

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA MECÂNICA

CONRADO CHIARELLO  
GABRIEL YOSHIDA PAUKOWSKI

**INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE  
FASES DO HEXAFLUORETO DE ENXOFRE E ÓLEOS DE  
DIFERENTES NATUREZAS QUÍMICAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA  
2016

CONRADO CHIARELLO  
GABRIEL YOSHIDA PAUKOWSKI

**INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE  
FASES DO HEXAFLUORETO DE ENXOFRE E ÓLEOS DE  
DIFERENTES NATUREZAS QUÍMICAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi

Coorientadores: Dr. Moisés Marcelino Neto; Dr. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales

CURITIBA  
2016

## TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "Investigação experimental do equilíbrio de fases do hexafluoreto de enxofre com óleos de diferentes naturezas químicas", realizado pelos alunos Conrado Chiarello e Gabriel Yoshida Paukowski, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi  
DAMEC, UTFPR  
Orientador

Prof. Dr. Dalton Bertoldi  
DAMEC, UTFPR  
Avaliador

Prof. MSc. Raul Henrique Erthal  
DAMEC, UTFPR  
Avaliador

Curitiba, 24 de novembro de 2016.

## RESUMO

CHIARELLO, Conrado; YOSHIDA PAUKOWSKI, Gabriel. INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE FASES DO HEXAFLUORETO DE ENXOFRE E ÓLEOS DE DIFERENTES NATUREZAS QUÍMICAS. 40 f. Trabalho de conclusão de curso – Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

Esta pesquisa tem por objetivo avaliar as propriedades da mistura do hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) com óleos de diferentes naturezas químicas, elencando, dentre os candidatos, a melhor opção a ser utilizada para a simulação do escoamento supercrítico de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) nas tubulações de extração de petróleo em estudos posteriores. A análise do equilíbrio de fases das misturas foi feita segundo o método sintético isotérmico, usando uma célula de equilíbrio de volume variável. O aparato experimental mostrou-se confiável, pois não tem vazamentos e apresenta apenas desvios que foram mitigados através de correlações experimentais, sendo estas válidas para valores dentro da faixa de temperaturas do experimento, entre  $15^\circ\text{C}$  e  $30^\circ\text{C}$ .

**Palavras-chave:** Equilíbrio de fase, Hexafluoreto de enxofre, Óleo mineral, Óleo sintético.

## LISTA DE SIGLAS

CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono – <i>Carbon Dioxide</i>
SF <sub>6</sub>	Hexafluoreto de Enxofre – <i>Sulfur hexafluoride</i>
NUEM	Núcleo de Escoamento Multifásico – <i>Research Center for Multiphase Flow</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná – <i>Federal University of Technology – Parana</i>
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello – <i>Leopoldo Américo Miguez de Mello Research Development Center</i>
CFC	Clorofluorcarbono – <i>chlorofluorocarbon</i>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Curva massa específica-temperatura de uma mistura bifásica. . . . .	9
Figura 2.1 – Representação da estrutura molecular do SF <sub>6</sub> . Adaptado de Fogça (2010). . . . .	12
Figura 2.2 – Diagrama de pressão versus temperatura do SF <sub>6</sub> (Koch, 2003). . . . .	14
Figura 3.1 – Esquema ilustrativo do aparato experimental para a visualização e determinação do equilíbrio de fases. Célula de equilíbrio (1), banho termostático (7), tanque (8), bomba de seringa (9), banho de recirculação (10), agitador magnético (11), cilindro de gás (12), ponto de iluminação (13). Adaptado de Marcelino Neto et al. (2014). . . . .	22
Figura 3.2 – Célula de visualização do aparato de equilíbrio de fases. Corpo principal (1), entrada frontal (2), entrada lateral (3), pistão (4), tampa traseira (5), furos para instrumentação (6). Adaptado de Marcelino Neto et al. (2014). . . . .	23
Figura 3.3 – Esquema de um diagrama P-x. . . . .	26
Figura 3.4 – Válvulas da bancada experimental: (1) registro do cilindro, (2) válvula de segurança da bomba (V1), (3) válvula de entrada do sistema (VMe), (4) válvula de acesso à frente da célula (VMc), (5) válvula de acesso ao fundo da célula (VMf) e (6) válvula de purga (VMp). . . . .	27
Figura 3.5 – Interface do Software LabView. . . . .	29
Figura 3.6 – Principais componentes da célula de equilíbrio: (1) agitador magnético, (2) visor de safira, (3) tampa frontal, (4) anel de vedação e (5) tampa traseira. . . . .	30
Figura 3.7 – Banho termostático LAUDA Alpha RA 8. . . . .	32
Figura 3.8 – Gráfico pressão versus tempo indicando que não há queda de pressão e, portanto, não há vazamentos. . . . .	33
Figura 3.9 – Visualização da formação de uma bolha. . . . .	34
Figura 4.1 – Visualização gráfica da correlação empírica. . . . .	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades físicas do SF <sub>6</sub> a 1 atm e 25°C. Adaptado de Koch (2003).	14
Tabela 2.2 – Propriedades físicas do SF <sub>6</sub> em seu ponto crítico. Adaptado de Koch (2003).	14
Tabela 2.3 – Propriedades físicas do ar a 1 atm e 25°C. Adaptado de Çengel (2002).	15
Tabela 2.4 – Ponto de fluidez e fulgor para os óleos a serem utilizados no projeto. Adaptado de Rudnick (2005)	16
Tabela 4.1 – Comparação entre pressões de saturação obtidas experimentalmente e valores obtidos da literatura para temperaturas entre 15°C e 30°C.	35
Tabela 4.2 – Erros absolutos e percentuais para a conversão em diversas temperaturas na faixa de 15°C e 30°C.	36

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>8</b>
1.1	Objetivos	10
1.2	Justificativa	11
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>12</b>
2.1	Hexafluoreto de enxofre	12
2.1.1	Primeiros estudos	13
2.1.2	Aplicações	13
2.1.3	Propriedades Físicas	13
2.1.4	Impacto Ambiental	14
2.2	Óleos	15
2.2.1	Temperatura de operação	16
2.2.2	Óleo parafínico	16
2.2.3	Alquibenzeno (AB)	17
2.2.4	Polialfaolefina (PAO)	17
2.3	Equilíbrio de fases	17
2.3.1	Método sintético isotérmico (SynT)	18
2.4	Estudos do equilíbrio de fases do hexafluoreto de enxofre com diversos óleos	19
2.4.1	Mistura SF <sub>6</sub> - Água	19
2.4.2	Misturas SF <sub>6</sub> - triestearato de glicerina e SF <sub>6</sub> - trioleato de glicerol	20
2.4.3	Considerações sobre equilíbrio de fases	21
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>22</b>
3.1	Introdução	22
3.2	Equipamentos	22
3.3	Procedimento experimental	23
3.3.1	Método Sintético Isotérmico	23
3.3.2	Obtenção de Curvas de Equilíbrio	24
3.4	Montagem da bancada experimental	25
3.4.1	Teste de estanquidade da célula de equilíbrio	33
3.4.2	Validação de procedimento experimental	33
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>35</b>
4.1	Testes de ponto de bolha com CO <sub>2</sub> puro	35
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>38</b>



Referências . . . . . 39

## 1 INTRODUÇÃO

Apesar da participação do petróleo como fonte de energia ter caído de 36% em 2000 para 32% em 2013, seu consumo bruto aumentou, pois a demanda mundial de energia cresceu 27% neste período. Este dado, juntamente com a projeção de aumento de 65% do consumo de gás natural até 2040, mostra a importância da otimização dos processos de extração de combustíveis fósseis. Recursos renováveis, tais como energia eólica, solar e hidrelétrica, representam apenas 1,6% da energia consumida mundialmente, enquanto 87% da energia primária consumida no mundo tem como origem os combustíveis fósseis (Fórum Econômico Mundial, 2013).

Devido à grande demanda, as indústrias petrolíferas começaram a extrair petróleo em áreas de acesso cada vez mais difícil, como em águas profundas e ultraprofundas. Seguindo esta tendência, a Petrobras descobriu reservas de petróleo e gás sob uma profunda camada de rocha salina encontrada no subsolo marinho brasileiro. Esta reserva foi denominada de pré-sal.

Há pelo menos 90 bilhões de barris de petróleo nas reservas do pré-sal. Esta quantia equivale a aproximadamente 7% das reservas mundiais de petróleo certificadas em 2007 (Lima, 2009). Contudo, sua extração das reservas do pré-sal apresentaram desafios técnicos inéditos para a indústria petrolífera, dentre estas, é importante destacar o grande teor de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) presente nos reservatórios. Estima-se que o teor médio de gás carbônico do campo Tupi é de 12%, e podendo chegar a até 79% no campo Júpiter (Gaffney; Associates, 2010). Fica evidente a alta concentração de gás carbônico destes reservatórios quando é feita uma comparação com a reserva da Bacia de Campos, da região pós-sal, que apresenta teor de  $\text{CO}_2$  entre 1% e 4% (Costa, 2011).

Nas condições termodinâmicas encontradas para a extração do petróleo do pré-sal, o gás carbônico se encontra próximo ao seu ponto crítico, ou praticamente supercrítico, dissolvido no óleo (fase líquida) ou livre na fase gasosa. Esse comportamento termodinâmico do  $\text{CO}_2$  dificulta a diferenciação das fases líquida e gasosa, visto que a massa específica da fase gasosa se torna muito próxima à massa específica da fase líquida. Nesta situação, o  $\text{CO}_2$  pode ser caracterizado como um gás denso.

Pode-se definir um parâmetro para quantificar esse comportamento do  $\text{CO}_2$ : a razão de densidades,  $r$ . Este parâmetro é definido como o quociente da massa específica da fase líquida pela massa específica da fase gasosa. Em termos matemáticos, temos:

$$r = \frac{\rho_l}{\rho_v}, \quad (1.1)$$

onde  $\rho_l$  é a massa específica da fase líquida e  $\rho_v$  é a massa específica da fase vapor.

A Figura 1.1 apresenta o comportamento da massa específica de uma mistura líquido-vapor genérica em relação a temperatura, ressaltando o ponto crítico da mistura.

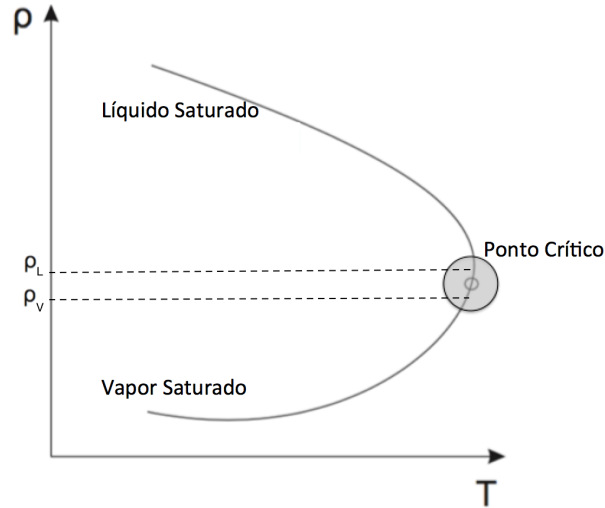


Figura 1.1 – Curva massa específica-temperatura de uma mistura bifásica.

A partir da Figura 1.1, é possível notar que, quando próximo ao ponto crítico (região em destaque), a razão entre a densidade do líquido e a densidade do vapor da mistura é aproximadamente unitária, como demonstrado na Equação 1.2. Para temperaturas superiores à temperatura do ponto crítico, é difícil diferenciar fisicamente, até mesmo visualmente, a fase líquida da fase vapor.

$$\frac{\rho_l}{\rho_v} \simeq 1. \quad (1.2)$$

O escoamento multifásico de óleo, água e gás é frequentemente encontrado nas atividades de extração de petróleo. Diferentes propriedades da mistura resultam em diferentes padrões de escoamento dentro das tubulações. Desta forma, para o correto dimensionamento e formulação de estratégias, é essencial conhecer os fluidos de reservatório e seu desenvolvimento (Guo et al., 2014).

A produção do pré-sal apresenta uma mistura de óleo com dióxido de carbono em altas concentrações submetidos a alta pressão. Tal configuração resulta num escoamento com óleo líquido e  $\text{CO}_2$  transcrito, sendo que a razão entre a densidade do líquido e do vapor da mistura é próxima a um. Esta característica complexa confunde os softwares comerciais de equilíbrio de fases. Esses softwares comerciais de equilíbrio, como o Multiflash (KBC Advanced Technologies, 2016), são usados juntamente com os pacotes comerciais de escoamento que simulam o escoamento bifásico, como o OLGA (Schlumberger, 2016). Por este motivo, é necessária uma abordagem experimental desse escoamento de líquido e gás com razões de densidade próximo a um. Ainda assim, a análise experimental deste

escoamento é de difícil reprodução, visto que as pressões necessárias para tais pesquisas são da ordem de 1000 bar. Tal condição traria uma imensa periculosidade ao projeto, e demandaria, ainda, um equipamento extremamente robusto e uma enorme quantidade de energia para a sua realização.

Com a finalidade de estudar as características do escoamento multifásico de óleo e  $\text{CO}_2$  a altas pressões, deu-se início a um estudo investigativo de misturas de gases densos com diferentes óleos como fluidos-modelo para este escoamento, pois estas misturas são capazes de simular a razão de densidade encontrada nas tubulações de produção de óleo, mesmo utilizando pressões moderadas, da ordem de dezenas de bar. Neste contexto, o hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) se mostra um ótimo candidato para a fase gasosa à temperatura ambiente e pressões relativamente baixas, quando comparadas as pressões do  $\text{CO}_2$ , devido à sua alta densidade (Rodrigues et al., 2016).

A vantagem da utilização do  $\text{SF}_6$  seria a maior segurança no desenvolvimento do projeto, visto que as pressões de trabalho são significativamente menores. Ainda mais, é possível utilizar equipamentos menos robustos e mais baratos, sem demandar uma grande quantidade de energia por experimento.

## 1.1 OBJETIVOS

A princípio, este projeto realizará uma revisão bibliográfica sobre o hexafluoreto de enxofre, incluindo suas aplicações, faixa de pressões de utilização, dentre outras propriedades físico-químicas, de maneira a promover uma maior afinidade com este composto.

Também será realizada uma revisão de estudos com metodologia e equipamentos semelhantes que tenham optado por caracterizar o comportamento da mistura do  $\text{SF}_6$  com outras substâncias. Um objetivo adicional deste trabalho é comparar os resultados obtidos experimentalmente com resultados levantados na revisão bibliográfica.

Em seguida, serão realizados experimentos utilizando a célula de equilíbrio de fases do Núcleo de Escoamento Multifásico (NUEM), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), visando a caracterização do equilíbrio de fases do  $\text{SF}_6$  e óleos de diferentes naturezas químicas, incluindo o levantamento de curvas de equilíbrio termodinâmico, a miscibilidade da mistura e solubilidade do  $\text{SF}_6$  em óleos sob diferentes condições de pressão e temperatura.

Por fim, o objetivo principal deste projeto é avaliar a viabilidade de usar os óleos parafínico, alqui benzeno e polialfaolefina em mistura com o hexafluoreto de enxofre como fluidos-modelo para o escoamento da mistura de óleo e  $\text{CO}_2$  a altas pressões. Para ser considerada uma candidata apta, a mistura não pode desenvolver uma terceira fase, ou seja, uma imiscibilidade, nas condições desejadas ao experimento.

Tendo como base o estudo de [Rodrigues et al. \(2016\)](#), optou-se pela utilização do  $\text{SF}_6$  como fase gasosa do escoamento. Sua escolha deve-se à alta densidade do gás quando comparada à densidade do ar. Este mesmo estudo elencou ainda os três candidatos à fase líquida. Foram selecionados óleos com baixa densidade, quando comparada à água. Desta maneira, procura-se manter a razão de densidade da mistura próxima a um, como acontece com o  $\text{CO}_2$  nos escoamentos na extração de petróleo.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

A Petrobras é referência no segmento de extração de petróleo em áreas profundas e ultraprofundas. O sucesso da empresa ficou ainda mais evidente com a descoberta de petróleo na região do pré-sal, nas bacias Sul e Sudeste do Brasil, pois viabilizou um projeto de extração em uma área nunca antes explorada.

Um dos motivos de seu triunfo são as parcerias estabelecidas com universidades para o estudo e desenvolvimento de tecnologia para extração de petróleo. Nesse contexto, o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), setor de pesquisa e desenvolvimento da Petrobras, promoveu uma parceria junto ao NUEM (Núcleo de Estudos Multifásicos) e à UTFPR para o estudo do escoamento multifásico em suas tubulações de óleo e gás.

O desenvolvimento do projeto é pertinente, pois os resultados obtidos neste trabalho podem ser aplicados a trabalhos em desenvolvimento no NUEM, possibilitando a modelagem do escoamento encontrado nas tubulações de extração de petróleo do pré-sal, ajudando a contornar obstáculos novos à indústria.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será realizada uma revisão bibliográfica sobre o hexafluoreto de enxofre e sobre os óleos parafínico, alquibenzeno e polialfaolefina, com o intuito de promover uma maior familiaridade com as substâncias a serem aplicadas nos experimento.

A revisão bibliográfica irá incluir alguns artigos que descrevem as aplicações do gás, propriedades físico-químicas e estudos atuais. É importante ressaltar que o hexafluoreto de enxofre é utilizado de forma extensa como isolante elétrico. Contudo, sua aplicação em situações semelhantes às que serão estudadas neste trabalho é restrita. Desta forma, as propriedades deste gás serão descritas de uma forma mais focada a sua aplicação mais comum, como dielétrico de equipamentos elétricos. Para os óleos, será feita uma revisão contendo suas aplicações mais comuns e suas propriedades físico-químicas.

Por fim, será feita uma revisão de publicações que utilizaram metodologia experimental e equipamentos semelhantes a deste projeto, porém tiveram a necessidade de caracterizar a mistura de  $SF_6$  com outra substância.

### 2.1 HEXAFLUORETO DE ENXOFRE

Nesta seção será feita uma introdução às características do hexafluoreto de enxofre, desde a sua descoberta até suas aplicações usuais.

O hexafluoreto de enxofre é um gás inodoro, incolor, não inflamável e inerte. É pouco solúvel em água, mas solúvel em solvente orgânicos apolares. Possui uma estrutura molecular octaédrica, na qual os seis átomos de flúor (F) se ligam através de ligações covalentes ao átomo de enxofre (S), que se encontra no centro da estrutura. A Figura 2.1 apresenta a estrutura molecular do  $SF_6$ .

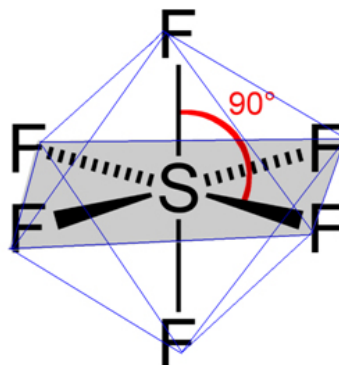


Figura 2.1 – Representação da estrutura molecular do  $SF_6$ . Adaptado de Fogaça (2010).

O hexafluoreto de enxofre é muito utilizado como dielétrico de equipamentos

eletrônicos, visto que ele é um excelente isolante elétrico, é capaz de extinguir arcos elétricos, possui baixa viscosidade e é pouco tóxico (Jakob; Perjanik, 1998).

### 2.1.1 PRIMEIROS ESTUDOS

O hexafluoreto de enxofre foi sintetizado pela primeira vez nos laboratórios da Faculdade de Farmácia de Paris, em 1900, por Moissan e Lebeau. No experimento, flúor obtido por eletrólise reagiu com enxofre em uma reação exotérmica, gerando um gás altamente estável (Koch, 2003). A equação química da síntese do SF<sub>6</sub> é apresentada na Equação 2.1, a seguir:



Suas propriedades físico-químicas foram definidas ao longo dos anos seguintes.

### 2.1.2 APLICAÇÕES

O primeiro estudo visando a aplicação do hexafluoreto de enxofre na indústria foi realizada pela General Electric Company, em 1937, concluindo que o gás poderia ser utilizado como isolante numa planta elétrica. A primeira patente relacionada ao SF<sub>6</sub> foi feita em 1939, quando Thomson-Houston patentaram sua utilização no isolamento de cabos e capacitores. (Koch, 2003)

Imediatamente após a Segunda Guerra Mundial começaram a ser publicados diversos artigos sobre a aplicação do fluido na indústria. Como consequência, em torno de 1955 começam a ser utilizados os primeiros equipamentos industriais utilizando o hexafluoreto de enxofre como isolante.

Devido às suas propriedades, o SF<sub>6</sub> é usado em diversas áreas industriais e científicas, como por exemplo: isolante acústico em janelas com duas camadas de vidro; gás rastreador para a detecção de vazamentos em sistemas pressurizados; gás rastreador para análise de fluxo de ar em sistemas de ventilação e para controlar a atmosfera de processos metalúrgicos realizados para fins militares.

### 2.1.3 PROPRIEDADES FÍSICAS

O hexafluoreto de enxofre é um dos gases mais pesados conhecidos. Sua densidade em condições normais de temperatura e pressão é quase 5 vezes maior que a densidade do ar. A Tabela 2.1 apresenta as propriedades físicas do SF<sub>6</sub> a 1 atm e 25°C, enquanto a Tabela 2.2 apresenta suas propriedades em seu ponto crítico.

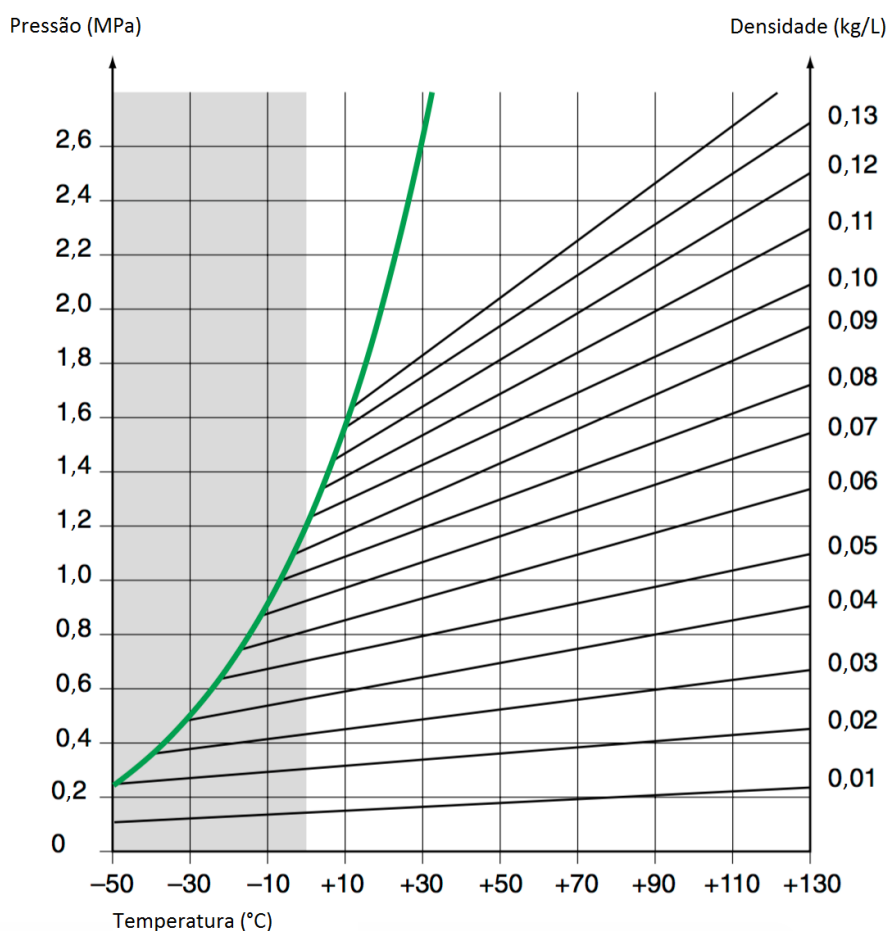
A Figura 2.2 apresenta o diagrama de pressão versus temperatura do SF<sub>6</sub>. Neste diagrama é estabelecida a condição de temperatura e pressão em que é possível obter líquido e vapor em equilíbrio.

Tabela 2.1 – Propriedades físicas do SF<sub>6</sub> a 1 atm e 25°C. Adaptado de Koch (2003).

Densidade	6,14 kg/m <sup>3</sup>
Condutividade térmica	0,0136 W/(m K)
Índice de refração	1,000783
Calor específico a pressão constante	96,6 J/(mol K)
Massa molar	146,078 g/mol

Tabela 2.2 – Propriedades físicas do SF<sub>6</sub> em seu ponto crítico. Adaptado de Koch (2003).

Temperatura	45,55°C
Densidade	730 kg/m <sup>3</sup>
Pressão	3,78 MPa

Figura 2.2 – Diagrama de pressão versus temperatura do SF<sub>6</sub>. Adaptado de Koch (2003).

A Tabela 2.3 apresenta as propriedades físicas do ar a 1 atm e 25°C, permitindo comparar as propriedades do SF<sub>6</sub> e do ar nas mesmas condições.

#### 2.1.4 IMPACTO AMBIENTAL

O hexafluoreto de enxofre não contribui significativamente para o aumento do buraco da camada de ozônio, visto que não possui cloro, principal agente de catálise do ozônio, em



Tabela 2.3 – Propriedades físicas do ar a 1 atm e 25°C. Adaptado de Çengel (2002).

Densidade	1,184 kg/m <sup>3</sup>
Condutividade térmica	0,025 51 W/(m K)
Índice de refração	1,000783
Calor específico a pressão constante	1,005 J/(mol K)
Massa molar	28,97 g/mol

sua estrutura. Além disso, o gás não é uma substância que reage com a presença de luz nas altitudes da camada de ozônio (32-44 km), liberando quantidades mínimas de Flúor para a atmosfera. Caso algum átomo de flúor seja liberado, ele possui uma tendência maior a reagir com átomos livres de hidrogênio do que com o ozônio. Por fim, a concentração de SF<sub>6</sub> na atmosfera é mais de 1000 vezes inferior à concentração de Clorofluorcarbono (CFC) , principal causador do aumento do buraco da camada de ozônio (Koch, 2003).

A contribuição do SF<sub>6</sub> para o efeito estufa é inferior a 0,01%, visto que sua concentração na atmosfera é muito pequena. Portanto, sua participação no efeito estufa é considerada desprezível.

## 2.2 ÓLEOS

O presente estudo surgiu da necessidade de simulação experimental da produção de óleo com alta concentração de CO<sub>2</sub>, tendo em vista sua alta complexidade e a dificuldade de representação numérica deste problema. Para tanto, é preciso escolher um candidato para atuar como fase líquida do escoamento: o óleo. Entre as características desejáveis desta substância, estão a baixa solubilidade e a alta miscibilidade de SF<sub>6</sub> em seu meio. Em termos práticos, procura-se um composto que consiga oferecer um escoamento bifásico, onde a pequena parcela do SF<sub>6</sub> que se mistura a ele não tenha facilidade de se desprender. Deste modo, o óleo atuaria como a fase líquida do escoamento e o hexafluoreto de enxofre seria a fase gasosa.

Estudos termodinâmicos do NUEM (Rodrigues et al., 2016) elencaram possíveis candidatos primários com base em uma propriedade fundamental: a baixa densidade, quando comparada à água. Esta condição faz-se necessária para que, junto de um gás denso, o escoamento tenha razão de densidade próxima à unidade, isto é, tenha a densidade da fase líquida próxima à densidade da fase gasosa, como ocorre com o CO<sub>2</sub> supercrítico no petróleo. Finalmente, foram selecionadas três opções: o óleo parafínico, o alquibenzeno e a polialfaolefina. As próximas seções destinam-se a descrever as características físico-químicas destas substâncias, bem como suas aplicações mais comuns e questões relacionadas a segurança do experimento.

### 2.2.1 TEMPERATURA DE OPERAÇÃO

Para o desenvolvimento deste estudo é importante estabelecer as faixas de temperatura nas quais os óleos a serem utilizados possuem as propriedades desejadas, sem comprometer a segurança de quem desenvolve o projeto. Para tanto, serão apresentados os pontos de fluidez e o ponto de fulgor de cada óleo, sendo estes os limites inferior e superior de temperatura do óleo no processo, respectivamente, conforme descrito a seguir.

O ponto de fluidez é a temperatura na qual uma substância, mesmo sob a ação da gravidade, deixa de fluir devido ao aumento da viscosidade. Tal propriedade é importante para o projeto, pois a proposta é utilizar o óleo como modelo de escoamento do petróleo encontrado nos reservatórios do pré-sal. Para tanto, o óleo deve ter comportamento de fluido nas condições do experimento.

Uma característica relevante para a segurança da aplicação de fluidos é o seu ponto de fulgor. O ponto de fulgor é definido como a temperatura na qual um fluido, quando sob a ação de uma chama sobre sua superfície, provoca uma combustão transitória. Assim, a temperatura de aplicação do fluido deve ser inferior ao seu ponto de fulgor para evitar a ignição do combustível, garantindo a segurança do experimento.

De maneira geral, fluidos com alta volatilidade possuem baixo ponto de fulgor, pois a volatilidade expressa a facilidade de um líquido passar para a fase gasosa. Um óleo com alta pressão de vapor vaporizará mais prontamente do que um óleo com baixa pressão de vapor. Moléculas de baixo peso molecular possuem alta pressão de vapor, fazendo com que elas sejam mais voláteis do que moléculas de alto peso molecular. Portanto, em geral, óleos menos viscosos são mais voláteis do que fluidos viscosos (Torbacke et al., 2014).

A Tabela 2.4 apresenta as faixas de temperatura de fluidez e fulgor para os óleos a serem utilizados neste projeto.

Tabela 2.4 – Ponto de fluidez e fulgor para os óleos a serem utilizados no projeto. Adaptado de Rudnick (2005)

Óleo	Ponto de Fluidez (°C)	Ponto de Fulgor (°C)
Parafínico	0 a -60	200 a 300
Alquibenzeno	-35 a -60	150 a 275
Polialfaolefina	-20 a -60	200 a 350

Tendo em vista que a pesquisa se dará no município de Curitiba (PR), estudos anteriores fixaram a faixa de temperaturas dos experimentos entre 15°C e 30°C.

### 2.2.2 ÓLEO PARAFÍNICO

O óleo parafínico é derivado do processo de destilação do petróleo, tendo sua composição dada por alcanos de cadeia longa e ramificada (isoparafinas). Apresenta boa

estabilidade térmica e oxidativa, além de ser uma substância inerte, conforme [Thomas \(2001\)](#). O óleo parafínico é utilizado principalmente como lubrificante, mas não se limita a essa função: seus usos abrangem desde a indústria cosmética ([Dinardo, 2005](#)) até aplicações na refrigeração de transformadores elétricos ([Darma, 2008](#)). Esta substância é inodora e incolor.

### 2.2.3 ALQUIBENZENO (AB)

O alquibenzeno faz parte da família dos óleos sintéticos. É geralmente obtido de produtores de detergente alquilato, um produto intermediário da produção de detergente. Possui alta solvência quando comparado com óleos minerais de baixa viscosidade, e possui volatilidade menor do que óleos minerais de viscosidade semelhante. Quando comparado a óleos polialfaolefina de viscosidade semelhante apresenta alta solvência e alta volatilidade.

Devido ao seu baixo ponto de fluidez, foi utilizado inicialmente no final da década de 60 como lubrificante de equipamentos usados na busca de óleo no Alaska e Canadá e durante a construção da tubulação de transporte de óleo Trans-Alaska. Atualmente é utilizado como lubrificante e fluido de trabalho da indústria metal mecânica. ([Rudnick, 2005](#))

### 2.2.4 POLIALFAOLEFINA (PAO)

As olefinas, a exemplo do alquibenzeno, são óleos sintéticos. Quanto à sua natureza química, são polímeros cujo monômero é um alceno. As alfaolefinas são uma subclasse das olefinas em que a insaturação se dá na ponta da cadeia, entre os carbonos 1 e 2, isto é, a dupla ligação encontra-se no carbono  $\alpha$ . A exemplo dos outros dois óleos mencionados anteriormente, esta substância também é utilizada como lubrificante na indústria. Possui excelentes propriedades físicas quando comparado aos óleos minerais ([Rudnick, 2005](#)).

## 2.3 EQUILÍBRIO DE FASES

Segundo [Nascimento \(2005\)](#), equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem mudanças nas propriedades macroscópicas (em especial: temperatura, pressão e composição) de um sistema com o decorrer do tempo. Isto implica um equilíbrio de todos os potenciais que podem causar mudanças ao sistema. O equilíbrio termodinâmico líquido-vapor de um sistema isolado é caracterizado quando os potenciais mecânico, físico e químico são iguais nas duas fases.

O conhecimento sobre o equilíbrio de fases de uma mistura a altas pressões é importante para a compreensão de processos técnicos e naturais que ocorrem a altas pressões. Este conhecimento é essencial para o projeto e otimização de processos quími-

cos e operações de separação a pressões elevadas, simulação de escoamento de petróleo, transporte e armazenamento de gás natural, entre outros. (Fonseca et al., 2011).

Existem diversas formas de se estudar o comportamento de fases de misturas de fluidos. Experimentalmente, utilizar células de equilíbrio de fases para se obter dados do equilíbrio de fases é uma solução viável. Outra opção é simular as condições termodinâmicas nos softwares comerciais de equilíbrio de fases. No entanto, esses softwares fazem uso de modelos, como as equações de estado, que necessitam de parâmetros binários para cada par de fluidos investigado. Esses parâmetros nem sempre encontram-se disponíveis. Ainda, no contexto industrial, geralmente se mostra mais caro utilizar dados imprecisos ou estimados do que obter os dados experimentais.

O comportamento das fases de uma mistura a pressões elevadas é de grande complexidade. Em altas pressões, desvios em relação ao comportamento ideal são mais acentuados do que a pressões moderadas. Outra dificuldade de se utilizar métodos preditivos para aplicações a elevadas pressões é a presença de moléculas grandes e compostas por diversos grupos funcionais. Tais justificativas tornam a análise experimental a única solução plausível para determinar precisamente o comportamento das fases da mistura.

Existem duas principais classificações de métodos para o estudo do equilíbrio de fases a pressões elevadas. O método analítico (An) envolve a determinação analítica da composição das fases coexistentes. Neste método não é necessário que a composição da mistura seja precisamente conhecida antes do experimento, pois a análise deve ser feita somente quando, nas condições de pressão e temperatura desejadas, a mistura se separa em duas ou mais fases. A composição das fases pode ser analisada extraíndo uma amostra e analisando-a a pressão ambiente, ou sem amostragem, utilizando métodos físico-químicos de análise no interior da célula pressurizada. Este método possui limitações quando a mistura se encontra próxima ao ponto crítico, pois a diferenciação das fases é dificultada pela alta densidade da fase vapor.

Já para o método sintético (Syn), a composição da mistura deve ser precisamente conhecida antes do início do experimento para, então, em uma célula de equilíbrio, determinar-se as propriedades nos estados de equilíbrio, como pressão e temperatura. Neste método, não é necessário extrair amostras da mistura (Fonseca et al., 2011). Para este caso, a dificuldade encontrada é a sintetização dos fluidos.

A célula de equilíbrio de fases existente no NUEM opera segundo o método sintético.

### 2.3.1 MÉTODO SINTÉTICO ISOTÉRMICO (SYNT)

Neste trabalho, será utilizada uma subclasse do método sintético: o método sintético isotérmico. A descrição do método é contemplada em detalhes por Fonseca et al.

(2011), citando diversas publicações que utilizaram o método.

Neste método, a pressão de uma mistura sintetizada é medida em condições isotérmicas. Antes do experimento, todas as substâncias devem ser cuidadosamente desgaseificadas. O líquido é inserido na célula de equilíbrio e então a temperatura é ajustada para o valor desejado. Em seguida, uma quantidade conhecida do gás é adicionada, aumentando a pressão no interior da célula. O segundo componente se dissolve na fase líquida, resultando na queda de pressão dentro da célula. Desta forma, este método também é chamado de método do decaimento de pressão.

Após atingir o equilíbrio, tanto a pressão quanto a temperatura são registradas. Não é necessário retirar nenhuma amostra da mistura. A composição da fase vapor é calculada usando um modelo de equilíbrio de fase ou assumindo a condição de que o composto é gás puro, premissa válida para solubilidade em polímeros ou outras substâncias com volatilidade desprezível. A composição de uma fase é calculada usando o balanço de material da composição total conhecida, volume da fase vapor e densidade e massa da fase líquida, conforme a equação 2.2.

$$x_{\text{SF}_6} = \frac{\rho_{\text{SF}_6} V_{\text{SF}_6}}{\rho_{\text{SF}_6} V_{\text{SF}_6} + m_{\text{óleo}}}, \quad (2.2)$$

Repetindo a adição do segundo componente na célula, conseqüentemente mudando a composição global da mistura, é possível obter diversos pontos sobre a linha de ponto de bolha. Para se conseguir a linha de ponto de bolha completa, o experimento isotérmico deve ser realizado novamente, contudo, invertendo a ordem de inserção dos componentes.

## 2.4 ESTUDOS DO EQUILÍBRIO DE FASES DO HEXAFLUORETO DE ENXOFRE COM DIVERSOS ÓLEOS

Nesta seção, serão descritos estudos realizados para caracterizar o comportamento da mistura de  $\text{SF}_6$  em diversos óleos. Para cada estudo será descrita a substância utilizada, equipamento e metodologia aplicados, parâmetros utilizados e resultados obtidos.

### 2.4.1 MISTURA $\text{SF}_6$ - ÁGUA

Neste experimento, [Strotmann et al. \(1999\)](#) utilizaram água destilada duas vezes cuidadosamente desgaseificada e gás liquefeito de  $\text{SF}_6$  com pureza de 99,9%.

Como era esperado que o líquido homogêneo fosse estável apenas para soluções extremamente diluídas, foram executados procedimentos adicionais para garantir a remoção de qualquer traço de água no  $\text{SF}_6$ : este foi armazenado durante mais de um dia sobre

pentóxido de fósforo num recipiente de metal de onde ele foi destilado diretamente para as bombas de injeção.

Para o estudo do equilíbrio de fases, utilizou-se uma célula de equilíbrio mergulhada em banho termostático à temperatura constante. A pressão de equilíbrio a uma dada temperatura foi medida usando manômetros de precisão.

Para o início do procedimento, 105 ml de SF<sub>6</sub> a 293 K e 4 MPa foram inseridos dentro da célula de equilíbrio de 195 ml de volume usando uma bomba. De uma segunda bomba, uma pequena quantidade de água (menor que 0,01 ml) foi injetada e o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 30 minutos. Novamente, água foi adicionada à célula, notando-se um aumento da pressão do sistema.

Após cinco injeções, a pressão manteve-se constante até que 50 ml de água fossem injetados na célula. Este comportamento mostrou que o sistema tem uma lacuna de miscibilidade e, como a pressão de equilíbrio trifásico era menor que a pressão de vapor do SF<sub>6</sub> puro, concluiu-se que o sistema apresentava comportamento heteroazeotrópico, isto é, a mistura apresenta ponto de ebulição constante e fixo, comportando-se como uma substância pura, tendo ainda três fases coexistindo entre si.

O procedimento foi repetido, desta vez iniciando com a injeção de água na célula. Independentemente da pequena quantidade de SF<sub>6</sub> adicionada, observou-se o equilíbrio trifásico do sistema, devido à solubilidade extremamente baixa.

Também foi medido o calor de mistura da solução. Para tanto, usou-se um calorímetro de fluxo isotérmico assistido por computador. O experimento foi realizado duas vezes com vazões de 40 e 80 ml/h, mas os dados nas regiões homogêneas não puderam ser obtidos de maneira precisa devido ao baixo fluxo volumétrico. Os valores medidos, no entanto, são extremamente baixos, devido à baixa solubilidade mútua, indicando uma grande região bifásica.

#### 2.4.2 MISTURAS SF<sub>6</sub> - TRIESTEARATO DE GLICERINA E SF<sub>6</sub> - TRIOLEATO DE GLICEROL

O estudo realizado por [Perko et al. \(2012\)](#) objetivou a análise do comportamento do equilíbrio de fases de triestearato de glicerina e trioleato de glicerol com SF<sub>6</sub>. Para tanto, três temperaturas diferentes foram utilizadas: 333 K, 343 K e 363 K. As pressões de trabalho chegaram a 27 MPa.

Ambos os óleos utilizados foram adquiridos da companhia Sigma Aldrich, com pureza maior do que 99% em massa. Já o hexafluoreto de enxofre foi adquirido da companhia Linde Plin Company, com pureza de 99,99% em massa.

Para a pesquisa, foi utilizada uma célula de equilíbrio de volume variável com

volume de 120 ml, com pressão máxima e temperatura máxima de operação igual a 70 MPa e 473 K, respectivamente.

Para determinar a solubilidade de cada mistura a altas pressões, cerca de 15 g do óleo foi colocado dentro da célula. Posteriormente, SF<sub>6</sub> foi resfriado ao estado líquido e, então, comprimido para dentro da célula com o auxílio de uma bomba.

O conteúdo foi misturado em regime permanente a 700 rpm até que o equilíbrio fosse atingido. Foi definido o tempo mínimo de 1 hora, tanto para atingir o equilíbrio como para a separação das fases.

Amostras de ambas as fases foram coletadas para a medição da massa da amostra e da quantidade de SF<sub>6</sub> liberado. Esta medida foi obtida gravimetricamente. Durante o procedimento de amostragem, a queda de pressão foi menor que 0,3 MPa, enquanto não se percebeu variação na temperatura.

Observou-se que, para condições específicas de pesquisa, isto é, para a temperatura de 333 K em toda a faixa de pressões, o sistema bifásico de triestearato de glicerina-SF<sub>6</sub> tornou-se extremamente viscoso, impossibilitando a mistura de fases e a obtenção de amostras.

Os autores concluíram que a solubilidade de SF<sub>6</sub> nestes meios aumenta com um acréscimo de temperatura, dadas as mesmas condições de pressão. Também nota-se a inversão do sistema bifásico nas duas misturas, na faixa de pressões entre 5,7 até 9,9 MPa, que é consequência do rápido aumento da densidade do SF<sub>6</sub> com a pressão nestas condições.

### 2.4.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE EQUILÍBRIO DE FASES

Os trabalhos sobre equilíbrio de fases mencionados anteriormente são direcionados à área alimentícia e ao estudo da solubilidade do SF<sub>6</sub> em óleos alimentícios. Este projeto propõe o estudo do equilíbrio de fases de misturas de hexafluoreto de enxofre com diversos óleos com a finalidade de, posteriormente, efetuar análises do escoamento da mistura. É notável a escassez de estudos utilizando o SF<sub>6</sub> com esta finalidade, fazendo com que este projeto se torne relevante para aplicações na área de escoamento multifásico e revisões bibliográficas de trabalhos futuros.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 INTRODUÇÃO

A presente seção tem como objetivo descrever o aparato experimental de equilíbrio de fases, bem como seu procedimento para obtenção de resultados.

O experimento contará com um equipamento montado para o desenvolvimento desta pesquisa: uma célula de equilíbrio de volume variável para obtenção dos diagramas de ponto de bolha da mistura em questão.

Como método de levantamento de dados para a obtenção das curvas de equilíbrio, utiliza-se o método sintético isotérmico, que consiste no decaimento de pressão a uma dada temperatura até o ponto de bolha da mistura, que tem, então, sua composição variada. Com a nova concentração, dá-se início novamente ao processo de queda de pressão, gerando mais pontos para um melhor esboço da curva em questão.

#### 3.2 EQUIPAMENTOS

Para o estudo do equilíbrio de fases da mistura  $\text{SF}_6$  e óleo, foi utilizada uma célula de equilíbrio de volume variável. Mais detalhes a respeito do aparato montado para a pesquisa são contemplados na Figura 3.1.

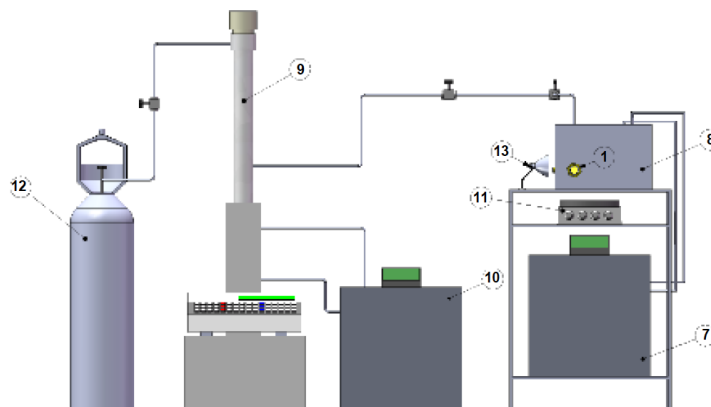


Figura 3.1 – Esquema ilustrativo do aparato experimental para a visualização e determinação do equilíbrio de fases. Célula de equilíbrio (1), banho termostático (7), tanque (8), bomba de seringa (9), banho de recirculação (10), agitador magnético (11), cilindro de gás (12), ponto de iluminação (13). Adaptado de [Marcelino Neto et al. \(2014\)](#).

A célula de equilíbrio é constituída de um vaso de pressão em aço inoxidável AISI 316L, tendo comprimento de 230 mm e diâmetro interno de 17 mm. Para o experimento, faz-se necessário o controle do volume interno da célula. Para tanto, a célula dispõe de



um pistão que controla sua capacidade interna e, por conseguinte, a pressão do sistema. Mais detalhes sobre a célula de equilíbrio são descritos na Figura 3.2.

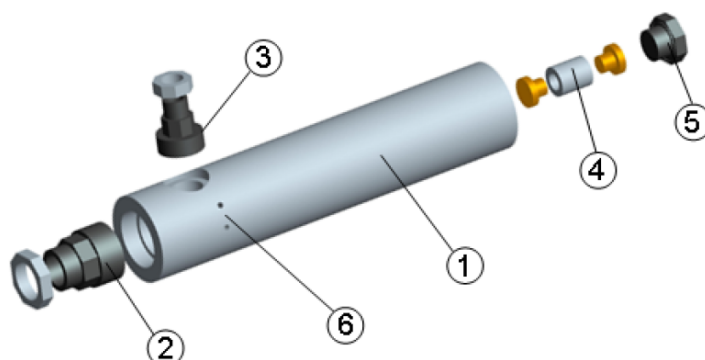


Figura 3.2 – Célula de equilíbrio do aparato de visualização do equilíbrio de fase. Corpo principal (1), entrada frontal (2), entrada lateral (3), pistão (4), tampa traseira (5), furos para instrumentação (6). Adaptado de [Marcelino Neto et al. \(2014\)](#).

O pistão (4), que se encontra dentro da célula, é móvel e se desloca a fim de regular o volume interno da célula. Para a visualização dos fenômenos a serem estudados, nota-se que a entrada frontal (2) possibilita a observação do sistema através de um visor de safira ( $d = 25,4$  mm;  $e = 9,52$  mm). A entrada lateral (3) permite que um LED seja acoplado ao sistema, facilitando a observação do comportamento dos fluidos. Esta entrada também possui um visor de safira ( $d = 15,9$  mm;  $e = 4,76$  mm) acoplado. A célula também conta com uma tampa traseira (5) e dois furos à frente do pistão (6), que permitem a inclusão de um termo resistor, bem como a conexão para a válvula de alimentação. Há também outro furo, inferior e atrás do pistão, para a passagem de fluido que será alimentado para a atuação do pistão.

Para manter a temperatura da água do tanque (8) que comporta a célula de equilíbrio (1) constante e controlada dentro de uma faixa de temperaturas pré-fixadas, utiliza-se o banho termostático (7). Já a bomba de seringa (9) permite que se controle a pressão do sistema. Outra função deste componente é medir a quantidade de fluido deslocada, que é igual à quantidade de fluido inserida na célula.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.3.1 MÉTODO SINTÉTICO ISOTÉRMICO

Para o início do estudo, insere-se o óleo dentro da célula de equilíbrio após a limpeza desta. Em seguida, produz-se vácuo para que os gases e a umidade sejam removidos da célula. Depois deste processo, ajusta-se o óleo para a temperatura desejada, quando, enfim, uma quantidade conhecida do hexafluoreto de enxofre, liquefeita ou não, é bombeada para dentro do equipamento. A princípio, tem-se um aumento da pressão do sistema,

quando tem início o processo de diluição do  $\text{SF}_6$  no óleo, reduzindo a pressão da célula gradualmente. Depois de um certo tempo, a mistura tende a se estabilizar no equilíbrio, ponto este em que se dão os estudos deste projeto.

### 3.3.2 OBTENÇÃO DE CURVAS DE EQUILÍBRIO

Tendo, portanto, o estado termodinâmico definido, isto é, sendo conhecidas pressão e temperatura do sistema, dá-se início à avaliação das propriedades no equilíbrio. Para o levantamento da curva de equilíbrio, cruzam-se as informações de quantidade relativa de  $\text{SF}_6$  no sistema com a pressão de equilíbrio medida. Este par ordenado é, então, plotado em um gráfico. Após várias avaliações com diferentes composições relativas entre as fases, tem-se, então, a primeira curva de equilíbrio. É importante notar que todas as informações devem ser levantadas usando uma mesma temperatura para o equilíbrio; diferentes temperaturas dão origem a diferentes curvas.

A metodologia experimental será explicada a seguir, seguindo o processo descrito por [Marcelino Neto et al. \(2014\)](#). Inicialmente, enquanto o banho de recirculação é ajustado para uma temperatura próxima a  $5^\circ\text{C}$ , o cilindro de gás (12) é aberto fazendo com que o hexafluoreto de enxofre seja inserido no cilindro interno da bomba de seringa (9). Logo em seguida, a temperatura do banho de recirculação é reajustada para  $20^\circ\text{C}$  e as linhas do aparato são pressurizadas. No intervalo em que a pressão se estabiliza é feita a montagem da célula de equilíbrio (1). Após a limpeza desta e de todos os seus elementos internos, o pistão é posicionado de forma que ele possa deslizar no interior da célula, alterando seu volume interno, sem permitir a passagem do fluido entre as câmaras. A parte posterior da célula é fechada e, após o óleo ser pesado numa balança de precisão e inserido na parte frontal da célula, a célula é montada ao tanque (8). Por fim, é efetuado um vácuo na célula e em todas as linhas que não haviam sido evacuadas para a remoção da umidade.

Como descrito na revisão bibliográfica, a composição da mistura no método sintético isotérmico deve ser precisamente conhecida antes do experimento. A bomba de seringa possui uma cavidade interna (cilindro) que possibilita determinar o volume ocupado por um fluido a uma certa temperatura e pressão, desde que esse fluido esteja na fase líquida. O volume deslocado no interior da bomba de seringa possibilita a determinação da massa de hexafluoreto de enxofre a ser inserida na célula. Para tanto, é necessário se conhecer previamente a densidade do hexafluoreto de enxofre nas condições na qual ele se encontra no cilindro da bomba. A pressão e temperatura no interior do cilindro da bomba são mantidos constantes durante a carga do  $\text{SF}_6$  na célula, permitindo o cálculo da massa adicionada.

Finalmente, permite-se a entrada do  $\text{SF}_6$  pela parte frontal da célula até que o volume interno da bomba atinja o valor pré-determinado para obter a composição

global desejada para a mistura. Neste instante é acionado o agitador magnético (11) para homogeneizar a mistura e ligado o banho termostático (7).

Quando a temperatura no interior da célula se estabilizar no valor determinado pelo banho, que varia de acordo com o ponto que está sendo avaliado, o pistão será deslocado pela bomba de seringa, utilizando o próprio hexafluoreto de enxofre, de modo que só seja possível visualizar uma única fase através do visor de safira (ponto  $A_1$  na Figura 3.3). Em seguida, é realizada uma gradual despressurização isotérmica até o surgimento de uma segunda fase (ponto  $B_1$  na Figura 3.3). Ao menor indício de transição de fases, a bomba e o agitador serão desligados, permitindo a estabilização do sistema para a identificação do tipo de transição de fase ocorrida. Após a estabilização da pressão, serão registrados os valores de temperatura e pressão referentes a este ponto. O sistema é então pressurizado novamente e o procedimento é repetido mais duas vezes.

Após realizar o experimento três vezes para uma determinada condição, de maneira a assegurar a repetibilidade e confiabilidade dos dados experimentais, a temperatura é alterada de forma a se adquirir o ponto de bolha na composição selecionada para quatro temperaturas diferentes. Em seguida é adicionado mais  $SF_6$  à mistura, mudando sua composição global (ponto  $A'_1$  na Figura 3.3). Assim, o procedimento é repetido para se determinar o ponto de bolha para a nova composição global nas quatro temperaturas escolhidas. Serão realizadas múltiplas alterações na composição global da mistura com a finalidade de se levantar a linha de bolha da mistura numa determinada temperatura.

Seguindo esta metodologia, é possível construir o diagrama pressão versus título da mistura, genericamente apresentado na Figura 3.3. Neste projeto serão determinadas linhas de bolha para 4 temperaturas diferentes: 15°C, 20°C, 25°C e 30°C.

### 3.4 MONTAGEM DA BANCADA EXPERIMENTAL

A primeira etapa do procedimento experimental é a montagem da bancada experimental. Para tanto, foram realizadas as seguintes atividades:

1. Realizar a conexão das linhas e válvulas

As conexões utilizadas na bancada experimental são do tipo Swagelok. Para fazer a conexão entre linhas e válvulas, primeiramente deve-se anilhar o tubo em questão. Para este procedimento, deve-se primeiramente colocar posicionando a anilha no tubo, juntamente com a ponta fêmea da conexão. Com o sistema preso a uma morsa, dá-se início à montagem da conexão fêmea com a rosca macho, para que se solde a anilha por pressão. Como parâmetro, utilizou-se, após o aperto manual, uma volta e um quarto na montagem.

Encerrado este procedimento, o tubo está pronto para ser conectado às válvulas e/ou quaisquer outras conexões com rosca macho.

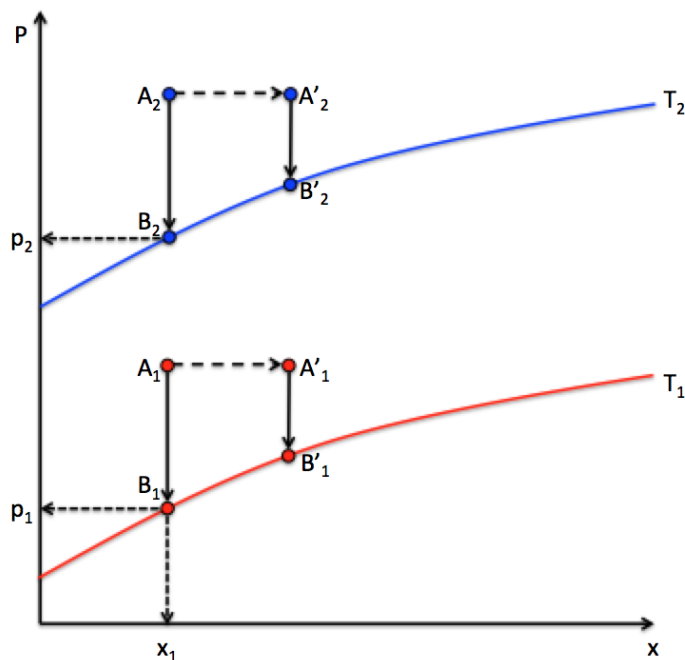


Figura 3.3 – Esquema de um diagrama P-x.

A bancada conta com cinco válvulas além do registro presente no cilindro. São elas: válvula de purga (VMp), utilizada para descartar conteúdo gasoso do sistema; válvula de acesso ao fundo da célula (VMf), que controla a pressurização do fundo da célula; válvula de acesso à frente da célula (VMc), que permite o controle da composição a ser estudada; válvula de entrada do sistema (VMe), que garante segurança contra vazamentos da bancada; e a válvula de segurança da bomba (V1), que impede o fluxo de fluido da bomba para o cilindro e vice-versa. As válvulas são mostradas na figura 3.4.

Todas as válvulas são do tipo agulha e, portanto, não devem ser submetidas a torque excessivo quando fechadas, pois isso desgasta o equipamento e reduz sua vida útil, além de diminuir gradativamente sua estanqueidade.

A utilização de um único fluido de trabalho não justificava o uso de duas bombas e, portanto, inicialmente utilizou-se apenas uma bomba para a condução do experimento. Após realizados os testes com CO<sub>2</sub>, avançou-se para o próximo passo da pesquisa, que envolveu dois fluidos de trabalho: o próprio CO<sub>2</sub>, para pressurização do fundo da célula, e o SF<sub>6</sub>, para estudo de equilíbrio de fases. Essa mudança operacional trouxe também a necessidade de uma segunda bomba de seringa, tendo em vista que os fluidos não podem se misturar para que o procedimento seja considerado válido.

O fluido responsável pela pressurização do fundo da célula é o CO<sub>2</sub> e, portanto, deve-se garantir a total vedação entre os dois compartimentos da célula de equilíbrio para que não haja contaminação das substâncias estudadas. Desta forma, simplifica-se o processo de purga, que não requer cuidados especiais. Outra vantagem desta configuração

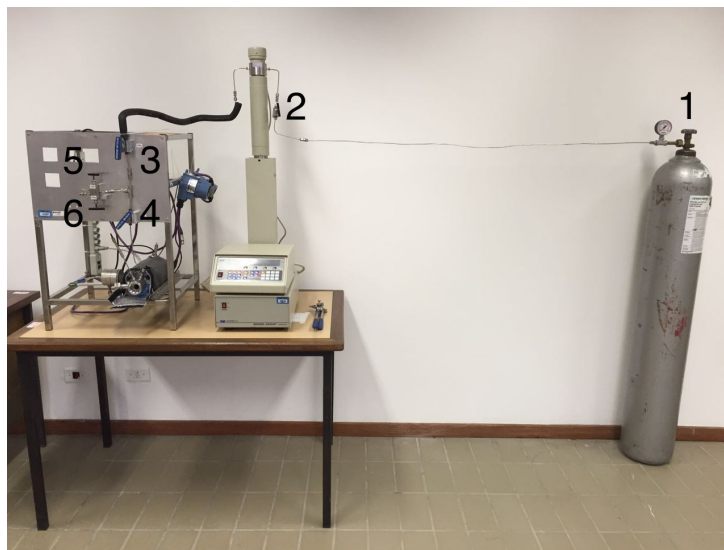


Figura 3.4 – Válvulas da bancada experimental: (1) registro do cilindro, (2) válvula de segurança da bomba (V1), (3) válvula de entrada do sistema (VMe), (4) válvula de acesso à frente da célula (VMc), (5) válvula de acesso ao fundo da célula (VMf) e (6) válvula de purga (VMp).

é a menor quantidade de  $\text{SF}_6$  utilizada no estudo, que terá perdas mínimas durante o processo. A desvantagem, no entanto, se dá pela quantidade de equipamentos: enquanto utilizar apenas um fluido requer apenas uma bomba, a utilização de dois fluidos implica necessariamente no uso de dois desses equipamentos.

Na prática, a bancada conta com dois sistemas independentes: o fundo, responsável pela pressurização do sistema, que usa as válvulas V1, VMf e VMp, e a frente, onde se dá o estudo do equilíbrio de fases e que, para tanto, usa as válvulas VMe e VMc.

## 2. Teste de estanquidade das linhas e válvulas

Para assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos, é necessário que se analise a estanquidade do sistema, para evitar a perda de fluido no sistema. Para se obter um resultado preliminar, foram abertas todas as válvulas do sistema com exceção da válvula de purga, e a bomba foi programada para manter o sistema com pressão constante, assim, caso o volume na bomba diminua, tem-se um indicativo de vazamento.

Caso o sistema não passe no teste de estanquidade, são fechadas todas as válvulas e é verificado se há vazamento nas linhas ligadas a bomba. Caso a linha analisada esteja estanque, a válvula adjacente à linha da bomba é aberta e é verificada a vedação nessa linha. O processo é repetido até se encontrar a linha que possui o vazamento.

Uma vez conhecida a região não estanque, verificam-se as conexões e válvulas presentes nesta. Vazamentos grandes podem ser identificados por inspeção auditiva ou observando o fluxo de fluido saindo do sistema. Já vazamentos pequenos podem ser detectados depositando espuma de sabão nas conexões, e, em caso de vazamento, observa-se a

formação de bolhas que se destacam facilmente da espuma de sabão. Após identificada a falha, dá-se início o processo de manutenção, que pode ser a substituição do veda rosca, refazer a conexão procurando um ajuste melhor, apertar melhor a conexão ou até mesmo realizar sua troca.

### 3. Realizar as instalações elétricas

Dois instrumentos de medição são utilizados para o monitoramento das condições termodinâmicas da célula: o termopar e o transdutor de pressão. Estes equipamentos fazem suas aferições em forma de resistência elétrica, de maneira que calibra-se um terceiro dispositivo para converter as medições em corrente elétrica: o transmissor de temperatura e pressão.

A placa de transmissão de dados, por sua vez, é capaz de transmitir somente tensão para o computador. Portanto, é necessário colocar um resistor em suas portas, para que este converta a corrente elétrica que passa pelos instrumentos de medição em tensão, possibilitando a análise dos dados obtidos. Para este experimento, foram escolhidos resistores de precisão de  $250\Omega$ . A fim de proporcionar mais segurança ao sistema, os resistores foram soldados à ponta dos cabos e então envolvidos por fita isolante, evitando o risco de curto circuito pelo contato dos cabos. O sistema é alimentado por uma fonte de 24V e 10A.

4. Instalar o software LabVIEW e programar a comunicação entre o computador e os instrumentos de medição

Para aquisição dos dados experimentais, utilizou-se o software LabVIEW (National Instruments, 2009). O programa serve de interface entre os instrumentos de medição e o usuário, interpretando os dados obtidos pelos equipamentos e enviados à placa de transmissão. Sua programação é relativamente simples, tendo em vista que utiliza blocos ao invés de códigos. O script programado obtém os dados de tensão registrados pela placa de transmissão.

A Figura 3.5 apresenta a interface gráfica do LabView, mostrando os gráficos onde se obtém os dados de saída do experimento. O botão "Gravar Dados" permite exportar os dados obtidos para o excel, possibilitando uma análise mais detalhada do experimento.

### 5. Limpeza e montagem da célula de equilíbrio

A higienização da célula de equilíbrio é imprescindível para a validação dos resultados obtidos. Qualquer contaminação por outras substâncias gera discrepâncias nos valores medidos e compromete a validade dos dados experimentais. Para tanto, é necessário que se desmonte a célula de equilíbrio, conforme descrito a seguir.

Inicialmente, é realizada a purga do fundo e a despressurização do sistema. Após terminado este processo, são desconectados todos os instrumentos de medição, tubulações

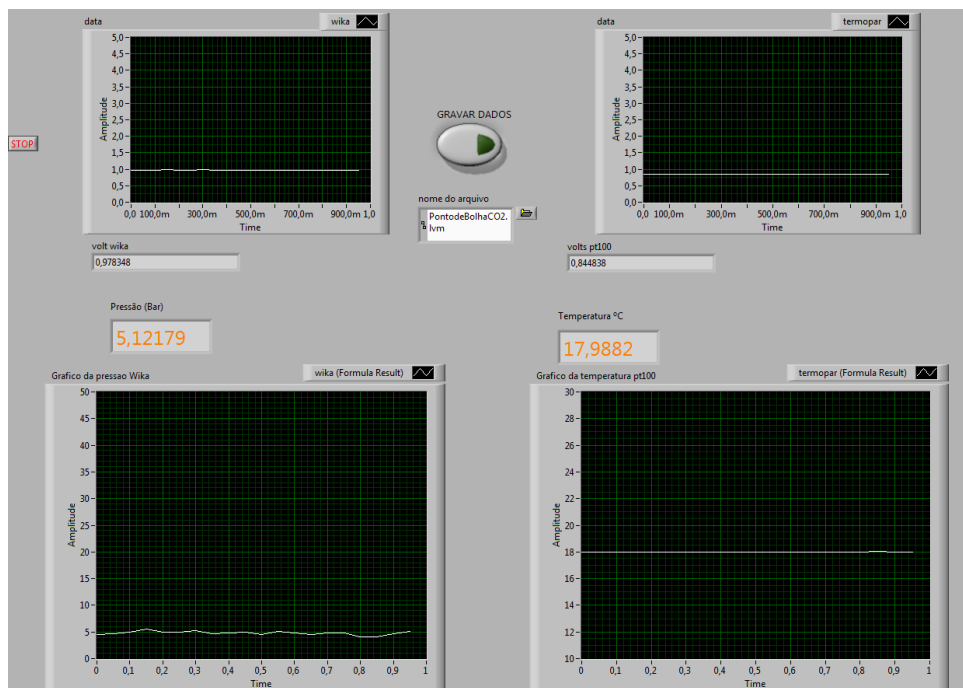


Figura 3.5 – Interface do Software LabView.

e equipamentos auxiliares ligados à célula. Com o aparato devidamente desconectado, dá-se início ao processo de desmontagem. Com o auxílio de uma morsa, fixa-se a célula para que se possa remover sua tampa frontal. Removida a tampa, deve-se remover as buchas de vedação e o visor de safira para, então, descartar seu conteúdo líquido, tomando cuidado com o agitador magnético. A Figura 3.6 apresenta os principais componentes da célula de equilíbrio.

Com a célula vazia, desmonta-se a tampa traseira, remove-se o pistão e dá-se início ao processo de limpeza do seu interior, utilizando água. Deve-se secar cuidadosamente o interior da célula, pois qualquer resquício de água, como mencionado anteriormente, pode alterar as propriedades da mistura. Também deve-se tomar cuidado com vestígios de tecido no interior do equipamento.

Após higienizada, deve-se montar a célula novamente. É recomendado que se aplique fita veda rosca em todas as roscas toda vez que uma nova montagem for executada. Deve-se seguir o procedimento inverso ao de limpeza, montando, a princípio, o fundo, colocando o pistão no interior do equipamento e fechando a tampa traseira para, então, iniciar a montagem da parte frontal da célula. Após inserir o agitador magnético no interior do corpo da célula, monta-se a bucha de vedação e o visor de safira. Para o fechamento da parte frontal, usa-se como parâmetro, após o aperto manual, uma volta completa e um quarto.

A célula fechada é, então, posicionada novamente na bancada. Após inserir, com o auxílio de uma seringa comum, a quantidade desejada de líquido através da entrada

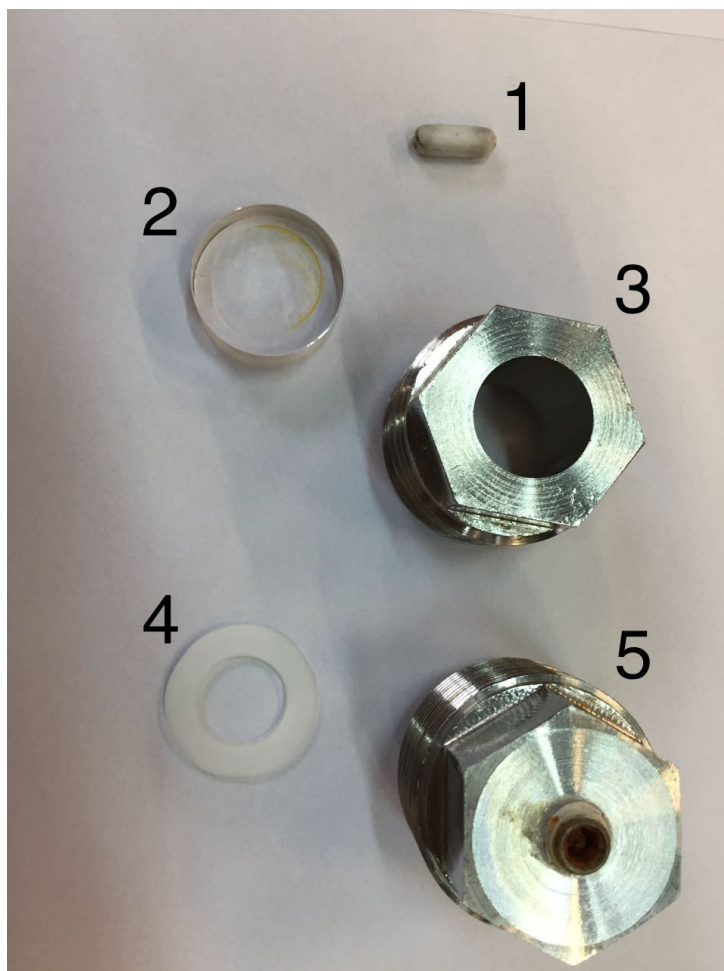


Figura 3.6 – Principais componentes da célula de equilíbrio: (1) agitador magnético, (2) visor de safira, (3) tampa frontal, (4) anel de vedação e (5) tampa traseira.

dos instrumentos de medição, deve-se montá-los novamente, juntamente com os demais equipamentos auxiliares e tubulações, para que se possa, então, dar prosseguimento ao procedimento experimental.

#### 6. Teste de movimentação do pistão

Para verificar a movimentação do pistão, primeiramente deve-se pressurizar a frente da célula. Caso o fundo seja pressurizado antes da frente, o pistão pode se deslocar excessivamente para frente e danificar o termopar ou o visor de safira. Já com a frente pressurizada, o fundo é então pressurizado e é verificado pelo visor de safira se o pistão se movimenta, igualando a pressão da frente e do fundo da célula.

#### 7. Reduzir o ruído elétrico das medições dos instrumentos de medida

Uma vez a célula de equilíbrio montada e as instalações elétricas concluídas, foram analisadas as primeiras medições dos instrumentos de medida. Foi possível detectar ruídos significativos nos sinais, o que prejudicaria a confiabilidade das medições.

Visando reduzir o ruído, foram feitas algumas alterações no sistema. A primeira



medida adotada foi substituir os cabos elétricos existentes por cabos que possuíam malhas de cobre para isolamento. Além disso, os cabos foram cortados de forma que seus comprimentos fossem justos, visto que cabos desnecessariamente compridos proporcionam ruído.

A substituição dos cabos reduziu ruídos de menor intensidade, contudo, ainda permaneciam grandes vales nas medições. Para resolver tal problema, foi instalado um capacitor de  $220\mu\text{F}$  na placa de conversão de dados para cada instrumento de medida. O capacitor é capaz de armazenar energia de picos de energia, além de ceder energia armazenada quando há um vale nos sinais, tornando o sinal mais homogêneo. Visto que o sinal deste experimento é praticamente estático, não há a possibilidade do capacitor mascarar transições repentinas de medições, caso de experimentos com sinais dinâmicos.

Como última medida, foram instalados plugs de três pinos na fonte e nas régua elétrica, de forma que o fio terra conseguisse reduzir os ruídos provenientes da rede elétrica. Foi ainda estudada a possibilidade de fazer o aterramento da bancada experimental, contudo, os sinais obtidos já se encontravam homogêneos, eliminando sua necessidade.

#### 8. Calibração dos instrumentos de medição

Já com os sinais estáveis, foi necessário fazer a calibração dos instrumentos de medição. Os instrumentos de medição alteram sua resistência elétrica para indicar a mudança dos dados obtidos. Assim, conforme sua resistência se altera, a corrente elétrica que passa pelo resistor da placa de transmissão de dados é alterada, alterando a diferença de potencial entre as portas.

O pressostato Wika possui sua escala de conversão de tensão para pressão em bar, fornecido pelo próprio fabricante. Devido ao desgaste pela sua utilização, a conversão do pressostato não se mostrava exata, portanto, foi feita uma calibração utilizando a pressão da bomba de seringa como referência. A célula foi pressurizada com duas pressões diferentes, anotando a tensão recebida pelo pressostato. Então foi adaptada, no software Excel, uma função linear adaptando a tensão anotada para a pressão programada na bomba. Esta função foi inserida no LabView, fazendo com que os dados obtidos pelo pressostato estivessem coerentes com os dados observados na bomba.

O termostato não possuía nenhuma escala de conversão padrão. Portanto, devido à falta de um termômetro de precisão, foi utilizado como referência um termostato já calibrado. Foi medida com ambos termostatos a temperatura de um banho termostático programado para  $10^{\circ}\text{C}$  e à temperatura ambiente. Com as temperaturas de referência, foi adaptada uma função linear para fazer a conversão dos dados no LabView. Após a instalação do banho termostático, foi possível verificar que, após atingido o equilíbrio térmico, a temperatura obtida pelo termostato era coerente com a temperatura programada para o banho.

### 9. Instalação da câmera e do software para visualização da célula de equilíbrio

Tendo em vista as altas pressões envolvidas nesta pesquisa, utilizou-se uma câmera Logitech HD Webcam C270 para a visualização do interior da célula como medida de segurança. A câmera, auxiliarmente, também oferece as opções de gravar imagens e vídeos de tudo o que está sendo registrado. Seu posicionamento é feito manualmente e o equipamento é, então, ligado ao computador por um cabo USB. Para seu correto funcionamento, faz-se necessária a instalação do software Logitech Webcam Software (Logitech, 2016), obtido gratuitamente através do site do fabricante.

### 10. Instalação do banho termostático

Para a validade dos experimentos, é preciso que se tenha controle rigoroso da temperatura. Para tanto, utilizou-se o banho termostático Alpha RA 8 da LAUDA, conforme a Figura 3.7.



Figura 3.7 – Banho termostático LAUDA Alpha RA 8.

O equipamento conta com dois tubos para a circulação de fluido pelo sistema, de maneira a estabilizar a temperatura no interior da célula. O banho termostático conta com sistemas de aquecimento, refrigeração e bombeamento integrados. O fluido utilizado para o controle de temperatura foi a água deionizada.

### 3.4.1 TESTE DE ESTANQUIEDADE DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO

Terminada a montagem do sistema, é realizado o teste de vazamento da célula de equilíbrio, capaz de detectar até mesmo vazamentos imperceptíveis pelo método da espuma de sabão. O teste consiste em monitorar a pressão da célula de equilíbrio pressurizada durante trinta minutos, sem realizar qualquer alteração no sistema. A Figura 3.8 apresenta o resultado do teste de vazamento realizado com sucesso. Pode-se observar que a pressão se mantém constante durante o período de teste, evidenciando a ausência de vazamento na célula de equilíbrio.

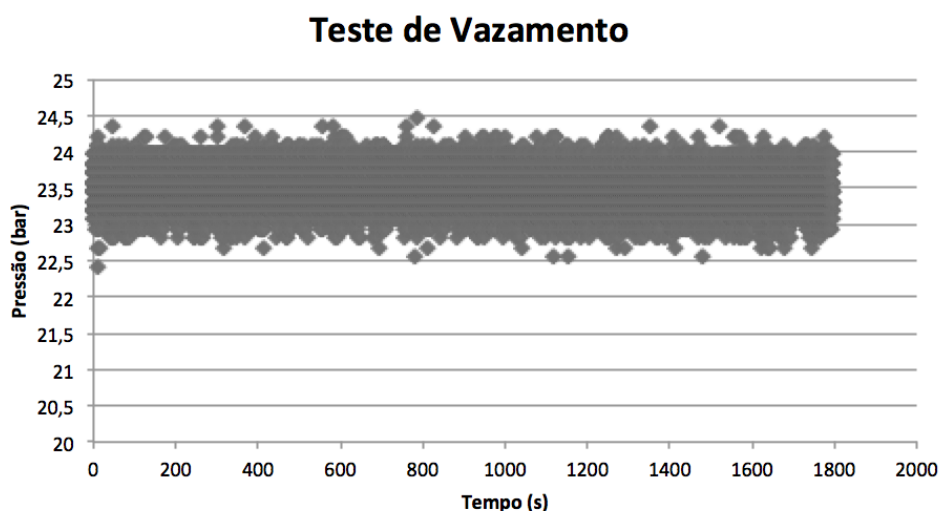


Figura 3.8 – Gráfico pressão versus tempo indicando que não há queda de pressão e, portanto, não há vazamentos

Uma vez confirmada a estanqueidade do sistema, é possível realizar o teste de validação experimental do equipamento, de forma a comprovar que os dados experimentais obtidos sejam coerentes com os dados apresentados na literatura.

### 3.4.2 VALIDAÇÃO DE PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para obter a validação do procedimento experimental, devem ser feitos ensaios com substâncias puras, de modo que se possa comparar os resultados obtidos experimentalmente com os valores da literatura. Para tanto, optou-se por medir a pressão do ponto de bolha do  $\text{CO}_2$  na faixa de temperatura de  $15^\circ\text{C}$  a  $30^\circ\text{C}$ , tendo em vista que a bomba oferece a opção de gradiente de pressão enquanto o banho térmico não possui opção de gradiente térmico.

Como medida de segurança, todas as válvulas se encontram inicialmente fechadas e o sistema descarregado. Para realizar o experimento, primeiramente se deve carregar a bomba de seringa com  $\text{CO}_2$ . Assim, é aberto o registro do cilindro e a válvula de segurança da bomba (V1) e a bomba é programada para aumentar seu volume interno, carregando-a com o fluido. Ao encher a bomba, são fechadas as válvulas do cilindro e a válvula V1 e são

abertas as válvulas de entrada do sistema (VMe) e de acesso à frente da célula (VMc), injetando dióxido de carbono na porção frontal do equipamento. Por fim, é fechada a válvula VMc para manter o volume de CO<sub>2</sub> na frente da célula constante e aberta a válvula de acesso ao fundo (VMf). Assim, com apenas a VMf aberta, a linha do fundo encontra-se com a mesma pressão da bomba. A bomba é programada para injetar gás carbônico no fundo da célula até que o pistão seja deslocado para frente de forma que só tenha uma fase líquida na parte frontal da célula.

A temperatura do banho é, então, regulada. Alcançado o equilíbrio térmico, inicia-se a depressurização do sistema a uma taxa constante até que seja possível visualizar a primeira bolha. A Figura 3.9 apresenta a formação de uma bolha na solução aquosa de CO<sub>2</sub> como ilustração. Neste momento se anota a pressão do sistema para se analisar a exatidão da medição. O procedimento é repetido mais duas vezes para se ter uma maior confiabilidade nos dados. Este método deve ser repetido para diversas temperaturas na faixa qual serão realizados os experimentos deste trabalho.



Figura 3.9 – Visualização da formação de uma bolha.

Uma vez obtidas as pressões dos pontos de bolha, e sendo estes coerentes com os valores apresentados na literatura, é validado o procedimento experimental, possibilitando o início dos experimentos com SF<sub>6</sub> diluído em óleos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 TESTES DE PONTO DE BOLHA COM CO<sub>2</sub> PURO

Para garantir a validação do procedimento experimental, foram realizados testes de ponto de bolha para o CO<sub>2</sub> puro, e estes dados foram então comparados com os apresentados pela literatura.

Os pontos de bolha para cada temperatura foram medidos duas vezes em dias diferentes, para garantir a repetibilidade do processo. Ainda, a pressão de cada ponto de bolha foi medida três vezes para maior confiabilidade. Durante a segunda medição, foi possível observar que os dados não estavam similares aos obtidos no dia anterior. Era notável a formação de condensado de água dentro da célula durante a segunda medição, então, assumindo que o condensado estava contaminando os testes, a célula foi limpa e os testes foram refeitos. Por fim, os dados das duas medições se provaram coerentes, e o processo apresentou boa repetibilidade. Contudo, Após extrair o ponto de bolha para diversas temperaturas dentro da faixa entre 15°C e 30°C, foi verificado que havia um desvio para as medições.

A Tabela 4.1 apresenta a divergência entre os valores obtidos experimentalmente e os valores disponíveis na literatura, evidenciando o erro de calibração do sistema. Como referência, foram utilizados dados da biblioteca do software EES ([F-Chart Software, 2016](#)).

Tabela 4.1 – Comparação entre pressões de saturação obtidas experimentalmente e valores obtidos da literatura para temperaturas entre 15°C e 30°C.

Temperatura (°C)	Pressão experimental (bar)	Pressão da literatura (bar)
15	57,9	50,87
20	62,4	57,29
22	65,4	60,03
25	69,7	64,34
27	71,1	67,67
30	74,2	72,14

Para corrigir o desvio, foi plotado um gráfico da pressão obtida experimentalmente pela pressão encontrada na literatura. Com o auxílio do software MatLab ([MathWorks, 2016](#)), foi feita uma aproximação exponencial, que se mostrou o método com maior coeficiente de correlação, para os dados, ajustando uma curva para realizar a conversão das pressões no intervalo de teste. A Figura 4.1 apresenta a dispersão dos dados obtidos e a curva ajustada para a conversão.

A Equação 4.1, a seguir, foi obtida pela regressão exponencial do MatLab. Sua

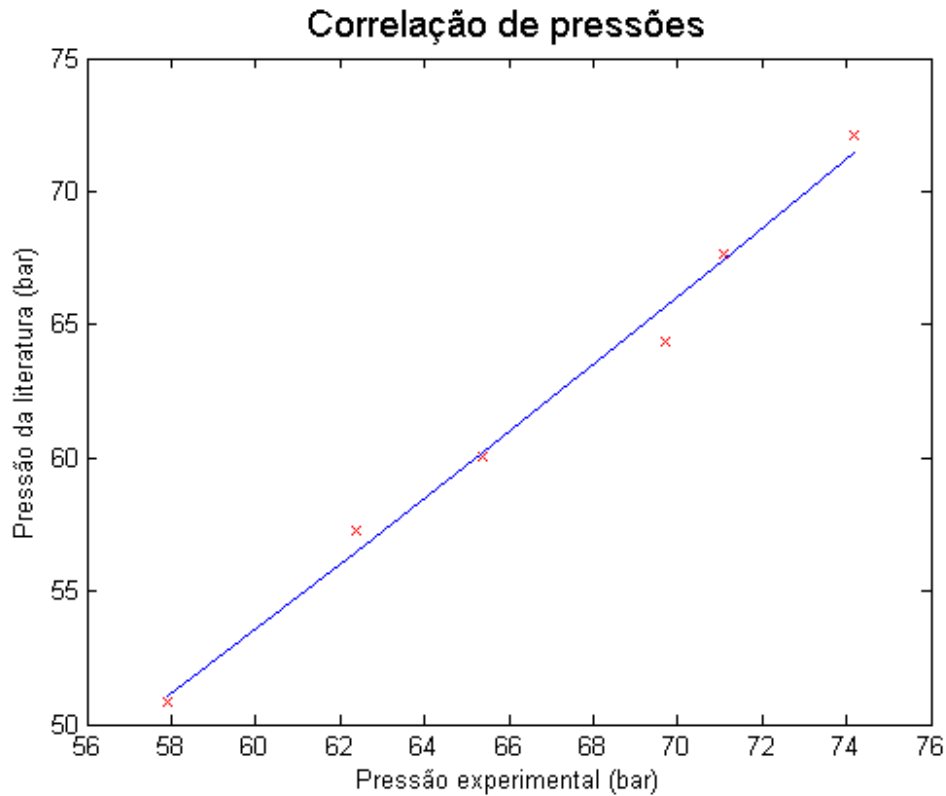


Figura 4.1 – Visualização gráfica da correlação empírica.

correlação é 0,995. A Tabela 4.2 apresenta os valores da pressão de saturação após a conversão, e os erros absolutos e percentuais resultantes da conversão em relação aos dados da literatura. Pode-se observar que a maior diferença percentual é próxima de 2%, mostrando que a conversão é aceitável.

$$P = 208,386 \times 10^{-3} \times P_{exp}^{1,3554}, \quad (4.1)$$

onde  $P$  é a pressão convertida e  $P_{exp}$  é a pressão medida pela bomba de seringa.

Tabela 4.2 – Erros absolutos e percentuais para a conversão em diversas temperaturas na faixa de 15°C e 30°C.

Temperatura (°C)	Pressão convertida (bar)	Erro absoluto (bar)	Erro percentual (%)
15	51,05	0,183	0,359
20	56,50	0,786	1,372
22	60,22	0,187	0,312
25	65,65	1,305	2,028
27	67,44	0,231	0,342
30	71,45	0,685	0,950

É importante notar que esta conversão é válida para medições dentro da faixa de 15°C e 30°C. Pequenas extrapolações podem ser aceitas, porém, quanto maior a extrapolação maior será o erro da conversão.

Observando a Tabela 4.2, podemos concluir que, apesar do desvio, a bancada está apta para realizar medições para misturas de óleos e SF<sub>6</sub> dentro da faixa de temperatura entre 15°C e 30°C.

## 5 CONCLUSÃO

A presente pesquisa tem como objetivo escolher o melhor dentre os três óleos candidatos a simular a fase líquida do escoamento de petróleo. Tendo em vista a escassez de artigos nesta área, esta pesquisa mostra-se muito pertinente para trabalhos futuros envolvendo substâncias e metodologias similares.

No atual estágio de trabalho, as seguintes conclusões podem ser listadas:

1. O aparato experimental funciona corretamente, com medições coerentes e sem vazamentos.

2. A calibração dos equipamentos de medição está em conformidade com os padrões, apresentando apenas erros sistemáticos.

3. A correlação estabelecida entre a pressão medida pelos equipamentos e os valores presentes na literatura, dentro da faixa proposta pelo trabalho, é confiável para que se atenuem o desvio do projeto.

4. O procedimento experimental obtém valores confiáveis e próximos aos reais.



## REFERÊNCIAS

- Costa, F. Reinjeção de CO<sub>2</sub> nos reservatórios de petróleo do pré-sal. Congresso Brasileiro de CO<sub>2</sub>, 2011.
- Darma, I. S. Dielectric properties of mixtures between mineral oil and natural ester. IEEE, 2008.
- Dinardo, J. C. Is mineral oil comedogenic? Journal of Cosmetic Dermatology, 2005.
- F-Chart Software. Engineering equation solver [programa de computador]. 2016.
- Fogaça, J. R. V. Determinação da geometria das moléculas. 2010. Acesso em: 22/04/2016. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/determinacao-geometria-das-moleculas>>.
- Fonseca, J. M.; Dohrn, R.; Peper, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008). Elsevier, Fluid Phase Equilibria 300, p. 1–69, 2011.
- Fórum Economico Mundial. Energy vision 2013 energy transitions: Past and future. 2013. Acesso em: 16/05/2016. Disponível em: <[http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_EN\\_EnergyVision\\_Report\\_2013.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_EN_EnergyVision_Report_2013.pdf)>.
- Gaffney, C.; Associates. Exame e avaliação de dez descobertas e prospectos selecionadas no play do pré-sal em águas profundas na Bacia de Santos, Brasil. 2010.
- Guo, B.; Song, S.; Ghalambor, A.; Lin, T. R. Offshore pipelines. Boston: Gulf Professional Publishing, p. 13–20, 2014.
- Jakob, F.; Perjanik, N. Sulfur hexafluoride, a unique dielectric. Analytical ChemTech International, Inc., 1998.
- KBC Advanced Technologies. Multiflash [programa de computador]. 2016.
- Koch, D. SF<sub>6</sub> properties, and use in MV and HV switchgear. Schneider Electric, Cahier technique no. 188, 2003.
- Lima, P. C. R. O pré-sal e o aquecimento global. 2009. Acesso em: 13/04/2016. Disponível em: <[http://www2.camara.leg.br/documentos-e-pesquisa/publicacoes/estnottec/areas-da-conle/tema16/2009\\_15346.pdf](http://www2.camara.leg.br/documentos-e-pesquisa/publicacoes/estnottec/areas-da-conle/tema16/2009_15346.pdf)>.
- Logitech. Logitech webcam software [programa de computador]. 2016.
- Marcelino Neto, M.; França, R.; Barbosa Jr., J. Convection-driven absorption of r-1234yf in lubricating oil. 2014.
- MathWorks. Matlab [programa de computador]. 2016.
- Nascimento, Y. C. d. Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas Álcool + Éster encontrados no processamento do biodiesel. 2005.

- National Instruments. Labview [programa de computador]. 2009.
- Perko, T.; Knez, ; Škerget, M. Phase equilibria of glycerol tristearate and glycerol trioleate in carbon dioxide and sulfur hexafluoride. *Journal of chemical engineering data*, v. 57, p. 3604–3610, 2012.
- Rodrigues, R. L. P.; Marcelino Neto, M. A.; Morales, R. E. M. Caracterização de propriedades termofísicas no escoamento bifásico de gases densos e óleos leves. Relatório Interno do NUEM. 2016.
- Rudnick, L. Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants: Chemistry and technology. CRC Press, 2005.
- Schlumberger. Olga [programa de computador]. 2016.
- Strotmann, B.; Fischer, K.; Gmehling, J. Measurement of thermodynamic properties for the system sulfur hexafluoride + water. *Journal of chemical engineering data*, v. 44, p. 388–392, 1999.
- Thomas, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. *Interciencia*, p. 11–13, 2001.
- Torbacke, M.; Rudolphi, ; Kassfeldt, E. Lubricants: Introduction to properties and performance. Wiley, 2014.
- Çengel, Y. A. Heat transfer: A practical approach. Mcgraw-Hill, v. 2, 2002.