnePetro, 2020. DOI: 10.2118/201492-MS.

HASSAN, Anas M.; AL-SHALABI, Emad W.; ALAMERI, Waleed; KAMAL, Muhammad Shahzad; PATIL, Shirish; SHAKIL HUSSAIN, Syed Muhammad. Manifestations of surfactant-polymer flooding for successful field applications in carbonates under harsh conditions: A comprehensive review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Amsterdã, v. 220, p. 111243, 2023. DOI: 10.1016/J.PETROL.2022.111243. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410522010956>. Acesso em: 26 jul. 2023.

HASTINGS, Astley; SMITH, Pete. Achieving Net Zero Emissions Requires the Knowledge and Skills of the Oil and Gas Industry. **Frontiers in Climate**, v. 2, 2020. DOI: 10.3389/fclim.2020.601778.

HELD, Christoph; RESCHKE, Thomas; MOHAMMAD, Sultan; LUZA, Armando; SADOWSKI, Gabriele. ePC-SAFT revised. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 12, p. 2884–2897, 2014. DOI: 10.1016/j.cherd.2014.05.017.

HOANG, Hai; GALLIERO, Guillaume. Predictive Tait equation for non-polar and weakly polar fluids: Applications to liquids and liquid mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdã, v. 425, p. 143–151, 2016. DOI: 10.1016/J.FLUID.2016.05.026. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838121630259X>. Acesso em: 18 jul. 2023.

HOFMAN, Tadeusz; GOŁDON, Andrzej; NEVINES, Ashley; LETCHER, Trevor M. Densities, excess volumes, isobaric expansivity, and isothermal compressibility of the (1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate + methanol) system at temperatures (283.15 to 333.15) K and pressures from (0.1 to 35) MPa. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 4, p. 580–591, 2008. DOI: 10.1016/j.jct.2007.11.011.

HUANG, Stanley H.; RADOSZ, Maciej. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 11, p. 2284-2294, 1990.

IEA, **World total energy supply by source, 1971-2019**, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/world-total-energy-supply-by-source-1971-2019>, IEA. Licence: CC BY 4.0

JAMALI, Asma; BEHNEJAD, Hassan. Observations regarding the first and second order thermodynamic derivative properties of non-polar and light polar fluids by perturbed chain-SAFT equations of state. **Cryogenics**, v. 99, p. 78–86, 2019. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2019.03.002.

JIAN, Guoqing; ALCORN, Zachary; ZHANG, Leilei; PUERTO, Maura C.; SOROUSH, Samaneh; GRAUE, Arne; BISWAL, Sibani Lisa; HIRASAKI, George J. Evaluation of a Nonionic Surfactant Foam for CO₂ Mobility Control in a Heterogeneous Carbonate Reservoir. **SPE Journal**, v. 25, n. 06, p. 3481–3493, 2020. DOI: 10.2118/203822-PA.

JONES, E.; OLIPHANT, E.; PETERSON, P. **SciPy: Open Source Scientific Tools for Python**. New York: Nature Methods, 2001.

KARTSEV, V. N. et al. The temperature dependence of internal pressure in liquids. **RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C/C OF ZHURNAL FIZICHESKOI KHIMII**, v. 76, n. 6, p. 903-905, 2002.

KHALIFA, Mejri; HOUSAM, Binous; AHMED, Bellagi. Modeling of the phase behavior of CO₂ in water, methanol, ethanol and acetone by different equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 469, p. 9–25, 2018. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.04.006.

KHOSHSIMA, Ali; SHAHRIARI, Reza. Modeling study of the phase behavior of mixtures containing non-ionic glycol ether surfactant. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 529–541, 2017. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.01.058.

KLEINER, Matthias; SADOWSKI, Gabriele. Modeling of Polar Systems Using PCP-SAFT: An Approach to Account for Induced-Association Interactions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 43, p. 15544–15553, 2007. DOI: 10.1021/jp072640v.

KONTOGEOORGIS, Georgios M.; PRIVAT, Romain; JAUBERT, Jean-Noël. Taking Another Look at the van der Waals Equation of State—Almost 150 Years Later. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 64, n. 11, p. 4619–4637, 2019. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00264.

KUMAR, Sunil; MANDAL, Ajay. Investigation on stabilization of CO₂ foam by ionic and nonionic surfactants in presence of different additives for application in enhanced oil recovery. **Applied Surface Science**, v. 420, p. 9–20, 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.05.126.

KUNIEDA, H.; SHINODA, K. PHASE BEHAVIOR IN SYSTEMS OF NONIONIC SURFACTANT/ WATER/ OIL AROUND THE HYDROPHILE-LIPOPHILE-BALANCE-TEMPERATURE (HLB-TEMPERATURE). **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 3, n. 3, p. 233–244, 1982. DOI: 10.1080/01932698208943639.

KUNIEDA, Hironobu; FRIBERG, Stig E. Critical Phenomena in a Surfactant/Water/Oil System. Basic Study on the Correlation between Solubilization, Microemulsion, and Ultralow Interfacial Tensions. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 54, n. 4, p. 1010–1014, 1981. DOI: 10.1246/bcsj.54.1010.

LAFITTE, Thomas; BESSIERES, David; PIÑEIRO, Manuel M.; DARIDON, Jean-Luc. Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 2, 2006. DOI: 10.1063/1.2140276.

LI, Jing Liang; BAI, Dong Shun; CHEN, Bing Hung. Effects of additives on the cloud points of selected nonionic linear ethoxylated alcohol surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 346, n. 1–3, p. 237–243, 2009. DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2009.06.020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775709003902>. Acesso em: 26 jul. 2023.

LIU, J.; QI, X.; LI, L.; CHANG, N.; WEI, J.; FANG, D.; ZHANG, Z. Physical Properties and Its Estimation of Binary Mixtures of Ether-Functionalized Ionic Liquids

[C²O1IM][NTF²] with Alcohols. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 65, n. 11, p. 5176–5183, 2020. DOI: 10.1021/acs.jced.0c00298.

LOMMERSE, Jos P. M.; PRICE, Sarah L.; TAYLOR, Robin. Hydrogen Bonding of Carbonyl, Ether, and Ester Oxygen Atoms with Alkanol Hydroxyl Groups. **J Comput Chem**, v. 18, 1997.

MAKOGON, Taras Y. Initial diagnosis and solution of flow assurance production problems in operations. *Em: Handbook of Multiphase Flow Assurance*. : Elsevier, 2019. pp. 35–42. DOI: 10.1016/B978-0-12-813062-9.00002-6.

MD SAAD, Nurul Adha; MOHSHIM, Dzeti Farhah; MALIK, Azlinda Abdul. Temperature effects on anionic/nonionic surfactant mixture and silica nanofluid dispersion for foam-EOR. **Materials Today: Proceedings**, v. 51, p. 1282–1287, 2022. DOI: 10.1016/J.MATPR.2021.10.196. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785321067031>. Acesso em: 26 jul. 2023.

MEDEIROS, Lucas Henrique Gomes De; ALVES, Alanderson Arthu Araújo; FEITOSA, Filipe Xavier; SANT'ANA, Hosiberto Batista De. Cation effect on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-based ionic liquids with triethylsulfonium, 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium, 1-methyl-1-propylpyrrolidinium, and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium density at high pressure. **Journal of Molecular Liquids**, v. 354, 2022. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.118851.

MEDEIROS, Hugo Andersson Dantas; ALVES, Alanderson Arthu Araújo; DARIDON, Jean Luc; DE SANT'ANA, Hosiberto Batista; FEITOSA, Filipe Xavier. Fluid phase equilibria of Brazilian presalt crude oil – CO₂ systems at high pressure and high temperature. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 201, p. 106033, 2023. DOI: 10.1016/j.supflu.2023.106033.

MOHAMMADKHANI, Rokhsareh; PAKNEJAD, Ameneh; ZAREI, Hosseinali. Thermodynamic Properties of Amines under High Temperature and Pressure: Experimental Results Correlating with a New Modified Tait-like Equation and PC-SAFT. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 49, p. 16978–16988, 2018. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b04732.

MOKHTARI, Zohre; PAKRAVESH, Arash; ZAREI, Hosseinali. High-pressure densities of 2-(dimethylamino) ethanol and 2-(diethylamino) ethanol: Measurement and modeling with new modified Tait and PC-SAFT equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 572, 2023. DOI: 10.1016/j.fluid.2023.113825.

MORÉ, Jorge J. The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory. *In: Numerical analysis: proceedings of the biennial Conference held at Dundee, June 28–July 1, 1977*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. pp. 105-116.

NAKAMA, Y. Surfactants. *In: Cosmetic Science and Technology*. : Elsevier, 2017. pp. 231–244. DOI: 10.1016/B978-0-12-802005-0.00015-X.

NISHIKIDO, Nagamune. Phase equilibria of nonionic surfactant-water systems as a function of temperature and pressure: Effect of mixing of surfactants. **Journal of colloid and interface science**, v. 136, n. 2, p. 401-407, 1990. DOI: 10.1016/0021-9797(90)90387-4.

NIU, Qiqi; DONG, Zhaoxia; LV, Qichao; ZHANG, Fengfan; SHEN, Hao; YANG, Zihao; LIN, Meiqin; ZHANG, Juan; XIAO, Kang. Role of interfacial and bulk properties of long-chain viscoelastic surfactant in stabilization mechanism of CO₂ foam for CCUS. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 66, p. 102297, 2022. DOI: 10.1016/j.jcou.2022.102297.

PAIVA, Camila Leite; PINHEIRO, Regiane Silva; FEITOSA, Filipe Xavier; BATISTA DE SANT'ANA, Hosiberto. Viscosity and Density of Binary Mixtures of Toluene + Igepal (CO-520, CO-630, CO-720, and CA-720) at $T = 293.15$ – 333.15 K and Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 65, n. 2, p. 540–548, 2020. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00718.

PAIVA, Camila Leite; PINHEIRO, Regiane Silva; FEITOSA, Filipe Xavier; DE SANT'ANA, Hosiberto Batista. Viscosity and Density of Binary Mixtures of Ethanol + Igepal (CO-520, CO-630, CO-720, and CA-720). **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 64, n. 2, p. 594–602, 2019. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00793.

PAL, Amalendu; GABA, Rekha. Densities, excess molar volumes, speeds of sound and isothermal compressibilities for {2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol + n-alkanol} systems at temperatures between (288.15 and 308.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 5, p. 750–758, 2008. DOI: 10.1016/j.jct.2008.01.015.

PRAUSNITZ, John M.; LICHTENTHALER, Rudiger N.; DE AZEVEDO, Edmundo Gomes. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. : Pearson Education, 1998. DOI: 10.1002/cjce.5450780222.

ROMERO YANES, Jose F.; DE SANT'ANA, Hosiberto B.; FEITOSA, Filipe X.; PUJOL, Magali; COLLELL, Julien; PAULY, Jérôme; FLEMING, Felipe P.; MONTEL, François; DARIDON, Jean-Luc. 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, 2020. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03064.

ROMERO YANES, Jose F.; LIN, Chih-Wei; DE SANT'ANA, Hosiberto B.; PUJOL, Magali; COLLELL, Julien; PAULY, Jérôme; FLEMING, Felipe P.; MONTEL, François; DARIDON, Jean-Luc. 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, 2021. a. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c02980.

ROMERO YANES, José Francisco; FEITOSA, Filipe Xavier; FLEMING, Felipe Pereira; DE SANT'ANA, Hosiberto Batista. 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, 2021. b. DOI: 10.1021/acs.jced.0c00988.

ROY, Mahendra Nath; SINHA, Anuradha; SINHA, Biswajit. Excess Molar Volumes, Viscosity Deviations and Isentropic Compressibility of Binary Mixtures Containing 1,3-Dioxolane and Monoalcohols at 303.15 K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 1311–1325, 2005. DOI: 10.1007/s10953-005-8022-0.

SHAIKH, Vasim R.; MAHIRE, Rahul R.; BORASE, Namrata V.; PATIL, Swati D.; PATIL, Pankaj D.; PATIL, Kesharsingh J. Studies of intrinsic volumes of ethylene glycol and polyethylene glycol–300 molecules in aqueous solutions at 298.15 K: Application of Tammann–Tait–Gibson (TTG) equation of state. **Journal of Molecular Liquids**, v. 346, 2022. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117056.

SHAIKH, Vasim R.; TOMAR, Preeti A.; PATIL, Kesharsingh J. Studies of internal pressure in aqueous solutions of a surfactant (decyltrimethylammonium bromide) at 298.15 K: Understanding and use of Gibson–Tait equation. **Chemical Physics Impact**, v. 1, 2020. DOI: 10.1016/j.chphi.2020.100003.

SHIN, Moon Sam; SHIN, Jungin; KIM, Hwayong. Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide and nonionic surfactant system at elevated pressures. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 3, p. 464–468, 2006. DOI: 10.1007/BF02706750.

SIMONCELLI, Ana P. P.; GOMÉZ, Wilfred; CHARIN, Rafael M.; FLEMING, Felipe P.; NDIAYE, Papa M.; TAVARES, Frederico W. Phase behavior of systems with high CO₂ content: Experiments and thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 515, 2020. DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112574.

SOTTMANN, T.; STREY, R. Ultralow interfacial tensions in water–n-alkane–surfactant systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 20, p. 8606–8615, 1997. DOI: 10.1063/1.473916.

SRINIVAS, Mekapati; RANGAIAH, G. P. A study of differential evolution and tabu search for benchmark, phase equilibrium and phase stability problems. **Computers & Chemical Engineering**, v. 31, n. 7, p. 760–772, 2007. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2006.07.015.

STORN, Rainer; PRICE, Kenneth. Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces. **Journal of Global Optimization**, v. 11, n. 4, p. 341–359, 1997. DOI: 10.1023/A:1008202821328.

STOYCHEV, Ivan; GALY, Julien; FOURNEL, Bruno; LACROIX-DESMAZES, Patrick; KLEINER, Matthias; SADOWSKI, Gabriele. Modeling the phase behavior of PEO-PPO-PEO surfactants in carbon dioxide using the PC-SAFT equation of state: Application to dry decontamination of solid substrates. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 5, p. 1551–1559, 2009. DOI: 10.1021/je800875k.

SUN, Tongfan et al. Acoustic and thermodynamic properties of methanol from 273 to 333 K and at pressures to 280 MPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 33, n. 4, p. 395–398, 1988.

UMAR, Abubakar Abubakar; SAAID, Ismail Bin Mohd; SULAIMON, Aliyu Adebayo; PILUS, Rashidah Bint Mohd. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, p. 673–690, 2018. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.03.014.

USHIKI, Ikuo; OTA, Saki; KIHARA, Shin-ichi; TAKISHIMA, Shigeki. CO₂ solubility and diffusivity in poly(vinyl acetate) studied using the PC-SAFT and free volume theory. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 194, p. 105836, 2023. DOI: 10.1016/j.supflu.2022.105836.

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, 1980. DOI: 10.1098/rsta.1980.0266.

VON SOLMS, Nicolas; KOUSKOUMVEKAKI, Irene A.; MICHELSEN, Michael L.; KONTOGEORGIS, Georgios M. Capabilities, limitations and challenges of a simplified PC-SAFT equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 241, n. 1–2, p. 344–353, 2006. DOI: 10.1016/j.fluid.2006.01.001.

WANG, Yefei; XU, Huaimin; YU, Weizhao; BAI, Baojun; SONG, Xinwang; ZHANG, Jichao. Surfactant induced reservoir wettability alteration: Recent theoretical and experimental advances in enhanced oil recovery. **Petroleum Science**, v. 8, n. 4, p. 463–476, 2011. DOI: 10.1007/s12182-011-0164-7.

WOLBACH, Jeffrey P.; SANDLER, Stanley I. Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of cross-associating mixtures. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 37, n. 8, p. 2917–2928, 1998.

ROMERO YANES, J. F.; MONTEL, F.; DARIDON, J. L. Fluid phase equilibria in asymmetric model systems. Part I: CO₂+ diphenylmethane. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 186, p. 105585, 2022. a. DOI: 10.1016/J.SUPFLU.2022.105585.

ROMERO YANES, J. F.; MONTEL, F.; DARIDON, J. L. Fluid phase equilibria in asymmetric model systems. Part II: CO₂ + 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 189, p. 105721, 2022. b. DOI: 10.1016/J.SUPFLU.2022.105721.

ZHANG, Chao; WU, Pingkeng; LI, Zhaomin; LIU, Tao; ZHAO, Ling; HU, Dongdong. Ethanol enhanced anionic surfactant solubility in CO₂ and CO₂ foam stability: MD simulation and experimental investigations. **Fuel**, v. 267, p. 117162, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117162.

ZID, Sarra; BAZILE, Jean-Patrick; DARIDON, Jean-Luc; PIÑA-MARTINEZ, Andrés; JAUBERT, Jean-Noël; VITU, Stéphane. Fluid phase equilibria for the CO₂ + 2,3-dimethylbutane binary system from 291.9 K to 373.1 K. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 179, p. 105387, 2022. DOI: 10.1016/j.supflu.2021.105387.

ZORĘBSKI, Edward; MUSIAŁ, Małgorzata; DZIDA, Marzena. Relation between temperature–pressure dependence of internal pressure and intermolecular interactions in ionic liquids – Comparison with molecular liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 131, p. 347–359, 2019. DOI: 10.1016/j.jct.2018.11.007.

ZUBEIR, Lawien F.; HELD, Christoph; SADOWSKI, Gabriele; KROON, Maaïke C. PC-SAFT Modeling of CO₂ Solubilities in Deep Eutectic Solvents. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 9, p. 2300–2310, 2016. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07888.

ANEXO A - CONSTANTES PARA O POLINÔMIO DAS EQUAÇÕES 1.18 E 1.19

<i>i</i>	a_{0i}	a_{1i}	a_{2i}	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}
0	0,910563	-0,3084	-0,09061	0,724095	-0,57555	0,097688
1	0,636128	0,186053	0,452784	2,238279	0,69951	-0,25576
2	2,686135	-2,503	0,59627	-4,00258	3,892567	-9,15586
3	-26,5474	1,419794	-1,72418	-21,0036	-17,2155	0,642076
4	7,759209	-65,2559	-4,13021	6,855641	2,672264	-38,8044
5	-159,592	3,31868	3,776632	6,551338	-161,826	93,62677
6	91,29777	-33,7469	-8,67285	-355,602	-165,208	-29,6669

Fonte: Autoria própria (2023).

ANEXO B - TERMO ASSOCIATIVO DO FATOR DE COMPRESSIBILIDADE DA EQUAÇÃO DE ESTADO PC-SAFT.

$$Z^{assoc} = \sum_i X_i \frac{\mu_i^{assoc}}{RT} - \frac{a^{assoc}}{RT}$$

A parcela associativa da energia de Helmholtz pode ser escrita como:

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \ln(X^A) - \frac{X^A}{2} + \ln(X^B) - \frac{X^B}{2} + 1$$

Neste caso já escrita para dois sítios de associação, que é o caso de todos os compostos deste trabalho. X^A é a fração de moléculas não ligadas ao sítio A, e pode ser determinada como:

$$X^A = \left[1 + N_{AV} \sum_{B_j} \rho X^B \Delta^{AB} \right]^{-1}$$

Δ^{AB} é a força de associação entre os sítios A e B e pode ser calculado como:

$$\Delta^{AB} = \sigma_{ij}^3 g_{ij}^{HS}(d_{ij}) \kappa^{A_i B_j} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT} - 1\right) \right]$$

O somatório \sum_{B_j} designa que o somatório se dá nos sítios de associação da molécula j .

O potencial químico, conforme desenvolvido por Chapman et al. (CHAPMAN et al., 1990b):

$$\frac{\mu_i^{assoc}}{RT} = \sum_{A_i} \left[\ln(X^{A_i}) - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i + \sum_j \rho_j \sum_{A_j} \left[\left(\frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_j \neq i} \left[\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \right]$$

onde X_i é a fração molar do componente i , X^{A_i} é a fração molar do componente i não ligada no sítio A, M_i é o número de sítios de associação no componente i e ρ_j é a densidade molar do componente j ($\rho_j = X_j \rho$).

$$\left(\frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_j \neq i} = -(X^{A_j})^2 \left[N_{AV} \sum_{B_i} X^{B_i} \Delta^{A_j B_i} + \sum_k \sum_{B_k} N_{AV} \rho_k \left[\Delta^{A_j B_k} \left(\frac{\partial X^{B_k}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_j \neq i} + X^{B_k} \left(\frac{\partial \Delta^{A_j B_k}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_j \neq i} \right] \right]$$

onde $\Delta^{A_j B_k}$ é a força de interação entre o sítio A da molécula j e o sítio B da molécula k . Os subscritos i , j e k são apenas para diferenciar moléculas. Como os esquemas de associação utilizados foram aproximados para 2B, $X^{A_i} = X^{B_i}$ em uma mesma molécula. A derivada da força de interação é calculada como:

$$\left(\frac{\partial \Delta^{A_j B_k}}{\partial \rho_i}\right)_{T, \rho_j \neq i} = \sigma_{jk}^3 \left[\left(\frac{\partial g_{jk}^{HS}(d_{jk})}{\partial \rho_i}\right)_{T, \rho_j \neq i} \right] \kappa^{A_j B_k} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_j B_k}}{kT} - 1\right) \right]$$

E, por fim,

$$\left(\frac{\partial g_{jk}^{HS}(d_{jk})}{\partial \rho_i}\right)_{T, \rho_j \neq i} = \frac{\pi N_{AV}}{6} m_i \left[\frac{d_i^3}{(1-\zeta_3)^2} + 3 \frac{d_j d_k}{d_j + d_k} \left[\frac{d_i^2}{(1-\zeta_3)^2} + 2 \frac{d_i^3 \zeta_2}{(1-\zeta_3)^3} \right] + 2 \left(\frac{d_j d_k}{d_j + d_k} \right)^2 \left[\frac{2 d_i^2 \zeta_2}{(1-\zeta_3)^3} + \right. \right. \\ \left. \left. 3 \frac{d_i^3 (\zeta_2)^2}{(1-\zeta_3)^4} \right] \right]$$

Onde, m_i é o parâmetro do comprimento de cadeia e d e o diâmetro de segmento dependente da temperatura. Todos os parâmetros foram discutidos com mais detalhes ao longo do texto. Esta parte do trabalho foi baseada no trabalho de Baird et al. (BAIRD et al., 2019).

ANEXO C - CÁLCULOS DE INCERTEZA

As equações a seguir calcularam a incerteza da densidade e as propriedades derivadas:

- Incerteza padrão combinada da fração molar:

$$u(x_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial x_i}{\partial n_i} \right) \cdot u(m_i) \right]^2} \quad \text{eq. a1}$$

onde n é o número de componentes e m_i é a massa do componente i na mistura. $u(m_i)$ é a incerteza na ponderação de massa, estimada após a incerteza padrões da balança digital de 0,0001 g e $u(m_i) = \sqrt{2 * 0,0001}$, ou $u(m_i) = \sqrt{2 * 0,005}$

- Incerteza padrão combinada da densidade:

$$u(\rho) = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) \cdot u(T) \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right) \cdot u(P) \right]^2 + (u_r)^2 + (u_{ec})^2} \quad \text{eq. a2}$$

onde $u(T)$ é a incerteza padrões na temperatura (estimada em $u_r = 0,02$ K), $u(P)$ é a incerteza padrões da pressão (estimada em $u_r = 0,7$ MPa), u_r é o erro de repetibilidade do densímetro (estimado em $u_r = 0,01$ kg · m⁻³) e u_{ec} é a incerteza de calibração do equipamento (estimada em $u_{ec} = 0,58$ kg · m⁻³).

- Incerteza padrão combinada do volume molar em excesso:

$$u(V^E) = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial x_1} \right) \cdot u(x_1) \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial \rho_1} \right) \cdot u(\rho_1) \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial x_2} \right) \cdot u(x_2) \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial \rho_2} \right) \cdot u(\rho_2) \right]^2} \quad \text{eq. a3}$$

onde $u(x_1)$ e $u(x_2)$ foram calculados de acordo com a eq. s1 e $u(\rho_1)$ e $u(\rho_2)$ foram calculados de acordo com a eq. s2.

- Incerteza padrão combinada da compressibilidade isotérmica:

$$u(\kappa_T) = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T} \right) \cdot u(T) \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial P} \right) \cdot u(P) \right]^2} \quad \text{eq. a4}$$

- Incerteza padrão combinada da expansividade isobárica :

$$u(\alpha_P) = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial T} \right) \cdot u(T) \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P} \right) \cdot u(P) \right]^2} \quad \text{eq. a5}$$

- Incerteza padrão combinada da pressão interna:

$$u(P_i) = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right) \cdot u(T) \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial P_i}{\partial P} \right) \cdot u(P) \right]^2} \quad \text{eq. a6}$$

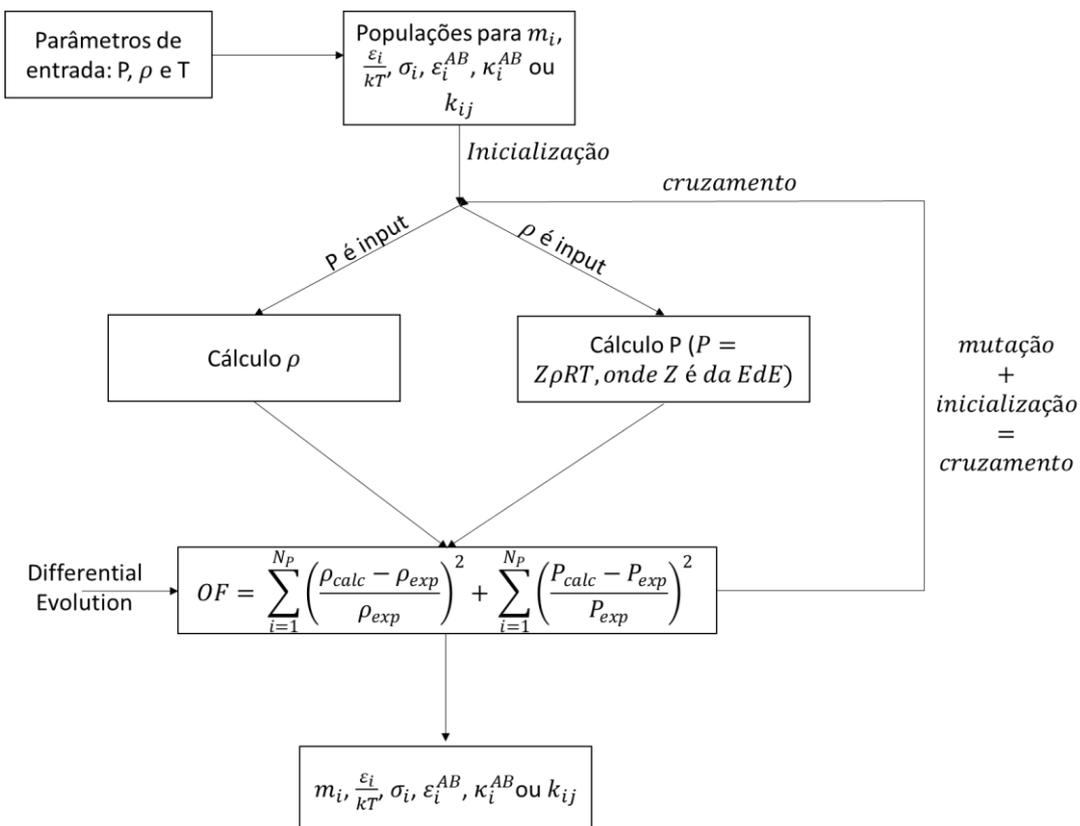
- Incerteza padrão combinada da pressão de saturação:

$$u(P^{SAT}) = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial P^{SAT}}{\partial T} \right) \cdot u(T) \right]^2 + (u_r)^2 + (u_c)^2} \quad \text{eq. a7}$$

Onde u_r é a incerteza de repetibilidade da pressão de saturação (0,8 MPa) e u_c é a incerteza na medição (0,015 MPa).

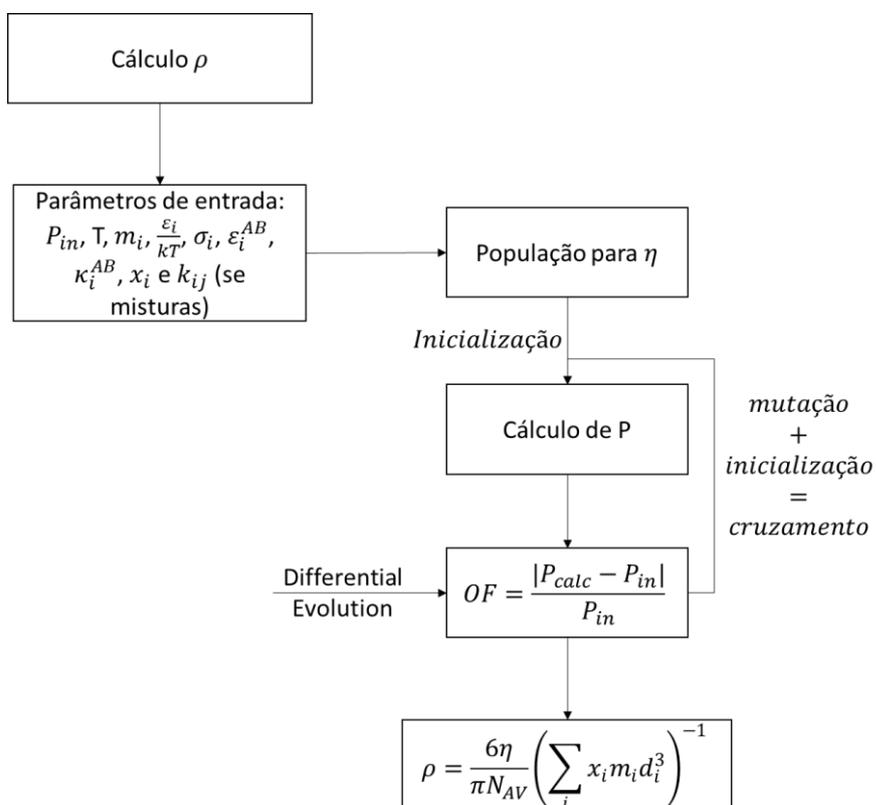
ANEXO D – FLUXOGRAMAS DE CÁLCULO DA EDE PC-SAFT

Figura A.4 1 – Fluxograma para obtenção dos parâmetros da EdE PC-SAFT para os compostos puros utilizando o solver Differential Evolution



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura A.4 2 – Fluxograma para cálculo da densidade pela EdE PC-SAFT para compostos puros e misturas utilizando o solver Differential Evolution



Fonte: A autoria própria (2023).

**ANEXO E – DADOS DE DENSIDADE MEDIDOS EXPERIMENTALMENTE,
PROPRIEDADES DERIVATIVAS CALCULADAS E VOLUME EM EXCESSO
PARA OS SISTEMAS ESTUDADOS**

Tabela A1

Densidades medidas ($\rho/kg \cdot m^{-3}$) de metanol puro em temperaturas de $T = (313,15 \text{ a } 413,15)$ K e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	Temperatura/K					
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	783,02	764,77	745,55	725,36	703,71	679,76
20	792,03	774,72	756,69	737,95	718,08	696,57
30	800,36	783,73	766,57	748,87	730,23	710,46
40	807,87	791,92	775,54	758,68	741,12	722,50
50	814,88	799,50	783,77	767,61	750,81	733,17
60	821,46	806,58	791,30	775,74	759,71	742,90
80	827,70	813,21	798,45	783,41	767,93	751,78
90	833,56	819,46	805,12	790,49	775,55	759,97
100	839,08	825,49	811,46	797,18	782,67	767,63

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 \text{ K}$, $u(P) = 0,7 \text{ MPa}$. A incerteza expandida para a densidade é menor que $U(\rho) = 1,7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Tabela A2

Densidades medidas ($\rho/kg \cdot m^{-3}$) do IGEPAL CO-520 puro (2) e misturas com metanol (1) em composição molar de metanol $x_1 = (20,25 \%, 39,99 \%, 60,02 \% \text{ e } 80,01 \%)$ em temperaturas de $T = (313,15 \text{ a } 413,15)$ K e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	$x_1 = 0$						$x_1 = 20,25 \%$					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	1028,9	1014,1	999,4	984,9	970,4	956,0	1026,2	1011,3	996,5	981,8	967,0	952,1
20	1034,0	1019,6	1005,3	991,3	977,3	963,5	1031,3	1016,8	1002,4	988,2	973,9	959,8
30	1038,9	1024,8	1010,9	997,3	983,7	970,5	1036,1	1022,0	1008,0	994,2	980,4	966,7
40	1043,5	1029,7	1016,2	1002,9	989,9	976,9	1040,8	1027,0	1013,4	999,9	986,5	973,3
50	1047,9	1034,4	1021,3	1008,3	995,6	983,0	1045,2	1031,7	1018,4	1005,2	992,3	979,4
60	1052,1	1039,0	1026,1	1013,4	1001,0	989,0	1049,5	1036,2	1023,3	1010,5	997,8	985,3
80	1056,2	1043,4	1030,7	1018,3	1006,2	994,5	1053,5	1040,6	1027,9	1015,4	1003,0	990,9
90	1060,2	1047,5	1035,1	1023,0	1011,3	999,8	1057,4	1045,0	1032,3	1020,2	1008,0	996,3
100	1064,0	1051,6	1039,4	1027,6	1015,9	1004,8	1061,3	1048,9	1036,6	1024,7	1012,7	1001,3
	$x_1 = 39,99 \%$						$x_1 = 60,02 \%$					
10	1023,2	1008,2	993,1	977,8	962,3	946,6	1002,5	987,2	972,0	956,5	941,2	925,3
20	1028,3	1013,6	999,0	984,2	969,2	954,2	1007,9	993,1	978,3	963,5	948,7	933,6
30	1033,1	1018,8	1004,6	990,2	975,7	961,3	1013,0	998,6	984,2	969,8	955,7	941,1
40	1037,7	1023,8	1009,9	995,9	981,8	968,0	1017,8	1003,8	989,8	976,0	962,2	948,2
50	1042,1	1028,4	1014,9	1001,3	987,6	974,1	1022,5	1008,8	995,2	981,6	968,3	954,8
60	1046,3	1033,0	1019,6	1006,4	993,0	980,1	1026,9	1013,5	1000,3	987,0	974,0	961,0
80	1050,4	1037,3	1024,3	1011,4	998,4	985,7	1031,2	1018,1	1005,1	992,2	979,6	967,0
90	1054,4	1041,5	1028,8	1016,1	1003,3	991,0	1035,3	1022,5	1009,8	997,2	984,9	972,5

100	1058,2	1045,5	1032,9	1020,5	1008,1	996,1	1039,4	1026,7	1014,3	1001,9	990,0	977,8
-----	--------	--------	--------	--------	--------	-------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

Tabela A2 - continuação

P/MPa	$x_1 = 80.01 \%$					
	Temperatura/K					
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	968,7	953,0	936,9	920,5	903,6	886,4
20	974,4	959,3	943,9	928,0	912,0	895,7
30	980,0	965,2	950,3	935,1	919,6	904,1
40	985,2	970,8	956,4	941,7	926,7	911,8
50	990,1	976,2	962,1	947,8	933,4	919,0
60	994,9	981,2	967,5	953,6	939,6	925,7
80	999,4	986,0	972,6	959,2	945,6	932,1
90	1003,7	990,7	977,6	964,4	951,2	938,1
100	1007,9	995,1	982,3	969,4	956,5	943,8

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para densidade é menor que $U(\rho) = 1,7 kg \cdot m^{-3}$, e para a composição é menor do que $U(x) = 0,70 \%$.

Tabela A3

Densidades medidas ($\rho/kg \cdot m^{-3}$) do IGEPAL CO-630 puro (2) e misturas com metanol (1) em composição molar de metanol $x_1 = (20,66\%, 40,37\%, 60,08\% \text{ e } 80,05\%)$ em temperaturas de $T = (313,15 \text{ a } 413,15) K$ e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	$x_1 = 0$						$x_1 = 20.66 \%$					
	Temperatura/K						Temperatura/K					
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	1049,1	1033,6	1018,9	1003,9	989,0	974,5	1046,1	1030,8	1015,7	1000,4	985,3	970,1
20	1054,2	1039,1	1024,8	1010,2	995,9	981,9	1051,2	1036,1	1021,5	1006,8	992,2	977,7
30	1058,9	1044,3	1030,3	1016,1	1002,3	988,8	1055,9	1041,3	1027,0	1012,7	998,6	984,6
40	1063,6	1049,3	1035,7	1021,9	1008,4	995,2	1060,4	1046,2	1032,3	1018,4	1004,6	991,0
50	1068,0	1054,0	1040,8	1027,3	1014,1	1001,3	1064,8	1051,0	1037,3	1023,7	1010,3	997,0
60	1072,2	1058,5	1045,5	1032,4	1019,6	1007,1	1069,0	1055,4	1042,1	1028,9	1015,8	1003,0
80	1076,3	1062,9	1050,2	1037,3	1024,8	1012,7	1073,1	1059,8	1046,6	1033,7	1020,9	1008,4
90	1080,3	1067,1	1054,6	1042,0	1029,8	1017,9	1077,0	1063,8	1051,1	1038,4	1026,0	1013,8
100	1084,1	1071,1	1059,0	1046,6	1034,6	1023,0	1080,9	1068,0	1055,3	1043,0	1030,8	1018,9
P/MPa	$x_1 = 40.37 \%$						$x_1 = 60.08 \%$					
	Temperatura/K						Temperatura/K					
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	1039,4	1024,5	1009,4	994,5	979,4	964,4	1028,5	1013,2	997,9	982,7	967,3	951,9
20	1044,8	1030,0	1015,5	1000,9	986,5	972,1	1033,8	1018,9	1004,1	989,4	974,5	959,8
30	1049,7	1035,3	1021,1	1007,0	993,0	979,2	1038,8	1024,2	1009,9	995,5	981,2	967,1
40	1054,4	1040,3	1026,4	1012,7	999,1	985,8	1043,5	1029,4	1015,4	1001,4	987,6	973,9
50	1058,9	1045,1	1031,5	1018,2	1004,9	992,1	1048,1	1034,2	1020,6	1007,0	993,5	980,3
60	1063,2	1049,7	1036,6	1023,4	1010,6	997,9	1052,5	1039,0	1025,6	1012,4	999,2	986,4
80	1067,3	1054,0	1041,3	1028,3	1015,8	1003,5	1056,6	1043,4	1030,4	1017,4	1004,6	992,2
90	1071,4	1058,3	1045,8	1033,1	1020,8	1008,9	1060,8	1047,8	1035,0	1022,3	1009,8	997,6
100	1075,3	1062,5	1050,2	1037,7	1025,8	1014,0	1064,7	1051,9	1039,3	1026,9	1014,7	1002,8

Tabela A3 - continuação

P/MPa	$x_1 = 80,01 \%$					
	Temperatura/K					
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	998,7	983,0	967,2	951,2	934,9	918,3
20	1004,3	989,1	973,9	958,4	942,8	927,0
30	1009,6	994,9	980,0	965,1	950,1	934,9
40	1014,7	1000,3	985,9	971,4	957,0	942,3
50	1019,5	1005,5	991,4	977,3	963,3	949,2
60	1024,1	1010,4	996,8	983,0	969,5	955,7
80	1028,6	1015,2	1001,8	988,4	975,1	961,8
90	1032,8	1019,7	1006,5	993,5	980,6	967,7
100	1036,9	1024,1	1011,2	998,4	985,8	973,2

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para densidade é menor que $U(\rho) = 1,7 kg \cdot m^{-3}$ e para a composição é menor do que $U(x) = 0,70 \%$.

Tabela A4

Densidades medidas ($\rho/kg \cdot m^{-3}$) do IGEPAL CO-720 puro (2) e misturas com metanol (1) em uma composição molar de metanol $x_1 = (20,70 \%, 40,85 \%, 60,66 \%$ e $80,14 \%)$ em temperaturas de $T = (313,15$ a $413,15) K$ e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	$x_1 = 0$						$x_1 = 20,70 \%$					
	Temperatura/K						Temperatura/K					
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	1056,9	1041,7	1026,7	1011,8	997,0	982,4	1054,2	1039,0	1024,0	1009,2	994,4	979,8
20	1061,9	1047,0	1032,4	1018,0	1003,8	989,7	1059,1	1044,5	1029,9	1015,5	1001,3	987,1
30	1066,6	1052,2	1037,9	1023,9	1010,1	996,4	1063,9	1049,6	1035,4	1021,4	1007,6	993,9
40	1071,2	1057,0	1043,2	1029,4	1016,0	1002,8	1068,6	1054,5	1040,7	1027,0	1013,6	1000,4
50	1075,5	1061,7	1048,1	1034,8	1021,7	1008,7	1073,0	1059,2	1045,6	1032,4	1019,3	1006,5
60	1079,8	1066,2	1053,0	1039,9	1027,1	1014,5	1077,2	1063,7	1050,5	1037,5	1024,7	1012,2
80	1083,9	1070,6	1057,5	1044,7	1032,3	1020,0	1081,3	1068,1	1055,1	1042,3	1029,8	1017,7
90	1087,8	1074,7	1061,9	1049,5	1037,2	1025,2	1085,2	1072,3	1059,6	1047,0	1034,8	1022,9
100	1091,5	1078,8	1066,2	1053,9	1041,9	1030,3	1089,0	1076,4	1063,8	1051,7	1039,6	1028,0
P/MPa	$x_1 = 40,85 \%$						$x_1 = 60,66 \%$					
	Temperatura/K						Temperatura/K					
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	1051,4	1036,0	1020,8	1005,5	990,3	975,4	1038,9	1023,4	1008,5	993,1	977,8	962,4
20	1056,4	1041,5	1026,6	1011,8	997,1	982,8	1044,1	1029,1	1014,5	999,7	984,9	970,0
30	1061,1	1046,6	1032,1	1017,7	1003,7	989,6	1049,1	1034,4	1020,2	1005,9	991,6	977,2
40	1065,7	1051,5	1037,4	1023,4	1009,7	996,1	1053,8	1039,5	1025,6	1011,7	997,8	984,0
50	1070,1	1056,2	1042,4	1028,7	1015,4	1002,2	1058,3	1044,3	1030,8	1017,2	1003,7	990,3
60	1074,4	1060,7	1047,2	1033,9	1020,9	1008,0	1062,7	1049,0	1035,7	1022,5	1009,3	996,3
80	1078,4	1065,0	1051,9	1038,8	1026,1	1013,5	1066,9	1053,5	1040,4	1027,6	1014,7	1001,9
90	1082,3	1069,2	1056,3	1043,5	1031,1	1018,8	1070,9	1057,7	1045,0	1032,4	1019,8	1007,4
100	1086,2	1073,2	1060,6	1048,0	1035,9	1023,9	1074,8	1061,9	1049,4	1037,0	1024,7	1012,6

Tabela A4 - continuação

P/MPa	$x_1 = 80,14 \%$					
	Temperatura/K					
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	1012,5	996,7	980,9	964,7	948,4	931,8
20	1017,9	1002,7	987,2	971,7	956,0	940,2
30	1023,1	1008,2	993,2	978,3	963,1	947,9
40	1028,0	1013,5	999,0	984,4	969,7	955,0
50	1032,7	1018,6	1004,4	990,1	976,0	961,7
60	1037,2	1023,5	1009,6	995,7	981,8	968,0
80	1041,6	1028,1	1014,5	1001,0	987,5	974,1
90	1045,8	1032,4	1019,2	1006,0	992,9	979,8
100	1049,8	1036,8	1023,9	1010,8	998,0	985,3

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 \text{ K}$, $u(P) = 0,7 \text{ MPa}$. A incerteza expandida para densidade é menor que $U(\rho) = 1,7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, e para a composição é menor do que $U(x) = 0,70 \%$.

Tabela A5

Volume molar em excesso ($V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) da mistura metanol (1) + IGEPAL CO-520 (2) em composições molares de metanol de $x_1 = (20,25 \%, 39,99 \%, 60,02 \%$ e $80,01 \%)$ em temperaturas de $T = (313,15 \text{ a } 413,15) \text{ K}$ e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	$x_1 = 20,25 \%$						$x_1 = 39,99 \%$						
	Temperatura/K												
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	
10	-1,041	-1,080	-1,160	-1,205	-1,224	-1,231	-2,404	-2,509	-2,586	-2,607	-2,610	-2,563	
20	-0,987	-1,037	-1,086	-1,095	-1,113	-1,120	-2,284	-2,360	-2,432	-2,417	-2,355	-2,294	
30	-0,936	-1,003	-1,044	-1,031	-1,053	-1,026	-2,185	-2,260	-2,316	-2,257	-2,202	-2,121	
40	-0,923	-0,974	-0,990	-1,011	-0,956	-1,005	-2,103	-2,166	-2,197	-2,158	-2,053	-2,011	
50	-0,897	-0,917	-0,923	-0,939	-0,928	-0,914	-2,031	-2,070	-2,092	-2,061	-1,950	-1,870	
60	-0,875	-0,878	-0,917	-0,926	-0,900	-0,839	-1,959	-2,006	-2,003	-1,971	-1,842	-1,768	
80	-0,830	-0,856	-0,871	-0,892	-0,851	-0,801	-1,900	-1,928	-1,943	-1,896	-1,779	-1,664	
90	-0,788	-0,886	-0,832	-0,881	-0,811	-0,771	-1,849	-1,881	-1,875	-1,827	-1,678	-1,573	
100	-0,794	-0,807	-0,819	-0,842	-0,789	-0,759	-1,804	-1,804	-1,792	-1,734	-1,636	-1,537	
P/MPa	$x_1 = 60,02 \%$						$x_1 = 80,01 \%$						
	10	-0,866	-0,930	-1,021	-1,102	-1,252	-1,378	-0,945	-1,041	-1,139	-1,235	-1,343	-1,546
	20	-0,769	-0,845	-0,902	-0,957	-1,066	-1,139	-0,845	-0,931	-1,009	-1,054	-1,131	-1,248
	30	-0,703	-0,758	-0,828	-0,838	-0,949	-0,969	-0,768	-0,836	-0,903	-0,939	-0,983	-1,058
	40	-0,646	-0,698	-0,745	-0,791	-0,832	-0,871	-0,710	-0,768	-0,820	-0,851	-0,856	-0,928
	50	-0,611	-0,659	-0,685	-0,713	-0,767	-0,784	-0,662	-0,717	-0,748	-0,772	-0,779	-0,827
	60	-0,569	-0,600	-0,650	-0,646	-0,692	-0,691	-0,620	-0,661	-0,694	-0,706	-0,708	-0,723
	80	-0,538	-0,565	-0,601	-0,597	-0,647	-0,645	-0,576	-0,614	-0,644	-0,658	-0,651	-0,662
	90	-0,505	-0,542	-0,576	-0,578	-0,605	-0,581	-0,537	-0,578	-0,607	-0,609	-0,603	-0,599
	100	-0,490	-0,506	-0,530	-0,535	-0,603	-0,553	-0,512	-0,536	-0,568	-0,563	-0,562	-0,567

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para o Volume molar em excesso é menor que $U(V^E) = 0,006 cm^3 \cdot mol^{-1}$.

Tabela A6

Volume molar em excesso ($V^E/cm^3 \cdot mol^{-1}$) de metanol (1) + IGEPAL CO-630 (2) em composições molares de metanol de $x_1 = (20,66\%, 40,37\%, 60,08\%$ e $80,05\%)$ em temperaturas de $T = (313,15$ a $413,15) K$ e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	$x_1 = 20,66 \%$						$x_1 = 40,37 \%$					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	-0,792	-0,920	-0,847	-0,823	-0,819	-0,672	-0,798	-1,094	-1,143	-1,361	-1,519	-1,690
20	-0,730	-0,792	-0,720	-0,715	-0,718	-0,596	-0,831	-0,978	-1,036	-1,210	-1,392	-1,473
30	-0,670	-0,757	-0,659	-0,686	-0,602	-0,492	-0,790	-0,947	-0,971	-1,130	-1,249	-1,348
40	-0,576	-0,676	-0,557	-0,574	-0,535	-0,408	-0,732	-0,865	-0,857	-1,002	-1,129	-1,245
50	-0,538	-0,651	-0,450	-0,505	-0,449	-0,286	-0,687	-0,853	-0,784	-0,950	-1,057	-1,174
60	-0,508	-0,576	-0,472	-0,505	-0,406	-0,323	-0,676	-0,796	-0,836	-0,904	-0,991	-1,104
80	-0,473	-0,564	-0,385	-0,402	-0,312	-0,189	-0,626	-0,727	-0,790	-0,842	-0,911	-1,003
90	-0,419	-0,454	-0,365	-0,384	-0,322	-0,207	-0,602	-0,705	-0,741	-0,808	-0,874	-0,957
100	-0,436	-0,503	-0,286	-0,338	-0,291	-0,196	-0,615	-0,701	-0,702	-0,763	-0,869	-0,916
	$x_1 = 60,08 \%$						$x_1 = 80,05 \%$					
10	-1,172	-1,364	-1,451	-1,664	-1,858	-2,117	-1,150	-1,314	-1,434	-1,596	-1,814	-2,067
20	-1,082	-1,238	-1,314	-1,480	-1,635	-1,819	-1,049	-1,184	-1,274	-1,396	-1,557	-1,726
30	-1,003	-1,150	-1,214	-1,350	-1,450	-1,622	-0,961	-1,096	-1,150	-1,270	-1,378	-1,498
40	-0,912	-1,076	-1,105	-1,210	-1,337	-1,459	-0,893	-1,009	-1,060	-1,145	-1,249	-1,332
50	-0,880	-1,009	-1,016	-1,130	-1,226	-1,350	-0,830	-0,945	-0,964	-1,044	-1,140	-1,206
60	-0,837	-0,966	-0,978	-1,086	-1,144	-1,269	-0,789	-0,887	-0,924	-0,988	-1,058	-1,121
80	-0,777	-0,912	-0,919	-1,004	-1,068	-1,189	-0,749	-0,839	-0,861	-0,913	-0,972	-1,024
90	-0,742	-0,857	-0,885	-0,954	-1,035	-1,115	-0,697	-0,782	-0,801	-0,866	-0,922	-0,961
100	-0,734	-0,819	-0,801	-0,896	-0,964	-1,043	-0,668	-0,747	-0,755	-0,815	-0,874	-0,901

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para o Volume molar em excesso é menor que $U(V^E) = 0,006 cm^3 \cdot mol^{-1}$ e para a composição é menor do que $U(x) = 0,70 \%$.

Tabela A7

Volume molar em excesso ($V^E/cm^3 \cdot mol^{-1}$) de metanol (1) + IGEPAL CO-720 (2) em composições molares de metanol de $x_1 = (20,70 \%, 40,85 \%, 60,66 \%$ e $80,14 \%)$ em temperaturas de $T = (313,15$ a $413,15) K$ e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	$x_1 = 20,70 \%$						$x_1 = 40,85 \%$					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	-0,755	-0,824	-0,894	-1,053	-1,185	-1,334	-2,065	-2,145	-2,227	-2,297	-2,358	-2,596
20	-0,633	-0,821	-0,889	-0,985	-1,099	-1,209	-1,935	-2,069	-2,119	-2,112	-2,149	-2,316
30	-0,640	-0,734	-0,859	-0,937	-1,047	-1,157	-1,858	-1,938	-2,007	-2,003	-2,086	-2,133
40	-0,654	-0,769	-0,800	-0,890	-0,992	-1,117	-1,805	-1,871	-1,881	-1,905	-1,955	-2,013

50	-0,650	-0,745	-0,759	-0,865	-0,935	-1,140	-1,757	-1,798	-1,803	-1,798	-1,857	-1,957
60	-0,620	-0,694	-0,725	-0,841	-0,920	-1,033	-1,692	-1,737	-1,724	-1,749	-1,797	-1,827
80	-0,561	-0,663	-0,716	-0,772	-0,828	-0,978	-1,619	-1,657	-1,683	-1,679	-1,717	-1,715
90	-0,567	-0,661	-0,753	-0,731	-0,864	-0,941	-1,558	-1,583	-1,666	-1,583	-1,681	-1,649
100	-0,585	-0,645	-0,687	-0,797	-0,833	-0,882	-1,564	-1,529	-1,587	-1,543	-1,613	-1,559
	$x_1 = 60,66 \%$						$x_1 = 80,14 \%$					
10	-1,373	-1,476	-1,702	-1,860	-2,047	-2,255	-1,381	-1,494	-1,621	-1,741	-1,900	-2,134
20	-1,280	-1,393	-1,574	-1,688	-1,811	-1,945	-1,253	-1,362	-1,442	-1,526	-1,623	-1,783
30	-1,214	-1,289	-1,475	-1,586	-1,674	-1,754	-1,154	-1,233	-1,320	-1,395	-1,454	-1,543
40	-1,162	-1,240	-1,365	-1,479	-1,561	-1,640	-1,084	-1,165	-1,211	-1,269	-1,309	-1,362
50	-1,120	-1,174	-1,308	-1,375	-1,459	-1,544	-1,025	-1,088	-1,135	-1,148	-1,195	-1,254
60	-1,075	-1,116	-1,220	-1,323	-1,376	-1,442	-0,961	-1,028	-1,056	-1,078	-1,093	-1,125
80	-1,021	-1,067	-1,162	-1,270	-1,293	-1,339	-0,905	-0,959	-0,998	-1,019	-1,016	-1,050
90	-0,975	-1,016	-1,143	-1,197	-1,268	-1,284	-0,861	-0,897	-0,950	-0,952	-0,968	-0,979
100	-0,969	-0,981	-1,081	-1,156	-1,196	-1,208	-0,836	-0,853	-0,902	-0,899	-0,907	-0,917

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para o Volume molar em excesso é menor que $U(V^E) = 0,006 cm^3 \cdot mol^{-1}$ e para a composição é menor do que $U(x) = 0,70 \%$.

Tabela A8

Compressibilidade isotérmica ($\kappa_T \cdot 10^4 / MPa^{-1}$) do metanol puro e do IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720 puros em temperaturas de $T = (313,15 \text{ a } 413,15) K$ e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	Metanol						IGEPAL CO-520					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	11,855	13,563	15,695	18,415	21,978	26,808	5,010	5,499	6,047	6,662	7,348	8,109
20	10,708	12,084	13,749	15,796	18,352	21,611	4,761	5,200	5,688	6,229	6,825	7,477
30	9,774	10,909	12,253	13,859	15,799	18,173	4,536	4,934	5,371	5,851	6,374	6,940
40	8,997	9,954	11,065	12,366	13,899	15,722	4,333	4,694	5,089	5,518	5,982	6,479
50	8,341	9,160	10,099	11,178	12,427	13,883	4,148	4,478	4,837	5,223	5,638	6,077
60	7,779	8,490	9,295	10,210	11,252	12,449	3,979	4,282	4,609	4,960	5,332	5,725
80	7,292	7,917	8,617	9,404	10,292	11,298	3,824	4,103	4,403	4,722	5,060	5,413
90	6,865	7,420	8,036	8,723	9,491	10,353	3,681	3,940	4,216	4,508	4,815	5,135
100	6,489	6,985	7,533	8,139	8,812	9,562	3,549	3,789	4,044	4,313	4,594	4,886
	IGEPAL CO-630						IGEPAL CO-720					
10	4,896	5,370	5,899	6,486	7,135	7,844	4,771	5,231	5,743	6,308	6,929	7,602
20	4,661	5,089	5,561	6,081	6,647	7,259	4,550	4,967	5,426	5,928	6,473	7,057
30	4,449	4,837	5,262	5,725	6,225	6,759	4,349	4,729	5,143	5,593	6,076	6,588
40	4,256	4,610	4,995	5,411	5,856	6,327	4,167	4,514	4,890	5,295	5,727	6,180
50	4,080	4,405	4,755	5,131	5,530	5,949	3,999	4,319	4,662	5,029	5,418	5,822
60	3,919	4,218	4,538	4,880	5,240	5,615	3,846	4,140	4,456	4,790	5,142	5,505
80	3,770	4,047	4,341	4,653	4,981	5,319	3,704	3,977	4,267	4,574	4,894	5,223
90	3,633	3,890	4,162	4,448	4,747	5,054	3,573	3,826	4,095	4,377	4,670	4,970
100	3,506	3,745	3,997	4,261	4,535	4,816	3,451	3,688	3,937	4,197	4,466	4,741

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para compressibilidade isotérmica é menor que $U(\kappa_T) = 4,2 \times 10^{-6} MPa^{-1}$

Tabela A9

Compressibilidade isotérmica ($\kappa_T \cdot 10^4 / \text{MPa}^{-1}$) da mistura metanol (1) + IGEPAL CO-520 (2) em composições molares de metanol de $x_1 = (20,25 \%, 39,99 \%, 60,02 \%$ e $80,01 \%)$ em temperaturas de $T = (313,15$ a $413,15)$ K e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	$x_1 = 20,25 \%$						$x_1 = 39,99 \%$					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	313,15	333,15	413,15	313,15	333,15	353,15	313,15	333,15	413,15
10	5,058	5,545	6,096	6,721	7,428	8,230	5,055	5,545	6,107	6,757	7,514	8,400
20	4,802	5,239	5,728	6,276	6,889	7,574	4,797	5,236	5,735	6,305	6,959	7,712
30	4,572	4,966	5,404	5,890	6,427	7,019	4,566	4,962	5,408	5,912	6,483	7,134
40	4,363	4,722	5,116	5,550	6,025	6,543	4,357	4,716	5,117	5,567	6,072	6,639
50	4,174	4,501	4,859	5,249	5,672	6,131	4,166	4,494	4,858	5,262	5,711	6,212
60	4,002	4,301	4,627	4,980	5,361	5,769	3,993	4,294	4,625	4,990	5,393	5,839
80	3,843	4,119	4,418	4,739	5,083	5,450	3,834	4,111	4,414	4,746	5,110	5,510
90	3,698	3,953	4,227	4,521	4,834	5,166	3,688	3,944	4,222	4,526	4,857	5,217
100	3,563	3,800	4,054	4,324	4,610	4,911	3,553	3,790	4,048	4,327	4,629	4,956
	$x_1 = 60,02 \%$						$x_1 = 80,01 \%$					
10	5,475	6,042	6,692	7,439	8,298	9,287	6,133	6,807	7,595	8,524	9,628	10,953
20	5,178	5,683	6,254	6,902	7,635	8,466	5,767	6,359	7,042	7,834	8,758	9,841
30	4,913	5,366	5,873	6,440	7,075	7,784	5,444	5,970	6,568	7,253	8,038	8,943
40	4,675	5,084	5,537	6,040	6,595	7,208	5,158	5,627	6,157	6,755	7,433	8,202
50	4,460	4,831	5,239	5,688	6,179	6,715	4,901	5,323	5,796	6,324	6,916	7,580
60	4,265	4,604	4,973	5,377	5,815	6,288	4,670	5,053	5,477	5,948	6,470	7,049
80	4,088	4,398	4,735	5,099	5,493	5,915	4,460	4,809	5,193	5,616	6,080	6,591
90	3,925	4,210	4,519	4,851	5,206	5,585	4,270	4,589	4,938	5,320	5,737	6,192
100	3,775	4,039	4,322	4,626	4,950	5,292	4,096	4,389	4,709	5,056	5,433	5,841

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1$ K, $u(P) = 0,7$ MPa. A incerteza expandida para compressibilidade isotérmica é menor que $U(\kappa_T) = 4,2 \times 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$ e para a composição é menor do que $U(x) = 0,70 \%$.

Tabela A10

Compressibilidade isotérmica ($\kappa_T \cdot 10^4 / \text{MPa}^{-1}$) da mistura metanol (1) + IGEPAL CO-630 (2) em composições molares de metanol de $x_1 = (20,66\%, 40,37\%, 60,08\%$ e $80,05\%)$ em temperaturas de $T = (313,15$ a $413,15)$ K e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	$x_1 = 20,66 \%$						$x_1 = 40,37 \%$					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	4,866	5,347	5,889	6,500	7,184	7,949	5,086	5,552	6,084	6,692	7,393	8,204
20	4,630	5,064	5,548	6,087	6,683	7,340	4,829	5,248	5,720	6,255	6,863	7,557
30	4,418	4,811	5,246	5,725	6,251	6,822	4,598	4,976	5,400	5,874	6,407	7,008

40	4,225	4,583	4,977	5,406	5,873	6,376	4,389	4,733	5,114	5,539	6,011	6,538
50	4,049	4,377	4,735	5,123	5,540	5,986	4,200	4,513	4,859	5,241	5,663	6,129
60	3,887	4,189	4,517	4,869	5,245	5,644	4,026	4,314	4,630	4,976	5,355	5,771
80	3,739	4,018	4,318	4,640	4,981	5,341	3,867	4,133	4,422	4,737	5,080	5,454
90	3,602	3,861	4,138	4,433	4,744	5,070	3,721	3,967	4,233	4,521	4,834	5,172
100	3,475	3,716	3,972	4,244	4,529	4,826	3,586	3,814	4,060	4,325	4,611	4,919
$x_1 = 60,08\%$							$x_1 = 80,05\%$					
10	5,193	5,708	6,293	6,958	7,714	8,574	5,734	6,337	7,032	7,838	8,774	9,868
20	4,928	5,390	5,908	6,491	7,145	7,876	5,413	5,948	6,556	7,251	8,046	8,957
30	4,690	5,107	5,570	6,085	6,657	7,289	5,128	5,606	6,143	6,750	7,435	8,207
40	4,475	4,853	5,270	5,730	6,235	6,786	4,873	5,303	5,782	6,317	6,914	7,578
50	4,280	4,625	5,003	5,416	5,865	6,352	4,643	5,032	5,462	5,938	6,464	7,042
60	4,102	4,418	4,762	5,135	5,539	5,972	4,435	4,789	5,178	5,605	6,072	6,581
80	3,939	4,230	4,545	4,884	5,249	5,637	4,246	4,570	4,923	5,308	5,727	6,179
90	3,789	4,058	4,347	4,658	4,989	5,340	4,073	4,370	4,694	5,043	5,421	5,826
100	3,651	3,900	4,167	4,452	4,755	5,073	3,914	4,189	4,485	4,805	5,147	5,513

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1\text{ K}$, $u(P) = 0,7\text{ MPa}$. A incerteza expandida para compressibilidade isotérmica é menor que $U(\kappa_T) = 4,2 \times 10^{-6}\text{ MPa}^{-1}$ e para a composição é menor do que $U(x) = 0,70\%$.

Tabela A11

Compressibilidade isotérmica ($\kappa_T \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$) da mistura metanol (1) + IGEPAL CO-720 (2) em composições molares de metanol de $x_1 = (20,70\%, 40,85\%, 60,66\%$ e $80,14\%)$ em temperaturas de $T = (313,15\text{ a }413,15)\text{ K}$ e pressões de até 100 MPa .

P/MPa	$x_1 = 20,70\%$						$x_1 = 40,85\%$					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	4,847	5,319	5,843	6,425	7,063	7,758	4,826	5,305	5,841	6,438	7,097	7,819
20	4,614	5,040	5,508	6,022	6,580	7,179	4,598	5,031	5,511	6,039	6,616	7,239
30	4,404	4,790	5,211	5,669	6,161	6,684	4,392	4,786	5,218	5,689	6,199	6,743
40	4,212	4,565	4,946	5,357	5,795	6,255	4,204	4,564	4,956	5,380	5,833	6,313
50	4,038	4,361	4,708	5,079	5,472	5,881	4,033	4,363	4,720	5,103	5,511	5,938
60	3,878	4,175	4,493	4,830	5,185	5,551	3,875	4,180	4,507	4,855	5,223	5,606
80	3,731	4,005	4,297	4,606	4,927	5,258	3,730	4,012	4,313	4,632	4,966	5,312
90	3,595	3,849	4,119	4,402	4,695	4,996	3,596	3,858	4,136	4,429	4,734	5,048
100	3,469	3,706	3,955	4,216	4,486	4,760	3,472	3,716	3,973	4,243	4,524	4,810
$x_1 = 60,66\%$							$x_1 = 80,14\%$					
10	5,097	5,595	6,159	6,797	7,517	8,330	5,451	6,023	6,681	7,437	8,309	9,316
20	4,840	5,288	5,788	6,348	6,973	7,667	5,165	5,677	6,257	6,916	7,665	8,514
30	4,609	5,013	5,462	5,958	6,505	7,106	4,910	5,370	5,887	6,467	7,117	7,844
40	4,400	4,767	5,171	5,615	6,099	6,624	4,679	5,096	5,560	6,075	6,646	7,277
50	4,210	4,546	4,912	5,311	5,742	6,207	4,471	4,850	5,269	5,730	6,237	6,790
60	4,037	4,345	4,678	5,039	5,427	5,842	4,281	4,628	5,008	5,424	5,877	6,367
80	3,878	4,161	4,467	4,796	5,147	5,519	4,107	4,426	4,773	5,150	5,558	5,997
90	3,732	3,994	4,275	4,576	4,895	5,231	3,948	4,242	4,561	4,905	5,274	5,669
100	3,596	3,840	4,100	4,376	4,668	4,974	3,801	4,073	4,367	4,682	5,019	5,376

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para compressibilidade isotérmica é menor que $U(\kappa_T) = 4,2 \times 10^{-6} MPa^{-1}$ e para a composição é menor do que $U(x) = 0,70 \%$.

Tabela A12

Expansividade isobárica ($\alpha_p \cdot 10^4 / K^{-1}$) de metanol puro e IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720 puros em temperaturas de $T = (313,15 \text{ a } 413,15) K$ e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	Metanol						IGEPAL CO-520					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	10,954	12,101	13,328	14,647	16,074	17,628	7,217	7,269	7,322	7,375	7,429	7,484
20	10,260	11,255	12,280	13,322	14,360	15,341	6,999	7,025	7,049	7,071	7,093	7,115
30	9,688	10,574	11,460	12,323	13,122	13,782	6,800	6,805	6,806	6,805	6,802	6,800
40	9,206	10,011	10,797	11,536	12,179	12,637	6,620	6,607	6,589	6,568	6,546	6,526
50	8,793	9,537	10,249	10,898	11,431	11,753	6,455	6,426	6,393	6,356	6,319	6,285
60	8,435	9,130	9,785	10,366	10,818	11,042	6,303	6,262	6,216	6,166	6,117	6,072
80	8,120	8,777	9,387	9,916	10,306	10,456	6,163	6,111	6,054	5,994	5,935	5,882
90	7,841	8,466	9,040	9,527	9,868	9,960	6,033	5,972	5,905	5,837	5,770	5,711
100	7,592	8,190	8,734	9,187	9,489	9,534	5,912	5,843	5,769	5,693	5,620	5,557
	IGEPAL CO-630						IGEPAL CO-720					
10	7,286	7,321	7,357	7,392	7,427	7,463	7,213	7,250	7,286	7,323	7,359	7,395
20	7,072	7,084	7,094	7,102	7,111	7,121	7,005	7,019	7,032	7,044	7,057	7,072
30	6,878	6,870	6,859	6,847	6,835	6,826	6,816	6,811	6,804	6,797	6,791	6,791
40	6,701	6,676	6,648	6,619	6,591	6,569	6,642	6,621	6,598	6,576	6,556	6,545
50	6,538	6,500	6,458	6,415	6,374	6,342	6,482	6,448	6,412	6,377	6,346	6,327
60	6,389	6,338	6,284	6,230	6,180	6,141	6,335	6,289	6,242	6,196	6,158	6,133
80	6,250	6,189	6,126	6,063	6,005	5,960	6,198	6,142	6,086	6,032	5,987	5,958
90	6,121	6,052	5,980	5,909	5,846	5,797	6,070	6,007	5,943	5,882	5,832	5,799
100	6,002	5,925	5,846	5,769	5,700	5,649	5,952	5,881	5,810	5,744	5,689	5,655

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para a expansividade isobárica é menor que $U(\alpha_T) = 0,001 K^{-1}$.

Tabela A13

Expansividade isobárica ($\alpha_p \cdot 10^4 / K^{-1}$) da mistura metanol (1) + IGEPAL CO-520 (2) em composições molares de metanol de $x_1 = (20,25 \%, 39,99 \%, 60,02 \%$ e $80,01 \%)$ em temperaturas de $T = (313,15 \text{ a } 413,15) K$ e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	$x_1 = 20,25 \%$						$x_1 = 39,99 \%$					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	313,15	333,15	413,15	313,15	333,15	353,15	313,15	333,15	413,15
10	7,217	7,319	7,424	7,532	7,643	7,757	7,278	7,469	7,667	7,873	8,087	8,309
20	7,000	7,075	7,149	7,222	7,294	7,365	7,061	7,222	7,384	7,546	7,708	7,868
30	6,804	6,856	6,904	6,950	6,992	7,031	6,865	7,000	7,133	7,261	7,382	7,493

40	6,625	6,658	6,686	6,709	6,727	6,741	6,687	6,801	6,909	7,008	7,097	7,170
50	6,462	6,479	6,490	6,494	6,493	6,488	6,524	6,620	6,707	6,783	6,845	6,889
60	6,312	6,315	6,312	6,301	6,285	6,264	6,375	6,455	6,525	6,581	6,621	6,640
80	6,174	6,166	6,150	6,126	6,097	6,064	6,237	6,304	6,359	6,398	6,420	6,419
90	6,046	6,028	6,001	5,968	5,928	5,885	6,110	6,165	6,207	6,232	6,239	6,221
100	5,927	5,900	5,865	5,822	5,774	5,723	5,992	6,036	6,067	6,081	6,074	6,043
$x_1 = 60,02\%$							$x_1 = 80,01\%$					
10	7,550	7,725	7,907	8,095	8,291	8,494	7,985	8,323	8,677	9,047	9,434	9,841
20	7,299	7,440	7,582	7,724	7,867	8,010	7,691	7,983	8,281	8,583	8,886	9,188
30	7,074	7,186	7,296	7,402	7,505	7,605	7,430	7,685	7,939	8,187	8,428	8,655
40	6,871	6,960	7,043	7,121	7,192	7,259	7,197	7,421	7,639	7,846	8,038	8,209
50	6,686	6,755	6,817	6,872	6,919	6,960	6,987	7,186	7,374	7,548	7,702	7,830
60	6,517	6,570	6,614	6,650	6,677	6,698	6,797	6,974	7,138	7,285	7,408	7,503
80	6,362	6,401	6,430	6,450	6,461	6,467	6,623	6,782	6,926	7,050	7,150	7,218
90	6,219	6,246	6,262	6,269	6,268	6,261	6,464	6,607	6,734	6,840	6,919	6,966
100	6,087	6,103	6,109	6,105	6,093	6,076	6,317	6,447	6,560	6,650	6,713	6,742

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para a expansividade isobárica é menor que $U(\alpha_T) = 0,001 K^{-1}$ e para a composição é menor do que $U(x) = 0,70\%$.

Tabela A14

Expansividade isobárica ($\alpha_p \cdot 10^4 / K^{-1}$) da mistura metanol (1) + IGEPAL CO-630 (2) em composições molares de metanol de $x_1 = (20,66\%, 40,37\%, 60,08\%$ e $80,05\%)$ em temperaturas de $T = (313,15$ a $413,15) K$ e pressões de até $100 MPa$.

P/MPa	$x_1 = 20,66\%$						$x_1 = 40,37\%$					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	7,292	7,387	7,484	7,584	7,686	7,792	7,204	7,313	7,426	7,542	7,661	7,784
20	7,076	7,145	7,213	7,281	7,350	7,420	6,996	7,078	7,159	7,237	7,312	7,382
30	6,881	6,927	6,971	7,014	7,056	7,101	6,808	6,868	6,922	6,970	7,009	7,038
40	6,702	6,730	6,755	6,777	6,799	6,823	6,638	6,677	6,710	6,733	6,744	6,740
50	6,538	6,550	6,559	6,564	6,570	6,579	6,482	6,505	6,519	6,521	6,509	6,479
60	6,387	6,386	6,381	6,373	6,365	6,362	6,338	6,347	6,346	6,330	6,299	6,249
80	6,247	6,235	6,218	6,199	6,180	6,169	6,206	6,203	6,188	6,158	6,110	6,043
90	6,118	6,096	6,069	6,040	6,013	5,994	6,084	6,070	6,043	6,001	5,940	5,857
100	5,997	5,967	5,932	5,895	5,861	5,836	5,970	5,947	5,910	5,857	5,784	5,690
$x_1 = 60,08\%$						$x_1 = 80,05\%$						
10	7,416	7,539	7,665	7,796	7,931	8,070	7,744	7,989	8,245	8,512	8,789	9,080
20	7,187	7,280	7,373	7,465	7,557	7,650	7,478	7,686	7,897	8,110	8,326	8,543
30	6,980	7,048	7,114	7,176	7,235	7,292	7,241	7,418	7,592	7,765	7,933	8,097
40	6,791	6,839	6,882	6,920	6,953	6,983	7,027	7,178	7,324	7,463	7,595	7,719
50	6,620	6,650	6,675	6,692	6,705	6,714	6,834	6,963	7,084	7,197	7,301	7,393
60	6,462	6,478	6,486	6,488	6,484	6,476	6,657	6,768	6,870	6,961	7,041	7,110
80	6,316	6,320	6,315	6,303	6,285	6,265	6,495	6,591	6,676	6,750	6,811	6,860
90	6,182	6,174	6,159	6,135	6,106	6,075	6,347	6,429	6,500	6,559	6,605	6,638
100	6,057	6,040	6,015	5,982	5,943	5,904	6,209	6,280	6,339	6,385	6,418	6,440

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para a expansividade isobárica é menor que $U(\alpha_T) = 0,001 K^{-1}$ e para a composição é menor do que $U(x) = 0,70 \%$.

Tabela A15

Expansividade isobárica ($\alpha_p \cdot 10^4 / K^{-1}$) da mistura metanol (1) + IGEPAL CO-720 (2) em composições molares de metanol de $x_1 = (20,70 \%, 40,85 \%, 60,66 \%$ e $80,14 \%)$ em temperaturas de $T = (313,15$ a $413,15) K$ e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	$x_1 = 20,70 \%$						$x_1 = 40,85 \%$					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	7,220	7,260	7,301	7,341	7,382	7,423	7,339	7,404	7,469	7,536	7,605	7,674
20	7,008	7,025	7,040	7,056	7,072	7,090	7,124	7,163	7,203	7,242	7,283	7,327
30	6,815	6,812	6,808	6,803	6,800	6,803	6,927	6,946	6,964	6,982	7,001	7,027
40	6,638	6,620	6,599	6,578	6,561	6,552	6,748	6,750	6,749	6,749	6,753	6,765
50	6,477	6,445	6,410	6,377	6,349	6,331	6,582	6,570	6,555	6,541	6,532	6,534
60	6,328	6,284	6,239	6,195	6,158	6,135	6,430	6,405	6,378	6,353	6,334	6,329
80	6,190	6,136	6,082	6,030	5,986	5,959	6,289	6,253	6,216	6,181	6,155	6,144
90	6,062	6,000	5,938	5,879	5,830	5,800	6,158	6,113	6,067	6,025	5,992	5,978
100	5,943	5,874	5,805	5,740	5,688	5,656	6,036	5,983	5,930	5,881	5,843	5,827
	$x_1 = 60,66 \%$						$x_1 = 80,14 \%$					
10	7,294	7,427	7,564	7,707	7,854	8,006	7,709	7,938	8,176	8,423	8,681	8,950
20	7,071	7,177	7,283	7,390	7,499	7,609	7,456	7,649	7,846	8,046	8,249	8,457
30	6,870	6,952	7,033	7,113	7,191	7,271	7,228	7,392	7,555	7,718	7,879	8,041
40	6,687	6,750	6,810	6,867	6,922	6,978	7,021	7,160	7,297	7,429	7,558	7,684
50	6,519	6,566	6,609	6,648	6,684	6,722	6,832	6,951	7,065	7,173	7,276	7,375
60	6,366	6,399	6,427	6,451	6,472	6,495	6,659	6,761	6,856	6,944	7,026	7,104
80	6,224	6,245	6,261	6,272	6,282	6,293	6,500	6,587	6,666	6,738	6,803	6,864
90	6,093	6,104	6,109	6,110	6,109	6,112	6,354	6,427	6,493	6,551	6,602	6,650
100	5,971	5,973	5,969	5,961	5,953	5,948	6,217	6,280	6,334	6,380	6,419	6,457

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para a expansividade isobárica é menor que $U(\alpha_T) = 0,001 K^{-1}$ e para a composição é menor do que $U(x) = 0,70 \%$.

Tabela A16

Pressão interna (P_i / MPa) de metanol puro e IGEPAL CO-520, CO-630 e CO-720 puros em temperaturas de $T = (313,15$ a $413,15) K$ e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	Metanol	IGEPAL CO-520
	Temperatura/K	

	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	279,3	287,2	289,9	286,8	277,5	261,7	441,1	430,4	417,6	403,1	387,5	371,3
20	280,0	290,3	295,4	294,7	287,6	273,3	440,3	430,1	417,6	403,6	388,6	373,2
30	280,4	292,9	300,3	301,8	296,6	283,3	439,4	429,5	417,5	404,0	389,5	374,8
40	280,4	295,1	304,6	308,1	304,5	292,1	438,4	428,9	417,2	404,1	390,2	376,1
50	280,1	296,8	308,4	313,8	311,6	299,8	437,3	428,1	416,8	404,1	390,7	377,3
60	279,6	298,3	311,8	318,9	318,0	306,5	436,0	427,2	416,2	403,9	391,0	378,2
80	278,7	299,3	314,7	323,4	323,7	312,3	434,7	426,1	415,5	403,6	391,1	379,0
90	277,7	300,1	317,2	327,5	328,8	317,5	433,2	425,0	414,7	403,1	391,1	379,5
100	276,4	300,6	319,4	331,2	333,3	321,9	431,7	423,7	413,8	402,5	390,9	379,9
	IGEPAL CO-630						IGEPAL CO-720					
10	456,0	444,2	430,4	415,3	399,3	383,1	463,5	451,7	438,1	423,1	407,5	391,9
20	455,1	443,7	430,5	415,9	400,6	385,3	462,2	450,8	437,7	423,4	408,6	394,0
30	454,1	443,2	430,3	416,2	401,6	387,2	460,7	449,8	437,2	423,5	409,4	395,9
40	453,0	442,4	430,0	416,5	402,5	389,0	459,2	448,7	436,5	423,4	410,1	397,5
50	451,8	441,6	429,6	416,5	403,2	390,5	457,6	447,4	435,7	423,1	410,6	399,0
60	450,5	440,6	429,0	416,4	403,7	391,8	455,8	446,1	434,7	422,7	410,8	400,2
80	449,1	439,6	428,3	416,1	404,0	392,9	454,0	444,6	433,7	422,1	411,0	401,3
90	447,6	438,4	427,5	415,7	404,2	393,9	452,1	443,0	432,5	421,5	411,0	402,2
100	446,0	437,1	426,5	415,2	404,2	394,6	450,0	441,3	431,2	420,6	410,8	402,9

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para a pressão interna é menor que $U(P_i) = 0,2 MPa$ e para a composição é menor que $U(x) = 0,70 \%$.

Tabela A17

Pressão interna (P_i/MPa) da mistura metanol (1) + IGEPAL CO-520 (2) em composições molares de metanol de $x_1 = (20,25 \%, 39,99 \%, 60,02 \%$ e $80,01 \%)$ em temperaturas de $T = (313,15$ a $413,15) K$ e pressões de até $100 MPa$.

P/MPa	$x_1 = 20,25 \%$						$x_1 = 39,99 \%$					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	313,15	333,15	413,15	313,15	333,15	353,15	313,15	333,15	413,15
10	436,9	429,7	420,1	408,2	394,5	379,4	440,8	438,8	433,3	424,7	413,1	398,7
20	436,5	429,9	420,7	409,4	396,2	381,8	440,9	439,5	434,7	426,6	415,5	401,5
30	436,0	429,9	421,2	410,3	397,7	383,8	440,8	440,0	435,8	428,3	417,6	404,0
40	435,5	429,8	421,5	411,1	399,0	385,7	440,6	440,4	436,8	429,7	419,5	406,2
50	434,8	429,5	421,7	411,7	400,0	387,2	440,3	440,7	437,6	431,0	421,2	408,2
60	433,9	429,1	421,7	412,1	400,9	388,6	439,9	440,8	438,2	432,1	422,6	409,9
80	433,0	428,6	421,6	412,4	401,6	389,7	439,4	440,9	438,7	433,0	423,9	411,4
90	432,0	428,0	421,3	412,5	402,1	390,7	438,8	440,8	439,1	433,8	425,0	412,6
100	430,9	427,3	421,0	412,5	402,4	391,4	438,1	440,6	439,4	434,4	425,9	413,7
	$x_1 = 60,02 \%$						$x_1 = 80,01 \%$					
10	421,9	415,9	407,2	396,1	382,8	367,9	397,7	397,4	393,5	386,0	375,2	361,2
20	421,4	416,2	408,1	397,6	385,1	370,9	397,6	398,2	395,3	388,8	378,9	365,7
30	420,9	416,2	408,7	398,9	387,0	373,7	397,4	398,9	396,8	391,2	382,2	369,8
40	420,2	416,1	409,2	400,0	388,7	376,1	397,0	399,4	398,2	393,4	385,1	373,5
50	419,4	415,8	409,5	400,8	390,2	378,2	396,4	399,7	399,3	395,3	387,8	376,8

60	418,4	415,4	409,6	401,5	391,4	380,1	395,8	399,8	400,2	397,0	390,2	379,8
80	417,4	414,9	409,6	402,0	392,5	381,7	395,0	399,8	401,0	398,5	392,3	382,4
90	416,2	414,2	409,4	402,3	393,3	383,1	394,0	399,7	401,6	399,7	394,2	384,8
100	415,0	413,4	409,1	402,4	393,9	384,3	393,0	399,4	402,0	400,8	395,8	386,9

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para a pressão interna é menor que $U(P_i) = 0,2 MPa$ e para a composição é menor que $U(x) = 0,70 \%$.

Tabela A18

Pressão interna (P_i/MPa) da mistura metanol (1) + IGEPAL CO-630 (2) em composições molares de metanol de $x_1 = (20,66\%, 40,37\%, 60,08\%$ e $80,05\%)$ em temperaturas de $T = (313,15$ a $413,15) K$ e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	$x_1 = 20,66 \%$						$x_1 = 40,37 \%$					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	459,3	450,2	438,8	425,4	410,6	395,0	433,6	428,8	421,0	410,5	397,4	382,0
20	458,6	450,0	439,1	426,4	412,3	397,6	433,7	429,3	422,0	411,7	398,9	383,6
30	457,7	449,7	439,3	427,1	413,8	400,0	433,7	429,7	422,7	412,8	400,1	384,9
40	456,8	449,2	439,3	427,7	415,1	402,1	433,5	430,0	423,3	413,6	401,1	386,0
50	455,7	448,6	439,2	428,2	416,2	404,0	433,3	430,1	423,7	414,2	401,9	386,8
60	454,5	447,8	438,9	428,4	417,1	405,7	433,0	430,2	424,0	414,7	402,5	387,3
80	453,3	447,0	438,5	428,5	417,8	407,2	432,5	430,0	424,2	415,1	402,9	387,7
90	451,9	446,0	438,0	428,5	418,3	408,5	432,0	429,8	424,2	415,3	403,1	387,9
100	450,4	445,0	437,4	428,3	418,7	409,6	431,3	429,5	424,1	415,3	403,2	387,9
	$x_1 = 60,08 \%$						$x_1 = 80,05 \%$					
10	437,2	430,0	420,2	408,1	394,2	378,9	412,9	410,0	404,1	395,2	383,8	370,2
20	436,7	430,0	420,7	409,2	395,9	381,3	412,6	410,5	405,4	397,4	386,8	374,1
30	436,0	429,8	421,0	410,0	397,3	383,3	412,2	410,8	406,4	399,2	389,5	377,6
40	435,2	429,5	421,2	410,7	398,5	385,1	411,6	411,0	407,3	400,9	391,9	380,8
50	434,3	429,0	421,2	411,1	399,4	386,7	410,9	411,0	408,0	402,3	394,0	383,7
60	433,3	428,5	421,0	411,4	400,2	388,0	410,0	410,8	408,5	403,5	395,9	386,3
80	432,2	427,7	420,7	411,5	400,8	389,1	409,1	410,5	408,9	404,5	397,6	388,7
90	430,9	426,9	420,3	411,5	401,2	390,0	408,0	410,0	409,1	405,3	399,0	390,8
100	429,6	426,0	419,7	411,3	401,4	390,8	406,8	409,5	409,1	405,9	400,3	392,6

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para a pressão interna é menor que $U(P_i) = 0,2 MPa$ e para a composição é menor que $U(x) = 0,70 \%$.

Tabela A19

Pressão interna (P_i/MPa) da mistura metanol (1) + IGEPAL CO-720 (2) em composições molares de metanol de $x_1 = (20,70\%, 40,85\%, 60,66\%$ e $80,14\%)$ em temperaturas de $T = (313,15$ a $413,15) K$ e pressões de até 100 MPa.

P/MPa	$x_1 = 20,70 \%$						$x_1 = 40,85 \%$					
	Temperatura/K											
	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15	413,15
10	456,5	444,8	431,2	416,4	400,9	385,3	466,3	454,9	441,6	426,8	411,3	395,5
20	455,6	444,4	431,4	417,2	402,5	388,1	465,2	454,3	441,5	427,5	412,8	398,2
30	454,6	443,8	431,3	417,8	403,9	390,5	463,9	453,6	441,3	427,9	414,1	400,6
40	453,5	443,2	431,2	418,2	405,1	392,7	462,6	452,7	441,0	428,2	415,1	402,7
50	452,3	442,4	430,8	418,5	406,1	394,8	461,1	451,7	440,4	428,3	416,0	404,7
60	451,0	441,5	430,4	418,6	407,0	396,6	459,6	450,5	439,8	428,2	416,7	406,4
80	449,6	440,4	429,8	418,5	407,6	398,2	457,9	449,3	439,0	428,0	417,3	407,9
90	448,1	439,3	429,1	418,4	408,1	399,6	456,2	447,9	438,1	427,7	417,6	409,3
100	446,5	438,1	428,3	418,0	408,5	400,9	454,3	446,5	437,1	427,2	417,9	410,4
	$x_1 = 60,66 \%$						$x_1 = 80,14 \%$					
10	438,1	432,2	423,7	413,1	400,7	387,0	432,9	429,0	422,2	412,6	400,7	386,9
20	437,5	432,2	424,3	414,4	402,8	390,0	432,0	428,9	422,8	414,1	403,1	390,4
30	436,8	432,0	424,8	415,5	404,6	392,7	431,0	428,6	423,2	415,3	405,2	393,5
40	435,9	431,7	425,0	416,4	406,2	395,2	429,8	428,1	423,5	416,3	407,1	396,3
50	434,9	431,2	425,1	417,1	407,6	397,4	428,5	427,5	423,5	417,1	408,7	398,8
60	433,8	430,7	425,1	417,6	408,8	399,4	427,1	426,7	423,4	417,7	410,0	401,0
80	432,6	430,0	424,9	418,0	409,8	401,1	425,6	425,8	423,2	418,1	411,2	402,9
90	431,3	429,1	424,6	418,3	410,7	402,7	424,0	424,8	422,8	418,4	412,1	404,7
100	429,9	428,2	424,2	418,3	411,4	404,0	422,3	423,7	422,2	418,5	412,9	406,2

Incertezas padrões u são $u(T) = 0,1 K$, $u(P) = 0,7 MPa$. A incerteza expandida para a pressão interna é menor que $U(P_i) = 0,2 MPa$ e para a composição é menor que $U(x) = 0,70 \%$.