

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE**  
**MATERIAIS**

**AFONSO FERREIRA MIGUEL JUNIOR**

**CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE FASES DA MISTURA**  
**DE SF<sub>6</sub> E ÓLEO MINERAL**

**CURITIBA**

**2020**

**AFONSO FERREIRA MIGUEL JUNIOR**

**CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE FASES DA MISTURA  
DE SF<sub>6</sub> E ÓLEO MINERAL**

**Experimental phase equilibrium of sulfur hexafluoride and mineral oil.**

Dissertação (Dissertação de mestrado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Engenharia Mecânica” – Área de Concentração: Ciências Térmicas.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto

Co-Orientador: Prof. Dr. Rigoberto E. M. Morales

**CURITIBA**

**2020**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite que outros façam download dos trabalhos e os compartilhem desde que atribuam crédito aos autores, mas sem que possam alterá-los de nenhuma forma ou utilizá-los para fins comerciais. O link sobre a imagem dá acesso a todos os termos da licença.



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Câmpus Curitiba**



AFONSO FERREIRA MIGUEL JUNIOR

### **CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE FASES DA MISTURA DE SF6 E ÓLEO MINERAL**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Térmica.

Data de aprovação: 10 de Dezembro de 2020

Prof Moises Alves Marcelino Neto, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Dalton Bertoldi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Utfpr)

Prof.a Maria Jose Jeronimo De Santana Ponte, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 10/12/2020.

*No meu colchonete imaginando o céu pela fresta da telha.*

*- Xamã.*

## RESUMO

MIGUEL JUNIOR, Afonso Ferreira. **CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE FASES DA MISTURA DE SF<sub>6</sub> E ÓLEO MINERAL. 2020.** Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

O escoamento bifásico gás-liquido ocorre em diferentes aplicações industriais, como na indústria do petróleo. Diferentes modelos hidrodinâmicos têm sido desenvolvidos ao longo das últimas décadas a fim de prever os comportamentos do escoamento nas tubulações de petróleo, as quedas de pressão, bem como os coeficientes de transferências de calor e massa. Os padrões de escoamento podem variar não somente devido a diferenças geométricas, como também dependendo das diferentes condições termodinâmicas que determinam o comportamento das fases da mistura óleo-gás. As altas concentrações de dióxido de carbono associadas às altas pressões encontradas nos processos de extração definem um novo desafio para a indústria petrolífera. As condições termodinâmicas associadas às altas pressões encontradas nestes reservatórios (acima da pressão crítica do CO<sub>2</sub>) aproximam a mistura às suas condições críticas durante o processo de extração. Nestas circunstâncias, a razão entre as massas específicas das fases líquido e gás torna-se próxima à unidade, dificultando a modelagem hidrodinâmica do escoamento. Porém, reproduzir estes escoamentos a alta pressão experimentalmente representaria um processo de periculosidade e de alto custo energético. Assim, o presente trabalho avalia a utilização de uma nova mistura a fim de simular a razão de massas específicas próxima a unidade encontrada em condições supercríticas para reduzir as pressões de trabalho durante o estudo do escoamento multifásico. Esta dissertação se propõe a estudar o comportamento das fases do sistema binário formado por um gás de alta densidade hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) e óleo mineral, projetando e montando um aparato experimental para a utilização do método sintético na obtenção de dados de equilíbrio de fases. Na presente pesquisa, dados de equilíbrio de fases foram computados para a mistura SF<sub>6</sub> e óleo mineral Hydra XP 32 para temperaturas variando entre 10 e 35°C para diferentes composições globais mássicas (0,05 a 0,25 de SF<sub>6</sub>). As medidas experimentais das pressões do ponto de bolha foram realizadas empregando-se o método sintético em três diferentes técnicas: visual, acústico e comportamento da curva pressão-volume. O objetivo principal do presente estudo foi o de identificar se a mistura binária poderia ser utilizada como fluido-modelo para simular as condições críticas encontradas nos reservatórios do pré-sal, e caso fosse considerada apta, determinar as pressões máximas de trabalho para manter os escoamentos em um regime bifásico. Os dados produzidos pela pesquisa serão utilizados no projeto de um circuito de escoamento bifásico de alta pressão afim de manter a mistura em condições bifásicas e evitar a formação de uma terceira fase.

**Palavras-chave:** Equilíbrio de fases, hexafluoreto de Enxofre, óleo mineral, método sintético, medições acústicas.

## ABSTRACT

MIGUEL JUNIOR, Afonso Ferreira. **EXPERIMENTAL PHASE EQUILIBRIUM OF SULFUR HEXAFLUORIDE AND MINERAL OIL. 2020.** Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

Gas-liquid two-phase flow occurs in several industrial applications as the oil industry. Distinct hydrodynamic models were and are still being developed along the last few decades in order to predict the flow patterns in pipelines, the pressure drop and the heat and mass transfer coefficients. The flow patterns cannot only vary depending on different geometrical conditions, but also on different thermodynamic conditions, which determine the phase behavior of the oil-gas mixture. High concentrations of carbon dioxide express a current great challenge in the oil extraction industry. The thermodynamic conditions related to the high pressures found in the reservoirs (higher than the CO<sub>2</sub> critical pressure) approximate the mixture to its critical pressure during the extraction. This approximation to the critical point makes it difficult to distinguish the two phases and approximates their densities effecting directly the flow patterns in pipelines. Such conditions are difficult to reproduce in laboratory scale, due to not only the great amount of energy, but also to the unsafe settings it needs. Therefore, a new mixture was proposed to emulate this two-phase density approximation using a high-density gas (SF<sub>6</sub>) and a low-density liquid (mineral oil) in order to reproduce the conditions in lower pressure, and studying its thermodynamic behavior is key to understanding the flow patterns conditions. In the present research, phase equilibrium data of mineral oil Hydra XP 32 and sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) are determined at temperatures between 10 and 35°C under different mixture concentrations (from 0.05 to 0.25 of SF<sub>6</sub>). The isothermal synthetic method was used and three different techniques were compared (visual, ultrasonic and pressure-volume observations) to determine mixture bubble points at different temperatures and point out different mixture behaviors. The main goal of this research was to identify if the binary mixture can be used as a model-fluid for simulating the critical high-pressure conditions found in the pre-salt reservoirs, and if so, determine the maximum pressure in which the two-phase system will be maintained under different system temperatures. The data produced by this research will be used on the project of a high-pressure flow loop in order to maintain the mixture in a two-phase flow avoiding three-phase state.

**Keywords:** Phase equilibrium, sulfur hexafluoride, mineral oil, synthetic method, bubble point, ultrasonic measurements.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1: Diagramas P-p da mistura formada por 0,5 mol de CH <sub>4</sub> e 0,5 mol de CO <sub>2</sub> .....	16
Figura 2-1: Diagrama Pxy para o equilíbrio líquido/vapor da mistura CO <sub>2</sub> + isobutano à 0°C. .....	21
Figura 2-2: Diagrama esquemático da classificação dos métodos experimentais para equilíbrio de fases à altas pressões.....	23
Figura 2-3: Gráfico com o comportamento das fases durante o método analítico para a mistura CO <sub>2</sub> -isobutano à 0°C. ....	24
Figura 2-4: Diagrama esquemático do aparato de medição do equilíbrio de fases .....	26
Figura 2-5: Gráfico com o comportamento das fases durante o método sintético para a mistura CO <sub>2</sub> -isobutano à 0°C. ....	28
Figura 2-6: Gráfico ilustrando o comportamento da curva Pressão-Volume Específico durante o método sintético para a mistura CO <sub>2</sub> -isobutano à 0°C. ....	29
Figura 2-7: Imagem do Sistema n-C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> , H <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> a 10% em massa (T=40°C). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 33,1 bar. ....	30
Figura 2-8: Diagrama esquemático do equipamento de alta pressão utilizado por Gregorowicz na medição de dados de ELV. No diagrama, (T) representa os transmissores de temperatura enquanto (P) representa os transdutores de pressão. ....	32
Figura 2-9: Desenho esquemático da interligação dos equipamentos utilizados na medição de pontos de bolha utilizando as metodologias visual e acústica.....	35
Figura 2-10: Gráfico dos resultados experimentais utilizando o método de Mudanças PVT para a mistura CO <sub>2</sub> e acetato de metila a 40°C e fração molar de 0,2 de CO <sub>2</sub> .....	36
Figura 2-11: Curva pressão-posição do pistão para a mistura n-octano e éter metil-terc-butilico para x <sup>oct</sup> = 0,63 a temperatura de 0°C.....	37
Figura 2-12: Bancada experimental acústica desenvolvida por Kordikowski et al. (1996). Os componentes utilizados foram: (A) Amplificador, (C) Célula, (HP) Bomba manual, (HPB) Bomba de alta pressão, (O) Osciloscópio digital, (P) Transdutor de pressão, (PG) Gerador de 38	
Figura 2-13: Exemplo de sinal obtido pelo osciloscópio para CO <sub>2</sub> puro na fase (a) Líquida e (b) Gasosa.....	39
Figura 2-14: Experimentos realizados a diferentes pressões e temperaturas para obtenção do ponto crítico do CO <sub>2</sub> puro.....	40
Figura 2-15: Ilustração do par de ultrassom utilizado por Cardozo (2011).....	41
Figura 2-16: Ondas acústicas na fase líquida (a) e no aparecimento da fase vapor (b).....	41

Figura 2-17: Representação da estrutura molecular do SF <sub>6</sub> . .....	45
Figura 2-18: Curva de equilíbrio Líquido-Gás do SF <sub>6</sub> fornecida pelo software Multiflash. ....	46
Figura 2-19: Diagrama pressão-densidade para o SF <sub>6</sub> fornecida pelo software EES.....	47
Figura 2-20: Dados experimentais do comportamento P <sub>x</sub> do sistema SF <sub>6</sub> -Água a 292,85K. ...	51
Figura 2-21: Aparato experimental utilizado por Berg e Wagner (1990). 1 – Celula de Equilibrio; 2 – Container de Liquido; 3 – Bomba; 4 – Filtro; 5 – Container de CO <sub>2</sub> ; 6 – Bomba de Vacuo; 7 – Homogeinizador; 8 – Valvula de amostragem; 9 – Chromatografo de gas; 10 – Termometro; 11 – Transdutor de Pressao; 12-20 – Valvulas; 21 e 22 – Capilares de amostragem.....	52
Figura 2-22: Secao transversa da celula de equilibrio utilizada por Berg e Wagner (1990). 1 – Corpo da Celula; 2 – Janela de vidro; 3 – Isolantes da Janela; 4 – Flange; 5 e 9 – Membrana; 6 – Valvula de preenchimento; 7 – Adaptador para linhas de preenchimento; 8 – Adaptador para trasdutor de pressao; 10 – Misturador. ....	52
Figura 2-23: Diagrama P-x-y para a misuta SF <sub>6</sub> – n-Pentano. ....	53
Figura 2-24: Desenho esquemático do aparato experimental da célula de equilíbrio: A: Celula de volume variavel; C: Resfriador; D: Sistema hidraulico de oleo; E: Compressor; F: Filtro; P: Bomba de membrana de alta pressao; V01-04: Valvulas de agulha de alta pressao; V05: Vavula de mao única; V06: Valvula de seguranca; PI: Indicador de pressao; VI: Indicador de tensao; PC: Controlador de pressao e TIC: Controlador e Indicador de temperatura. ....	54
Figura 2-25: Dados do equilibrio de fase de sistemas formados por oleo de soja e propano a temperaturas de 25°C e 40°C. ....	56
Figura 2-26: Equilíbrio de fases do sistema de óleo de girassol-SF <sub>6</sub> : (a) 19 bar e 24°C, (b) 20 bar e 22°C e (c) 22 bar e 23°C. ....	57
Figura 2-27: Equilíbrio de fases do sistema de óleo de soja-SF <sub>6</sub> : (a) 17 bar e 25°C, (b) 22 bar e 23°C e (c) 26 bar e 26°C. ....	57
Figura 2-28: Equilíbrio de fases do sistema de óleo de girassol -SF <sub>6</sub> : (a) 29 bar e 38°C, (b) 30 bar e 38°C e (c) 32 bar e 39°C. ....	58
Figura 2-29: Equilíbrio de fases para o sistema formado por oleo de girassol-SF <sub>6</sub> a 25°C e 40°C. ....	58
Figura 2-30: Equilíbrio de fases para o sistema formado por oleo de soja-SF <sub>6</sub> a 25°C e 40°C. ....	59
Figura 2-31: Equilíbrio de fases para os sistemas formados por CO <sub>2</sub> (1) e triglicerídios (2) a 333 K. ....	60
Figura 2-32: Inversão das fases do sistema triestearado de glicerol- SF <sub>6</sub> a (a) 343 K e (5,4; 7,3 e 8,6) MPa e (b) 363 K e (6,6; 8,7 e 9,7) MPa. ....	61



Figura 2-33: Inversão das fases do sistema trioleato de glicerol- SF <sub>6</sub> a (a) 333 K e (4,4; 5,7 e 8,2) MPa (b) 343 K e (5,2; 7,2 e 8,4) MPa e (c) 363 K e (6,4; 9,9; 12,0) MPa .	62
Figura 2-34: Equilíbrio de fases para os sistemas formados por SF <sub>6</sub> (1) triglicerídios (2) a 343 K.	63
Figura 3-1: Bancada experimental utilizada para a caracterização.	65
Figura 3-2: Desenho esquemático da bancada experimental ilustrando as conexões e acoplamentos utilizados.	66
Figura 3-3: Vista explodida do projeto da célula de caracterização.	67
Figura 3-4: Célula de equilíbrio de fases montada usinada em Aço Inox 316L.	68
Figura 3-5: Medição da massa de óleo inserida no interior da célula utilizando uma balança analítica.	71
Figura 3-6: Ilustração do procedimento de vácuo realizado no interior da célula. (a) Bomba de vácuo utilizada (b) degaseificação do óleo.	72
Figura 3-7: Ilustração do equilíbrio bifásico (ELL) obtido previamente a despressurização do sistema para obtenção do ponto de bolha.	74
Figura 3-8: Início do processo de mudança de fase com a formação de uma bolha (gasosa) rica em SF <sub>6</sub> .	75
Figura 3-9: Diagrama esquemático dos processos envolvendo o método sintético visual aplicado às misturas de interesse do presente trabalho.	76
Figura 3-10: Ilustrações do PT-100 utilizado para medições de temperatura (a) ilustração geral, (b) ponta do PT-100 instalado intrusivamente no interior da célula, diretamente em contato com a mistura.	78
Figura 3-11: Interface do LABView para monitoramento de propriedades.	78
Figura 3-12: Transdutor de ultrassom Olympus (modelo A603S-RB) e pulsador de onda Panametrics-NTD (modelo 5077PR) utilizados.	79
Figura 3-13: Comportamento gráfico e visual da mudança de fase do SF <sub>6</sub> puro à 25°C.	81
Figura 3-14: Queda no sinal da energia acústica média durante a transição de fases do SF <sub>6</sub> puro a 10°C.	82
Figura 4-1: Diagrama de equilíbrio de fases P-T resultado da simulação pelo MULTIFLASH da mistura óleo-mineral e SF <sub>6</sub> para as concentrações de: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80% de SF <sub>6</sub> .	83
Figura 4-2: Curva pressão-concentração resultado da simulação pelo MULTIFLASH da mistura óleo-mineral e SF <sub>6</sub> a temperatura de 5°C: Curva de bolha (Azul) e curva de orvalho (Laranja).	84

Figura 4-3: Visualização do processo de pressurização da mistura SF <sub>6</sub> e óleo mineral (com 15,86% de SF <sub>6</sub> ) a 10°C: (a) Equilíbrio Líquido-Vapor à 1 bar; (b) Formação de uma nova fase líquida rica em SF <sub>6</sub> à 17 bar; (c) Última gota de SF <sub>6</sub> líquido sendo formada e se deslocando para a região inferior da célula. ....	85
Figura 4-4: Equilíbrio líquido-líquido (ELL) observado para a mistura óleo mineral e SF <sub>6</sub> (com 15,86% de SF <sub>6</sub> ) a 10°C à 25 bar após 3h de agitação (L1: fase líquida rica em óleo mineral; L2: Fase líquida rica em SF <sub>6</sub> ). ....	86
Figura 4-5: Processo de mudança de fase de uma mistura óleo-SF <sub>6</sub> (com 10,96% de SF <sub>6</sub> ) à 30°C. (a) Equilíbrio Líquido-Líquido, (b) Formação de uma pretumbrância na região líquida rica em SF <sub>6</sub> , (c) Desprendimento completo de uma bolha da fase líquida inferior, (d) formação da última bolha de SF <sub>6</sub> . ....	87
Figura 4-6: Diagrama P-V para o sistema SF <sub>6</sub> -óleo mineral com 15,87% de SF <sub>6</sub> a 30°C. ....	89
Figura 4-7: Diagramas P-V para misturas de SF <sub>6</sub> -óleo mineral as concentrações de 5,20; 10,96; 15,87 e 20,68% todas à 20°C. ....	90
Figura 4-8: Queda na energia média no sinal de ultrassom indicando uma transição de fases para a mistura SF <sub>6</sub> -óleo mineral com composição de 5,20% de SF <sub>6</sub> à 20°C. ....	92
Figura 4-9: Queda na energia média no sinal de ultrassom indicando uma transição de fases para a mistura SF <sub>6</sub> -óleo mineral com composição de 7,70% de SF <sub>6</sub> à 15°C. ....	92
Figura 4-10: Queda na energia média no sinal de ultrassom indicando uma transição de fases para a mistura SF <sub>6</sub> -óleo mineral com composição de 10,96% de SF <sub>6</sub> à 35°C. ....	93
Figura 4-11: Ilustração do atraso no aparecimento da primeira bolha para a mistura de SF <sub>6</sub> -óleo mineral com concentração de 10,96% de SF <sub>6</sub> à temperatura de 35°C: (a) início do experimento; (b) turvação da mistura durante o experimento por falta de iluminação o suficiente. ....	97
Figura 4-12: Formação de uma bolha de gás próxima ao pistão na região traseira da célula para o sistema o sistema SF <sub>6</sub> -óleo mineral com 5,20% de SF <sub>6</sub> para a temperatura de 25°C , impossibilitando a identificação da mudança de fase através de medidas acústicas. ....	98
Figura 4-13: Diagrama P-x para o sistema SF <sub>6</sub> -óleo mineral para as temperaturas 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. ....	99
Figura 4-14: Proposta de um diagrama de fases para a mistura SF <sub>6</sub> -óleo mineral para a temperatura de 30°C. ....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Comparação dos resultados experimentais obtidos pelo método acústico e método visual para sistemas formados por Decalina, Água e CO <sub>2</sub> . (NR = Não registrado). ....	42
Tabela 2-2: Propriedades termodinâmicas do SF <sub>6</sub> .....	46
Tabela 2-3: Propriedades físicas do SF <sub>6</sub> , Ar e CO <sub>2</sub> a 1atm e 25°C. ....	47
Tabela 2-4: Resumo dos trabalhos referentes à equilíbrios de fase para misturas envolvendo SF <sub>6</sub> revisados . ....	64
Tabela 3-1: Informações técnicas dos principais itens da bancada experimental utilizada.....	66
Tabela 3-2: Tabela de propriedades termofísicas do óleo Lubrax Hydra XP 32 .....	69
Tabela 3-3: Análise cromatográfica do óleo mineral Lubrax Hydra XP 32.....	69
Tabela 3-4: Propriedades termofísicas a 24,5°C e 1 atm do óleo mineral Lubrax Hydra XP 32 obtidas a partir de simulação no software Multiflash a partir de análise cromatográfica. ....	70
Tabela 3-5: Pontos de bolha experimentais e erros obtidos para o SF <sub>6</sub> puro através das 3 técnicas utilizadas para a validação do procedimento experimental. ....	80
Tabela 3-6 : Grade de testes dos experimentos realizados .....	82
Tabela 4-1: Pressões de bolha medidas através da técnica visual para diferentes concentrações do sistema SF <sub>6</sub> -óleo mineral para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. I: Inconclusivo. ....	88
Tabela 4-2: Pressões de bolha medidas através da regressão linear do comportamento P-V para diferentes concentrações do sistema SF <sub>6</sub> -óleo mineral para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. Para alguns casos, a inflexão da curva foi inclusiva. Estes pontos estão indicados como I (inconclusivos). ....	91
Tabela 4-3: Pressões de bolha medidas através da queda de energia no sinal do ultrassom para diferentes concentrações do sistema SF <sub>6</sub> -óleo mineral para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. Os pontos não medidos foram simbolizados com a sigla N/M (não medidos) enquanto os pontos inconclusivos pela sigla I (inconclusivo). ....	94
Tabela 4-4: Pressões de bolha para a mistura SF <sub>6</sub> -óleo mineral para a concentração de 5,20% de SF <sub>6</sub> nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. ....	94
Tabela 4-5: Pressões de bolha para a mistura SF <sub>6</sub> -óleo mineral para a concentração de 7,70% de SF <sub>6</sub> nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. ....	95
Tabela 4-6: Pressões de bolha para a mistura SF <sub>6</sub> -óleo mineral para a concentração de 10,96% de SF <sub>6</sub> nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. ....	95

Tabela 4-7: Pressões de bolha para a mistura SF6-óleo mineral para a concentração de 15,87% de SF6 nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. ....	95
Tabela 4-8: Pressões de bolha para a mistura SF6-óleo mineral para a concentração de 20,66% de SF6 nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. ....	96
Tabela 4-9: Pressão máxima de funcionamento para o loop de gases densos abaixo da qual o loop atuara em um regime de escoamento bifasico liquido-gas. ....	102

## LISTA DE SIMBOLOS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
$I$	Impedancia Acustica	[Pa s/m]
$ks$	Compressibilidade isentropica	[m <sup>2</sup> /N]
$m$	Massa	[kg]
$P_c$	Pressão crítica	[bar]
$r$	Razão de massas específicas das fases	[-]
$T$	Temperatura	[K]
$T_c$	Temperatura crítica	[K]
$T_e$	Temperatura de ebulição	[K]
$T_f$	Temperatura de fusão	[K]
$Tr$	Temperatura Reduzida	[-]
$u$	Velocidade do som	[m/s]
$V$	Volume	[m <sup>3</sup> ]
$V_c$	Volume crítico	[m <sup>3</sup> ]
$Z_c$	Fator de compressibilidade crítico	[-]
$Z_i$	Fator de compressibilidade do componente “i”	[-]
$\rho$	Massa específica crítica	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_c$	Massa específica crítica	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_l$	Massa específica da fase líquida	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_v$	Massa específica da fase vapor	[kg/m <sup>3</sup> ]
$x$	Fração Mássica da fase líquida	[-]
$y$	Fração Mássica da fase gasosa	[-]
$\omega$	Fator acêntrico	[-]
$c$	Propriedade crítica	
$l$	Líquido	
$v$	Vapor	
$i$	Componente do sistema multifásico	

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AB	Alquibenzeno.
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
An	Método de caracterização analítico.
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
ELLV	Equilíbrio líquido-líquido-vapor.
ELV	Equilíbrio líquido-vapor.
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.
MSB	<i>Magnetic Susceptability Balance</i>
NF	Não fornecido pelo fabricante.
NUEM	Núcleo de Escoamento Multifásico.
PMMA	Polimetil-metacrilato
POA	Polialfaolefina.
Syn	Método de caracterização sintético.
SynNonVis	Método de caracterização sintético não-visual.
SynVis	Método de caracterização sintético visual.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1 OBJETIVOS .....	18
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	19
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
2.1 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA OBTENÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES .....	20
2.1.1 Método Analítico (AN) .....	23
2.1.2 Método Sintético (SYN).....	27
1.1.2.1 Método Sintético-visual (SynVis).....	30
2.1.2.0 Método Sintético-não-visual (SynNonVis).....	35
2.2 DIAGRAMA DE FASES E PROPRIEDADES DOS COMPONENTES .....	44
2.2.1 Hexafluoreto de enxofre (SF <sub>6</sub> ).....	44
2.2.2 Óleo mineral parafínico .....	48
2.3 REVISÃO DO ESTADO DA ARTE .....	49
2.3.1 Mistura SF <sub>6</sub> -Água .....	49
2.3.2 Mistura SF <sub>6</sub> /N-pentano .....	51
2.3.3 Mistura SF <sub>6</sub> -Óleo de girassol e SF <sub>6</sub> -Óleo de Soja .....	54
2.3.4 Mistura SF <sub>6</sub> -Triestearato de Glicerol e SF <sub>6</sub> -Trioleato de Glicerol .....	59
2.4 Resumo da revisão bibliográfica .....	63
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>65</b>
3.1 APARATO EXPERIMENTAL.....	65
3.2 MATERIAIS .....	69
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	70
3.4 MEDIDAS .....	77
3.4.1 Pressão, volume, temperatura e ultrassom.....	77
3.5 VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	80
3.6 GRADE DE TESTES .....	82
<b>4. RESULTADOS .....</b>	<b>83</b>
4.1 SIMULAÇÃO PRÉVIA ( <i>MULTIFLASH</i> ) .....	83
4.2 COMPORTAMENTO VISUAL DAS MUDANÇAS DE FASE .....	84
4.3 COMPORTAMENTO PRESSÃO-VOLUME DAS MUDANÇAS DE FASE.....	88
4.4 MEDIDAS ACÚSTICAS DAS MUDANÇAS DE FASE.....	91

4.5	COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE MEDIÇÃO.....	94
4.6	DIAGRAMAS PRESSÃO-COMPOSIÇÃO.....	98
4.7	APLICAÇÃO DOS RESULTADOS NO LOOP DE GASES DENSOS .....	101
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>103</b>
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	104
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>105</b>
	<b>APÊNDICE A – ANÁLISE DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>110</b>
	<b>ANEXO A – PROJETO DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO DE FASES .....</b>	<b>112</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A resenha energética brasileira de 2019 emitida pelo governo federal tem como objetivo apresentar os principais indicadores de desempenho do setor energético brasileiro. A Oferta Interna de Energia – OIE (relacionada a energia necessária para movimentar a economia de uma região, num espaço de tempo) indica que fontes não renováveis de energia representam 53,5% da energia consumida no país, das quais 34,4% são referentes ao petróleo e seus derivados (Ministério de Minas e Energia, 2019). Atualmente, a PETROBRAS ocupa o primeiro lugar na produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas, com 22% do volume total mundial. Com a perfuração de reservatórios de petróleo na camada do pré-sal, descobertos pela PETROBRAS na bacia de Santos, primeiramente na área de Parati em dezembro de 2004, deu-se início a uma nova etapa na exploração do petróleo no Brasil (De Moraes, 2013).

O pré-sal é caracterizado por grandes acumulações de óleo leve e de alto valor comercial, que ocorrem abaixo da camada de sal com altas concentrações de dióxido de carbono, e é geralmente encontrado em águas ultraprofundas, com profundidades superiores a 1.500 m (ANP, 2018). Atualmente, a produção no pré-sal passa de 70% do petróleo e gás extraídos no país (Agencia Brasil, 2018).

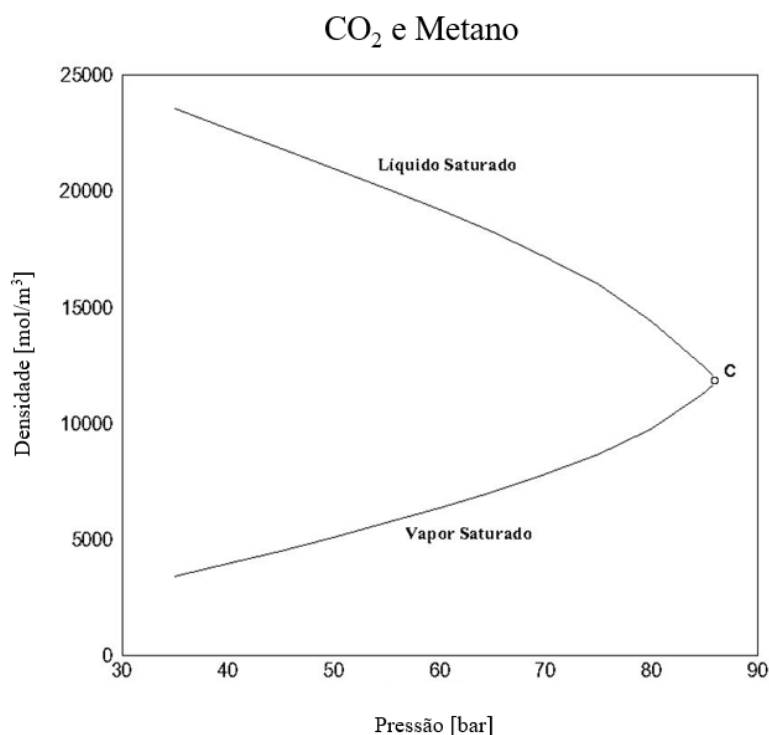
Uma das principais barreiras enfrentadas na exploração de poços do pré-sal é a elevada concentração de CO<sub>2</sub> nos reservatórios, o que impõe importantes desafios técnicos para reinjeção do CO<sub>2</sub>, já que exigem equipamentos resistentes à corrosão provocada pelo contaminante (IBP, 2017). O IBP (Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis) aponta que a concentração de CO<sub>2</sub> no gás dos reservatórios do pré-sal, de 10 a 45% (mol), está muito acima dos limites da ANP (2018) para o gás comercializado que é de 3%. Outras fontes, como a Gaffney, Cline & Associates (2010), destacam que a concentração no reservatório de Júpiter localizado na Bacia de Santos chega a 79% de CO<sub>2</sub>. Estas altas concentrações ficam ainda mais evidentes quando comparadas as reservas da Bacia de Campos, com um teor de CO<sub>2</sub> entre 1 e 4% (Costa, 2011).

Escoamentos bifásicos entre óleo e gás ocorrem no processo de produção e transporte do petróleo. Em produções offshore, as linhas de tubulações podem ter grandes comprimentos até chegarem aos separadores, e, assim sendo, torna-se necessária a caracterização do padrão de escoamento nestas tubulações. Os padrões de escoamento, por sua vez, são função das condições operacionais e geométricas do escoamento, como

também das propriedades físicas das fases coexistentes (Shoham, 2006). Portanto, a determinação do comportamento das fases da mistura óleo e gás nas condições críticas mencionadas anteriormente é de fundamental importância para as indústrias do petróleo nos processos de produção e separação nos reservatórios do pré-sal.

As condições termodinâmicas relacionadas às pressões (da ordem de centenas de bar) dos reservatórios se aproximam da pressão crítica da mistura CO<sub>2</sub> e óleo. Isto ocorre porque o CO<sub>2</sub> na fase gasosa ou dissolvido no óleo (fase líquida) se encontra na condição supercrítica. O ponto crítico de uma mistura é o que separa as curvas de bolha (Líquido Saturado) e de orvalho (Vapor Saturado) num diagrama de fases. Neste ponto, as propriedades termofísicas das fases líquido e vapor são idênticas. A Figura 1-1 ilustra o comportamento P-ρ da mistura formada por 0,5 mol de metano e 0,5 mol de CO<sub>2</sub>. É possível perceber que à medida que a mistura se aproxima da pressão crítica (Ponto C) de 85,989 bar, as densidades das fases líquida e gasosa se aproximam tendendo ao valor de 11843,69 mol/m<sup>3</sup>.

Figura 1-1: Diagramas P-ρ da mistura formada por 0,5 mol de CH<sub>4</sub> e 0,5 mol de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria Própria.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é possível notar que nas proximidades do ponto crítico as massas específicas das fases líquida e vapor se aproximam

e assim, em condições de temperatura e pressão próximas do ponto crítico se torna difícil a diferenciação entre as fases. Esta proximidade do ponto crítico da mistura de óleo e gás na camada do pré-sal dificulta a diferenciação entre as fases líquida e gasosa pois, nestas condições, a massa específica da fase gasosa se torna muito próxima da massa específica da fase líquida. Esta relação entre as massas específicas das fases pode ser determinada pela razão  $r$  expressa na equação (1), onde  $\rho_l$  é a massa específica da fase líquida e  $\rho_v$  é a massa específica da fase gasosa, a qual, para as condições críticas mencionadas, se aproxima da unidade.

$$r = \frac{\rho_l}{\rho_v} = 1 \quad (1)$$

No entanto, para fins acadêmicos, reproduzir escoamentos bifásicos nas pressões críticas encontradas nas linhas de produção de reservatórios do pré-sal seria arriscado em níveis de laboratório, visto que seria necessária uma planta experimental de maior robustez, gerando maiores custos de operação/segurança e manutenção, como também demandaria um elevado custo energético e de instalação para o projeto.

Assim, surgiu o interesse em se utilizar uma mistura alternativa para a representação de escoamentos bifásicos mantendo a relação de massas específicas entre as fases próxima a unidade ( $r = 1$ ) sob condições de pressões menores (da ordem de dezenas de bar), e então foi selecionado um par de fluidos-modelo para simular as condições reais encontradas nos reservatórios de petróleo. Iniciou-se um estudo para avaliar o comportamento da mistura envolvendo o Hexafluoreto de Enxofre ( $\text{SF}_6$ ) e o óleo mineral LUBRAX Hydra XP 32 para reproduzir as condições desejadas. O  $\text{SF}_6$  foi selecionado para a execução de testes devido à sua alta massa específica em pressões menores se comparado ao  $\text{CO}_2$  e, desta forma, apresentando uma menor periculosidade ao projeto. Já o óleo mineral LUBRAX Hydra XP 32 foi selecionado devido a sua baixa massa específica de  $0,86 \text{ kg/m}^3$  (menor que a da água) na CNTP.

Para o projeto e otimização de processos químicos envolvendo altas pressões, informações de equilíbrio de fases e dados de solubilidade são essenciais. Na indústria do petróleo, a simulação de reservatórios, processos de recuperação, captura e armazenamento de gás carbônico e gás natural são exemplos de processos que requerem tais informações.

De acordo com o comportamento do fluido no diagrama de fases, diferentes tipos de planejamentos de transporte em tubulações de petróleo podem ser usados (Fonseca, 2005).

O objetivo do estudo termodinâmico de equilíbrio de fases é descrever quantitativamente a distribuição de todos os componentes em cada uma das fases presentes em uma mistura em equilíbrio. Para isso, diferentes técnicas podem ser adotadas. Dados de equilíbrio de fases podem ser obtidos a partir de modelagens termodinâmicas, utilizando coeficientes de atividade e fugacidade através de métodos computacionais. Porém, mesmo com o avanço dos métodos computacionais de previsão de equilíbrio de fases nas últimas décadas, a determinação destes dados através de experimentos continua sendo uma fonte indispensável de informações, principalmente em regiões de alta pressão onde os modelos termodinâmicos pecam em fornecer informações precisas (Dohrn et al., 2012).

Existem diversas formas para se obter informações sobre o comportamento das fases entre misturas. Modelagens termodinâmicas a partir de equações de estado fornecem dados relevantes sobre este comportamento, porém, softwares de equilíbrio como Multiflash (KBC Advanced Technologies, 2016) podem falhar ao fornecer informações para misturas nas condições críticas apresentadas devido a relação entre massas específicas das fases próxima a unidade. Consequentemente, a medição direta do equilíbrio de fases por meio de experimentos científicos se torna a fonte mais confiável para a obtenção destas informações.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é caracterizar experimentalmente o equilíbrio de fases do sistema envolvendo SF<sub>6</sub> e óleo mineral sob diferentes concentrações de mistura para dar suporte às atividades de pesquisa de escoamento bifásico líquido-gás com gases de alta densidade, desenvolvidas no Núcleo de Escoamento Multifásico (NUEM) da UTFPR. Dados de equilíbrio de fases foram medidos para a mistura SF<sub>6</sub> e óleo mineral LUBRAX Hydra XP 32 para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C para diferentes composições globais, variando entre 0,05 e 0,20 de SF<sub>6</sub>. As medidas experimentais das pressões do ponto de bolha foram realizadas empregando-se o método sintético em três diferentes técnicas: visual, acústica e avaliações de descontinuidades no comportamento da curva pressão-volume.

Para cumprir o objetivo geral, foi projetado e montado um aparato experimental a partir de uma célula de alta pressão de volume variável para a aplicação do método sintético de caracterização experimental de equilíbrio de fases. A bancada está instalada no laboratório de Garantia de Escoamento (GARESC) do NUEM-UTFPR.

Os resultados experimentais foram comparados com previsões fornecidas por softwares comerciais (*Multiflash*) que utilizam modelos termodinâmicos baseados em equações de estado.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O capítulo 1 traz uma introdução ao tema da dissertação, relatando o problema encontrado na indústria de petróleo e a justificativa do estudo do equilíbrio de fases para os fluidos-modelo apresentados.

O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura sobre o problema apresentado, levantando informações termofísicas e químicas sobre os fluidos que serão utilizados, bem como um levantamento das técnicas experimentais para obtenção de dados de equilíbrio de fases (métodos analítico e sintético). Por fim, o capítulo apresenta uma revisão do estado da arte para estudos de equilíbrio de fases envolvendo o SF<sub>6</sub> e diferentes componentes químicos.

O capítulo 3 refere-se à metodologia empregada na pesquisa. Neste capítulo são apresentados o aparato experimental e os materiais utilizados. Além disso, estão descritos o procedimento experimental e o modo de aquisição das medições, e por fim, é apresentada a grade de testes do projeto.

Os resultados estão apresentados e discutidos no capítulo 4 enquanto o capítulo 5 traz uma conclusão aliada a algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

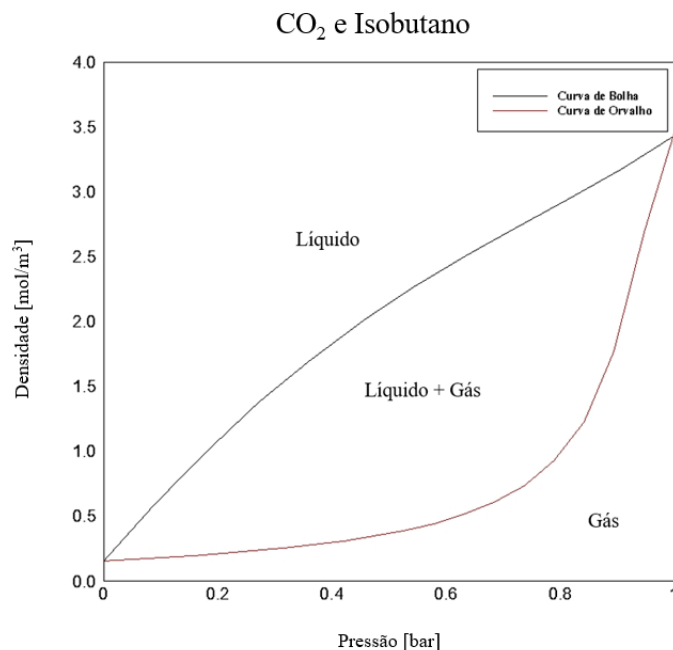
Neste capítulo estão relacionadas as referências bibliográficas que fundamentaram a presente pesquisa. Primeiramente, são apresentadas as técnicas experimentais existentes para obtenção de dados de equilíbrio de fases, focando principalmente no método experimental sintético, empregado neste estudo. Posteriormente, informações sobre os componentes de estudo são levantadas, caracterizando o componente SF<sub>6</sub> e o óleo mineral estudado. Por fim, foi realizado um levantamento do estado da arte, no qual referências da literatura sobre dados de equilíbrio de fases foram citadas para sistemas constituídos por SF<sub>6</sub> e outros componentes.

### 2.1 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA OBTENÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

Na indústria do petróleo, a predição de diagramas de fases é essencial na simulação de reservatórios e no transporte de fluidos de petróleo. A separação, as reações e o escoamento destes fluidos são processos físico-químicos, sendo necessário conhecer as condições de equilíbrio de fases. O equilíbrio de fases é uma condição estática na qual não existem alterações macroscópicas nas propriedades termodinâmicas do sistema. Na termodinâmica, a palavra equilíbrio se refere não somente à ausência de mudanças, como também à ausência de qualquer tendência para mudanças em uma escala macroscópica. Em um sistema em equilíbrio, todas as forças encontram-se equilibradas.

O equilíbrio termodinâmico de um componente ou mistura pode ser expresso graficamente através de um diagrama de fases, como o ilustrado na Figura 2-1 para a mistura CO<sub>2</sub> e isobutano. Nele, está exemplificado um diagrama pressão-concentração (P-xy). Em diagramas do tipo P-xy são traçadas curvas isotérmicas a partir do critério de equilíbrio de fases que delimitam as fases presentes em uma mistura, a partir de pontos de bolha ou pontos de orvalho. O ponto de bolha é definido como o ponto no qual, a uma dada temperatura e pressão, a primeira bolha se forma em uma mistura. Já o ponto de orvalho é definido como o ponto no qual a uma dada temperatura e pressão começa a formar-se a primeira gota em uma mistura. Os pontos de bolha e orvalho também podem ser verificados em diagramas T-xy com pressões constantes.

Figura 2-1: Diagrama Pxy para o equilíbrio líquido/vapor da mistura CO<sub>2</sub> + isobutano à 0°C.



O objetivo do estudo termodinâmico de equilíbrio de fases é descrever quantitativamente a distribuição de todos os componentes em cada uma das fases presentes em uma mistura em equilíbrio. Para isso, diferentes técnicas podem ser adotadas. Dados de equilíbrio de fases podem ser obtidos a partir de modelagens termodinâmicas, utilizando coeficientes de atividade e fugacidade através de métodos computacionais. Porém, mesmo com o avanço dos métodos computacionais de previsão de equilíbrio de fases nas últimas décadas, a determinação destes dados através de experimentos continua sendo uma fonte indispensável de informações, principalmente em regiões de alta pressão onde os modelos termodinâmicos pecam em fornecer informações precisas (Dohrn et al., 2012).

Para a escolha das técnicas de caracterização experimental de equilíbrio de fases utilizadas neste trabalho, foi realizada uma revisão das metodologias apresentadas pela literatura. A revisão a seguir será baseada nos dados fornecidos por Fonseca et al. (2010). Os resultados obtidos foram apresentados nesta seção.

A compreensão do comportamento de misturas submetidas a alta pressão (acima de 10 bar) é de fundamental importância para aplicações industriais. Como dito anteriormente, a medição direta de dados de equilíbrio a partir de experimentos ainda permanece como uma das metodologias mais precisas no fornecimento destes dados. Em alguns casos, os custos relacionados às medições experimentais são menores que os custos

decorrentes da imprecisão dos dados fornecidos por modelagens termodinâmicas a partir de métodos como equações de estado e coeficiente de atividade.

Técnicas experimentais para obtenção de dados de equilíbrio de fases possuem diversas aplicações industriais, dentre elas:

- Processos químicos;
- Processos de separação;
- Simulação de reservatórios de petróleo;
- Processos de recuperação de petróleo;
- Captura e armazenamento de gás carbônico;
- Transporte e armazenamento de gás natural;
- Refrigeração;
- Processos geológicos;
- Entre outros: Formação de partículas, manufatura de chips eletrônicos, etc.

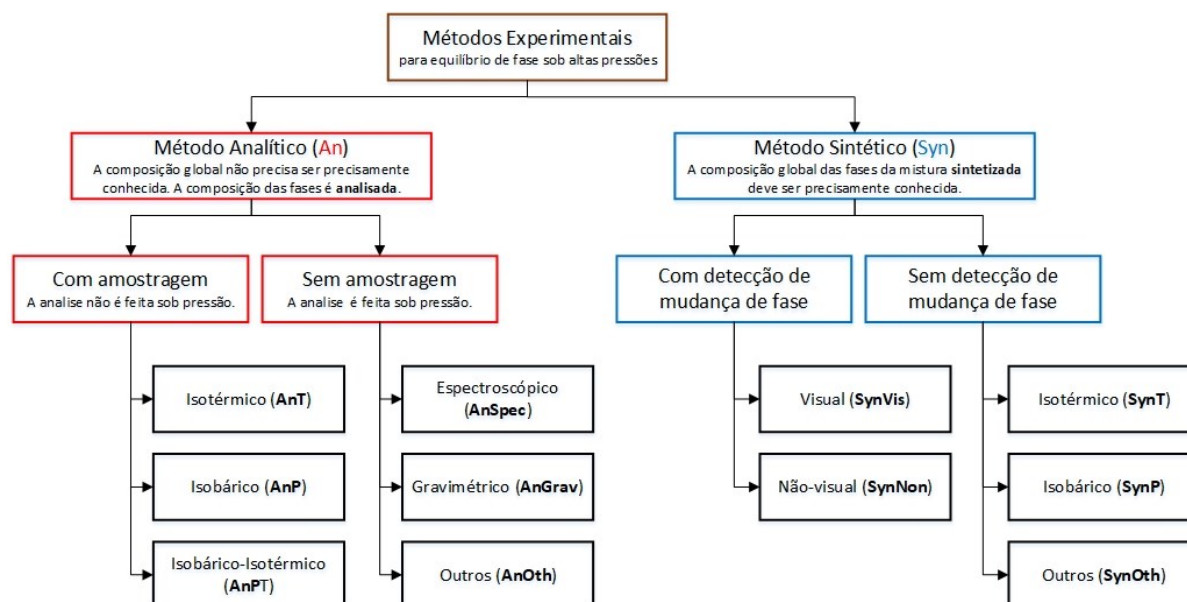
Na área acadêmica, o estudo de equilíbrio de fases possui um elevado número de publicações relacionadas principalmente a processos de formação de espuma, formação de novos solventes para captura de CO<sub>2</sub>, líquidos iônicos e processos de formação de hidratos.

Tratando-se de misturas reais, a dificuldade na predição de dados de equilíbrio de fases está principalmente relacionada ao desvio do comportamento ideal das misturas, e além disso, ao fato das moléculas de interesse poderem ser grandes e obter diferentes grupos funcionais. Desta forma, a metodologia experimental se torna a única que se encaixa para a determinação precisa de dados de equilíbrio de fases. Porém, não é possível definir uma metodologia universal para se determinar os dados de equilíbrio de fases para todas as misturas, e se compreender de forma genérica todos os fenômenos relacionados.

Assim, Fonseca et al (2005) realizaram uma classificação sobre os processos publicados até então. Foram definidas duas classes principais, dependentes de como as composições do equilíbrio são determinadas e como a mistura é preparada. São estas: o Método Analítico e o Método Sintético. Cada uma dessas metodologias possui algumas especificidades e são subdivididas em outras submetodologias, como ilustra a Figura 2-2.



Figura 2-2: Diagrama esquemático da classificação dos métodos experimentais para equilíbrio de fases à altas pressões.



Fonte: Adaptado de Fonseca (2005).

Fonseca et al (2010) avaliaram mais de 790 publicações no período entre 2005 e 2008 em sua revisão, porém neste trabalho serão apresentados apenas os procedimentos experimentais de alguns destes artigos a fim de ilustrar as duas metodologias de forma detalhada nas próximas subseções.

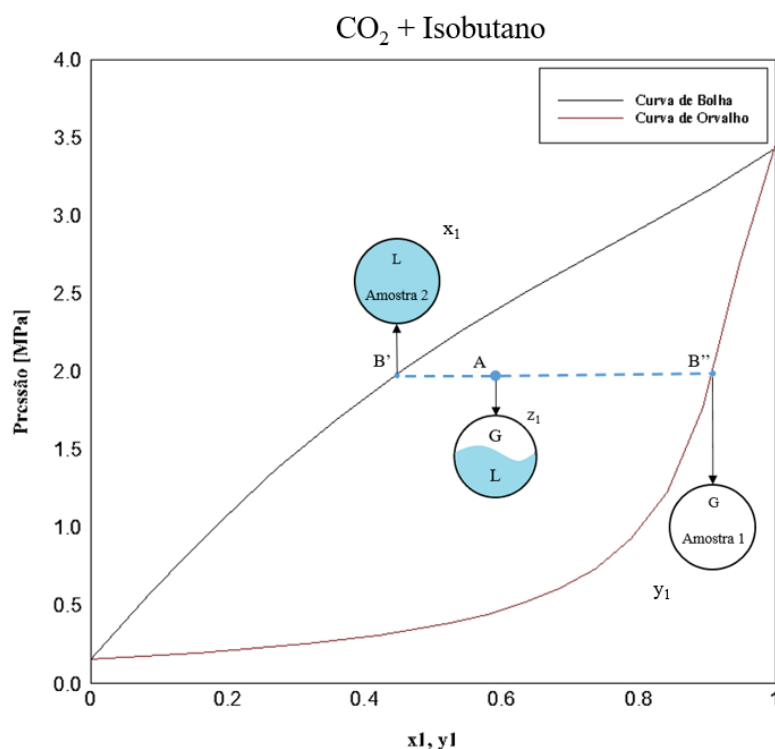
### 2.1.1 Método Analítico (AN)

O método analítico é assim denominado, pois a composição das fases coexistentes na mistura é determinada a partir de análises posteriores a mudança de fase. Neste método, não é necessário o conhecimento prévio da composição global da mistura ( $z_i$ ), assim, são necessárias apenas as informações das condições desejadas (pressão e temperatura) e que a mistura analisada seja separada em duas ou mais fases a serem investigadas durante o procedimento experimental. Conhecendo as concentrações de cada componente em cada fase, é possível desenvolver um diagrama de envelope de fases para a mistura.

A Figura 2-3 ilustra a aplicação do método analítico na obtenção de curvas de equilíbrio para a mistura  $\text{CO}_2$  e isobutano a  $0^\circ\text{C}$ . Para se determinar os pontos de bolha e orvalho, primeiramente a mistura de composição global ( $z_1$ ) previamente conhecida, neste

caso de 0,6, deve ser inserida em uma célula de equilíbrio de fases em condições de temperatura e pressão tais que o equilíbrio bifásico seja visualizado, neste caso, 0°C e 2 bar, como indicado no ponto A na Figura 2-3. Após esta etapa, para a definição das concentrações das fases, duas abordagens podem ser adotadas segundo Fonseca et al (2010), uma envolvendo amostragem e outra sem a coleta de amostras. No primeiro caso (com amostragem), amostras das fases podem ser coletadas através de válvulas amostrais ou capilares para posterior análise das concentrações por processos de cromatografia. Caso a coleta de amostras não seja possível, a composição das fases pode ser determinada através de análises físico-químicas realizadas na própria célula de equilíbrio.

Figura 2-3: Gráfico com o comportamento das fases durante o método analítico para a mistura CO<sub>2</sub>-isobutano à 0°C.



A Figura 2-3 ilustra um método analítico no qual foram retiradas amostras de cada uma das fases da mistura. Após a retirada, pelo processo de cromatografia, a concentração de dióxido de carbono pôde ser medida em cada amostra. O ponto B' indica a concentração de CO<sub>2</sub> na fase líquida ( $x_1 = 0,4551$ ), enquanto o ponto B'' indica a concentração na fase vapor ( $y_1 = 0,9226$ ). Assim é possível conhecer a concentração de CO<sub>2</sub> nas duas fases da mistura previamente definida (ponto A), e conseqüentemente, os pontos de bolha e de

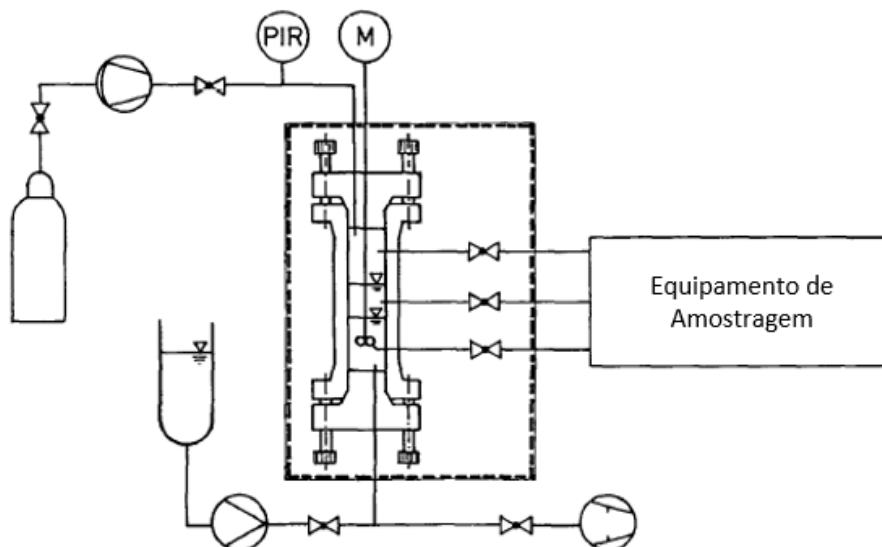
orvalho para a mistura estudada nas condições de pressão e temperatura avaliadas. Para se obter um diagrama completo, o processo deve ser repetido variando-se a composição global e as condições do sistema, até que sejam obtidos pontos suficientes para avaliar uma tendência do comportamento das fases.

Os métodos analíticos com amostragem são subdivididos em três subcategorias: isotérmicos (AnT), isobárico-isotérmicos (AnPT) e isobáricos (AnP), de acordo com as condições nas quais são realizados os experimentos. A retirada das amostras pode ser realizada através de capilares ou válvulas especiais acopladas a um equipamento de análise analítica (cromatógrafo) no caso de células pequenas, ou através do bloqueio de um volume amostral, para células maiores.

Um exemplo de aplicação do método analítico fornecido pela literatura pode ser visto em Brunner et al (1994) que investigaram através do método analítico com amostragem o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e líquido-líquido-vapor (ELLV) dos sistemas de misturas ternários formados por (i) água, n-hexadecano e dióxido de carbono; (ii) benzeno, n-hexadecano e dióxido de carbono; e (iii) benzeno, n-hexadecano e hidrogênio; como também os sistemas binários formados por dióxido de carbono e n-hexadecano sob pressões entre 100 e 300 bar e temperaturas variando entre 473,15 e 573,15 K. Para isso, utilizaram uma autoclave (Figura 2-4), de volume igual a 1000 cm<sup>3</sup>, capaz de realizar a tomada de 3 amostras simultâneas, uma de cada fase, utilizando capilares termostáticos. Para a análise das amostras, foi utilizado um cromatógrafo a gás.

O procedimento experimental iniciava com a realização de vácuo no interior da célula e posterior preenchimento com o hidrocarboneto na fase líquida. A mistura era agitada simultaneamente ao aumento da temperatura do sistema. Quando o valor de temperatura desejado era atingido, a pressão do sistema era reduzida com a introdução de novos componentes (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) utilizando um compressor diafragma. A pressão era então ajustada ao valor pré-determinado. O equilíbrio era estabelecido a partir de agitação mecânica. O agitador era então desligado permitindo que as fases se separassem por um período de 1h. As composições de equilíbrio eram medidas a partir de remoção de amostras de cada fase repetidamente através dos capilares. Os resultados experimentais puderam ser correlacionados com equações de estado utilizando a regra de mistura de Van der Waals com um parâmetro de interação binária para cada par.

Figura 2-4: Diagrama esquemático do aparato de medição do equilíbrio de fases



Fonte: Brunner (1994).

Métodos analíticos tem a vantagem da obtenção precisa das concentrações das fases coexistentes. Através dele, em apenas um procedimento com ou sem amostragem é possível obter pontos de bolha e orvalho para sistemas binários. Estes métodos também podem ser usados para sistemas envolvendo mais de duas fases, porém, para tal, é necessário que seja possível a formação de quantidades suficientes de cada uma das fases coexistentes para ser possível a coleta de amostras (com amostragem) ou para a realização de análises espectroscópicas, gravimétricas, entre outras (sem amostragem). No método analítico, um dos maiores desafios está na dificuldade relacionada a sintetização das misturas para que a composição global de cada componente seja precisamente conhecida. Outra de suas desvantagens em relação ao método sintético, é que este demanda um custo maior em equipamentos para análise das fases, como para a aquisição de um cromatógrafo. Além disso, para sistemas submetidos a pressões elevadas, a retirada de amostras é dificultada. É importante ressaltar que, em procedimentos envolvendo amostragens, a retirada de amostras grandes (se comparadas ao volume da célula analisada) pode causar uma queda de pressão considerável no sistema, ocasionando um distúrbio no equilíbrio das fases, comprometendo a medição.

O método analítico não será utilizado no atual trabalho devido à ausência de cromatógrafo no laboratório do NUEM. Assim, o método sintético foi escolhido para a realização das medidas de equilíbrio de fases.

### 2.1.2 Método Sintético (SYN)

A principal característica do método sintético é o conhecimento prévio da composição global da mistura em análise e observação do comportamento das fases enquanto se tem controle das condições experimentais, como pressão e temperatura em condições de equilíbrio. Uma das aplicações deste método está em situações em que os métodos analíticos falham em produzir bons resultados, como por exemplo, condições de temperatura e pressão próximas ao ponto crítico de misturas em que as fases coexistentes possuem massas específicas muito próximas, como é o caso do presente trabalho (Dohrn et. al, 2012).

Visto que o método sintético não necessita de retiradas amostrais, menores quantidades de componentes são necessárias para a realização do experimento. Devido a isto, a célula de equilíbrio pode ter dimensões reduzidas e conseqüentemente suportar pressões mais elevadas. Este método é geralmente utilizado para sistemas binários, nos quais a transição de fases fica mais fácil de ser identificada.

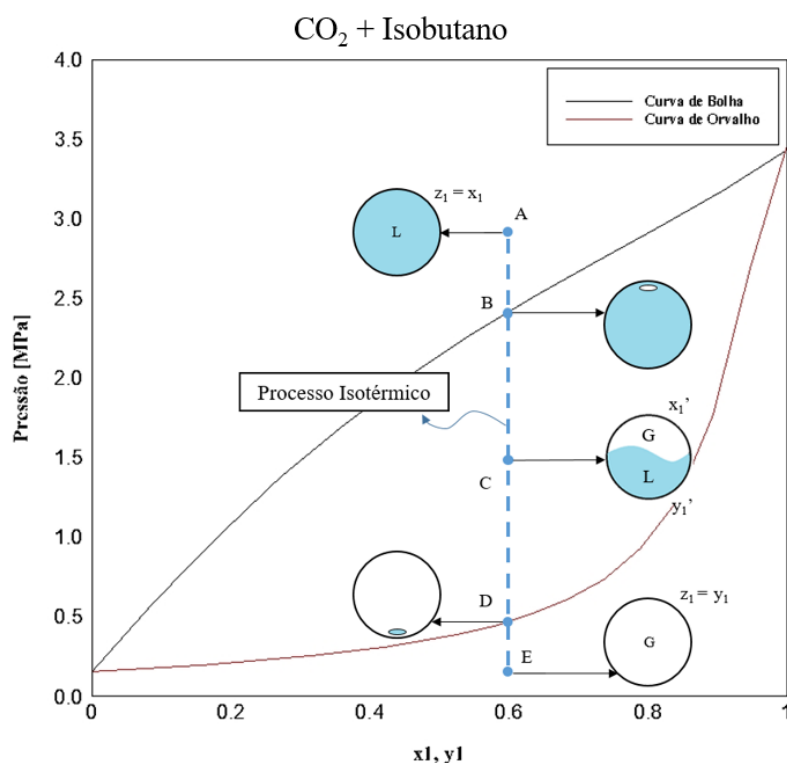
O método sintético que será utilizado neste trabalho se baseia no princípio da detecção de mudança de fase e a metodologia por trás do método de detecção será melhor explicada no capítulo 3. É importante salientar que existem também métodos sintéticos sem transição de fases, nos quais temperatura, volume e densidades das fases são medidos e a composição é calculada utilizando uma balança material.

A Figura 2-5 ilustra a partir do mesmo exemplo apresentado anteriormente para o método analítico o comportamento das fases durante um procedimento do método sintético isotérmico. Neste, primeiramente, os valores de temperatura e pressão são ajustados no interior da célula de equilíbrio de forma que a mistura se torna homogênea, na qual há a presença de apenas uma fase (ponto A). Neste momento, é possível afirmar que a composição global da mistura é definida como a composição da fase líquida, devido a existência de apenas uma fase líquida.

Posteriormente, a pressão no interior da célula é reduzida até que seja possível verificar uma formação de uma nova fase (ponto B). É importante salientar que a formação

da fase deve ser captada da maneira mais rápida possível para que se possa conhecer o valor mais preciso da pressão de bolha ( $P^{\text{bol}} = 2,38 \text{ MPa}$ ) do sistema na temperatura definida. É possível perceber que a composição da fase em maior abundância (no caso a fase líquida) pouco será alterada devido a formação desta pequena bolha de gás. Assim, é predito que a composição da fase líquida no ponto de bolha pode ser definida como igual a composição global da mistura, previamente definida.

Figura 2-5: Gráfico com o comportamento das fases durante o método sintético para a mistura  $\text{CO}_2$ -isobutano à  $0^\circ\text{C}$ .

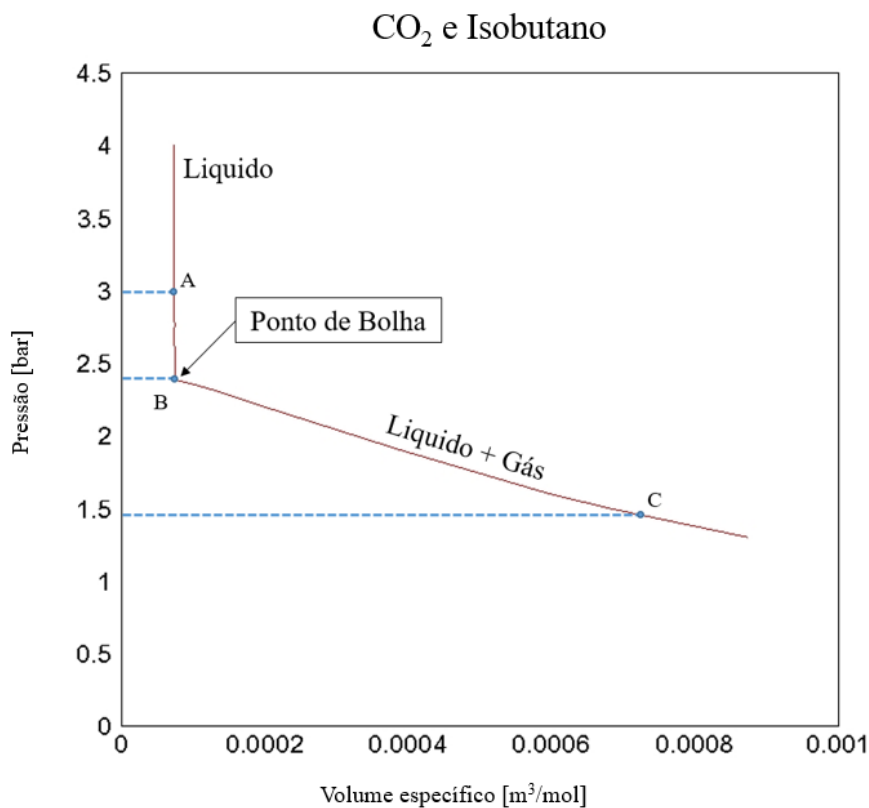


É possível notar que a quantidade da fase gasosa aumenta durante o processo de depressurização da célula, enquanto a composição da fase líquida diminui. No ponto C, é possível encontrar um equilíbrio bifásico da mistura ( $x_1'$  e  $y_1'$ ) similar ao apresentado na subseção anterior para o início do procedimento do método analítico. Reduzindo ainda mais a pressão do sistema, será possível perceber que aos poucos a fase líquida do sistema desaparece. Ao ponto no qual a última gota de líquido desaparece (ponto D) dá-se o nome de ponto de orvalho, o qual está associado a uma pressão de orvalho ( $P^{\text{orv}}=0,39 \text{ bar}$ ). Neste ponto, analogamente ao ponto de bolha, pode-se afirmar que a composição da fase em maior abundância no sistema (fase gasosa) é igual à composição da mistura. Para valores de

pressão abaixo da pressão de orvalho, identifica-se apenas a fase gasosa do sistema (ponto E).

Traçando a curva pressão-volume específico do processo indicado na Figura 2-5 do ponto A ao ponto C, é possível identificar uma mudança abrupta no comportamento do volume a partir do ponto de bolha da mistura. A Figura 2-6 apresenta esta mudança de comportamento. Durante o processo de despressurização monofásico (fase líquida) entre os pontos A e B é possível verificar que o volume da mistura varia pouco com a redução de pressão. Isto ocorre, porque a mistura se encontra em uma região de incompressibilidade. Agora, a partir do momento em que uma bolha é nucleada, dando início a presença de uma fase gasosa no sistema, a mistura entra em uma região de compressibilidade, ou seja, poucas variações de pressão geram maiores alterações no volume. Monitorando as propriedades o comportamento da curva pressão-volume de um sistema se torna um método não-visual de identificação de seu ponto de bolha.

Figura 2-6: Gráfico ilustrando o comportamento da curva Pressão-Volume Específico durante o método sintético para a mistura CO<sub>2</sub>-isobutano à 0°C.



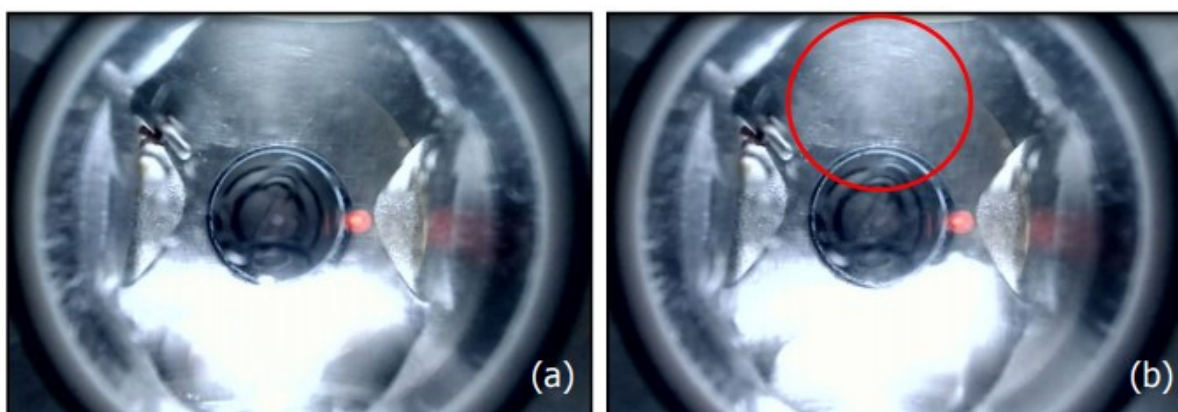
Fonte: Autoria Própria.

Dependendo da forma como o processo de transição de fases é identificado, o método sintético pode ser classificado como visual ou não-visual. A seguir, serão apresentados os conceitos principais dos métodos sintéticos com mudança de fase, os quais serão utilizados no presente trabalho.

#### 1.1.1.1 Método Sintético-visual (SynVis)

O método sintético visual avalia a transição entre fases a partir da observação de uma turvação ou da nucleação de uma bolha na mistura no processo de mudança de fase. A Figura 2-7 ilustra a mudança visual do comportamento de um sistema durante o processo de mudança de fase. Nela está ilustrado a identificação realizada por Cardozo (2011) do processo de mudança de fase em um sistema previamente em equilíbrio líquido-líquido no qual devido à depressurização pode se observar o aparecimento da primeira bolha (como indicado em vermelho pela autora) a partir da parte superior da célula de equilíbrio para um sistema ternário formado por  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e uma baixa concentração de  $\text{CO}_2$  de 10% em massa, gerando-se um equilíbrio líquido-líquido-vapor.

Figura 2-7: Imagem do Sistema  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  a 10% em massa ( $T=40^\circ\text{C}$ ). (a) Equilíbrio LL e (b) Equilíbrio LLV – Pressão de bolha = 33,1 bar.



Fonte: Cardozo (2011).

Este método pode ser utilizado não somente na caracterização de sistemas ELV, como também para sistemas mais complexos envolvendo sólidos e formações de hidratos, além de poder ser utilizado no estudo de curvas críticas de misturas. É importante salientar também que a utilização deste método ainda possui limitações, entre elas, a sua utilização



para sistemas isoópticos, nos quais os índices de refração dos componentes são muito próximos. Além disso, reduções de pressão dentro do sistema podem gerar maior turvação, dificultando a identificação das fases. A qualidade dos resultados obtidos depende diretamente da experiência do pesquisador que realizará o procedimento, devido a subjetividade na identificação visual da formação de uma nova fase.

O aparato utilizado para identificação da transição de fases em altas pressões através do método sintético é conhecido como autoclave ou célula de equilíbrio, geralmente projetado em aço inox, podendo possuir sistemas de variação de volume para obtenção de informações adicionais. Para que seja possível a detecção visual do processo de mudança de fase, janelas transparentes (resistentes à altas pressões) devem ser acopladas a autoclave tornando possível a visualização da transição do equilíbrio de fases da mistura.

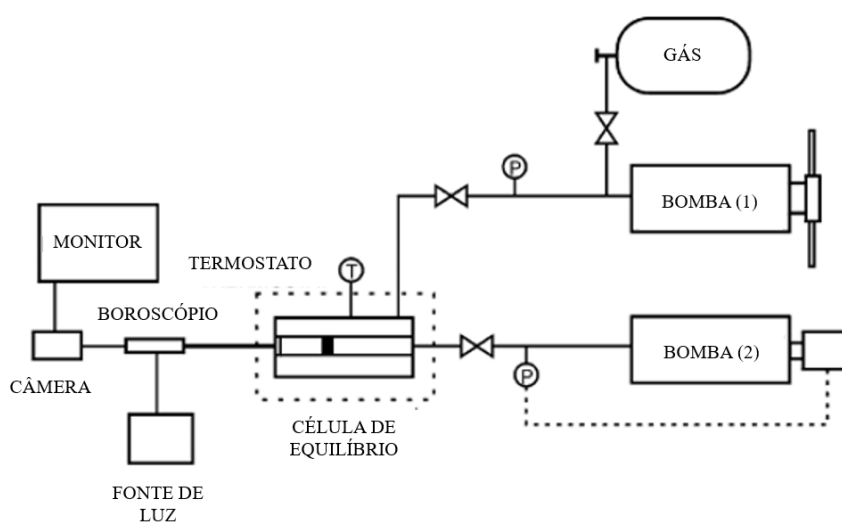
Como dito anteriormente, o método sintético visual pode ser utilizado para diferentes aplicações. Tsuji et al (2005) utilizaram o método sintético visual para medir a solubilidade do hidrogênio em quatro hidrocarbonetos aromáticos ou cíclicos puros: benzeno, ciclohexano, tolueno e metilciclohexano; e duas misturas equimolares binárias, benzeno-ciclohexano e metilciclohexano-tolueno. Os experimentos foram realizados à uma única temperatura de 30°C e variando-se as pressões entre 8,87 e 48,27 bar com baixas concentrações de H<sub>2</sub>. Tsuji et al (2005) utilizaram um aparato experimental composto por uma célula de equilíbrio de vidro Pyrex para visualização panorâmica do sistema, cujo volume interno (constante) era de aproximadamente 37 ml e havia sido projetada para visualização de pontos de bolha. Devido as paredes de vidro, o limite de pressão a ser aplicada na célula era de apenas 75 bar. Para acelerar a obtenção do equilíbrio do sistema, foi utilizado um agitador magnético e o sistema de pressurização da célula utilizava uma linha de aço inoxidável preenchida com mercúrio.

A obtenção dos resultados de ponto de bolha iniciava-se pressurizando a amostra previamente estabelecida inicialmente à 50 bar. Tipicamente, uma pequena bolha de gás ainda permanecia no interior da célula até que após agitação magnética o gás se dissolvesse completamente no líquido e um equilíbrio monofásico se estabelecesse. A amostra era então submetida a temperatura de 30°C por um período de 3h. A célula era então despressurizada lentamente até que pudesse ser avaliada a formação de uma fase gasosa e a pressão de bolha pudesse ser anotada. Os resultados obtidos puderam relatar o aumento linear da solubilidade do hidrogênio com a pressão para os sistemas indicados, seguindo a

lei de Henry e puderam ser traçadas comparações entre as solubilidades dos sistemas de estudo.

Em contrapartida, Gregorowicz (2006) utilizou a técnica visual e obteve curvas P-T de equilíbrio de fase utilizando uma célula cilíndrica de volume variável construída de titânio afim de garantir a resistência a altas pressões e ao mesmo tempo um peso menor para a autoclave. Ele investigou o fenômeno de derretimento retrogrado para sistemas de propano-tetracontano. O aparato experimental utilizado por Gregorowicz (2006) está ilustrado na Figura 2-8, no qual utilizou-se uma célula de volume variável para o controle da pressão no volume de controle analisado, e a visualização do interior da célula de equilíbrio foi feita a partir de uma câmera acoplada a um boroscópio para facilitar a captação das imagens. Para garantir a visualização da mistura ao longo do experimento, o autor utilizou uma janela de safira e a fim de controlar o volume do sistema, um pistão de alumino foi inserido no interior da célula de equilíbrio. As bombas do sistema são utilizadas para o carregamento do solvente (Bomba 1) e controle da pressão no interior da célula (Bomba 2). O método aplicado foi baseado na detecção visual de mudança de fase para uma composição constante em função de diferentes pressões e temperaturas. Foi possível realizar o levantamento de curvas P-T e a análise do comportamento das vizinhanças da linha de trifásica sólido-líquido-vapor.

Figura 2-8: Diagrama esquemático do equipamento de alta pressão utilizado por Gregorowicz na medição de dados de ELV. No diagrama, (T) representa os transmissores de temperatura enquanto (P) representa os transdutores de pressão.



Fonte: Gregorowicz (2006).

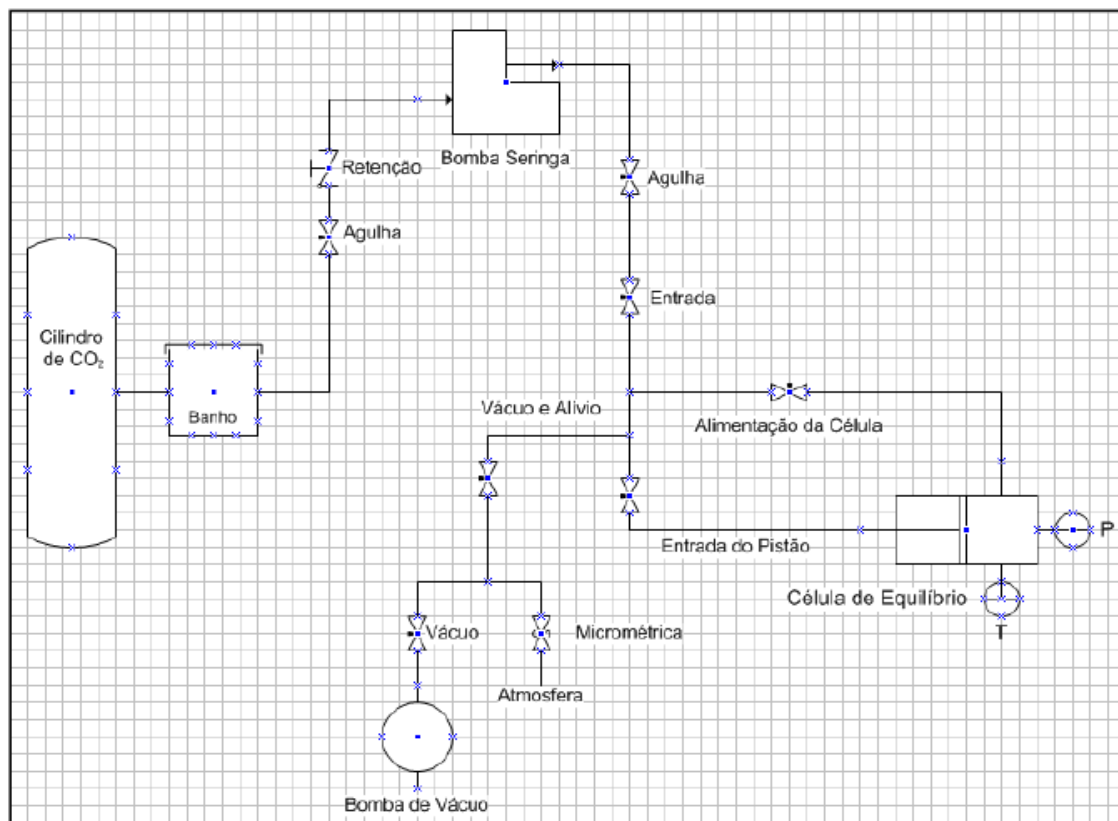
No Brasil, Mehl (2009) utilizou metodologias visual e não visual para determinar curvas de ponto de bolha de sistemas multicompostos formados por hidrocarbonetos e o CO<sub>2</sub> supercrítico. Foram levantados dados do equilíbrio de fases de misturas contendo n-hexadecano, decalina, tetralina e CO<sub>2</sub> para caracterizar fluidos de petróleo na camada do pré-sal a 40°C e 50°C sob pressões de até 200 bar. A célula de equilíbrio fabricada em aço inox 316 utilizava um pistão de movimentação internamente que garantiria o controle do volume interno da mistura possuindo uma capacidade máxima de 18 ml (água a 20°C e 1 atm). Visores de safira foram acoplados a célula de equilíbrio, uma para visualização do interior da célula e outra para iluminação do interior da célula. O sistema foi desenvolvido de tal forma que uma mesma bomba realiza o preenchimento da célula com o solvente e também controla a pressão no interior da célula durante o experimento. O procedimento experimental também verificou a pressão de ponto de bolha a partir da formação de uma nova fase utilizando o método visual, (SynVis) porém utilizando também o método acústico, que será apresentado na próxima subseção. Como resultado, foram levantadas as curvas de ponto de bolha das misturas (i) CO<sub>2</sub>-n-hexadecano, (ii) CO<sub>2</sub>-decalina-n-hexadecano, (iii) CO<sub>2</sub>-n-hexadecano-decalina-tetralina, (iv) CO<sub>2</sub>-n-decano-decalina-tetralina, (v) CO<sub>2</sub>-n-decano-n-hexadecano-decalina-tetralina em várias composições e ao longo de duas isothermas 40°C e 50°C.

Posteriormente, utilizando as mesmas técnicas, Cardozo (2011) introduziu um novo componente às misturas de Mehl (2009), água, e obteve dados experimentais para construir as curvas dos pontos de bolha de misturas formadas por (i) n-hexadecano, água e CO<sub>2</sub>; (ii) decalina, água e CO<sub>2</sub>; (iii) tetralina e CO<sub>2</sub>; (iv) tetralina, água e CO<sub>2</sub>; e (v) n-hexadecano, decalina, tetralina, água e CO<sub>2</sub>, nas temperaturas de 40°, 45° e 50°C.

A

ilustra o desenho esquemático da bancada utilizada por Cardozo (2011) no processo de medição, que se assemelha muito ao utilizado por Mehl (2009). Ambas as autoras utilizaram além do método sintético visual para avaliar a formação de novas fases, um outro método não-visual denominado método acústico que será apresentado na próxima subseção e assim, foi possível traçar comparações entre os resultados dos dois métodos para avaliar a eficiência de cada um deles.

Figura 2-9: Desenho esquemático da interligação dos equipamentos utilizados na medição de pontos de bolha utilizando as metodologias visual e acústica.



Fonte: Cardozo (2011).

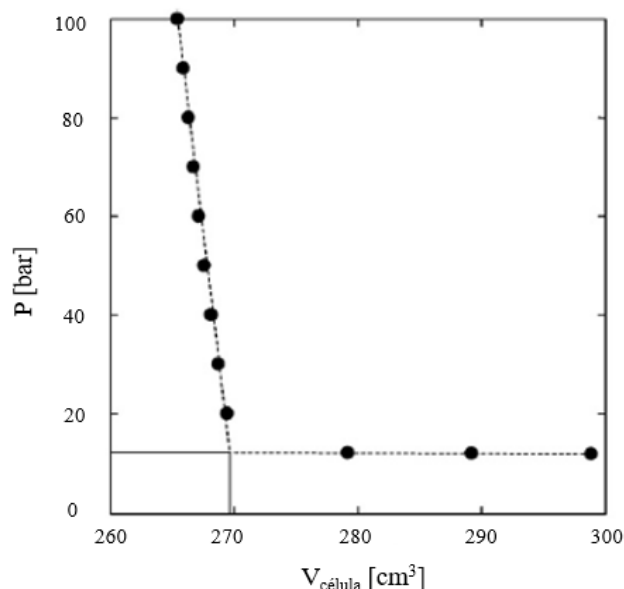
#### 2.1.2.0 Método Sintético-não-visual (SynNon Vis)

Devido a subjetividade associada ao método sintético visual, relacionada diretamente a habilidade e experiência do experimentalista, foram desenvolvidas novas técnicas de detecção de mudança de fases que levassem em consideração o monitoramento de outras propriedades físico-químicas da mistura. Técnicas envolvendo medidas acústicas ou monitoramento do comportamento pressão-volume (para células com volume variável) são exemplos de métodos que podem ser utilizados para detecção de mudança de fase sem a necessidade de inspeção visual. Estas duas técnicas serão utilizadas no presente trabalho.

Como visto anteriormente, a nucleação de uma bolha em uma mistura causa uma mudança abrupta no comportamento do volume devido a formação de uma fase compressível pela redução da pressão dentro do sistema. Este princípio baseia-se numa técnica não-visual de identificação de ponto de bolha. Utilizando uma célula de volume variável, detendo controle sobre seu volume interno, é possível acompanhar o

comportamento da curva pressão-volume e assim avaliar as condições de mudança de fase pela alteração no comportamento da curva. Kato (2006) utilizou esta técnica para determinar a pressão de saturação e propriedades volumétricas de uma mistura formada por dióxido de carbono e acetato de metila a temperatura de 40°C com uma fração molar de 0,2 de CO<sub>2</sub>. O aparato experimental era composto por uma célula de volume variável projetada para suportar as condições máximas de temperatura e pressão de 126,85°C e 200 bar, respectivamente. O procedimento experimental utilizado iniciava-se com a evacuação e posterior preenchimento do volume interno da célula com CO<sub>2</sub>. Temperatura e pressão eram medidas e o volume interno da célula era determinado pela movimentação do pistão. A quantidade de CO<sub>2</sub> era determinada pelo volume e pela densidade. O volume de acetato de metila era bombeado para o interior da célula através de uma bomba seringa. Assim, no decorrer do experimento, as propriedades volumétricas da mistura poderiam ser medidas e controladas à composição constante. Através do processo de despressurização da célula, foi possível se verificar uma mudança abrupta do comportamento pressão-volume da mistura para um volume da célula ( $V_{\text{célula}}$ ) de aproximadamente 270 cm<sup>3</sup>, identificando uma mudança de fase no sistema a pressão de aproximadamente 15 bar. A Figura 2-10 ilustra a curva pressão-volume da célula para o experimento realizado.

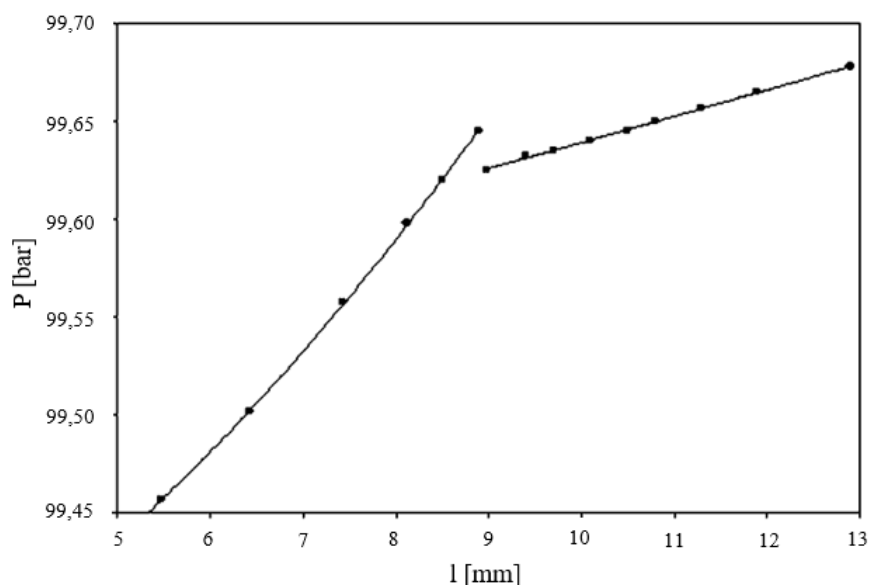
Figura 2-10: Gráfico dos resultados experimentais utilizando o método de Mudanças PVT para a mistura CO<sub>2</sub> e acetato de metila a 40°C e fração molar de 0,2 de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Kato (2007).

Domanska e Morawski (2002) utilizaram uma técnica semelhante para determinar informações sobre o equilíbrio ESL (Equilíbrio Sólido-Líquido) da mistura formada por n-alcenos (n-octadecano, ou n-eicosano) + methyl 1,1- dimetiletil éter (metil tert-butil éter) sob pressões muito elevadas de até 10000 bar submetidas a temperaturas entre 40°C e 80°C. Para os experimentos, uma célula de volume variável foi utilizada, na qual o conjunto pistão-cilindro era controlado hidráulicamente. Um indicador mecânico foi utilizado para determinar a posição do pistão com uma precisão de 0,01 mm. Para a determinação do ponto de congelamento (transição líquido-sólido) a mistura inicialmente no estado líquido era submetida a um aumento gradual da pressão no interior da célula até posterior congelamento. Uma curva monitorando pressão e posição do pistão no interior da célula era traçada. Nela, era possível verificar uma alteração atenuada na curva durante o processo de transição de fases. É importante salientar que o início da mudança de fase ocorria a uma pressão superior à pressão de transição, fenômeno denominado como *overpressure effect*. A Figura 2-11 ilustra uma curva pressão-posição do pistão para a mistura n-octano e éter metil-terc-butílico para  $x^{\text{oct}} = 0,63$  a temperatura de 0°C.

Figura 2-11: Curva pressão-posição do pistão para a mistura n-octano e éter metil-terc-butílico para  $x^{\text{oct}} = 0,63$  a temperatura de 0°C.

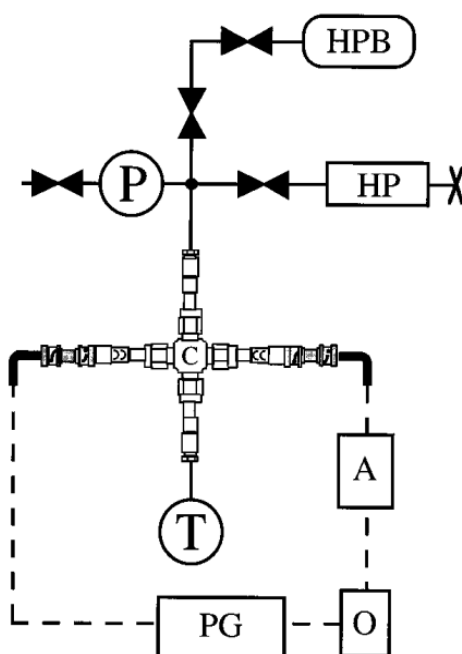


Fonte: Dumanska e Morawski (2002)

No caso do processo de detecção de mudança de fase a partir de medidas acústicas, um par de transdutores de ultrassom (um emissor e um receptor) são instalados ao redor da célula de equilíbrio. Monitorando a velocidade e a amplitude da onda utilizando um

osciloscópio é possível identificar o processo de transição de fases. A propriedade principal para o processo de medidas acústicas é a compressibilidade isotérmica, que atinge um valor máximo assim que a transição de fases ocorre. A compressibilidade isotérmica de um componente está diretamente relacionada a velocidade do som, então, medindo a velocidade do som durante uma série de experimentos de formação de ponto de bolha, se torna possível o levantamento de diagramas de fase de misturas. Kordikowski et al. (1998) desenvolveram um método de medidas acústicas para identificar dados de equilíbrio de fases. O método foi utilizado para identificar pontos críticos para componentes puros e misturas binárias. Para as misturas, curvas foram medidas para estabelecer o curso da linha crítica. Os estudos foram realizados para diferentes componentes puros ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , e  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , refrigerante R134a) e misturas binárias de  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  e  $\text{CO}_2$  ou  $\text{C}_2\text{H}_6$ . O aparato experimental consistia em uma cruzeta união em aço inoxidável de diâmetro de  $\frac{1}{4}$  pol utilizada como célula de equilíbrio furada para promover uma cavidade acústica de aproximadamente 2 ml. A Figura 2-12 ilustra a bancada projetada.

Figura 2-12: Bancada experimental acústica desenvolvida por Kordikowski et al. (1996). Os componentes utilizados foram: (A) Amplificador, (C) Célula, (HP) Bomba manual, (HPB) Bomba de alta pressão, (O) Osciloscópio digital, (P) Transdutor de pressão, (PG) Gerador de



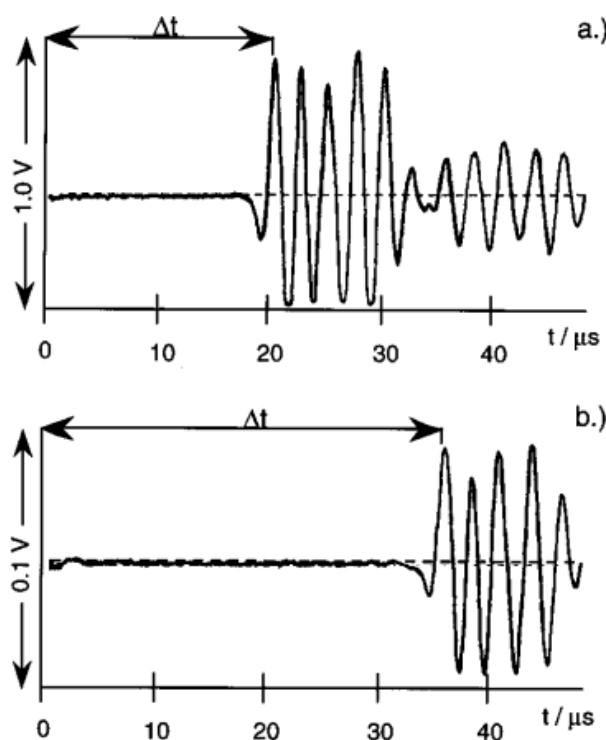
Fonte: Kordikowski et al. (1996).

Inicialmente, pressão no interior da célula era gerada através de uma bomba manual (HP), e monitorada com um transdutor de pressão (P). A temperatura da cavidade acústica e



da bomba manual eram controladas através de um termostato de água circulante. A temperatura era medida através de um termopar associado a um visor digital. O sinal acústico era promovido por um gerador de pulso (PG) que produzia um pulso ultrassônico de milissegundo a uma frequência de 100Hz. O sinal era enviado para o interior da cavidade acústica através de um transdutor de ultrassom emissor cerâmico (T). Um transdutor idêntico era instalado do outro lado da cavidade afim de trabalhar como transdutor receptor. O sinal era amplificado por um amplificador (A) e reproduzido em um osciloscópio digital (O) de onde era obtido o tempo de trânsito através da cavidade acústica, valor recíproco a velocidade som. A Figura 2-13 ilustra a resposta fornecida pelo osciloscópio digital. É possível verificar a alteração na amplitude e no tempo de resposta do sinal para o CO<sub>2</sub> puro nas fases líquida (a) e gasosa (b). Segundo o autor, é possível identificar que o tempo de resposta aumenta quando a amostra se aproxima do ponto crítico.

Figura 2-13: Exemplo de sinal obtido pelo osciloscópio para CO<sub>2</sub> puro na fase (a) Líquida e (b) Gasosa.

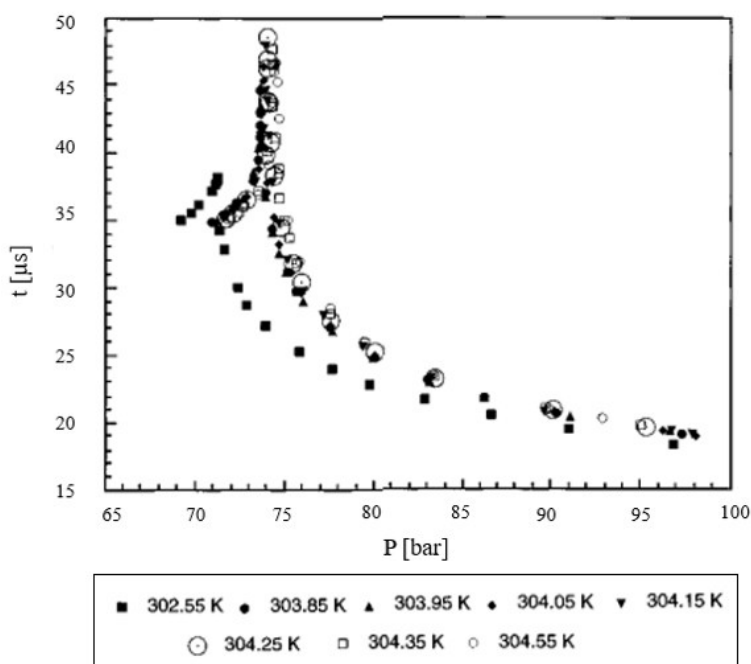


Fonte: Kordikowski et al. (1996).

Para experimentos de obtenção de ponto crítico, a pressão da mistura no interior da cavidade era reduzida lentamente e para cada pressão o tempo de resposta era medido. A pressão era reduzida até que o valor máximo do tempo de resposta fosse obtido. Este

procedimento era repetido para diferentes temperaturas até que o máximo tempo de resposta fosse obtido. A Figura 2-14 ilustra exemplos dos resultados obtidos para o CO<sub>2</sub> puro. É possível verificar que o tempo de resposta do sinal atinge um valor máximo na pressão de 74,1 bar e temperatura de 304,25 K. A metodologia desenvolvida por Kordikowski et al. (1996) foi posteriormente utilizada para os desenvolvimentos de curvas de equilíbrio em diferentes trabalhos.

Figura 2-14: Experimentos realizados a diferentes pressões e temperaturas para obtenção do ponto crítico do CO<sub>2</sub> puro.

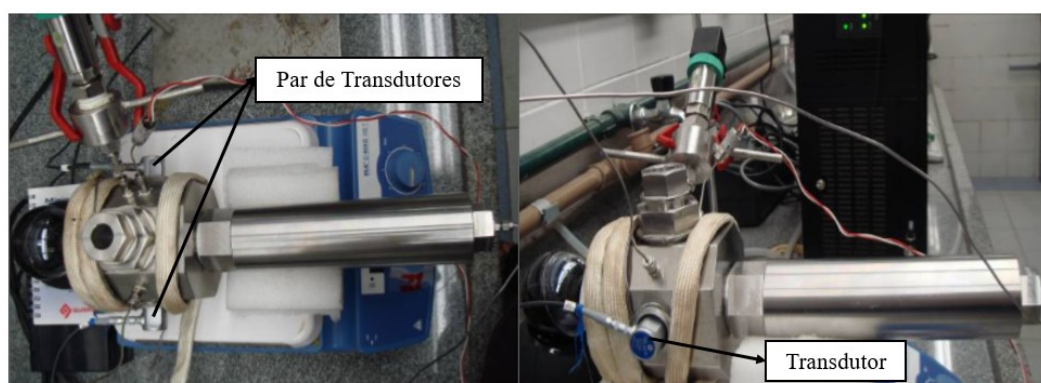


Fonte: Kordikowski et al. (1996).

Procedimentos similares foram realizados por Mehl (2009) e Cardozo (2011) para identificar a transição de fases em diferentes sistemas já mencionados anteriormente. Segundo elas, o princípio está baseado na diferença de impedância acústica observada na mudança de fase. No momento em que ocorre a formação da fase gasosa, a amplitude do sinal recebido reduz devido ao espalhamento da onda em função da diferença de impedância entre a bolha e o meio. Segundo Cardozo (2011), a maior amplitude encontrada se dá quando a onda acústica atravessa um meio completamente líquido, porém, com o aparecimento da primeira bolha a amplitude do sinal decairá, pois, a velocidade da onda de ultrassom aumentará, assim, pode-se identificar a pressão do ponto de bolha ao longo da depressurização.

A fim de comparar os resultados obtidos pelo método visual e acústico, ambos foram realizados simultaneamente. Assim, o mesmo procedimento experimental citado na subseção anterior pode ser aplicado com a adição do sistema de ultrassom fazendo uso de um osciloscópio, uma placa geradora de sinais e um par de transdutores (emissor e receptor) com operação de até 4MHz. A Figura 2-15 ilustra o par de transdutores utilizado montados nas duas extremidades da célula de equilíbrio.

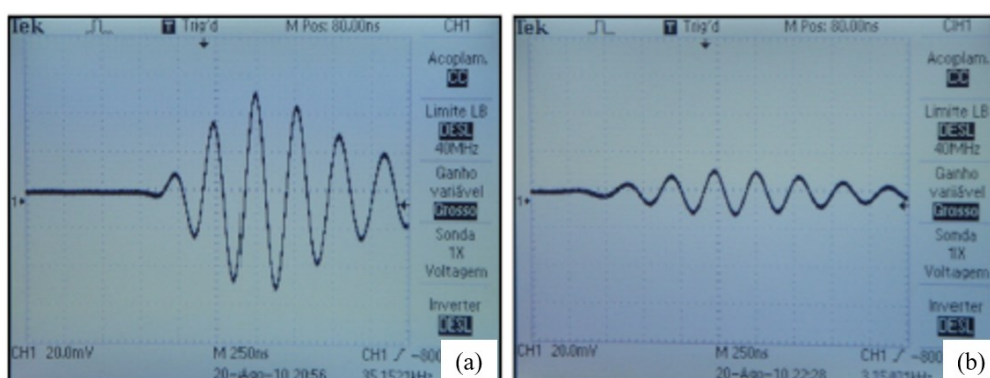
Figura 2-15: Ilustração do par de ultrassom utilizado por Cardozo (2011).



Fonte: Cardozo (2011).

Cardozo (2011) utilizou esta metodologia acústica e comparou os resultados obtidos com os medidos utilizando a técnica visual mencionada anteriormente. Foi possível perceber uma alteração no sinal fornecido pelo osciloscópio logo no aparecimento de uma nova fase na mistura dentro da célula de equilíbrio como indicado na Figura 2-16.

Figura 2-16: Ondas acústicas na fase líquida (a) e no aparecimento da fase vapor (b).



Fonte: (Cardozo, 2011).

A Tabela 2-1 fornecida por Cardozo (2011) compara os resultados experimentais obtidos pelo método acústico e método visual para um sistema formado por Decalina, Água

e CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 40, 45 e 50°C para concentrações mássicas de CO<sub>2</sub> variando entre 0,1 e 0,8. É possível perceber que, com a utilização do método acústico, a pressão de transição de fases é menor pois a identificação através do método de ultrassom ocorre anteriormente a visualização da primeira bolha, eliminando a subjetividade do observador em identificar esta transição.

Tabela 2-1: Comparação dos resultados experimentais obtidos pelo método acústico e método visual para sistemas formados por Decalina, Água e CO<sub>2</sub>. (NR = Não registrado).

<i>Fração Mássica de CO<sub>2</sub></i>	<i>Pressão do Ponto de Bolha [bar]</i>					
	<b>T = 40°C</b>		<b>T = 45°C</b>		<b>T = 50°C</b>	
	<b>Visual</b>	<b>Acústico</b>	<b>Visual</b>	<b>Acústico</b>	<b>Visual</b>	<b>Acústico</b>
0,1	37,7	37,4	39,7	39,5	42,5	42,2
0,2	60,6	60,5	67,4	67,4	72,0	71,9
0,3	72,5	72,5	78,8	78,6	85,6	85,4
0,4	82,5	82,2	90,6	90,5	99,0	99,0
0,5	119,1	NR	120,9	NR	125,3	NR
0,6	132	NR	132,3	NR	136,7	NR
0,7	131,4	NR	132,5	NR	136,8	NR
0,8	109,8	NR	115,6	NR	124,5	NR

Fonte: Cardozo (2011)

A explicação física para a possível identificação da variação de densidade a partir de medidas acústicas pode ser encontrada ao analisar a relação entre o tempo de trânsito de uma onda sonora, a velocidade do som e a compressibilidade isotérmica. Assim que uma onda atravessa um meio, através dos movimentos de compressão e rarefação, as propriedades de volume e densidade variam localmente. Para um meio formado por um componente puro, a velocidade do som se relaciona com as propriedades do meio a partir da equação de Newton-Laplace (Eq. (2)) na qual  $k_s$  representa a compressibilidade isentrópica e  $\rho$  a densidade do fluido. Assim, é possível definir que a velocidade do som ( $u$ ) é unicamente propriedade da elasticidade e da densidade do meio pelo qual está passando (Povey, Malcolm J.W., 1997).

$$u = \sqrt{\frac{1}{k_s \rho}} \quad (2)$$

Por sua vez, a compressibilidade isentrópica relaciona-se com a compressibilidade isotérmica, propriedade associada à medição da velocidade do som nos experimentos de transição de fases pelo método acústico, através da Eq. (3), na qual  $\alpha$  representa o coeficiente isobárico de expansão térmica e  $C_p$  indica a capacidade térmica isobárica (Zemansky, 1957).

$$k_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{1}{u^2} + \frac{\alpha^2 T}{C_p} \right) \quad (3)$$

Substituindo a Eq. (2) na Eq. (3), obtemos uma expressão que associa a compressibilidade isentrópica à compressibilidade isotérmica:

$$k_T = k_s + \frac{T\alpha^2}{\rho C_p} \quad (4)$$

Agora, multiplicando todos os termos da Eq. (4) por  $\rho$  e substituído  $\rho k_s$  por  $\frac{1}{u^2}$  temos que:

$$\rho k_T = \frac{1}{u^2} + \frac{T\alpha^2}{C_p} \quad (5)$$

Agora, a definição termodinâmica de compressibilidade isotérmica é:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (6)$$

Substituindo o conceito termodinâmico da Eq. (6) na Eq. (5) e considerando uma célula de volume constante, temos que:

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{u^2} + \frac{T\alpha^2}{C_p} \quad (7)$$

Integrando em relação a pressão, obtém-se a seguinte expressão fornecida por Daridon et al. (1998):

$$\rho(p, T) = \rho(p_0, T) + \int_{p_0}^p \frac{1}{u^2} dp + T \int_{p_0}^p \frac{\alpha^2}{C_p} dp \quad (8)$$

Portanto, a partir da medição experimental da velocidade do som durante um procedimento de variação de pressão no interior de uma célula de volume constante em um processo isotérmico é possível prever o comportamento da densidade de uma mistura. Se torna possível também prever o coeficiente de compressibilidade isotérmica, e por assim identificar uma transição de fases na mistura. A Eq. (8) representa esta variação somente para células de volume constante, porém, a metodologia experimental de medição de mudança de fase também pode ser aplicada para células de volume variável.

Outra prática comum de verificação de mudança de fase não visual que pode ser feita somente para células de volume constante se dá através do monitoramento do comportamento da curva pressão-temperatura da mistura. Durante o processo de mudança de fase, uma alteração aguda na curva  $\partial p / \partial T$  ocorre, e a pressão de ponto de bolha pode ser encontrada através da intersecção das isocóricas obtidas. Esta metodologia é comumente utilizada para determinação de pontos de formação de hidratos. Outras técnicas não visuais de identificação de mudança de fase também são citadas por Dorhn et al. (2012).

## 2.2 DIAGRAMA DE FASES E PROPRIEDADES DOS COMPONENTES

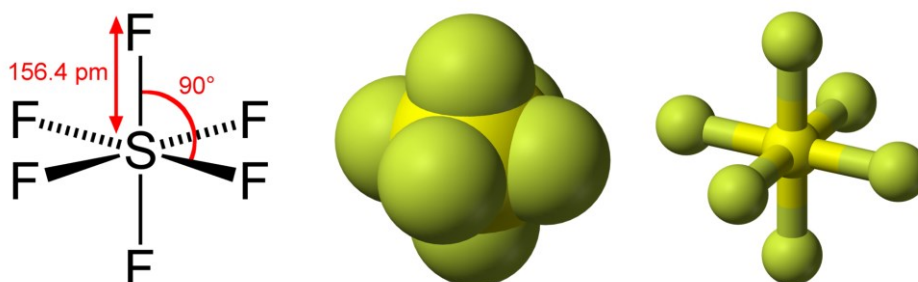
A seguir, serão apresentados os diagramas de fases e principais propriedades termofísicas para os componentes utilizados na presente pesquisa. Para cada componente puro, suas particularidades são de fundamental importância para a compreensão dos procedimentos experimentais realizados.

### 2.2.1 Hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>)

O hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) é um gás inerte, incolor, inodoro, não tóxico, e não inflamável, solúvel em água e levemente solúvel em solventes apolares. Este é produzido em quantias maiores de 10.000t/ano no processo de combustão de enxofre com o flúor, utilizado para se fabricar fluoretos de enxofre (SF<sub>6</sub>, SF<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, SF<sub>2</sub> e S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) (Vondrák et al,

1997). Quimicamente, o  $\text{SF}_6$  possui uma estrutura octaédrica na qual seis átomos de Flúor (F) estão ligados a um átomo de enxofre através de ligações covalentes, totalizando uma massa molar de 146,06 g/mol. A Figura 2-17 ilustra a estrutura molecular do  $\text{SF}_6$ .

Figura 2-17: Representação da estrutura molecular do  $\text{SF}_6$ .



Fonte: Adaptado de Fogaça (2010).

O hexafluoreto de enxofre é um componente muito utilizado no campo da eletricidade. Devido a sua estabilidade térmica e alta resistência dielétrica, este é utilizado como gás isolante em subestações na indústria elétrica. Devido a sua baixa condutividade elétrica, o  $\text{SF}_6$  é indicado em aplicações de energia de alta tensão, incluindo subestações de eletricidade, plantas elétricas e equipamentos como microscópios eletrônicos e aceleradores de partículas. Além disso, o  $\text{SF}_6$  também pode ser utilizado em diversas outras aplicações industriais, como marcador radioativo na indústria química, detecção de vazamentos além de suas aplicações na medicina (The Linde Group, 2018).

Na termodinâmica experimental, o hexafluoreto de enxofre tem um papel importante na modelagem de fluidos próximos à região crítica, especialmente devido ao fato de sua temperatura crítica ser próxima da temperatura ambiente e devido a sua alta estabilidade sob diversas faixas de temperatura e pressão (Guder e Wagner, 2009).

A primeira sintetização do  $\text{SF}_6$  foi realizada no ano de 1900 nos laboratórios da Faculdade de Farmácia de Paris, por Moissan e Lebeau. Neste processo, o flúor obtido por eletrólise sofreu uma reação exotérmica gerando um gás fortemente estável, o  $\text{SF}_6$ . Desde então, diversos outros experimentos foram realizados para se avaliar as propriedades químicas do gás e posteriormente, foram realizadas pesquisas sobre suas aplicações industriais, como as realizadas pela General Electric Company em 1937 (Koch, 2003).

Entre as pesquisas mais recentes, duas representaram maior interesse para o presente estudo. Hurly et al (2000) apresentou novos dados a respeito do comportamento da velocidade do som  $u(P, T)$ , da relação massa específica-pressão-temperatura ( $P$ - $\rho$ - $T$ ) e

forneceu medições da pressão de saturação para o hexafluoreto de enxofre. Kurzeja, Tielkes, e Wagner. (2009) desenvolveram medidas do comportamento P- $\rho$ -T do hexafluoreto de enxofre próximo a sua região crítica, desenvolvendo uma nova equação de estado para a modelagem de propriedades termodinâmicas e do equilíbrio de fases.

O SF<sub>6</sub> será utilizado como um dos fluido-modelo para o desenvolvimento do estudo do equilíbrio de fases do sistema estudado. A Tabela 2-2 ilustra algumas de suas principais propriedades utilizadas para a caracterização do equilíbrio de fases de um sistema a partir de modelagens termodinâmicas.

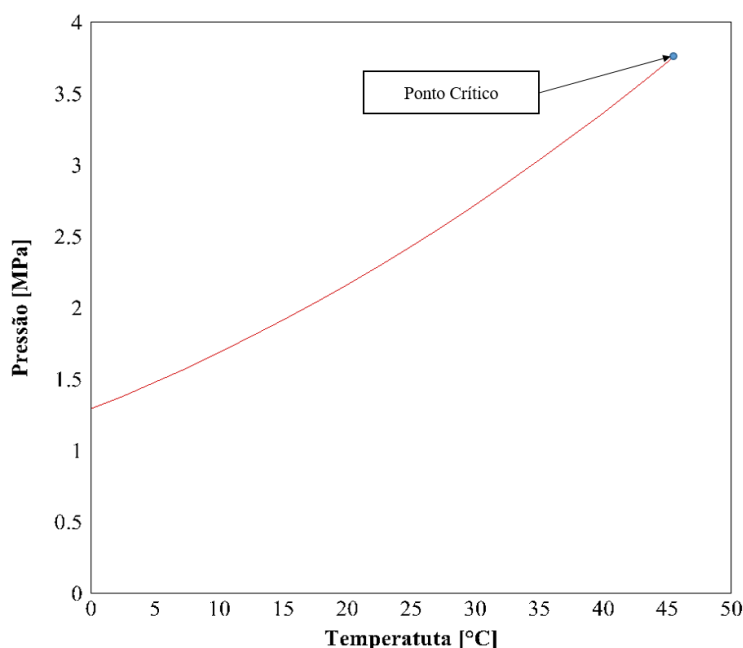
Tabela 2-2: Propriedades termodinâmicas do SF<sub>6</sub>.

Fluido	T <sub>F</sub> (K)	T <sub>B</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	V <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	$\rho_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	Z <sub>c</sub>	$\omega$
SF <sub>6</sub>	222,45	209,25	318,69	37,60	198,52	0,7357	0,282	0,215

Fonte: Yaws, 1995.

A Figura 2-18 ilustra a curva de equilíbrio líquido-vapor do SF<sub>6</sub> puro para temperaturas próximas à região de trabalho (5 à 35°C). Nela é possível verificar também a presença do seu ponto crítico (3,76MPa e 45,54°C).

Figura 2-18: Curva de equilíbrio Líquido-Gás do SF<sub>6</sub> fornecida pelo software Multiflash.

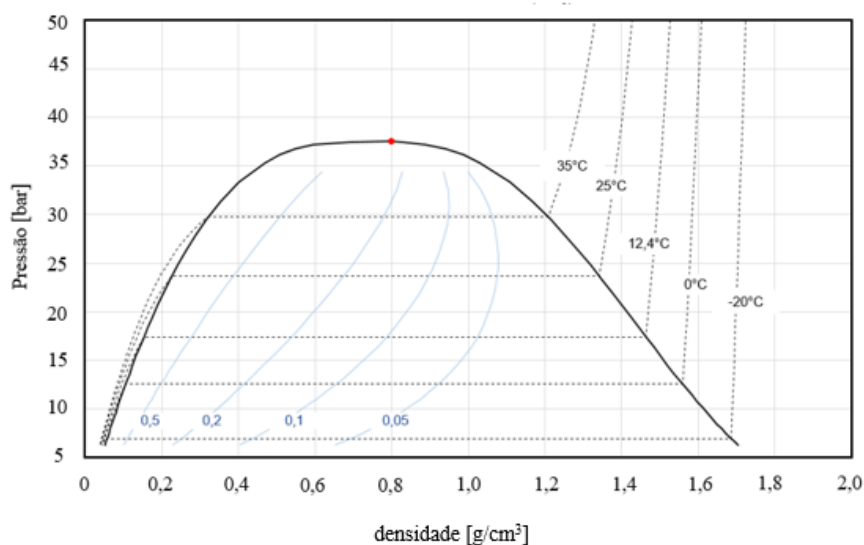


Fonte: Autoria Própria.



O hexafluoreto de enxofre é um dos gases mais densos conhecidos. Sua massa específica a 20°C e na pressão atmosférica é aproximadamente cinco vezes maior que a do ar, devido a sua elevada massa molecular, reforçando sua aplicação como fluido-modelo para o presente trabalho. A Figura 2-19 ilustra, em escala logarítmica, o comportamento da densidade em relação a pressão para o SF<sub>6</sub>. Os valores do título são representados em azul e o ponto crítico indicado em vermelho.

Figura 2-19: Diagrama pressão-densidade para o SF<sub>6</sub> fornecida pelo software EES.



Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 2-3 ilustra algumas propriedades físicas do SF<sub>6</sub> a pressão atmosférica e temperatura de 25°C comparadas ao ar e ao dióxido de carbono.

Tabela 2-3: Propriedades físicas do SF<sub>6</sub>, Ar e CO<sub>2</sub> a 1atm e 25°C.

Propriedade	SF <sub>6</sub>	Ar ( <i>Air</i> )	CO <sub>2</sub>
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	6,14	1,184	1,98
Condutividade Térmica (W/m K)	0,0136	0,02551	0,0165
Índice de Refração	1,000783	1,000783	1,000449
Calor específico a pressão constante (J/mol K)	96,6	1,005	37,144
Massa molar (g/mol)	146,078	28,97	44,01
Velocidade do som (m/s)	134,9	343	268,8

Fonte: Adaptado de Koch, 2003 e Çengel, 2002

Assim, o SF<sub>6</sub> será utilizado como fluido-modelo para os testes a serem realizados juntamente com o óleo mineral para simular os ambientes ricos em dióxido de carbono submetidos a alta pressão encontrados nas camadas do pré-sal. Na próxima seção, será apresentado o óleo a ser combinados ao hexafluoreto de enxofre.

### 2.2.2 Óleo mineral parafínico

Óleos são substâncias químicas de alta viscosidade a temperatura ambiente, praticamente hidrofóbicos (insolúveis em água) e lipofílicos (solúveis em outros óleos). Estes podem ser classificados genericamente de acordo com sua origem que pode ser mineral (a partir de processos de destilação do petróleo), orgânica (animal ou vegetal) ou sintética (Rudnick, 2013).

Como definido previamente, o objetivo final do presente trabalho é o fornecimento de dados para avaliar a viabilidade da utilização de sistemas envolvendo SF<sub>6</sub> e óleo mineral como fluido-modelo a fim de simular as condições críticas de escoamento de CO<sub>2</sub> e óleo na camada do pré-sal. Assim, deseja-se que o escoamento utilizando os fluido-modelos testados, permaneça em um regime bifásico durante as condições de operação do projeto, na qual o óleo atuaria como a fase líquida do escoamento enquanto o hexafluoreto de enxofre atuaria como a fase gasosa. Para isso, o óleo selecionado deve possuir propriedades termofísicas de baixa solubilidade e alta miscibilidade com o SF<sub>6</sub>, e para garantir a razão de massas específicas entre os fluidos próxima a 1, foi necessário que o óleo selecionado possuísse baixa massa específica, quando comparado à água. Para isso, foi selecionado o óleo mineral parafínico como fluido modelo para a fase líquida do escoamento óleo-gás.

Os óleos parafínicos são óleos de origem mineral, resultados do processo de destilação do petróleo, formados geralmente por alcanos e cicloalcanos. Estes, são caracterizados como os óleos minerais mais leves, de baixa massa específica e viscosidade, exceto nos casos de elevado teor de n-parafinas de alto peso molecular. Este apresenta uma boa estabilidade térmica e oxidativa, além de ser uma substância inerte (Thomas, 2001).

Óleos parafínicos são principalmente utilizados como lubrificantes industriais, porém, possuem também aplicações na indústria de cosméticos (Dinardo, 2005) até aplicações na refrigeração de transformadores elétricos (Darma, 2008).

Algumas características a respeito dos óleos minerais parafínicos estão relacionadas ao seu alto ponto de fluidez, variando entre 0 e -60°C (Rudnick, 2013). O ponto de fluidez

pode ser definido como a temperatura na qual um óleo deixa de fluir mesmo sob ação da gravidade, ou seja, a temperatura mínima para que um óleo possa fluir. Assim, esta propriedade se torna importante para o presente projeto, limitando a faixa de temperatura de utilização do óleo para escoamentos multifásicos.

Outra característica importante a ser considerada por motivos de segurança é o ponto de fulgor. Este, também conhecido como ponto de inflamação, é definido como a temperatura na qual o fluido sob ação de uma chama sobre sua superfície provoca uma chama transitória. Esta é a menor temperatura na qual um combustível libera vapor em uma quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor, e assim, causar risco ao realizador do experimento. O ponto de fulgor dos óleos parafínicos varia entre 200 e 300°C (Rudnick 2013).

## 2.3 REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

Nesta seção serão apresentados os estudos realizados sobre a caracterização do comportamento de misturas binárias formadas por SF<sub>6</sub> e diferentes componentes. Serão apresentados os materiais e os métodos, bem como os resultados obtidos por cada estudo. É importante salientar a escassez em dados de equilíbrio de fases para o sistema formado pelo óleo mineral de estudo, sendo assim, o foco principal desta revisão será sistemas formados por SF<sub>6</sub> e outros componentes, incluindo óleos vegetais.

### 2.3.1 Mistura SF<sub>6</sub>-Água

Strotmann et al (1999) levantaram informações de solubilidade através de uma curva de pressão-concentração a temperatura de 293 K e dados de entalpia em excesso (HE) a 323 K do sistema binário composto por hexafluoreto de enxofre e água. Para isso, eles utilizaram uma bancada classificada como estática e um calorímetro de escoamento isotérmico. Foram realizadas comparações com dados fornecidos pela literatura para a validação dos resultados.

O aparato experimental utilizado para o processo de medição dos dados de equilíbrio de fases foi uma célula de equilíbrio mergulhada em um banho termostático à temperatura constante. As pás de agitação utilizadas para acelerar a obtenção do equilíbrio eram induzidas por campos magnéticos rotativos utilizando 4 solenoides. A composição do

sistema era medida avaliando a variação de volume líquido no pistão injetor. A pressão do sistema foi medida utilizando-se manômetros. Para o experimento, foi utilizado SF<sub>6</sub> com pureza acima de 99,9% e água duplamente desgaseificada por destilação. Para garantir a total remoção de água presente no SF<sub>6</sub>, o hexafluoreto de enxofre na fase líquida foi armazenado por mais de um dia sobre pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) em um container de onde seria destilado diretamente para as bombas de injeção da bancada.

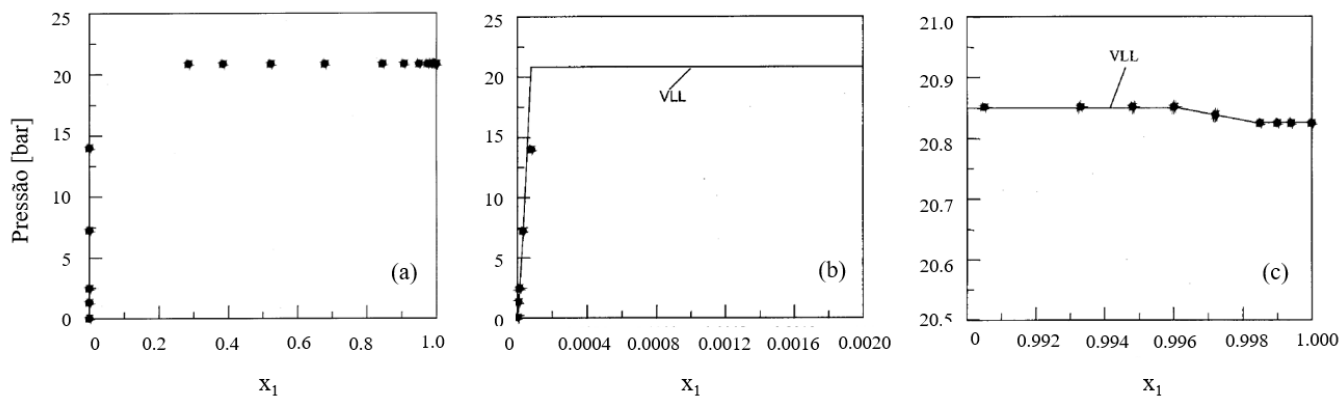
Para a realização dos experimentos, dois processos de obtenção dos dados de equilíbrio foram utilizados.

- a. Primeiramente SF<sub>6</sub> puro na fase líquida foi inserido no interior da célula de volume constante igual a 195 cm<sup>3</sup>, previamente evacuada utilizando bombas de deslocamento. O volume inserido de SF<sub>6</sub> foi precisamente medido após a sua inserção, sob condições de 293 K e 4 MPa. A água era inserida na célula utilizando uma segunda bomba de deslocamento e esperava-se em média 30 min para que o sistema entrasse em equilíbrio. Das quantidades molares de cada componente inseridos no interior da célula, a composição das fases era calculada. Com a adição de água, era possível acompanhar o comportamento da pressão do sistema.
- b. Para a obtenção dos pontos de solubilidade um novo procedimento foi realizado. Para a obtenção de pontos de bolha na região homogênea, inicialmente, uma quantidade baixa de SF<sub>6</sub> na fase gasosa era inserida no interior da célula. Vácuo era realizado até que fosse atingido um valor um baixo na pressão de 2,7 kPa. A quantidade de SF<sub>6</sub> restante no interior da célula era calculada a partir dos dados de pressão, volume e temperatura do gás. Assim, água era inserida no interior da célula controlada e gradualmente, enquanto o comportamento da pressão do sistema era verificado até o desaparecimento da fase gasosa. Novamente, das quantidades molares de cada componente inseridos no interior da célula, a composição das fases era calculada. Strotmann salienta que para a obtenção dos pontos de equilíbrio ELV, o tempo para obtenção de equilíbrio poderia variar de 30min até 24h.

A Figura 2-20a ilustra todos os resultados obtidos por Strotmann et al (1999) para a mistura SF<sub>6</sub> e água. A Figura 2-20b refere-se aos pontos obtidos pela técnica para obtenção de pontos na região homogênea, enquanto a Figura 2-20c trata-se dos pontos de equilíbrio

trifásico ELLV. Como é possível observar, os resultados experimentais para o comportamento P-x apresentados mostraram uma grande lacuna de miscibilidade da mistura SF<sub>6</sub>-água a 293 K.

Figura 2-20: Dados experimentais do comportamento Px do sistema SF<sub>6</sub>-Água a 292,85K.



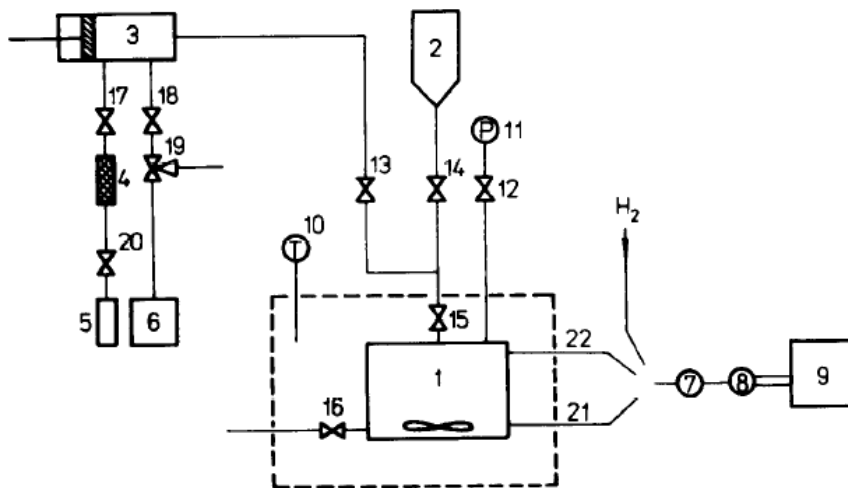
Fonte: Strotman (1999).

### 2.3.2 Mistura SF<sub>6</sub>/N-pentano

Berg e Wagner (1990) estudaram o comportamento do sistema binário formado por SF<sub>6</sub> e n-Pentano para as temperaturas entre 313,15 e 333,15 K sob pressões variando entre 2 MPa e 4 MPa (Pressão crítica do SF<sub>6</sub>). Parte da linha crítica foi determinada para frações molares de SF<sub>6</sub> maiores que 0,7. Os experimentos utilizaram o método analítico com amostragem para a obtenção dos diagramas de fases.

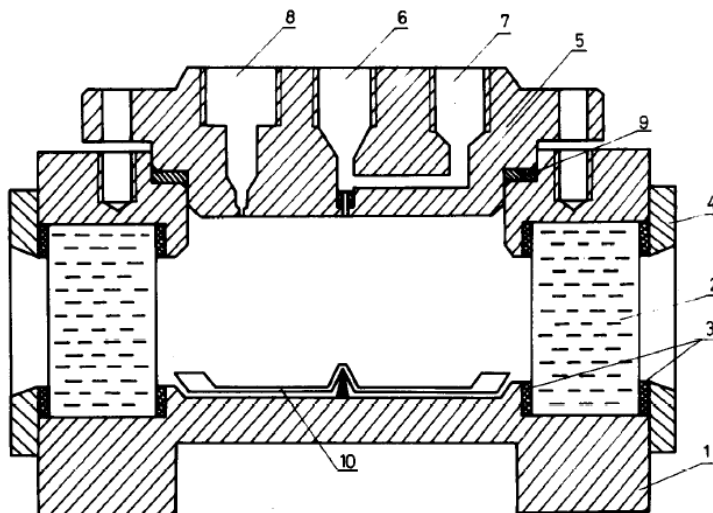
As medições utilizaram uma célula de equilíbrio de alta pressão, utilizando um aparato estático ilustrado na Figura 2-21. A célula de equilíbrio de volume interno aproximadamente 65 ml, fabricada em aço inoxidável esta ilustrada na Figura 2-22 Duas janelas foram instaladas para observação do interior da célula. O corpo da célula foi desenvolvido com dois orifícios para retirada de amostragens e para esvaziamento da célula. Pás de agitação foram utilizadas para reduzir o tempo de obtenção do equilíbrio termodinâmico da mistura. A temperatura previamente definida para a mistura era obtida inserindo a célula num banho termostático, e medida através de um termômetro digital. A pressão do sistema era medida utilizando um transdutor de pressão. As amostras das fases eram obtidas utilizando capilares e analisadas utilizando um cromatógrafo a gás (Hidrogênio).

Figura 2-21: Aparato experimental utilizado por Berg e Wagner (1990). 1 – Celula de Equilibrio; 2 – Container de Liquido; 3 – Bomba; 4 – Filtro; 5 – Container de CO<sub>2</sub>; 6 – Bomba de Vacuo; 7 – Homogeinizador; 8 – Valvula de amostragem; 9 – Chromatografo de gas; 10 – Termometro; 11 – Transdutor de Pressao; 12-20 – Valvulas; 21 e 22 – Capilares de amostragem.



Fonte: Berg e Wagner (1990).

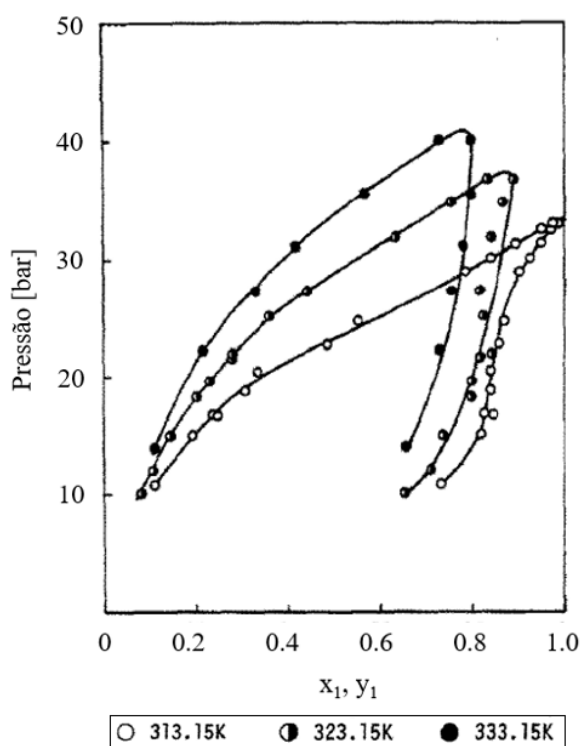
Figura 2-22: Secao transversa da celula de equilibrio utilizada por Berg e Wagner (1990). 1 – Corpo da Celula; 2 – Janela de vidro; 3 – Isolantes da Janela; 4 – Flange; 5 e 9 – Membrana; 6 – Valvula de preenchimento; 7 – Adaptador para linhas de preenchimento; 8 – Adaptador para trasdutor de pressao; 10 – Misturador.



Fonte: Berg e Wagner (1990).

O procedimento experimental iniciava-se com o resfriamento da célula previamente evacuada, para a temperatura de aproximadamente 280 K. Em seguida, n-pentano era puxado para o interior da célula. A célula então era preenchida com SF<sub>6</sub> e aquecida até a temperatura desejada. A mistura formada era instantaneamente agitada durante a obtenção do equilíbrio. Quando o equilíbrio bifásico (ELV) era obtido, a pressão era medida. O tempo de obtenção do equilíbrio variava entre 3 e 30min. Com a obtenção do equilíbrio, amostras eram retiradas e analisadas utilizando o cromatógrafo a gás. Os dados obtidos para a mistura estão ilustrados na Figura 2-23.

Figura 2-23: Diagrama P-x-y para a mistura SF<sub>6</sub> – n-Pentano.



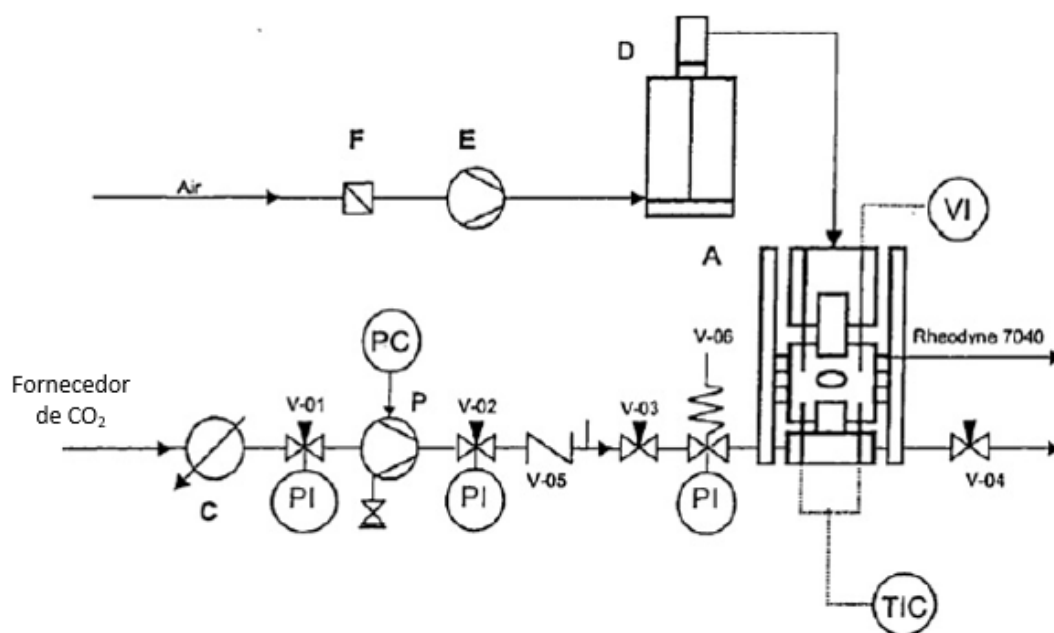
Fonte: Berg e Wagner (1990).

Para as medições de ponto crítico, a célula era preenchida inicialmente quase completamente na fase líquida, a condições próximas a região subcrítica. A mistura era então aquecida lentamente, até que a interface entre as fases desaparecesse. Após isso, a pressão era lentamente reduzida descarregando uma quantidade pequena da mistura a fim de atingir novamente um estado próximo ao subcrítico. A repetição deste procedimento levava a mistura ao ponto crítico no qual o conteúdo da célula era escuro. Após as medições das temperaturas e pressões críticas, a composição da mistura era então medida.

### 2.3.3 Mistura SF<sub>6</sub>-Óleo de girassol e SF<sub>6</sub>-Óleo de Soja

Ilic et al (2009) investigaram o comportamento do equilíbrio de fases de sistemas binários envolvendo 2 tipos de óleos vegetais (óleo de girassol e óleo de soja) associados a propano ou hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>). Este foi o único estudo encontrado na literatura envolvendo algum tipo de óleo e SF<sub>6</sub> até o momento. Para o sistema formado por óleo de girassol-propano e óleo de soja-propano, utilizou-se do método sintético visual para observar a transição de fase (ELV), observada a temperaturas de 25 e 40°C. Agora, para os sistemas formados por óleo de girassol-SF<sub>6</sub> e óleo de soja-SF<sub>6</sub>, observou-se o comportamento dos dados de equilíbrio P-T-x-y sob pressões variando entre 10 e 500 bar na mesma faixa de temperatura (25 e 40°C). Neste caso, foi observada a formação de equilíbrio trifásico (ELLV), nas regiões próximas a transição de fases do SF<sub>6</sub> da fase gasosa para a fase líquida. A Figura 2-24 ilustra o aparato experimental para a medição dos pontos de equilíbrio

Figura 2-24: Desenho esquemático do aparato experimental da célula de equilíbrio: A: Celula de volume variavel; C: Resfriador; D: Sistema hidraulico de oleo; E: Compressor; F: Filtro; P: Bomba de membrana de alta pressao; V01-04: Valvulas de agulha de alta pressao; V05: Vavula de mao única; V06: Valvula de seguranca; PI: Indicador de pressao; VI: Indicador de tensao; PC: Controlador de pressao e TIC: Controlador e Indicador de temperatura.



Fonte: Ilic (2009).



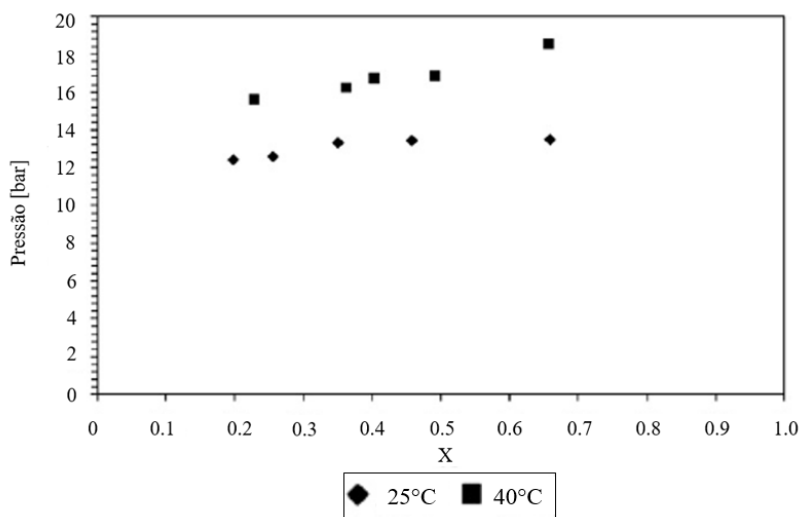
Para a realização dos experimentos, foi utilizada uma célula de volume variável fabricada de aço inoxidável (AISI 316), projetada para operar a pressões de até 750 bar e temperaturas de até 200°C. O pistão interno operava auxiliado por um sistema de pressurização hidráulico. O deslocamento do pistão, que determina o volume interno da célula, foi medido a partir de uma resistência elétrica através de um cabo selado até o pistão e conectado a um ohmímetro. O volume no interior da célula poderia variar entre 30 cm<sup>3</sup> e 60 cm<sup>3</sup>. A célula foi equipada com duas janelas de safira para observação da mistura e um misturador de palhetas de turbina foi utilizado para homogeneizar a mistura. A célula foi aquecida utilizando dois aquecedores de aço inoxidável de comprimento igual a 60 mm, acoplados as cavidades do corpo metálico da célula.

O procedimento inicial para as duas combinações de mistura envolvendo propano (óleo de girassol-propano e óleo de soja-propano), primeiramente a célula era preenchida com uma quantidade previamente calculada de óleo vegetal e posteriormente, o propano do cilindro de gás era resfriado, liquefeito e comprimido para o interior da célula utilizando uma bomba de altas pressões. A mistura binária era então aquecida e misturada utilizando o misturador de palhetas de turbina até que fosse atingido o equilíbrio termodinâmico na temperatura pré-definida. Pontos de bolha eram medidos a temperaturas constantes através da redução do volume, e conseqüentemente, o aumento da pressão no interior da célula. O volume da célula era reduzido até o desaparecimento da última bolha. Após a medida, a pressão era reduzida aumentando-se o volume e finalmente o propano era liberado da célula e o volume de gás era medido através de um medidor de vazão. Desta forma, o equilíbrio de fases era determinado sem amostragem e o procedimento era repetido.

O mesmo aparato experimental foi utilizado para determinar os dados de equilíbrio de fases das misturas formadas por óleo de girassol-SF<sub>6</sub> e óleo de soja-SF<sub>6</sub>. Analogamente, no início do procedimento a célula era preenchida com uma quantidade previamente calculada de óleo vegetal e posteriormente, o SF<sub>6</sub> do cilindro de gás era resfriado, liquefeito e comprimido para o interior da célula utilizando uma bomba de altas pressões. Novamente, a mistura binária era então aquecida e misturada utilizando o misturador de palhetas de turbina até que fosse atingido o equilíbrio termodinâmico na temperatura pré-definida, porem agora, num equilíbrio bifásico. Após 2h de separação de fases, as amostras das duas fases eram removidas por válvulas de amostragem conectadas no topo e na parte inferior da célula. As quantidades das fases eram medidas e, assim, os dados de equilíbrio eram obtidos utilizando o método analítico.

Para as misturas envolvendo óleo vegetal e propano, curvas P-x foram obtidas para as temperaturas de 25 e 40°C. Foram levantados pontos de equilíbrio de fase para composições variando entre 0,2 e 0,7 de propano e os resultados demonstraram boa concordância com os dados da literatura. Para a mistura envolvendo óleo de girassol e propano, os resultados obtidos mostraram que o ponto de bolha para esta mistura estava entre 10,9 – 15,2 bares a temperatura de 25°C e 40°C, o que indica uma influência da temperatura nas pressões de ponto de bolha da mistura. Já para a mistura envolvendo óleo de soja e propano, as pressões encontradas para o mesmo intervalo de composição variavam entre 12,4 e 12,5 bar para a temperatura de 25°C enquanto para 40°C, os valores subiam para entre 15,6 e 18,5 bar, mostrando uma influência ainda maior da temperatura. A Figura 2-25 ilustra os dados obtidos para a mistura formado por óleo de soja e propano para as temperaturas de 25 e 40°C. Assim, comparando os dois óleos, foi possível perceber que pequenas diferenças nas posições dos pontos de bolha em relação a variação de temperatura.

Figura 2-25: Dados do equilíbrio de fase de sistemas formados por oleo de soja e propano a temperaturas de 25°C e 40°C.

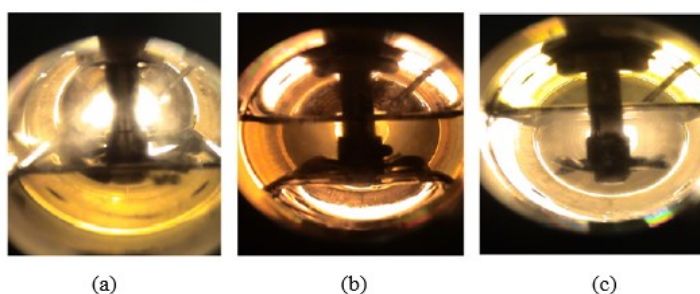


Fonte: Ilic (2009).

Agora, tratando-se das misturas binárias formadas por óleo de girassol-SF<sub>6</sub> e óleo de soja-SF<sub>6</sub>, foram coletados dados de equilíbrio de fases para pressões variando entre 10 e 500 bar, para as mesmas faixas de temperatura (25°C e 40°C). Como pode ser visto na Figura 2-26a, o sistema era composto por uma fase inferior rica em óleo mineral, e uma fase superior, rica em SF<sub>6</sub> para regiões de baixas pressões de até 20 bar a 22°C e de até 30 bar a

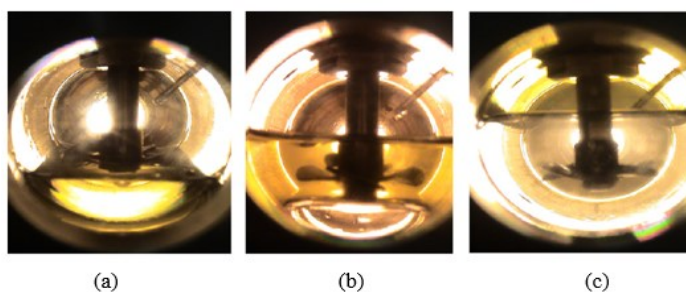
38°C. Para pressões acima das mencionadas, foi possível perceber a formação de uma terceira fase líquida (ELLV), consequência da transição do SF<sub>6</sub> para a fase líquida, como indica a Figura 2-26b. Para pressões mais elevadas, um novo equilíbrio bifásico era observado (ELL), porém agora, com uma inversão das fases: uma fase líquida superior rica em óleo mineral, e uma fase líquida inferior rica em SF<sub>6</sub>, como indicado na Figura 2-26c. Isto ocorre, pois, as variações nas propriedades de temperatura e pressão influenciam diretamente na diferença entre as densidades das fases. Este comportamento é conhecido como “barotropy”, e o ponto em que esta inversão é identificada e chamado de “isopynic point”. Um comportamento semelhante foi observado para o sistema composto por óleo de soja e SF<sub>6</sub> porém nas faixas de pressão e temperatura de 17 bar e 25°C (ELV), 22 bar e 23°C (ELLV) e 26 bar e 26°C (ELL), como indicado na Figura 2-27(a), (b) e (c). Além disso, o mesmo comportamento foi observado para a faixa de temperaturas próximas a 40°C, como indicado na Figura 2-28 para a mistura de óleo de girassol-SF<sub>6</sub>.

Figura 2-26: Equilíbrio de fases do sistema de óleo de girassol-SF<sub>6</sub>: (a) 19 bar e 24°C, (b) 20 bar e 22°C e (c) 22 bar e 23°C.



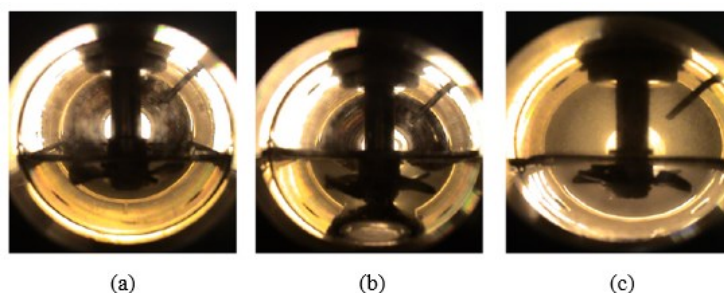
Fonte: Ilic (2009).

Figura 2-27: Equilíbrio de fases do sistema de óleo de soja-SF<sub>6</sub>: (a) 17 bar e 25°C, (b) 22 bar e 23°C e (c) 26 bar e 26°C.



Fonte: Ilic (2009).

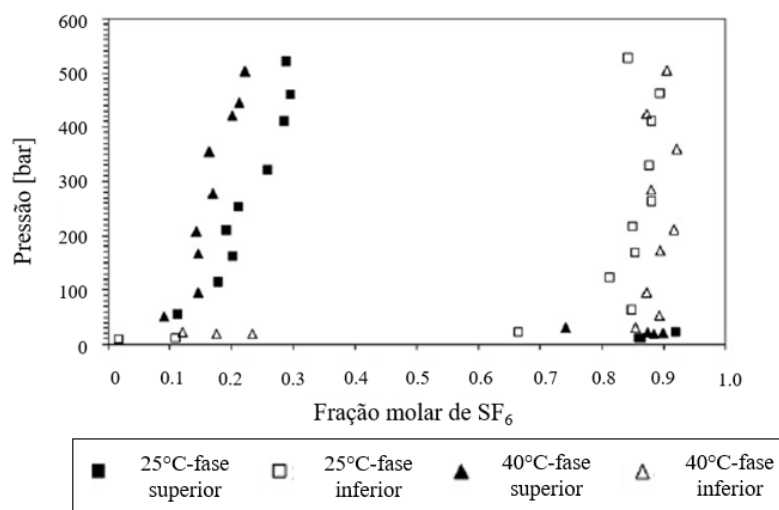
Figura 2-28: Equilíbrio de fases do sistema de óleo de girassol -SF<sub>6</sub>: (a) 29 bar e 38°C, (b) 30 bar e 38°C e (c) 32 bar e 39°C.



Fonte: Ilic (2009).

Os resultados obtidos para os sistemas de óleo de girassol e SF<sub>6</sub> estão ilustrados na Figura 2-29 em um diagrama P-x-y para as temperaturas de 25°C e 40°C. É possível perceber que a solubilidade do SF<sub>6</sub> no óleo se reduz com o aumento da temperatura a pressão constante, porém a composição do gás, rico em SF<sub>6</sub>, não se altera significativamente com a temperatura. Adicionalmente, nenhuma alteração na solubilidade é detectada com o aumento da pressão acima de 50 bar.

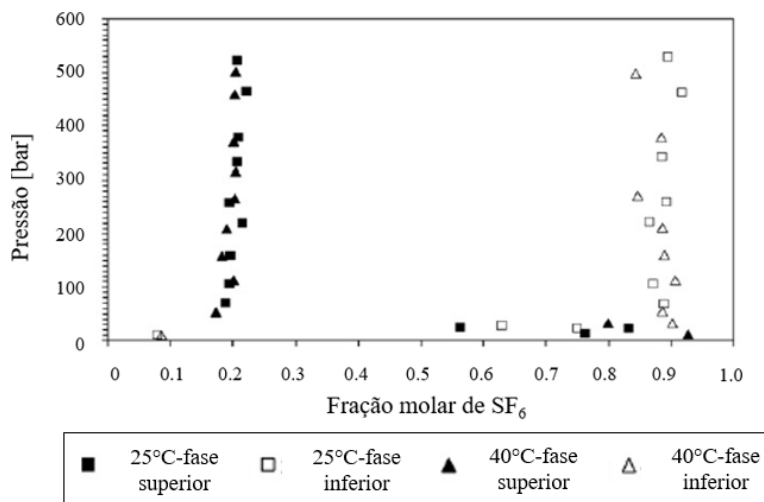
Figura 2-29: Equilíbrio de fases para o sistema formado por óleo de girassol-SF<sub>6</sub> a 25°C e 40°C.



Fonte: Ilic (2009).

A Figura 2-30 traz um diagrama semelhante para a mistura formada por óleo de soja e SF<sub>6</sub> para as mesmas faixas de temperatura, na qual é possível perceber que as mudanças na pressão e temperatura pouco alteram a solubilidade de ambas as fases.

Figura 2-30: Equilíbrio de fases para o sistema formado por óleo de soja-SF<sub>6</sub> a 25°C e 40°C.



Fonte: Ilic (2009).

#### 2.3.4 Mistura SF<sub>6</sub>-Triestearato de Glicerol e SF<sub>6</sub>-Trioleato de Glicerol

Perko et al (2012) realizaram medições experimentais do equilíbrio de fase para dois diferentes tipos de triglicerídios, componentes mais abundantes em óleos vegetais e gorduras (triestearato de glicerol e trioleato de glicerol) em CO<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub> sob pressões de até 51 MPa em uma célula de volume variável. Para os sistemas formados por triestearato de glicerol e trioleato de glicerol em CO<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub> foram analisadas as temperaturas de 333, 343 e 363 K em faixas de pressão entre 1,6 e 51 MPa. Para os sistemas envolvendo SF<sub>6</sub>, novamente a inversão de fases foi visualmente observada e especificamente para os sistemas triestearato de glicerol-SF<sub>6</sub> e triestearato de glicerol-CO<sub>2</sub> foi estudada a transição sólido-líquido e desenvolvidas curvas P-T trifásicas (sólido-líquido-vapor). Posteriormente, um “high-pressure differential scanning calorimetry (HP DSC)” foi utilizado para medição e comparação dos dados obtidos para ponto de fusão da mistura triestearato de glicerol-CO<sub>2</sub> observados visualmente. Esta revisão irá focar apenas na determinação das solubilidades dos triglicerídios em CO<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub>.

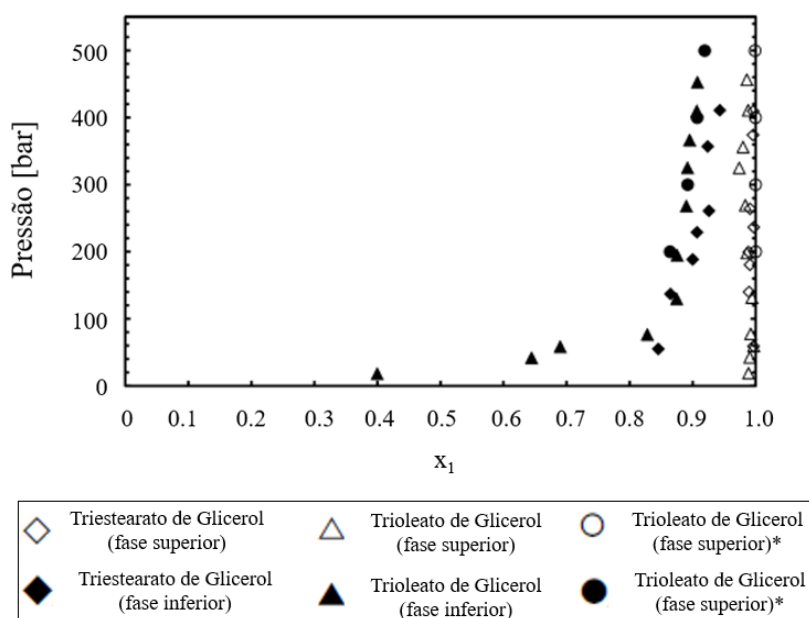
Para o procedimento experimental foi utilizada uma célula de volume variável de volume máximo de 120 mL. A célula foi projetada com duas janelas de safira e três aberturas: duas para inserção e remoção do solvente, e uma para a introdução dos termopares. A célula foi desenvolvida para ser submetida a pressão máxima de 70 MPa e

temperatura máxima de 473 K. O termopar foi calibrado utilizando substâncias puras de pontos de fusão conhecidos. Os gases pressurizados eram inseridos utilizando uma bomba de alta pressão. As pressões eram medidas utilizando um transdutor de pressão eletrônico.

Os dados de solubilidade foram obtidos através do método analítico com amostragem. Primeiramente, 15 g da substância eram inseridas no interior da célula de equilíbrio de fases. Posteriormente, o solvente ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{SF}_6$ ) do cilindro de gás era resfriado e comprimido para ser inserido na célula no estado líquido. Após esta etapa, a composição era agitada utilizando um misturador de palhetas de turbina de rotação igual a 700 rpm, sob condições de temperatura e pressão constantes até que o equilíbrio fosse atingido. O tempo mínimo de uma hora foi estabelecido para que a mistura atingisse o equilíbrio e então pudessem ser realizadas as amostragens da parte inferior e superior da célula através de válvulas de amostragem e posterior análise das composições. A queda de pressão durante a amostragem era inferior a 0,3 MPa e a temperatura permanecia constante.

A Figura 2-31 ilustra o comportamento do equilíbrio para as fases superior e inferior para os sistemas formados por  $\text{CO}_2$  e os dois triglicerídeos de estudo a 333 K através de um diagrama P-x-y.

Figura 2-31: Equilíbrio de fases para os sistemas formados por  $\text{CO}_2$  (1) e triglicerídios (2) a 333 K.

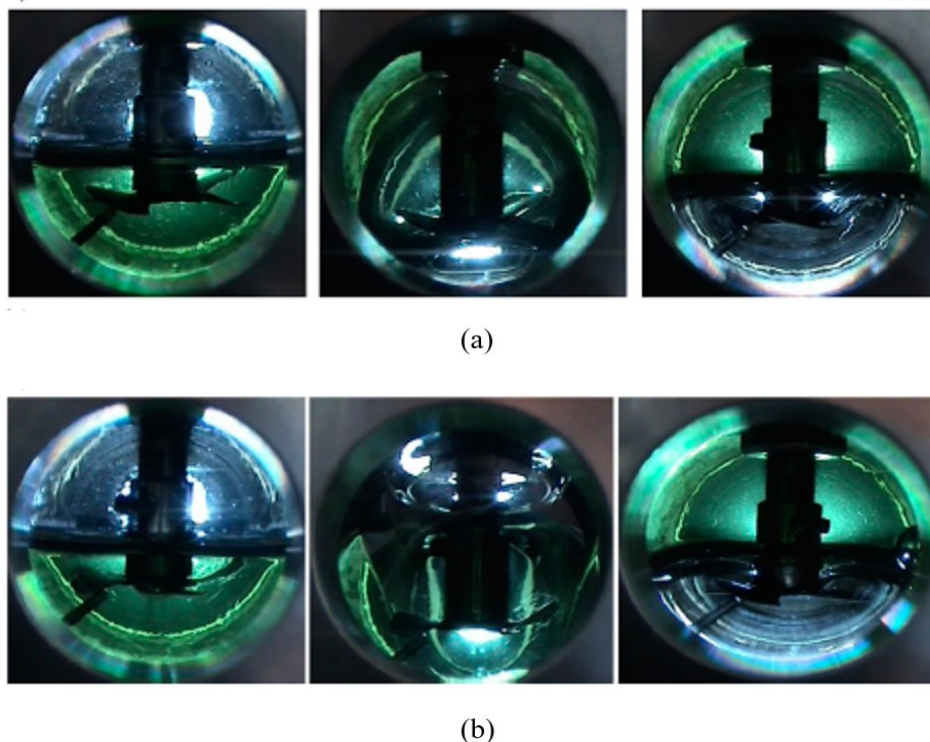


Fonte: Perko e Škerget (2012).

Agora, tratando-se do sistema formado por triestearato de glicerol-SF<sub>6</sub>, observou-se que, para a temperatura de 333 K em toda a faixa de pressões, e para temperaturas entre 343 e 363 K para pressões acima de 27,0 e 15,0 MPa, respectivamente, o sistema bifásico tornou-se extremamente viscoso, impossibilitando a obtenção de amostras. Já para o sistema formado por trioleato de glicerol-SF<sub>6</sub>, a solubilidade foi medida nas temperaturas de 333, 343 e 363 K e faixas de pressão entre 2,5 e 50,9 MPa.

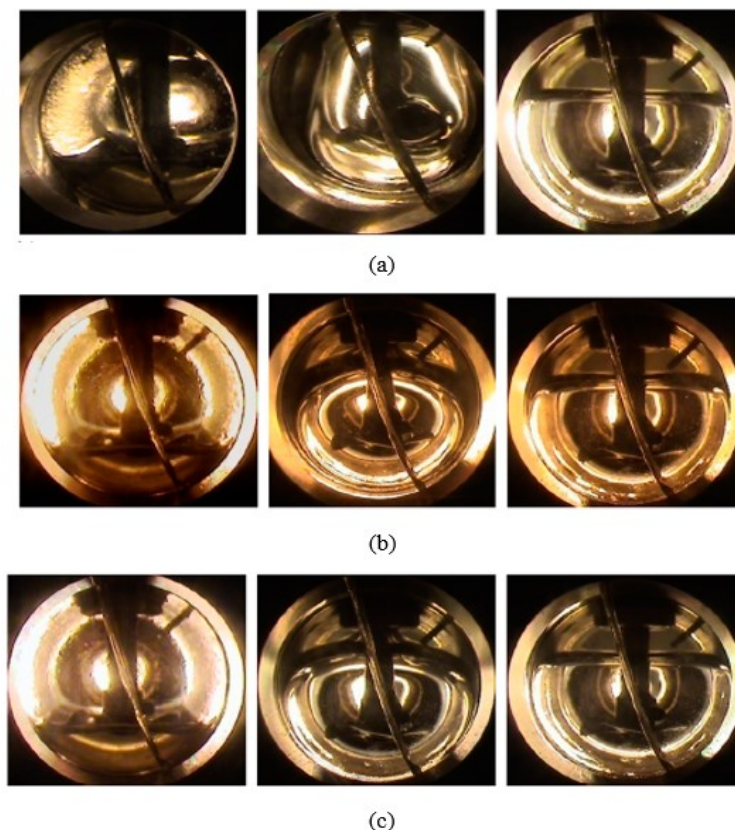
Para os sistemas triestearato de glicerol-SF<sub>6</sub> e trioleato de glicerol-SF<sub>6</sub>, a inversão de fases foi observada para todas as temperaturas investigadas. A Figura 2-32 ilustra o comportamento para a mistura triestearato de glicerol-SF<sub>6</sub>. A 5,4 MPa e 343 K, um equilíbrio bifásico foi observado, no qual há a presença de uma fase superior rica em SF<sub>6</sub> e uma fase inferior rica em triestearato de glicerol. A pressão de 8,3 MPa para a mesma temperatura, a inversão de fases é observada. Uma inversão de fase similar foi observada a 363 K a pressão de 8,7 MPa. Para o sistema trioleato de glicerol-SF<sub>6</sub>, as inversões de fase foram observadas a 333, 343 e 363 K nas pressões de 5,7, 7,2 e 9,9 MPa, respectivamente (Figura 2-33).

Figura 2-32: Inversão das fases do sistema triestearado de glicerol- SF<sub>6</sub> a (a) 343 K e (5,4; 7,3 e 8,6) MPa e (b) 363 K e (6,6; 8,7 e 9,7) MPa.



Fonte: Perko e Škerget (2012).

Figura 2-33: Inversão das fases do sistema trioleato de glicerol- SF<sub>6</sub> a (a) 333 K e (4,4; 5,7 e 8,2) MPa (b) 343 K e (5,2; 7,2 e 8,4) MPa e (c) 363 K e (6,4; 9,9; 12,0) MPa .



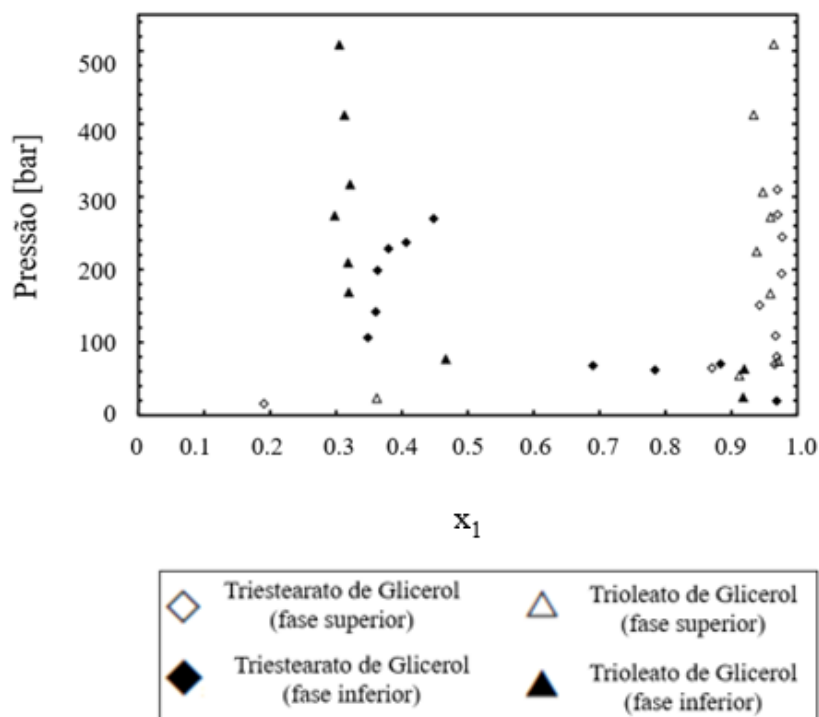
Fonte: Perko e Škerget (2012).

A partir das medidas de composição das fases amostradas, foi observado que a composição da fase superior ( $y$ ) e da fase inferior ( $x$ ) se alteram drasticamente com a inversão de fases. Uma redução notória da composição de SF<sub>6</sub> na fase superior ( $y$ ) foi notificada. Além disso, a pressões superiores as encontradas na inversão de fases, a quantidade de SF<sub>6</sub> na fase superior aumenta com a temperatura para uma mesma pressão.

A Figura 2-34 ilustra o comportamento das concentrações das fases para as misturas de triestearato de glicerol-SF<sub>6</sub> e trioleato de glicerol-SF<sub>6</sub> através de um diagrama P-x-y para a temperatura de 343 K. É possível identificar que as pressões de inversão de fases para os dois sistemas é aproximadamente a mesma. Os resultados obtidos também indicam que o SF<sub>6</sub> é mais solúvel em triestearato de glicerol que em trioleato de glicerol para pressões acima de 10 MPa.



Figura 2-34: Equilíbrio de fases para os sistemas formados por SF<sub>6</sub> (1) triglicerídios (2) a 343 K.



Fonte: Perko e Škerget (2012).

## 2.4 RESUMO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Através da revisão bibliográfica sobre o equilíbrio de fases desenvolvida para sistemas binários existentes na literatura, foi possível verificar uma escassez em dados relacionados a sistemas binários envolvendo SF<sub>6</sub> e óleos de origem mineral e sintética. Em nenhum artigo encontrado foi possível observar a utilização do óleo mineral LUBRAX Hydra XP 32. Além disso, os sistemas avaliados utilizam-se apenas de métodos analíticos para a obtenção dos pontos de bolha e orvalho. A Tabela 2-4 ilustra um resumo dos trabalhos referentes à equilíbrios de fase para misturas envolvendo SF<sub>6</sub> revisados para o presente estudo.

Tabela 2-4: Resumo dos trabalhos referentes à equilíbrios de fase para misturas envolvendo SF<sub>6</sub> revisados .

<b>Referência</b>	<b>Mistura</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Pressão [bar]</b>
Strotmann et al. (1999)	SF <sub>6</sub> e Água	20 e 50	0 a 25
Berg e Wagner (1990)	SF <sub>6</sub> e n-Pentano	40 a 60	10 a 40
Ilic et al (2009)	SF <sub>6</sub> e óleo de girassol/ SF <sub>6</sub> e óleo de soja	25 e 40	10 a 500
Perko et al (2012)	SF <sub>6</sub> e triestearato de glicerol/SF <sub>6</sub> e trioleato de glicerol	60, 70 e 90	16 a 510

Fonte: Autoria Própria.

Assim, o presente trabalho contribui fornecendo dados para sistemas envolvendo SF<sub>6</sub> e um óleo mineral através do método sintético, avaliando-os em condições próximas aos pontos críticos dos sistemas. O próximo capítulo apresentará a bancada utilizada para a caracterização dos sistemas de estudo, bem como os métodos utilizados na obtenção destes dados.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a descrição do aparato experimental que foi projetado e montado nas dependências do NUEM para obtenção de equilíbrio de fases a altas pressões. A bancada experimental desenvolvida para a aplicação do método sintético tem como base outros projetos já realizados no NUEM. A metodologia aplicada para os métodos visual e acústico tem como base as técnicas desenvolvidas por Mehl (2009) associado a algumas adequações para o modelo estudado.

#### 3.1 APARATO EXPERIMENTAL

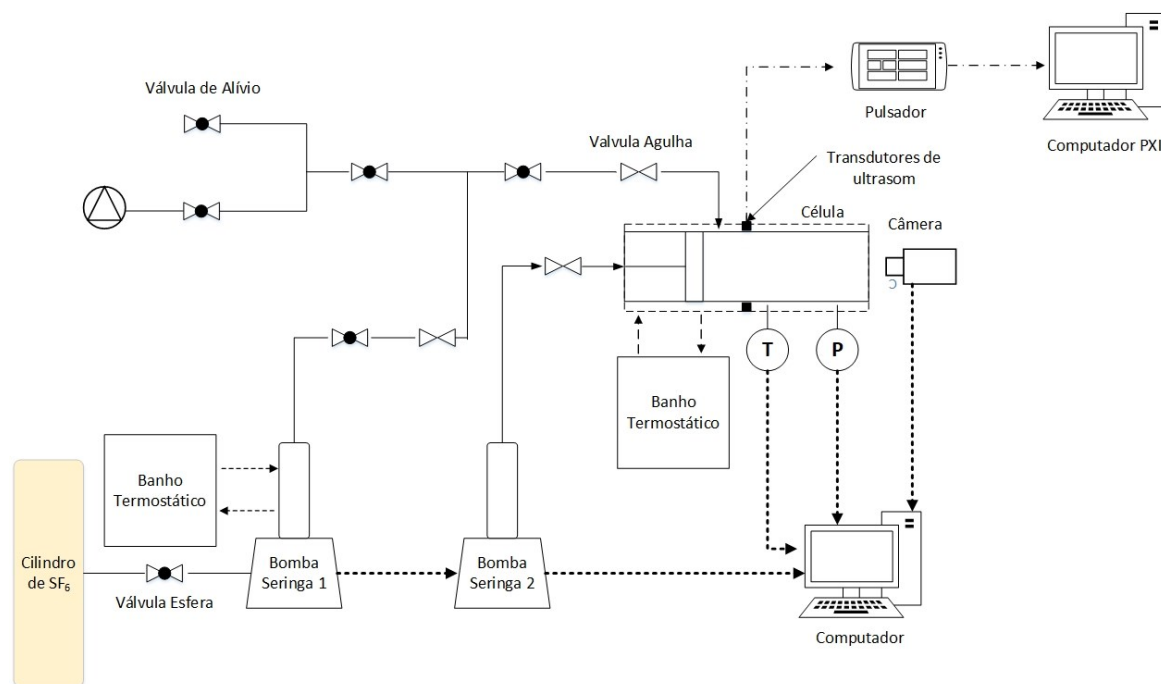
A seguir será apresentada a bancada experimental utilizada na caracterização do equilíbrio de fases da mistura óleo mineral e SF<sub>6</sub>. Para o projeto, tiveram de ser levados em conta fatores como as altas pressões encontradas (o aparato foi projetado para até 300 bar), as especificidades dos componentes utilizados, bem como a necessidade do controle da temperatura e da pressão da mistura. A Figura 3-1 ilustra a bancada utilizada para os experimentos de caracterização, e em seguida, a Figura 3-2 apresenta um desenho esquemático ilustrando as conexões e acoplamentos utilizados.

Figura 3-1: Bancada experimental utilizada para a caracterização.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 3-2: Desenho esquemático da bancada experimental ilustrando as conexões e acoplamentos utilizados.



Fonte: Autoria Própria.

Os itens ilustrados na Figura 3-2 estão especificados na Tabela 3-1.

Tabela 3-1: Informações técnicas dos principais itens da bancada experimental utilizada.

Item	Marca	Modelo	Informações Técnicas
Bomba Seringa	Tekedyne Isco	260D	Capacidade de armazenamento de 266 mL e de vazão volumétrica de 0,01 a 107 mL/min, sob condições de temperatura de 5 a 40°C e pressões de até 517,24 bar
Banho termostático	Lauda	Alpha RA 8	Opera em uma faixa de temperaturas variando entre -25 e 100°C
Bomba de vácuo	Thermofisher	C-Plus Máxima	Vazões de 41 L/min a 60 Hz e vácuo máximo de 2 0,0027mbar
Válvulas Agulha	Swagelok	SS-ORS	Pressão de trabalho de até 413,5 bar e temperaturas variando entre -28 a 232°C
Válvulas Esfera	Swagelok	SS-83NF2	Pressão de trabalho de até 344 bar e temperaturas variando entre -28 a 232°C
Transdutor de Pressão	Yokogawa	EJX610A-C	Trasdutor para medições de pressão absoluta em um faixa de -1 a 100bar com a precisão de 0,04% do span e tempo de resposta de 90ms
Sonda PT100	Omega	P-M-1/10-1/8-6-0-P-3	Sonda de diâmetro de 1/8", com 6" de comprimento, sem rosca

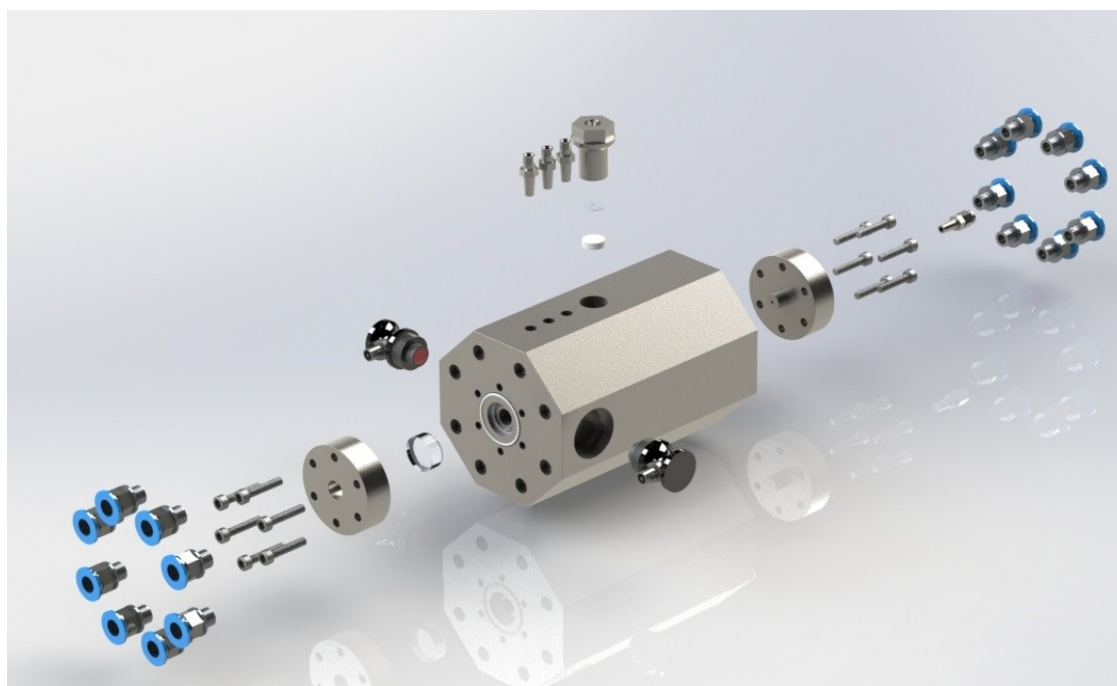
Transdutores Ultrassom	Olympus	A603S-RB	Diâmetro nominal de 1/2" e possuem uma frequência de operação de 1 MHz
Placa de aquisição	National Instruments	USB-6009	Dispositivo de E/S multifuncional para USB, 13 E/S digitais, 2 saídas analógicas (150 Hz), 8 entradas analógicas (14 bits, 48 kS/s)
Agitador Magnético	IKA	C-MAG HS 7 Package	Indicado para agitar até 10 litros de água com motor de indução de rotações entre 100 e 1500 RPM
Balança Analítica	JKI	JK-EAB-2204N	Opera com carga de 0,01 a 220 g
Câmera Webcam	Logitech	BRIO	Câmera de foco automático, com capacidade de trabalhar com resoluções em 4K

Fonte: Autoria Própria.

A célula de equilíbrio tem a função de armazenar a mistura durante o processo de caracterização, bem como a de garantir as condições termodinâmicas necessárias para o desenvolvimento do experimento.

A célula de volume variável foi projetada para a utilização de um pistão que se movimenta na parte traseira da câmara de mistura da célula pneumáticamente controlado por uma bomba seringa. A célula foi fabricada em aço inox 316L, projetada para suportar pressões de até 300 bar, pode ser utilizada para medições tanto pelo método visual quanto pelo método acústico. Uma vista explodida do projeto da célula está ilustrada na Figura 3-3.

Figura 3-3: Vista explodida do projeto da célula de caracterização.



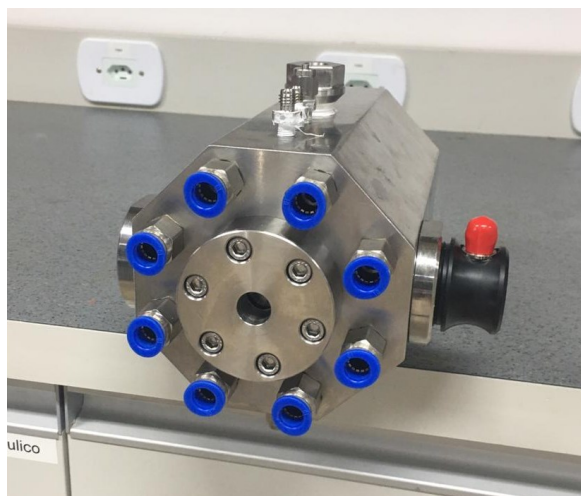
Fonte: Autoria Própria.

A célula contou com a utilização dos seguintes itens:

- Conexões Engate Rápido Rosca Macho 1/4 X Mangueira Tubo 6 mm;
- Parafusos de fixação;
- Flange de visualização;
- Oring-s;
- Anéis de teflon;
- Par de transdutores (emissor e receptor) de ultrassom;
- Janelas de Safira;
- Conectores *Swagelok* 1/8;
- Câmara de iluminação;
- Pistão;
- Flange de entrada pneumática;

A Figura 3-4 ilustra uma imagem da célula já usinada em aço inox 316L. O projeto da célula concebido pela equipe de mecânica do NUEM se demonstrou eficaz para a caracterização de equilíbrio de fases para as técnicas utilizadas no presente trabalho. Simulações estruturais e térmicas foram realizadas utilizando softwares comerciais. As simulações estruturais realizadas mostraram a eficácia da célula para trabalhos sob pressões de até 350 bar através do critério de falha de Von Mises, enquanto as simulações térmicas demonstraram a eficácia para homogeneização da temperatura no interior da célula de equilíbrio em um período de no máximo 30 min para as temperaturas de estudo nesse projeto.

Figura 3-4: Célula de equilíbrio de fases montada usinada em Aço Inox 316L.



Fonte: Autoria Própria.

### 3.2 MATERIAIS

O hexafluoreto de enxofre utilizado nos experimentos foi fornecido pela Lynde Gás com pureza superior a 99,9% e concentrações máximas de: 5 ppm de água, 500 ppm de CF<sub>4</sub> e 500 ppm de ar.

Já a respeito do óleo utilizado Lubrax Hydra XP 32, a Tabela 3-1 apresenta as propriedades termofísicas como viscosidade, massa específica e ponto de fulgor sob condições específicas providas pelo catálogo do fornecedor.

Tabela 3-2: Tabela de propriedades termofísicas do óleo Lubrax Hydra XP 32

<i>Propriedade</i>	<i>Lubrax Hydra XP 32</i>
Ponto de fluidez	-21 °C
Ponto de fulgor	232 °C
Viscosidade a 40°C	30,2 cSt
Viscosidade a 100°C	5,38 cSt
Massa específica 20/4°C	0,863

Fonte: Aatoria Própria (Dados do Fornecedor).

Devido à falta de informações disponíveis a respeito do óleo utilizado nos experimentos, uma amostra do óleo mineral Lubrax Hydra XP 32 adquirido foi enviado para o laboratório do CENPES da Petrobras para análise cromatográfica, para que fosse possível a predição de propriedades fundamentais do mesmo. A Tabela 3-3 apresenta os resultados obtidos pela cromatografia.

Tabela 3-3: Análise cromatográfica do óleo mineral Lubrax Hydra XP 32.

<i>Componente</i>	<i>Composição Molar</i>
C19	0,15
C20	1,34
C21	1,54
C22	2,97
C23	5,09
C24	6,12
C25	8,14
C26	11,70
C27	10,68
C28	11,73
C29	11,79

C30	10,42
C31	8,72
C32	5,68
C33	2,92
C34	1,02

Fonte: Autoria Própria.

O óleo mineral é composto por frações de hidrocarbonetos pesados. Utilizando os dados da cromatografia e o software comercial *Multiflash*, algumas propriedades termofísicas puderam ser estimadas. A Tabela 3-4 ilustra os resultados preditos pela simulação do software para a temperatura de 24,5°C e pressão de 1 atm, utilizando a equação de estado da CPA.

Tabela 3-4: Propriedades termofísicas a 24,5°C e 1 atm do óleo mineral Lubrax Hydra XP 32 obtidas a partir de simulação no software Multiflash a partir de análise cromatográfica.

<i>Propriedade</i>	<i>Lubrax Hydra XP 32 (Simulação Multiflash)</i>
Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	0,894
Viscosidade (cP)	36,95
C <sub>p</sub> (J/mol/K)	723,2
Velocidade do som (m/s)	1287,30

Fonte: Autoria Própria.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para medir os dados de equilíbrio de fases à alta pressão utilizando o método visual e de ultrassom, tomou-se como base a metodologia desenvolvida por Mehl (2009) e Cardozo (2011) para obtenção das pressões dos pontos de bolha dos respectivos sistemas de interesse da pesquisa. De forma simplificada, o procedimento segue as seguintes etapas:

1. *Cálculo das massas dos componentes*: Primeiramente, é calculada a massa dos componentes e o volume do óleo a ser inserido na célula de equilíbrio a fim de se obter a concentração global de interesse para a determinação do ponto de bolha. Para a utilização do método sintético, é necessário o conhecimento da concentração global da mistura estudada, assim, torna-se fundamental o cálculo prévio das massas a serem inseridas. Conhecendo-se a composição global desejada e a massa de óleo inserida no interior da célula, torna-se possível o



cálculo da quantidade de SF<sub>6</sub> a ser inserida na célula pela bomba seringa através da Equação 9.

$$Z_{SF_6} = \frac{m_{SF_6}}{m_{SF_6} + m_{\text{óleo}}} \quad (9)$$

Onde  $Z_{SF_6}$  é a concentração global de SF<sub>6</sub> no interior da mistura,  $m_{SF_6}$  é a massa de SF<sub>6</sub> inserida no sistema através da bomba e  $m_{\text{óleo}}$  é a massa de óleo medida através da balança analítica inserida no interior da célula.

2. *Separação da massa de óleo:* Nesta etapa, utilizando uma balança analítica pesa-se a massa efetiva de óleo a ser inserida na célula. Esta quantidade pré-determinada é injetada na célula de equilíbrio utilizando-se uma seringa (ou pipeta) para maior controle do volume adicionado. É importante salientar que o óleo ainda pode possuir ar dissolvido em sua composição, tornando necessária a realização de vácuo no interior da célula após sua inserção. A Figura 3-5 ilustra a medição da massa de óleo inserida no interior da célula utilizando uma balança analítica.

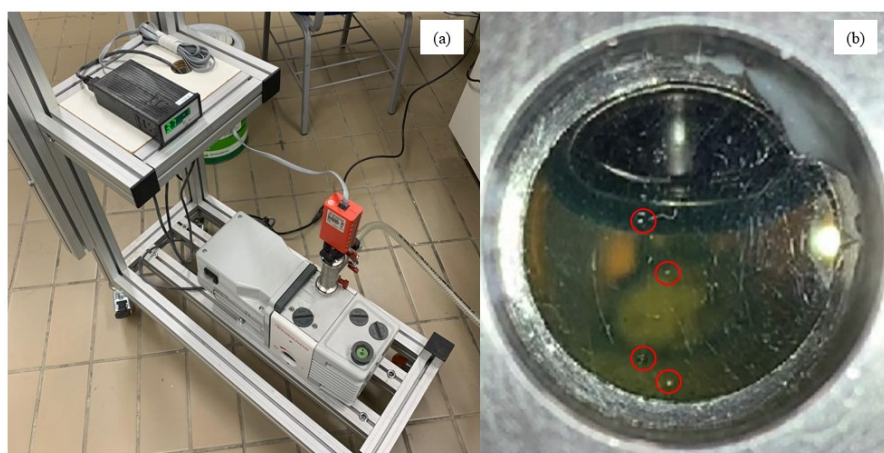
Figura 3-5: Medição da massa de óleo inserida no interior da célula utilizando uma balança analítica.



Fonte: Autorial Própria.

3. *Vácuo no interior da célula:* Após a injeção de óleo, realiza-se vácuo para retirar todo o ar no interior da célula e garantir a presença unicamente do óleo da mistura a ser caracterizada. Esta etapa deve ser feita de maneira lenta para evitar que parte do óleo seja removida da célula de equilíbrio. A Figura 3-7a ilustra a bomba de vácuo utilizada para remoção do ar dissolvido no óleo enquanto a Figura 3-7b ilustra a formação de pequenas bolhas durante a degaseificação do óleo da mistura.

Figura 3-6: Ilustração do procedimento de vácuo realizado no interior da célula. (a) Bomba de vácuo utilizada (b) degaseificação do óleo.



Fonte: Autoria Própria.

4. *Preparação do SF<sub>6</sub>:* O volume do solvente (SF<sub>6</sub>) é estabilizado no interior da bomba seringa, nas condições de temperatura e pressão a fim de obter uma fase líquida. Nesta etapa, as temperaturas da célula, bomba seringa e linhas de inserção são controladas para aproximadamente 18°C (temperatura ambiente da sala) para maior controle da massa de SF<sub>6</sub> inserida na mistura.
5. *Preparação da mistura:* Nesta etapa é realizado o carregamento do SF<sub>6</sub> no interior da célula. A massa de SF<sub>6</sub> inserida no interior da célula é determinada pela variação no volume da bomba seringa durante o processo de abertura da válvula agulha conectada na entrada da célula. As Eq (10), (11) e (12) definem a quantidade de SF<sub>6</sub> inserida e a variação do volume na bomba para a obtenção da concentração global de estudo.

(10)

$$m_{SF_6} = \rho_{SF_6(18,3^\circ C)} (V_{Final} - V_{inical})$$

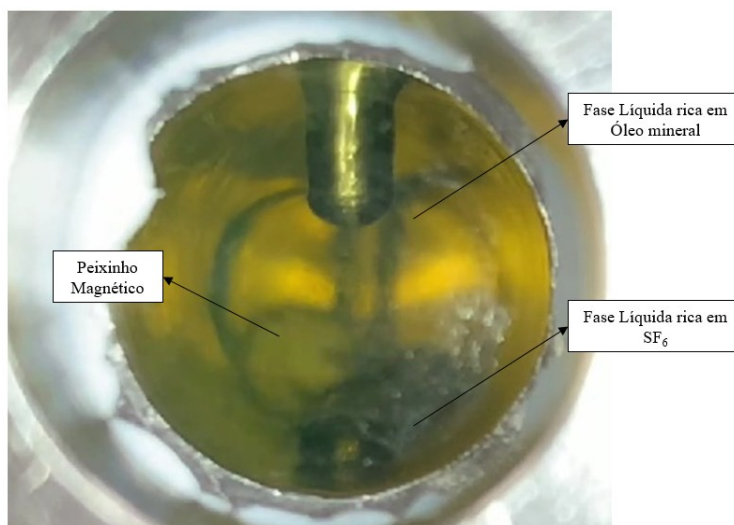
$$Z_{SF_6} = \frac{\rho_{SF_6(18,3^\circ C)} (V_{Final} - V_{inicial})}{\rho_{SF_6(18,3^\circ C)} (V_{Final} - V_{inicial}) - m_{\acute{o}leo}} \quad (11)$$

$$(V_{Final} - V_{inicial}) = \frac{Z_{SF_6} m_{\acute{o}leo}}{\rho_{SF_6(18,3^\circ C)} (1 - Z_{SF_6})} \quad (12)$$

Onde  $\rho_{SF_6(18^\circ C)}$  é a densidade do SF<sub>6</sub> na pressão definida pela bomba à 18,3°C; e  $V_{final}$  e  $V_{inicial}$  são os volumes da bomba durante a etapa de preenchimento do interior da célula.

6. *Aquecimento/Resfriamento da célula:* Após a inserção de SF<sub>6</sub>, inicia-se o aquecimento da mistura até a isoterma de interesse.
7. *Pressurização do sistema:* Com as válvulas de inserção de SF<sub>6</sub> no interior da célula fechadas, inicia-se a inserção de óleo mineral (trabalhando como fluido hidráulico) pela segunda bomba seringa no compartimento de movimentação do pistão na parte traseira da célula. Assim, com a movimentação do pistão, reduzindo o volume da mistura (que está na câmara frontal da célula), tem-se um aumento na pressão do sistema até ser visualizado o desaparecimento da fase gasosa, seja ela com o aparecimento de uma única fase líquida ou duas no caso de a mistura não ser completamente miscível. Após esta etapa, liga-se o agitador magnético até se atingir o equilíbrio da mistura. O tempo para obtenção do equilíbrio pode variar de 30 min até 24h dependendo da composição e temperatura do sistema. A Figura 3-7 ilustra o equilíbrio bifásico (ELL) obtido, previamente à despressurização do sistema para obtenção do ponto de bolha.

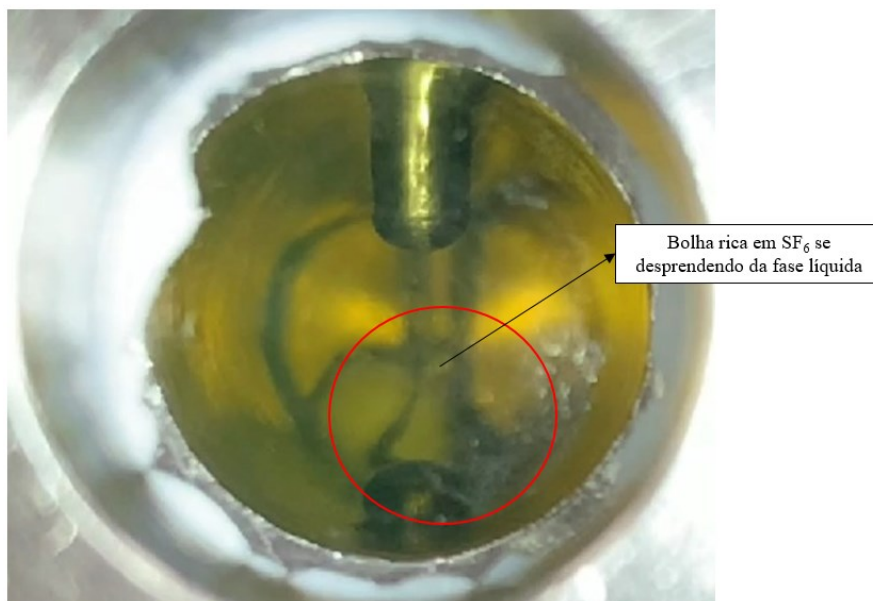
Figura 3-7: Ilustração do equilíbrio bifásico (ELL) obtido previamente a despressurização do sistema para obtenção do ponto de bolha.



Fonte: Autoria Própria.

8. *Despressurização até o ponto de transição de fase:* Após o equilíbrio ser atingido, inicia-se o processo de despressurização a uma taxa constante configurada no controlador da bomba seringa. Através de testes preliminares foi possível traçar uma taxa de redução de pressão de 0,3 bar a cada 10 min durante o experimento levando em consideração os dados de variação de volume, pressão e temperatura. Ao longo da despressurização, ao ser verificada a formação da primeira bolha, a pressão do sistema e o horário de mudança são registrados, e assim, o ponto de bolha da mistura definida é visualmente determinado. Durante todo o procedimento, os dados obtidos pelo ultrassom e as variações no volume da bomba hidráulica são captados para posterior análise. A Figura 3-8 ilustra o início do processo de mudança de fase.

Figura 3-8: Início do processo de mudança de fase com a formação de uma bolha (gasosa) rica em SF<sub>6</sub>.



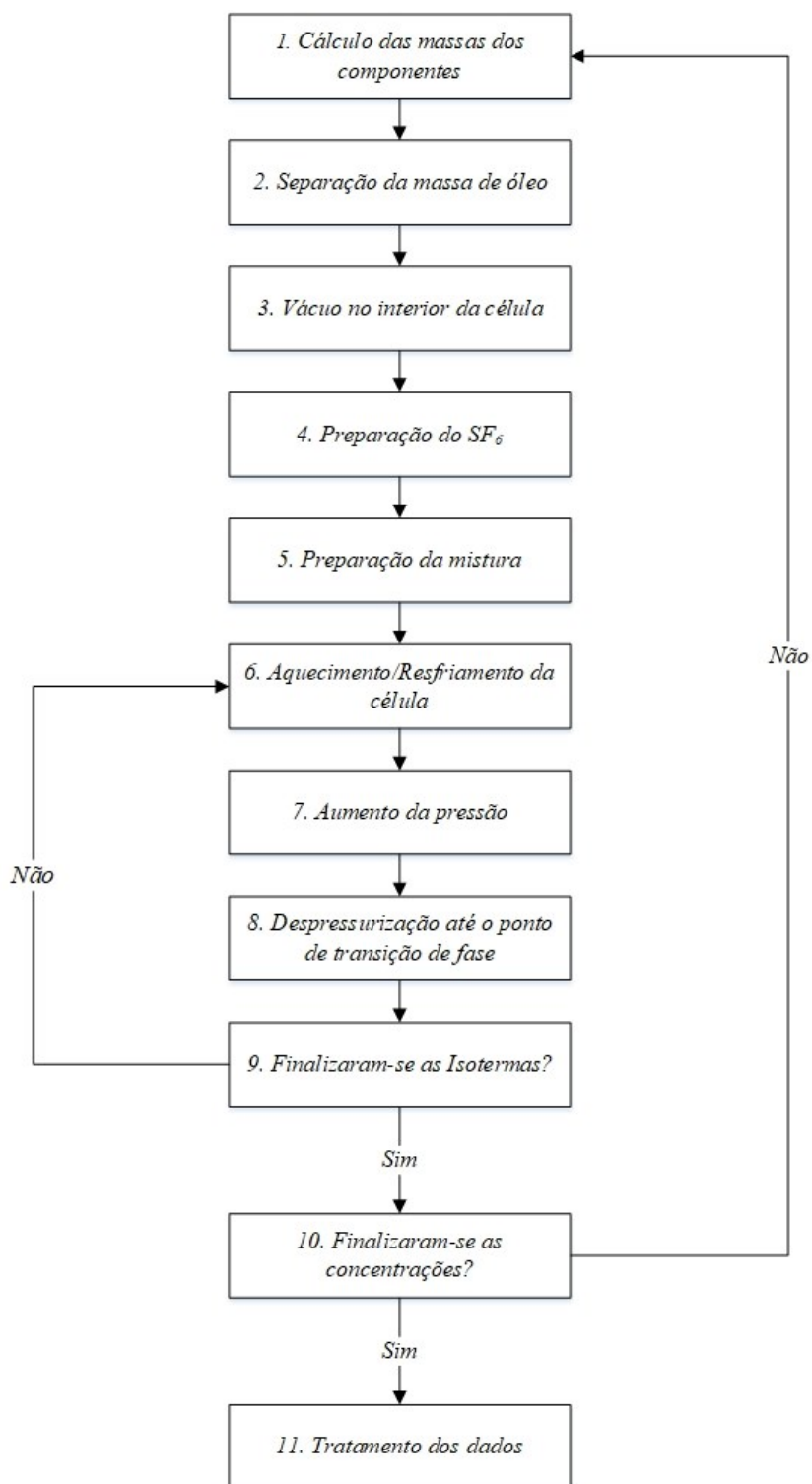
Fonte: Autoria Própria.

9. *Variação na temperatura e recomeço do processo:* Após a determinação do ponto de bolha da mistura, uma nova isoterma de interesse é pré-definida para assim, iniciar-se o procedimento novamente.
10. *Variação na concentração:* Após serem definidas as pressões de bolha para as isotermas de interesse, varia-se então a concentração do soluto para assim, determinar-se novos pontos de bolha para uma nova composição global.
11. *Tratamento dos Dados:* Após a coleta de todas as informações fornecidas pela câmera, sistemas de monitoramento e de ultrassom, realiza-se o tratamento dos dados obtidos para a verificação do instante da mudança de fase, e consequentemente, da pressão de bolha do sistema.

Durante o procedimento experimental, os dados obtidos pelos transdutores de ultrassom são captados para posterior tratamento. O processo de tratamento destes dados será explicado na seção dos resultados. Além disso, para a observação do comportamento pressão-volume, os dados coletados pelo transdutor de pressão e bomba seringa são reavaliados para posterior regressão linear afim de obter o ponto de bolha da mistura.

De forma mais sucinta, a Figura 3-9 ilustra um desenho esquemático da metodologia aplicada.

Figura 3-9: Diagrama esquemático dos processos envolvendo o método sintético visual aplicado às misturas de interesse do presente trabalho.



Fonte: Autoria Própria.

### 3.4 MEDIDAS

Nesta seção, as técnicas utilizadas para a aquisição de medidas estão detalhadas. Medidas de pressão, temperatura e volume serão primeiramente delineadas e posteriormente as técnicas para aquisição dos dados do sistema de ultrassom.

#### 3.4.1 Pressão, volume, temperatura e ultrassom

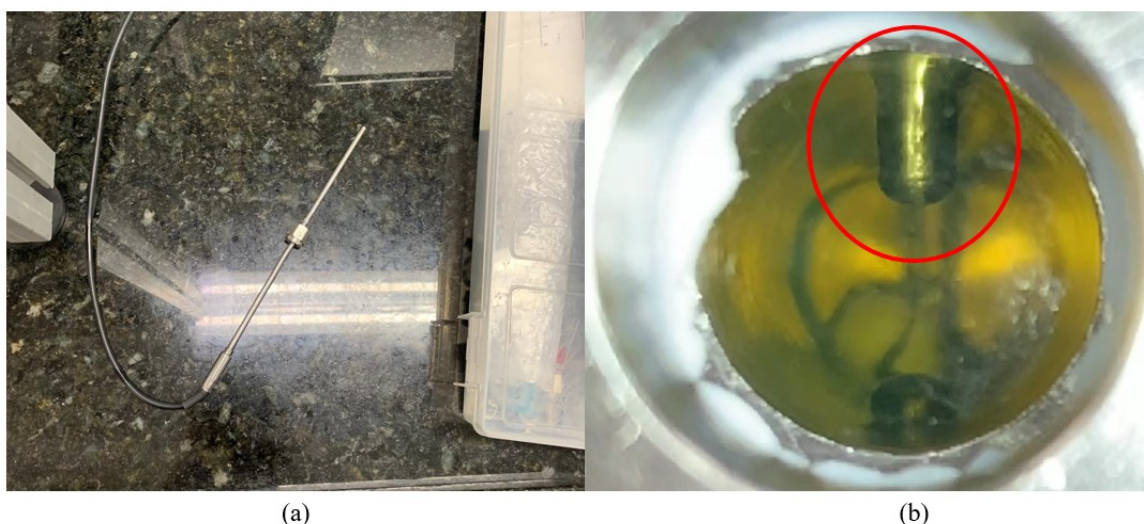
Como informado em seções anteriores, a pressão no interior da célula é controlada pneumaticamente por uma bomba seringa através de um pistão fabricado em aço inox 316L. A bomba seringa da Teledyne Isco, modelo 260HP trabalha com uma precisão na pressão de 0,5% do spam completo. A faixa de pressão de atuação da bomba é de 0,7 a 655 bar e a faixa de temperatura variando entre 5 a 40 °C; fatores limitantes para o projeto. Os dados de volume obtidos para os diagramas P-V foram fornecidos por esta bomba que trabalha com um volume máximo de 266 mL e vazão volumétrica variando entre 0,001  $\mu\text{L}/\text{min}$  e 107 mL/min. O monitoramento do volume na bomba seringa é feito por transmissão no padrão RS-232. A leitura dos dados pela interface de monitoramento é realizada pela leitura da porta serial e conversão das strings para o formato numérico.

Embora a bomba pneumática fornecesse informações a respeito da pressão (hidráulica) do sistema, foi verificada a necessidade da instalação de um transdutor de pressão diretamente em contato com o interior da célula de equilíbrio. Foi instalado um transdutor da Yokogawa modelo EJX610A-C para medições de pressão absoluta em um range de 1 a 100 bar com a precisão de 0,04% do spam e tempo de resposta de 90 ms. A medida da pressão é transmitida na forma de um sinal analógico padrão 4 a 20 mA o qual é convertido para um sinal de tensão de 1 a 5 volts por um resistor de precisão de 250 ohm.

A temperatura no interior da célula foi controlada utilizando um sistema de aletas interligadas a um banho termostático programável. O fluido de troca térmica era composto por uma mistura de 60 vol% MEG e 40 vol% de água. Para o monitoramento da temperatura utiliza-se um sensor RTD PT-100 da Omega (modelo P-M-1/10-1/8-6-0-P-3) de diâmetro igual a 1/8", com 6" de comprimento apto a captar temperaturas variando entre -100 e 400°C, conectado a um condicionador de sinal tipo corrente contínua o qual produz um sinal de tensão proporcional à temperatura. O PT-100 foi instalado intrusivamente no

interior da célula e manteve contato diretamente com a mistura durante todos os experimentos. As Figuras 3-10a e 3-10b mostram o PT-100 utilizado, bem como sua visualização no interior da célula.

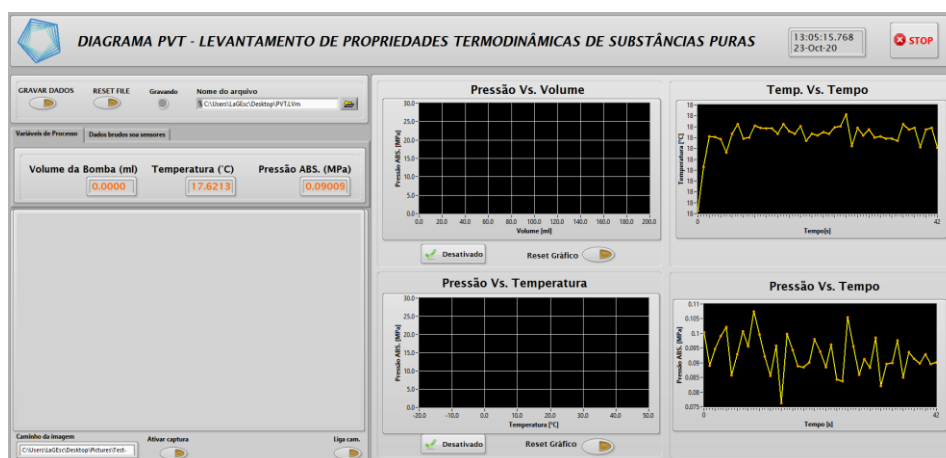
Figura 3-10: Ilustrações do PT-100 utilizado para medições de temperatura (a) ilustração geral, (b) ponta do PT-100 instalado intrusivamente no interior da célula, diretamente em contato com a mistura.



Fonte: Autoria Própria.

Os sinais de tensão são lidos pelo dispositivo de aquisição DAQ-USB 6212 da National Instruments® o qual faz a conversão dos dados de analógico para digital e os transmite para a interface de monitoramento baseada no software LABView instalada no computador por meio da porta USB (Figura 3-11). As imagens obtidas foram feitas utilizando um boroscópio iluminador e uma câmera de celular.

Figura 3-11: Interfase do LABView para monitoramento de propriedades.

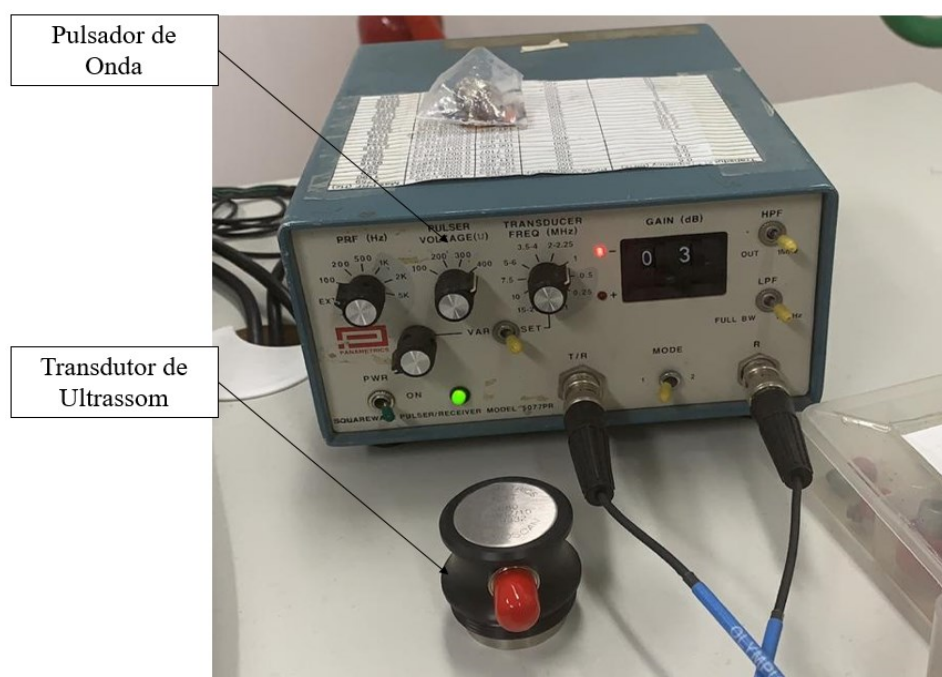


Fonte: Autoria Própria.



Para captação dos dados de velocidade do som no interior da célula de equilíbrio, foram utilizados dois transdutores da Olympus (modelo A603S-RB) de diâmetro nominal de 1/2" e possuem uma frequência de operação de 1 MHz. Os transdutores foram conectados a um pulsador da Panametrics-NTD (modelo 5077PR), que funciona como unidade receptora e pulsador de onda quadrada ultrassônica de tensão máxima igual a 400V. A Figura 3-12 ilustra o transdutor de ultrassom utilizado, bem como o pulsador de onda.

Figura 3-12: Transdutor de ultrassom Olympus (modelo A603S-RB) e pulsador de onda Panametrics-NTD (modelo 5077PR) utilizados.



Fonte: Autoria Própria.

Os dados fornecidos pelo pulsador da Panametrics são direcionados para um módulo adaptador de digitalizador para FlexRIO da National Instruments® (modelo NI-5752) e os resultados obtidos são encaminhados para um computador também da National Instruments® (modelo PXIe-1078) o qual também possui uma interface de monitoramento baseada no software LABView.

As incertezas na determinação das propriedades medidas estão calculadas e apresentadas no Anexo A.

### 3.5 VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a validação do procedimento experimental, foram medidos pontos de bolha para o componente SF<sub>6</sub> puro a 5 temperaturas diferentes (5, 10, 15, 20 e 25°C) e os resultados foram comparados com o software comercial *EES – Engineering Equation Solver*, que fornece dados precisos de ponto de bolha de fluidos puros. A Tabela 3-5 apresenta os resultados obtidos para os experimentos de validação do procedimento experimental utilizando as 3 técnicas utilizadas (visual, gráfico P-V e ultrassom US), bem como os desvios obtidos para cada experimento. A sigla N/M refere-se aos pontos não medidos. O desvio foi calculado pela diferença percentual do erro referente ao valor de fornecido pelo software.

Tabela 3-5: Pontos de bolha experimentais e erros obtidos para o SF<sub>6</sub> puro através das 3 técnicas utilizadas para a validação do procedimento experimental.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b><i>P<sub>bolha</sub></i> [bar] (EES)</b>	<b><i>P<sub>bolha</sub></i> [bar] (Visual)</b>	<b>Desvio (Visual)</b>	<b><i>P<sub>bolha</sub></i> [bar] (P-V)</b>	<b>Desvio (P-V)</b>	<b><i>P<sub>bolha</sub></i> [bar] (US)</b>	<b>Desvio (US)</b>
5,0	14,56	14,90	2,35%	14,33	1,58%	N/M	N/M
10,0	16,52	16,40	0,69%	16,36	0,97%	16,75	1,41%
15,0	18,56	18,20	1,93%	18,40	0,86%	18,40	0,85%
20,0	20,75	20,31	2,11%	20,52	1,11%	20,56	0,89%
25,0	23,81	23,46	1,47%	23,60	0,88%	N/M	N/M

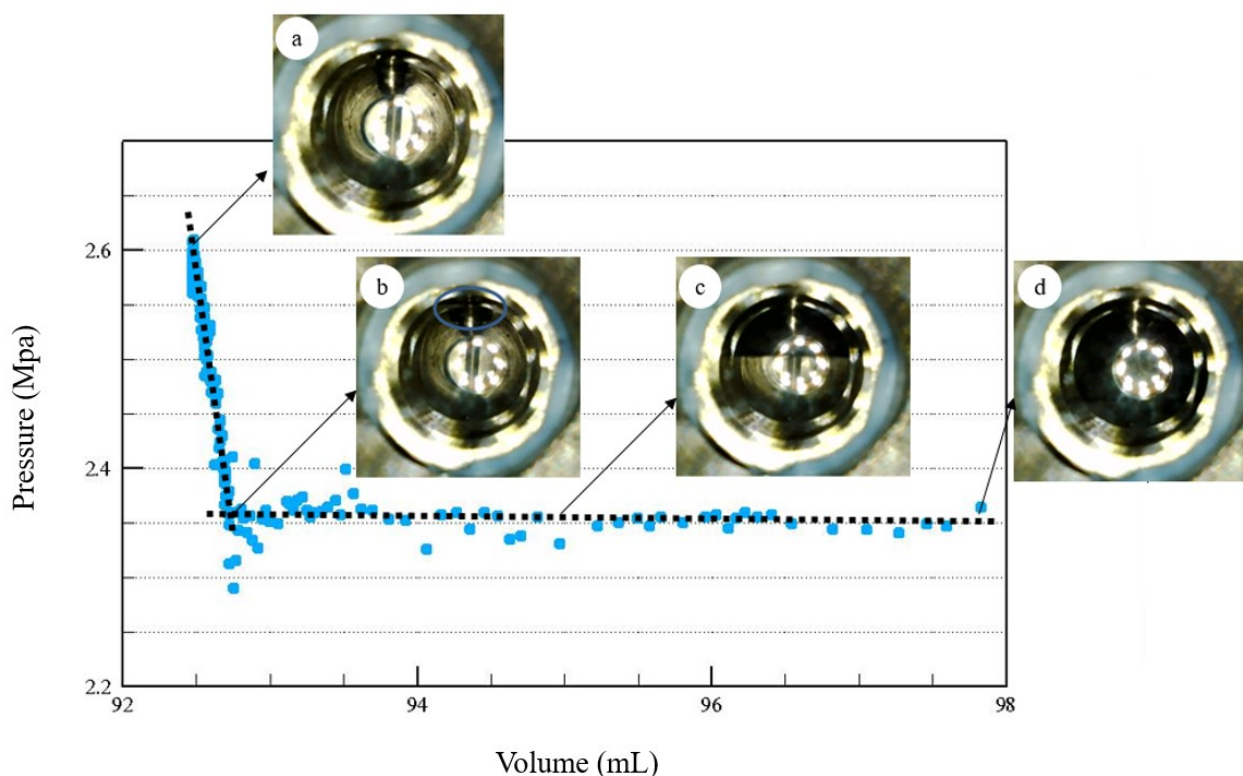
Fonte: Autoria Própria.

Como esperado, com os experimentos realizados para validação foi possível perceber que a técnica visual apresentou os resultados menos satisfatórios, apresentando em média erros superiores aos encontrados pelas demais técnicas. Isto ocorreu devido a subjetividade na identificação visual do processo de transição de fases. Com os dados fornecidos pelo sistema de ultrassom e pela identificação do instante de início da inflexão na curva pressão-volume, notou-se que a mudança de fase ocorria anteriormente à visualização através da câmera.

Utilizando a técnica de identificação de mudança de fases pela descontinuidade da curva pressão-volume, também foi possível detectar a nucleação de uma fase gasosa para o SF<sub>6</sub> puro. A Figura 3-14 ilustra o comportamento da curva pressão-volume durante a despressurização e mudança de fase à 25°C. O experimento teve início com o SF<sub>6</sub> puro na

fase líquida (Figura 3-13a), e assim que a despressurização teve início, a variação no volume na célula pôde ser estimada avaliando-se a variação no volume da bomba pneumática. Como inicialmente o sistema se encontrava na fase líquida (incompressível), pequenas variações no volume da célula conduziram a grandes variações na pressão do sistema. Assim que a primeira bolha apareceu (Figura 3-13b), uma nova fase gasosa (compressível) tomou forma ocasionando grandes alterações no volume do sistema mesmo sob pequenas variações de pressão (Figura 3-13c e Figura 3-13d). A descontinuidade da curva gerada pôde ser utilizada para a determinação da pressão de bolha através de uma regressão linear das retas obtidas.

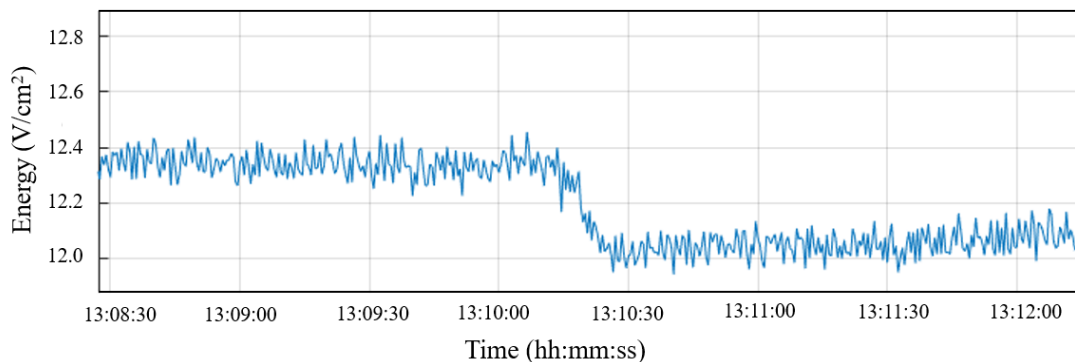
Figura 3-13: Comportamento gráfico e visual da mudança de fase do SF<sub>6</sub> puro à 25°C.



Fonte: Autoria Própria.

A queda na energia média provinda do sinal acústico pode ser utilizada para detectar uma mudança de fase. Para a validação do experimento, mediu-se o valor da energia média ao longo do tempo de experimento e assim, o momento da transição de fase pôde ser determinado com maior precisão como indicado na Figura 3-14 para o SF<sub>6</sub> puro a 10°C.

Figura 3-14: Queda no sinal da energia acustica média durante a transição de fases do SF<sub>6</sub> puro a 10°C.



Fonte: Autoria Própria.

### 3.6 GRADE DE TESTES

Os experimentos foram realizados para as concentrações globais e temperaturas listadas na Tabela 3-6. As temperaturas foram selecionadas em vista à utilização da mistura no loop de escoamento multifásico que está sendo instalado nas facilidades do NUEM-UTFPR, conseqüentemente, estudou-se valores próximos à temperatura ambiente levando em consideração as condições climáticas da região. As concentrações foram selecionadas afim de se obterem dados de equilíbrio ELV e ELLV, em vista o gap de miscibilidade da mistura. Os estudos foram realizados trabalhando-se com as concentrações de 5, 7, 10, 15 e 20% de SF<sub>6</sub>. Concentrações inferiores a 5% de SF<sub>6</sub> não foram possíveis de ser efetuadas devido à limitações da bancada experimental projetada. Experimentalmente, dados para concentrações de 3% foram gerados, porém, estes foram identificados como inconclusivos para o presente estudo, identificando uma limitação da bancada experimental projetada.

Tabela 3-6 : Grade de testes dos experimentos realizados

<b>Temperatura [°C]</b>	<i>10, 15, 20, 25, 30 e 35</i>
<b>Concentração de SF<sub>6</sub> [kg/kg]</b>	5%
	7%
	10%
	15%
	20%

Fonte: Autoria Própria.

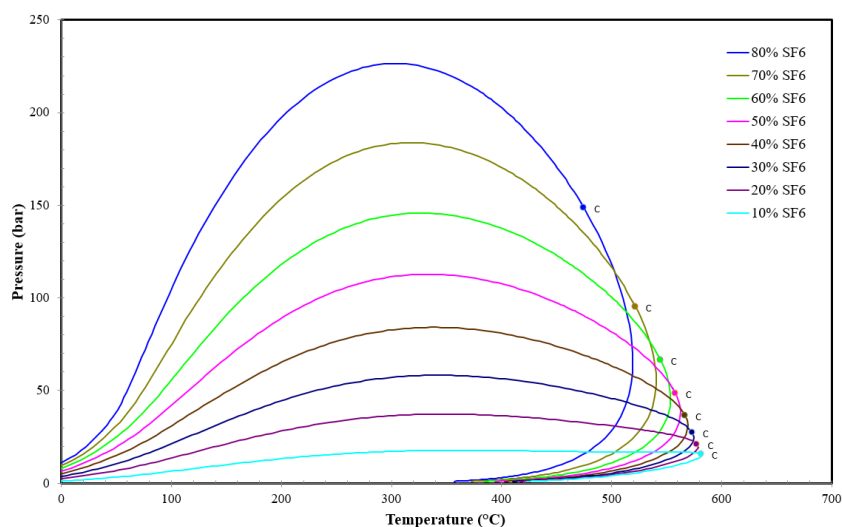
## 4. RESULTADOS

No presente trabalho, dados de pressão-volume-temperatura para equilíbrio de fases foram medidos para 6 misturas de composições globais diferentes: 5,20%, 7,70%, 10,96%, 15,86% e 20,66% avaliados em 6 diferentes temperaturas: 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos através dos 30 experimentos realizados. Primeiramente, serão levantadas informações macroscópicas da mistura e serão comentados os fenômenos presentes no processo de mudança de fase. Posteriormente, os resultados obtidos para cada técnica experimental utilizada serão apresentados. Finalmente, será comentada a função dos pontos adquiridos na operação do loop multifásico de gases densos nas facilidades do NUEM.

### 4.1 SIMULAÇÃO PRÉVIA (*MULTIFLASH*)

Previamente à análise experimental do comportamento PVT para a mistura SF<sub>6</sub> e óleo mineral, foi realizada uma simulação do equilíbrio utilizando o software *Multiflash*. Utilizando os dados fornecidos pela cromatografia, foi possível criar diagramas P-T e P-x a fim de prever o comportamento da mistura. A Figura 4-1 ilustra o comportamento P-T para 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80% de SF<sub>6</sub> previsto pelo software comercial.

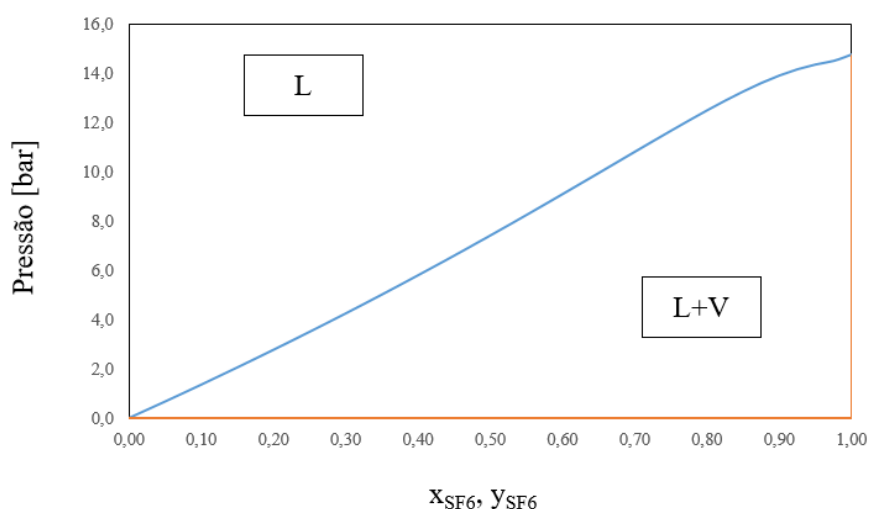
Figura 4-1: Diagrama de equilíbrio de fases P-T resultado da simulação pelo MULTIFLASH da mistura óleo-mineral e SF<sub>6</sub> para as concentrações de: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80% de SF<sub>6</sub>.



Fonte: Autoria Própria.

A equação de estado utilizada para as simulações foi a *Cubic-Plus-Association* (CPA), e com o modelo do software foi possível também gerar curvas de pontos de bolha de diagramas P-x para diferentes temperaturas. A Figura 4-2 ilustra uma dessas curvas para a temperatura de 5°C.

Figura 4-2: Curva pressão-concentração resultado da simulação pelo MULTIFLASH da mistura óleo-mineral e SF<sub>6</sub> a temperatura de 5°C: Curva de bolha (Azul) e curva de orvalho (Laranja).



Fonte: Autoria Própria.

O modelo desenvolvido pelo software pôde prever o aumento na pressão de bolha com o aumento da temperatura para todas as misturas, como de fato é esperado. Além disso, devido à baixa volatilidade do óleo, o software pode prever pressões extremamente baixas para a curva de orvalho da mistura. Porém, como é possível observar, o software comercial prediz uma solubilidade completa do SF<sub>6</sub> no óleo, o que na prática (resultados experimentais), não foi encontrado, como poderá ser constatado nas próximas seções. Foi possível observar a formação de uma região de imiscibilidade (um *gap* de miscibilidade) entre o SF<sub>6</sub> e o óleo com o aumento da pressão do sistema logo após a realização do primeiro experimento.

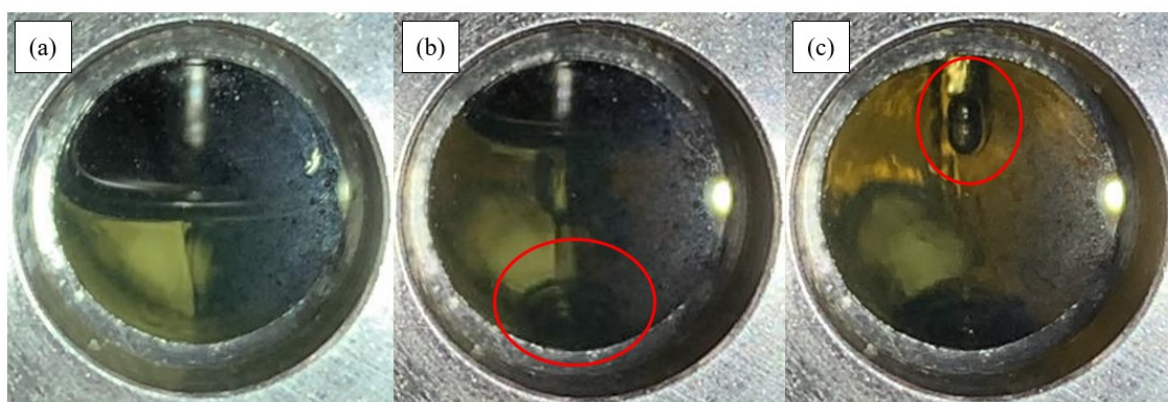
## 4.2 COMPORTAMENTO VISUAL DAS MUDANÇAS DE FASE

Inserindo SF<sub>6</sub> no interior da célula com a abertura da válvula agulha, tem-se início a formação da mistura SF<sub>6</sub>-óleo mineral. Foi possível observar que a dissolução do SF<sub>6</sub> no óleo ocorre de forma imediata. A mistura gerada assume uma tonalidade amarela-

esverdeada sendo que, com o aumento da concentração de  $\text{SF}_6$ , esta tende a escurecer, em alguns casos, chegando a dificultar a observação do fundo da célula de equilíbrio.

Logo após a formação da primeira composição global do estudo, deu-se início a pressurização do sistema afim de homogeneizar a mistura em uma única fase líquida, porém isto não foi o observado. A Figura 4-3 ilustra o interior da célula durante este procedimento para a mistura de composição global mássica de 15,86% de  $\text{SF}_6$  a  $10^\circ\text{C}$ .

Figura 4-3: Visualização do processo de pressurização da mistura  $\text{SF}_6$  e óleo mineral (com 15,86% de  $\text{SF}_6$ ) a  $10^\circ\text{C}$ : (a) Equilíbrio Líquido-Vapor à 1 bar; (b) Formação de uma nova fase líquida rica em  $\text{SF}_6$  à 17 bar; (c) Última gota de  $\text{SF}_6$  líquido sendo formada e se deslocando para a região inferior da célula.

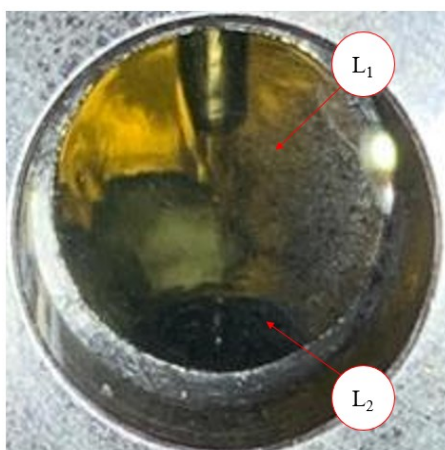


Fonte: Autoria Própria.

Na mistura que se encontrava inicialmente num equilíbrio líquido-vapor (Figura 4-3a), com a redução do volume e conseqüente pressurização, foi possível ver que parte do  $\text{SF}_6$  na fase gasosa não conseguiu se solubilizar completamente no óleo mineral, gerando uma nova fase líquida na mistura (região de imiscibilidade). É importante salientar que a densidade do óleo mineral Lubrax Hydra XP 32 é de  $0,894 \text{ g/cm}^3$ , enquanto a do  $\text{SF}_6$  à  $10^\circ\text{C}$  e 1 bar é de  $6,288 \text{ mg/cm}^3$  (Gás). Porém, com a compressão do sistema para uma pressão de 20 bar, o  $\text{SF}_6$  transiciona para a fase líquida aumentando sua densidade para  $1,376 \text{ g/cm}^3$  (mais denso que o próprio óleo). Sendo assim, a compressão da mistura durante a primeira etapa do experimento gera uma inversão de fases (Figura 4-3b). A nova fase líquida rica em  $\text{SF}_6$  gerada, por ser mais densa que o óleo, passa a se encontrar na parte inferior da célula de equilíbrio, e após a última gota de  $\text{SF}_6$  líquido ser formada (Figura 4-3c), apenas duas fases líquidas são observadas: uma fase líquida rica em óleo na região superior da célula (fase majoritária  $L_1$ ); e uma fase líquida rica em  $\text{SF}_6$  na região inferior da célula (fase minoritária  $L_2$ ).

Após algumas horas de agitação, foi possível observar que as propriedades macroscópicas de pressão e temperatura não se alteravam mais, e o volume de SF<sub>6</sub> na fase líquida permanecia (visualmente) constante, podendo assim, ser caracterizado um equilíbrio líquido-líquido (ELL). A Figura 4-4 ilustra o resultado observado.

Figura 4-4: Equilíbrio líquido-líquido (ELL) observado para a mistura óleo mineral e SF<sub>6</sub> (com 15,86% de SF<sub>6</sub>) a 10°C à 25 bar após 3h de agitação (L1: fase líquida rica em óleo mineral; L2: Fase líquida rica em SF<sub>6</sub>).



Fonte: Autoria Própria.

Após a obtenção do equilíbrio, dá-se início a descompressão do sistema a fim de verificar a mudança de fase (ponto de bolha). A pressão foi reduzida em média numa taxa de 0,5 bar a cada 5 minutos. Os valores de pressão e temperatura eram monitorados e uma nova despressurização apenas era realizada quando seus valores permanecessem constantes. Outra propriedade que também era levada em consideração era a vazão da bomba pneumática. Como esta era ajustada para trabalhar à pressão constante, a cada despressurização a variação no volume da célula poderia ser acompanhada através do valor da vazão fornecida. Apenas quando o valor da vazão era mantido inferior à uma taxa de 0,010 mL/min, o sistema era considerado em equilíbrio e uma nova despressurização poderia ser efetuada.

Ao se aproximar do valor esperado para a pressão de bolha do sistema, a agitação no interior da célula era desligada e o sistema de ultrassom ligado. A taxa para cada despressurização era reduzida para 0,3 bar a cada 10 minutos até que a mudança de fase pudesse ser observada.

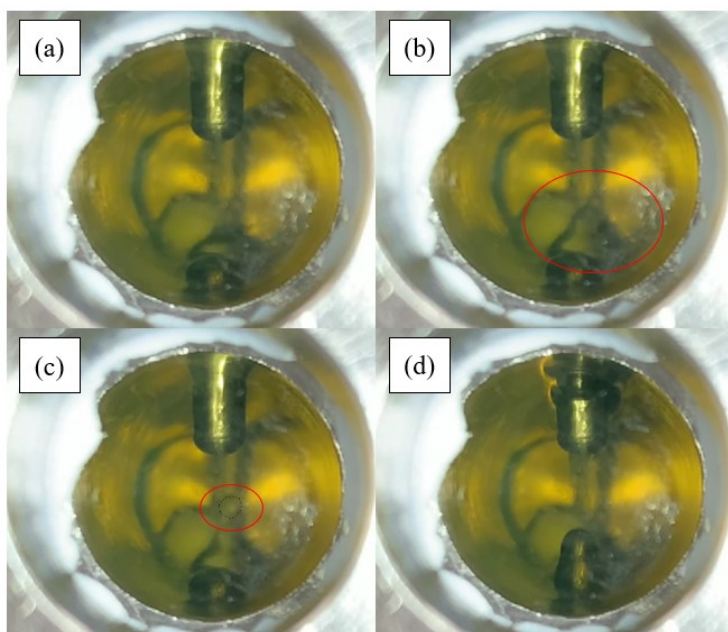
Para os sistemas que se iniciavam no equilíbrio líquido-líquido (como na Figura 4-4), a transição de fases ocorria com o desprendimento de uma bolha de SF<sub>6</sub> (Gás) da fase



líquida rica em SF<sub>6</sub>. A medida que a mudança de fase ocorria, novas bolhas de SF<sub>6</sub> também se desprendiam da fase líquida de forma repentina, rapidamente aumentando a vazão de refluxo da bomba pneumática, com o fluido hidráulico retornando para a bomba, indicando um aumento no volume da mistura no interior da célula.

A Figura 4-5 ilustra o desprendimento de uma bolha da fase líquida rica em SF<sub>6</sub> indicando visualmente a mudança de fase do sistema. Quando o experimento realizado para a concentração de 10,96% de SF<sub>6</sub> a 30°C teve seu sistema de agitação desligado, cerca de 16 minutos depois o sistema permanecia em equilíbrio bifásico ELL à pressão de 26,69 bar (Figura 4-5a). Após 25 segundos, à pressão de 26,23 bar, um turvamento na fase líquida inferior começa a ser formado (Figura 4-5b), indicando que o processo de mudança de fase teve início, até que finalmente, à pressão de 26,48 bar, é possível observar uma primeira bolha rica em SF<sub>6</sub> se desprendendo completamente indicando o início de uma fase gasosa na mistura (Figura 4-5c). O processo de mudança de fase continua de maneira abrupta e cerca de 5 minutos depois, a última gota de SF<sub>6</sub> líquido inicia seu processo de mudança de fase (Figura 4-5d).

Figura 4-5: Processo de mudança de fase de uma mistura óleo-SF<sub>6</sub> (com 10,96% de SF<sub>6</sub>) à 30°C. (a) Equilíbrio Líquido-Líquido, (b) Formação de uma preturberância na região líquida rica em SF<sub>6</sub>, (c) Desprendimento completo de uma bolha da fase líquida inferior, (d) formação da última bolha de SF<sub>6</sub>.



Fonte: Autoria Própria.

Todos os pontos de mudanças de fase obtidos pelo método visual estão indicados na Tabela 4-1, todos referentes ao equilíbrio ELLV. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos com as outras técnicas de identificação de mudança de fase.

Tabela 4-1: Pressões de bolha medidas através da técnica visual para diferentes concentrações do sistema SF<sub>6</sub>-óleo mineral para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. I: Inconclusivo.

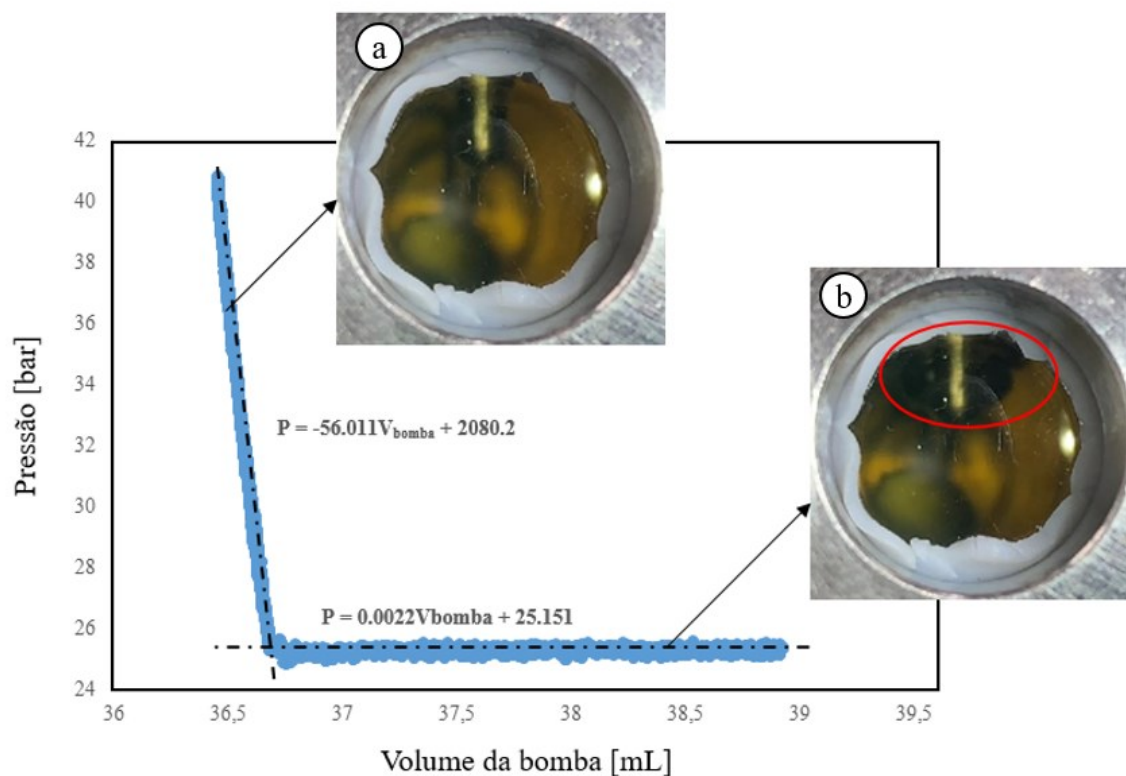
<b>% SF<sub>6</sub></b>	<b>5.20%</b>	<b>7.70%</b>	<b>10.96%</b>	<b>15.87%</b>	<b>20.66%</b>
<b>T [°C]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>
<b>10</b>	13,07	12,97	13,01	14,81	15,35
<b>15</b>	13,34	16,37	17,64	17,42	17,22
<b>20</b>	16,04	19,01	19,08	20,93	20,07
<b>25</b>	19,09	20,20	23,07	22,84	23,58
<b>30</b>	24,08	25,28	26,08	25,17	26,54
<b>35</b>	I	29,35	28,52	29,49	30,39

Fonte: Autoria Própria.

#### 4.3 COMPORTAMENTO PRESSÃO-VOLUME DAS MUDANÇAS DE FASE

Além da visualização da formação do ponto de bolha através de imagens obtidas pela câmera, através do acompanhamento da curva pressão-volume da bomba hidráulica também foi possível identificar a formação de uma nova fase para diferentes concentrações e temperaturas. Durante o experimento, a interface do *LABView* instalada no computador monitorava as propriedades de pressão, temperatura, volume da bomba e tempo. Com a nucleação de uma nova bolha, dando início ao processo de mudança de fase, o volume da célula aumentava rapidamente a uma pressão constante, devido a formação de uma fase gasosa menos densa que a(s) fase(s) líquida(s) já existente(s). A Figura 4-6 ilustra a curva P-V para o sistema SF<sub>6</sub>-óleo mineral com 15.87% de SF<sub>6</sub> a 30°C.

Figura 4-6: Diagrama P-V para o sistema SF<sub>6</sub>-oleo mineral com 15.87% de SF<sub>6</sub> a 30°C



Fonte: Autoria Própria.

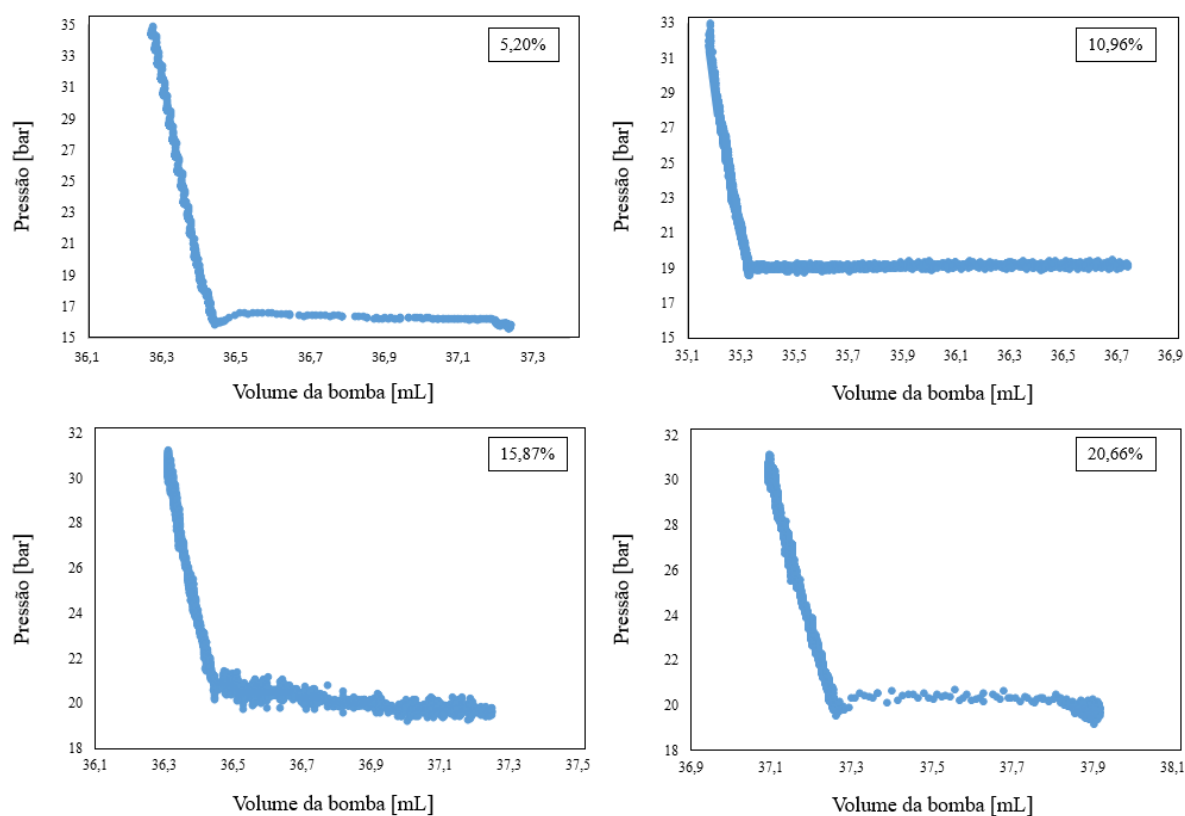
É possível observar que inicialmente durante a fase de despressurização da célula, o volume da bomba (indicado na abcissa da Figura 4-6) varia pouco com pressão durante toda a despressurização. Isto ocorre, pois, a mistura se encontra em um equilíbrio líquido-líquido possuindo duas fases incompressíveis (Figura 4-6a). Deste modo pequenas variações em seu volume causam grandes variações na pressão do sistema. A partir da nucleação de uma nova fase gasosa (menos densa), o volume da mistura aumenta com a formação de novas bolhas que se despreendem da fase líquida rica em SF<sub>6</sub> na parte inferior da célula e se deslocam para a região superior (Figura 4-7b). A pressão de bolha do sistema pode ser obtida identificando a descontinuidade gerada na curva fornecida pelo diagrama P-V no instante da transição de fases.

Durante o processo de despressurização, a bomba seringa fornece dados de vazão volumétrica do fluido hidráulico. Foi possível observar que enquanto o sistema se encontra na região de equilíbrio líquido-líquido os valores de vazão volumétrica atingem valores máximos de 0,080 mL/min para cada etapa de despressurização. Com a nucleação de uma

nova fase, estes valores chegam a 2,000 mL/min, indicando que a pressão de bolha do sistema foi atingida.

Este comportamento foi observado em quase todos os pontos de bolha obtidos para a região heterogênea (ELLV) como demonstra a Figura 4-7 para as concentrações de 5,20; 10,96; 15,87 e 20,68% todas à 20°C.

Figura 4-7: Diagramas P-V para misturas de SF<sub>6</sub>-óleo mineral as concentrações de 5,20; 10,96; 15,87 e 20,68% todas à 20°C.



Fonte: Autoria Própria.

Assim, para o cálculo do ponto de bolha utilizando o diagrama P-V, foi necessário realizar regressões lineares nas duas retas obtidas. Ao encontrar a intersecção das mesmas foi possível determinar a pressão exata em que se deu início a descontinuidade da curva, sendo essa a pressão de bolha do sistema.

O cálculo da intersecção das retas foi realizado utilizando o método da matriz inversa, conforme indicado pelas equações 13 e 14.

Se:

$$[A][X] = [B] \quad (13)$$

Então:

$$[X] = [B][A]^{-1} \quad (14)$$

Sendo assim, o cálculo do valor da pressão de bolha pela intersecção das retas fornecidas pelas regressões lineares das curvas P-V, pode ser realizado a partir das equações 15 e 16, nas quais os valores de  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{21}$ ,  $a_{22}$ ,  $b_1$  e  $b_2$  são os coeficientes lineares gerados pelas regressões, como os indicados anteriormente na Figura 4-6.

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{bolha} \\ V_{bomba} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \quad (15)$$

$$\begin{pmatrix} P_{bolha} \\ V_{bomba} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}^{-1} \quad (16)$$

A Tabela 4-2 ilustra os resultados obtidos através das regressões lineares das curvas pressão-volume da bomba.

Tabela 4-2: Pressões de bolha medidas através da regressão linear do comportamento P-V para diferentes concentrações do sistema SF<sub>6</sub>-óleo mineral para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. Para alguns casos, a inflexão da curva foi inclusiva. Estes pontos estão indicados como I (inconclusivos).

<i>%SF<sub>6</sub></i>	<b>5.20%</b>	<b>7.70%</b>	<b>10.96%</b>	<b>15.87%</b>	<b>20.66%</b>
<b>T [°C]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>
<b>10</b>	12,85	I	13,25	I	15,09
<b>15</b>	13,32	16,10	16,63	I	17,42
<b>20</b>	15,91	19,72	19,34	20,72	20,27
<b>25</b>	19,15	20,38	23,05	23,34	23,93
<b>30</b>	23,98	25,23	25,98	25,23	26,70
<b>35</b>	I	29,85	28,57	29,91	29,74

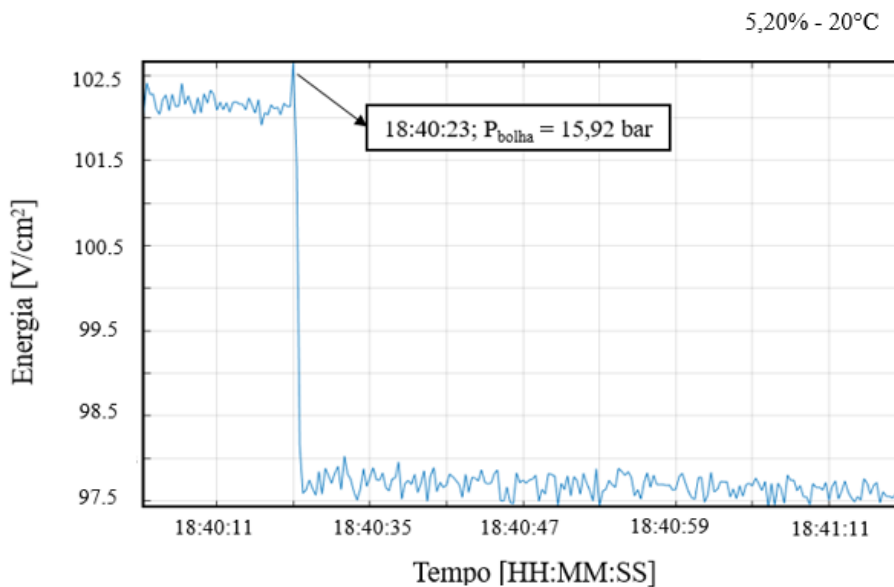
Fonte: Autoria Própria.

#### 4.4 MEDIDAS ACÚSTICAS DAS MUDANÇAS DE FASE

A terceira técnica utilizada para detecção da mudança de fase foi a de medidas acústicas. Medindo a velocidade do som durante todos os experimentos de formação de ponto de bolha, foi possível observar uma tendência de queda abrupta na energia média provinda do sinal acústico e assim determinar o instante da formação da bolha.

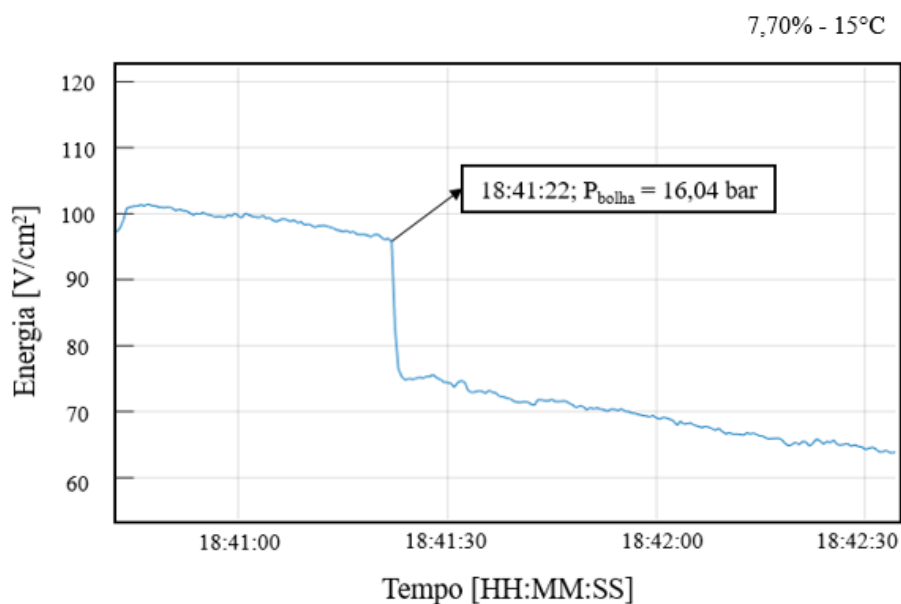
As Figura 4-8, 4-9 e 4-10 ilustram esta queda de sinal observada para três pontos de bolha de diferentes concentrações e temperaturas.

Figura 4-8: Queda na energia média no sinal de ultrassom indicando uma transição de fases para a mistura SF6-óleo mineral com composição de 5,20% de SF6 à 20°C.



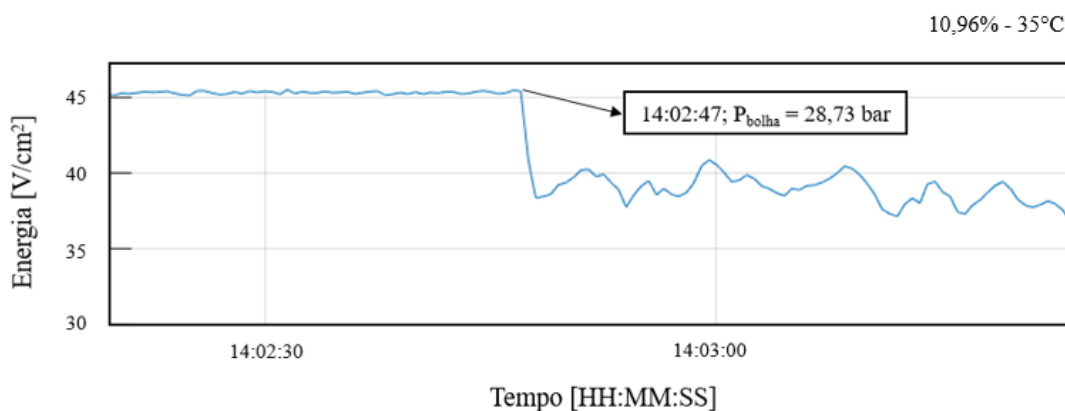
Fonte: Autoria Própria.

Figura 4-9: Queda na energia média no sinal de ultrassom indicando uma transição de fases para a mistura SF6-óleo mineral com composição de 7,70% de SF6 à 15°C.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 4-10: Queda na energia média no sinal de ultrassom indicando uma transição de fases para a mistura SF6-óleo mineral com composição de 10,96% de SF6 à 35°C.



Fonte: Autoria Própria.

Para a obtenção dos pontos de bolha, os instantes de início da queda da energia do sinal foram anotados e correlacionados com os dados de pressão obtidos pelo transdutor de pressão para a identificação da pressão no instante da mudança de fase (ponto de bolha).

Os resultados obtidos para pontos de bolha utilizando a técnica de medidas acústicas estão ilustrados na Tabela 4-3. Devido à falta de experiência com o equipamento do ultrassom, alguns resultados obtidos foram inconclusivos, nos quais nenhuma queda significativa do sinal foi observada. Nestes pontos, as variações de energia do sinal durante o processo de medição não puderam ser consideradas significativas para identificar uma mudança de fase. Outros pontos não conseguiram ser medidos devido à erros de instrumentação durante os experimentos e não foi encontrado tempo hábil para serem repetidos. Para alguns pontos ainda, a primeira bolha formada foi muito pequena para ser captada pelo ultrassom. Na Tabela 4-3, os pontos não medidos foram simbolizados com a sigla *N/M*, devido a problemas de ruídos nos sinais encontrados, enquanto os pontos inconclusivos pela sigla *I*, nos quais a queda do sinal não foi considerada suficiente para indicar uma transição de fases.

Tabela 4-3: Pressões de bolha medidas através da queda de energia no sinal do ultrassom para diferentes concentrações do sistema SF6-óleo mineral para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. Os pontos não medidos foram simbolizados com a sigla N/M (não medidos) enquanto os pontos inconclusivos pela sigla I (inconclusivo).

<b>%SF<sub>6</sub></b>	<b>5.20%</b>	<b>7.70%</b>	<b>10.96%</b>	<b>15.87%</b>	<b>20.66%</b>
<b>T [°C]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>	<b>P<sub>bolha</sub> [bar]</b>
<b>10</b>	12,89	I	N/M	12,84	15,35
<b>15</b>	13,81	16,04	16,67	17,68	N/M
<b>20</b>	15,92	N/M	19,10	20,88	19,98
<b>25</b>	I	I	23,23	22,84	23,65
<b>30</b>	I	N/M	25,73	25,44	26,60
<b>35</b>	I	I	28,73	29,71	30,35

Fonte: Autoria Própria.

#### 4.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE MEDIÇÃO

As Tabelas 4-4 a 4-8 apontam comparações entre os resultados obtidos por cada um dos três métodos (visual, inflexão do diagrama P-V e medidas acústicas) utilizados para detectar as mudanças de fase para cada composição (ponto de bolha). Novamente, os pontos não medidos foram simbolizados com a sigla *N/M*, enquanto os pontos inconclusivos pela sigla *I*.

Tabela 4-4: Pressões de bolha para a mistura SF6-óleo mineral para a concentração de 5,20% de SF6 nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C.

<b>Temperatura [°C]</b>	<b>P<sub>b</sub> [bar] (Visual)</b>	<b>P<sub>b</sub> [bar] (P-V)</b>	<b>P<sub>b</sub> [bar] (Ultrassom)</b>
<b>10</b>	13,07	12,85	12,89
<b>15</b>	13,34	13,32	13,81
<b>20</b>	16,04	15,91	15,92
<b>25</b>	19,09	19,15	I
<b>30</b>	24,08	23,98	I
<b>35</b>	12,18	I	I

Fonte: Autoria Própria.



Tabela 4-5: Pressões de bolha para a mistura SF6-óleo mineral para a concentração de 7,70% de SF6 nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C.

<i>Temperatura [°C]</i>	<i>P<sub>b</sub> [bar] (Visual)</i>	<i>P<sub>b</sub> [bar] (P-V)</i>	<i>P<sub>b</sub> [bar] (Ultrassom)</i>
<b>10</b>	12,97	I	I
<b>15</b>	16,37	16,10	16,04
<b>20</b>	19,01	19,72	N/M
<b>25</b>	20,20	20,38	I
<b>30</b>	25,28	25,23	N/M
<b>35</b>	29,35	29,85	I

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 4-6: Pressões de bolha para a mistura SF6-óleo mineral para a concentração de 10,96% de SF6 nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C.

<i>Temperatura [°C]</i>	<i>P<sub>b</sub> [bar] (Visual)</i>	<i>P<sub>b</sub> [bar] (P-V)</i>	<i>P<sub>b</sub> [bar] (Ultrassom)</i>
<b>10</b>	13,01	13,25	N/M
<b>15</b>	17,64	16,63	16,67
<b>20</b>	19,08	19,34	19,10
<b>25</b>	23,07	23,05	23,23
<b>30</b>	26,08	25,98	25,73
<b>35</b>	28,52	28,57	28,73

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 4-7: Pressões de bolha para a mistura SF6-óleo mineral para a concentração de 15,87% de SF6 nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C.

<i>Temperatura [°C]</i>	<i>P<sub>b</sub> [bar] (Visual)</i>	<i>P<sub>b</sub> [bar] (P-V)</i>	<i>P<sub>b</sub> [bar] (Ultrassom)</i>
<b>10</b>	14,81	I	12,84
<b>15</b>	17,42	I	17,68
<b>20</b>	20,93	20,72	20,88
<b>25</b>	22,84	23,34	22,84
<b>30</b>	25,17	25,23	25,44
<b>35</b>	29,49	29,91	29,71

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 4-8: Pressões de bolha para a mistura SF6-óleo mineral para a concentração de 20,66% de SF6 nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C.

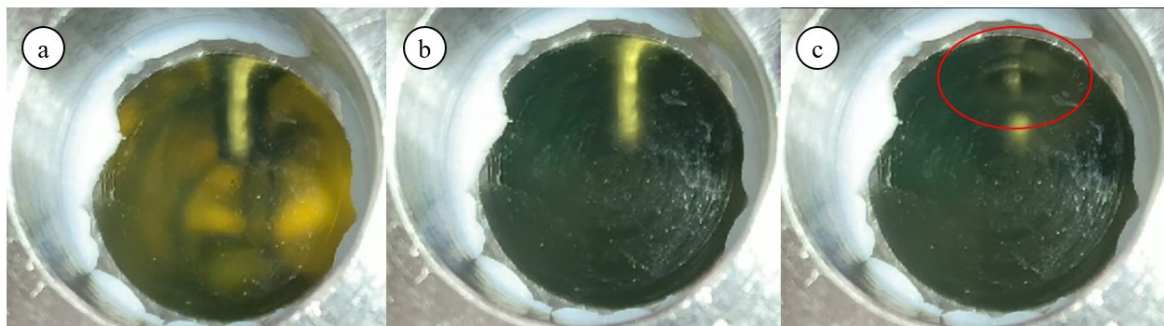
<i>Temperatura [°C]</i>	<i>P<sub>b</sub> [bar] (Visual)</i>	<i>P<sub>b</sub> [bar] (P-V)</i>	<i>P<sub>b</sub> [bar] (Ultrassom)</i>
<b>10</b>	15,35	15,09	15,35
<b>15</b>	17,22	17,42	N/M
<b>20</b>	20,07	20,27	19,98
<b>25</b>	23,58	23,93	23,65
<b>30</b>	26,54	26,70	26,60
<b>35</b>	30,39	29,74	30,35

Fonte: Autoria Própria.

Cada uma das técnicas utilizadas tem suas peculiaridades e fragilidades tendo gerado resultados considerados inconclusivos já mencionados no presente trabalho. A seguir, serão apresentadas comparações entre as técnicas, apontando as dificuldades encontradas em suas aplicações. A técnica visual pode ser utilizada para detectar todos os processos de transição de fases do presente trabalho, porém, devido a tonalidade escura da mistura, algumas alterações no projeto inicial da célula de equilíbrio tiveram de ser realizadas. Inicialmente, foi possível observar que apenas a iluminação superior não seria suficiente para observar todo o conteúdo da mistura durante o processo de despressurização. Para contornar este problema, um sistema de iluminação frontal seguindo o modelo de um boroscópio ótico com um sistema de iluminação frontal/câmera teve de ser instalado, contornando os obstáculos referentes a iluminação encontrados.

Uma das principais dificuldades associadas à utilização da técnica visual está na subjetividade da verificação da formação da primeira bolha, diretamente associada a experiência do experimentalista. Em alguns casos, a bolha poderia se formar em regiões como atrás do PT-100, em cavidades ou até mesmo no fundo da célula de equilíbrio; em que visualmente não seria possível notar sua formação. Além disso, para casos em que a iluminação ainda não fosse o suficiente (dependendo do posicionamento do pistão da célula), a formação da bolha poderia ser visualmente ocultada pela própria coloração mais escura da mistura. A Figura 4-11 ilustra o atraso no aparecimento da primeira bolha devido à esta subjetividade.

Figura 4-11: Ilustração do atraso no aparecimento da primeira bolha para a mistura de SF<sub>6</sub>-óleo mineral com concentração de 10,96% de SF<sub>6</sub> à temperatura de 35°C: (a) início do experimento; (b) turvação da mistura durante o experimento por falta de iluminação o suficiente



Fonte: Autoria Própria.

No início do experimento (Figura 4-11a) a iluminação da célula foi suficiente para avaliar a criação de um equilíbrio líquido-líquido na mistura. Porém, à medida que a depressurização foi realizada e o pistão se movia para trás, não foi possível mais enxergar o fundo da célula, escurecendo-se a mistura. Neste caso, por mais que a visualização da primeira bolha tenha ocorrido apenas no instante 14:07:45, o sistema de ultrassom já havia captado uma queda no sinal de energia no instante 14:02:45 (5 minutos antes) e a descontinuidade na curva P-V já havia sido identificada através da interface do *LABView*.

A técnica de obtenção de pressão de bolha a partir da identificação da descontinuidade na curva pressão-volume também possui limitações. Por mais que esta técnica tenha reduzido a subjetividade associada à identificação visual da formação da bolha e basear-se no princípio físico da mudança da densidade da mistura com a nucleação de uma nova fase gasosa, ao aplicá-la para misturas com pequenas concentrações de SF<sub>6</sub>, esta demonstrou falhas. Foi possível observar que quando a bolha formada era muito pequena, as alterações no volume da célula não refletiam de forma impactante no diagrama pressão-volume, dificultando a identificação dos pontos que seriam utilizados para a realização das regressões lineares. Ainda em alguns casos, a transição de fase ocorreria de maneira mais lenta, levando mais tempo para que mais bolhas pudessem se desprender da fase líquida inferior (rica em SF<sub>6</sub>) da mistura. Isto acarretaria uma demora para que a descontinuidade pudesse ser observada no diagrama P-V.

Por mais que o método de medidas acústicas não dependa diretamente da descontinuidade gerada por pontos em um gráfico, este também possui suas limitações. Primeiramente, para captar a formação de uma bolha através deste método é necessário que

a bolha seja formada na área de atuação dos transdutores de ultrassom. Em alguns experimentos realizados, a nucleação da primeira bolha se deu na parte traseira da célula, longe dos transdutores, impossibilitando a captação da queda no sinal. A Figura 4-12 ilustra a formação de uma bolha de gás próxima ao pistão na região traseira da célula.

Figura 4-12: Formação de uma bolha de gás próxima ao pistão na região traseira da célula para o sistema o sistema SF<sub>6</sub>-óleo mineral com 5,20% de SF<sub>6</sub> para a temperatura de 25°C , impossibilitando a identificação da mudança de fase através de medidas acústicas.



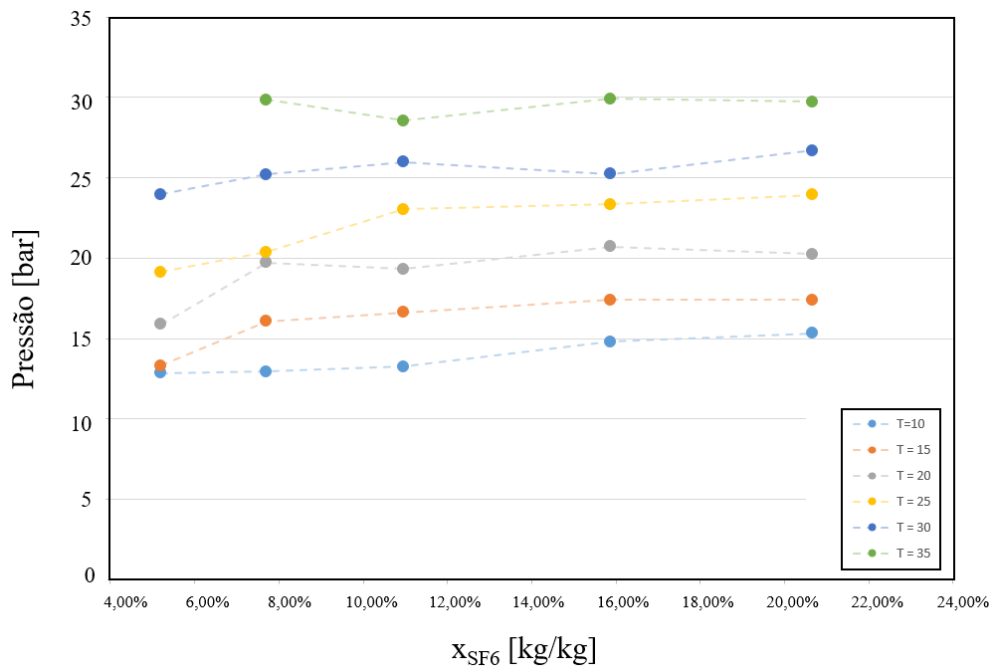
Fonte: Autoria Própria.

Vale lembrar que a região de atuação pré-definida no projeto foi próxima a região do PT-100 devido à este ser considerado um concentrador de tensão facilitando a nucleação de uma bolha, porém ao ser observada a miscibilidade parcial da mistura, novas estratégias para facilitar a identificação da transição de fases pelo ultrassom tiveram de ser consideradas, devido à nucleação da primeira bolha ser realizada sempre a partir da fase líquida inferior (rica em SF<sub>6</sub>) da célula.

#### 4.6 DIAGRAMAS PRESSÃO-COMPOSIÇÃO

Com os resultados obtidos pelo presente trabalho, curvas P-x puderam ser plotadas para as diferentes temperaturas estudadas. Os pontos adotados utilizaram o critério da maior pressão computada entre os três métodos, pois esta indicaria a primeira identificação de mudança de fase ocorrida. A Figura 4-13 ilustra os resultados obtidos.

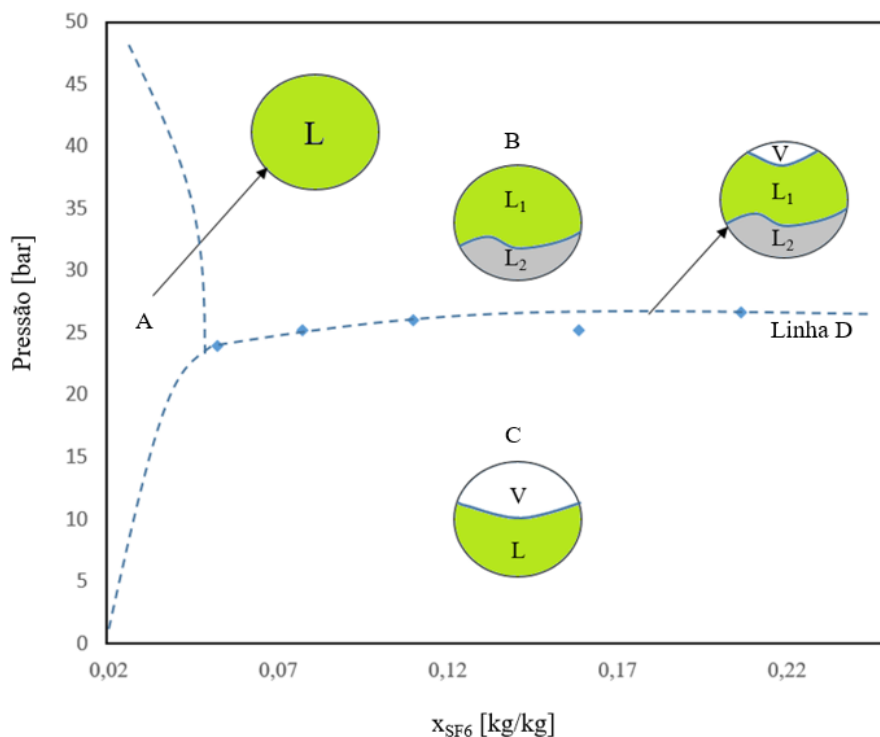
Figura 4-13: Diagrama P-x para o sistema SF<sub>6</sub>-óleo mineral para as temperaturas 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C.



Fonte: Autoria Própria.

É possível observar que, como esperado, com o aumento da temperatura, há também um aumento na pressão de bolha do sistema, porém, com a saturação do óleo com SF<sub>6</sub> e formação de uma nova fase líquida no sistema, a pressão de bolha atinge um valor constante, independente da concentração de SF<sub>6</sub> na mistura, caracterizando um sistema binário parcialmente miscível. Para uma isoterma, a partir da concentração de 7%, o aumento da concentração de SF<sub>6</sub> não reflete num aumento de pressão, o que caracteriza uma região de equilíbrio LLV, ou seja, uma região de imiscibilidade. Um diagrama esquemático P-x (Figura 4-14) pode ser ilustrado para explicar os tipos de equilíbrio de fases encontrados baseado nos resultados experimentais para pontos de bolha.

Figura 4-14: Proposta de um diagrama de fases para a mistura SF<sub>6</sub>-óleo mineral para a temperatura de 30°C.



Fonte: Autoria Própria.

Como apresentado anteriormente, a mistura SF<sub>6</sub>-óleo mineral mostrou ter uma grande região de imiscibilidade. Para altas pressões (acima dos pontos de bolha medidos), e concentrações acima de 5%, todos os pontos encontrados foram caracterizados como equilíbrios líquido-líquido, nos quais duas fases líquidas incompressíveis coexistiam no interior da célula de equilíbrio (Região B). Uma das fases líquida rica em óleo mineral (L<sub>1</sub>) e outra fase líquida rica em SF<sub>6</sub> (L<sub>2</sub>). À medida em que a despressurização tinha início, altas variações na pressão eram obtidas com pequenas alterações no volume do sistema. Porém, ao atingir as pressões de bolha medidas (Linha D), uma nova fase gasosa apareceria no sistema, gerando um equilíbrio trifásico líquido-líquido-vapor. Uma das fases líquida rica em óleo mineral (L<sub>1</sub>), e outra fase líquida rica em SF<sub>6</sub> (L<sub>2</sub>) que desapareceria na criação de uma nova fase gasosa, também rica em SF<sub>6</sub> (V). Para pressões abaixo da linha de bolha (Região C), apenas duas fases coexistiriam, uma fase líquida rica em óleo mineral (L), e outra gasosa rica em SF<sub>6</sub> (V). Para concentrações menores que 5%, uma região homogênea (Região A) de total solubilidade do SF<sub>6</sub> no óleo mineral poderia ser encontrada. Neste caso, para pressões maiores (acima do ponto de bolha) apenas uma fase líquida (L) existiria, e com a despressurização do sistema, esta daria origem a um equilíbrio bifásico líquido-

vapor, com uma fase líquida rica em óleo mineral (L), e outra fase gasosa rica em SF<sub>6</sub> (V). Este modelo pode ser extrapolado para as demais temperaturas investigadas do presente sistema.

#### 4.7 APLICAÇÃO DOS RESULTADOS NO LOOP DE GASES DENSOS

A motivação do presente trabalho é fornecer informações para o *loop* de escoamento bifásico que será instalado no laboratório do NUEM. O circuito experimental foi projetado para operar com gases de alto peso molecular (gases densos), com o propósito de simular o escoamento em altas profundidades utilizando um par de fluidos-modelo (líquido e gás). Neste caso, o SF<sub>6</sub> atuará como a fase gasosa, enquanto o óleo mineral atuará como a fase líquida em pressões de até 35 bar.

Com os resultados obtidos pelos experimentos de caracterização de equilíbrio de fases realizados pelo presente estudo, foi possível identificar informações fundamentais para o desenvolvimento do projeto. Inicialmente, foi avaliado que para que a mistura pudesse ser considerada apta para o projeto do *loop* de gases densos, esta não deveria apresentar a nucleação de uma terceira fase (ou seja, a mistura deve ter miscibilidade completa) nas condições desejadas para o experimento. Como houve esta nucleação devido à miscibilidade parcial entre os componentes, puderam ser identificadas regiões de pressão nas quais o sistema permanecerá em um equilíbrio bifásico líquido-gás.

Realizando uma média dos valores de pressão de bolha experimentais apresentados para o equilíbrio ELLV, foi possível identificar uma região de segurança para atuação do *loop* de gases densos. A Tabela 4-9 apresenta os valores abaixo dos quais o sistema deve operar para se manter no equilíbrio bifásico líquido-gás. Indica-se uma margem de segurança de 2 a 3 bar abaixo dos valores indicados pela Tabela 4-9 a fim de evitar a nucleação de uma nova fase. Além disso, é importante salientar que caso o *loop* seja projetado sem controles térmicos para todas as linhas de escoamento e atue diretamente à temperatura ambiente, indica-se que o realizador do experimento esteja atento às condições climáticas da região, levando em consideração as variações de temperaturas ao longo do dia, que podem não somente ocasionar na nucleação de uma nova fase, como também alterar as propriedades termofísicas da mistura.

Tabela 4-9: Pressão máxima de funcionamento para o loop de gases densos abaixo da qual o loop atuara em um regime de escoamento bifasico liquido-gas.

<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Pressão máxima de funcionamento [bar]</i>
10	13,8
15	16,1
20	19,1
25	22,2
30	25,5
35	29,5

Fonte: Aatoria Própria.



## 5. CONCLUSÕES

O objetivo do presente trabalho foi caracterizar experimentalmente o equilíbrio de fases do sistema binário SF<sub>6</sub>-óleo mineral, com o intuito de fornecer informações para o *loop* de escoamento bifásico que será instalado no laboratório do NUEM, definindo pressões máximas de atuação para o *loop* de gases densos, garantindo o regime de escoamento bifásico líquido-gás durante os experimentos. Foram medidas curvas de ponto de bolha da mistura para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C e composições mássicas de 5,20%, 7,70%, 10,96%, 15,87% e 20,66% de hexafluoreto de enxofre. Foi projetado um aparato experimental a partir de uma célula de alta pressão de volume variável para a aplicação do método sintético de caracterização experimental de equilíbrio de fases, o qual está à disposição do laboratório para próximos estudos envolvendo equilíbrio de fases.

Os resultados experimentais obtidos revelam uma concordância de comportamentos com os resultados apresentados pela literatura para sistemas que envolvem o SF<sub>6</sub>, diferindo dos obtidos por softwares comerciais para predição de equilíbrio de fases envolvendo modelos termodinâmicos. A mistura apresentou uma região de imiscibilidade considerável para sistemas com mais de 5% de SF<sub>6</sub> no óleo mineral, sendo possível observar a nucleação de uma segunda fase líquida rica em SF<sub>6</sub> para altas pressões.

Além disso, comparações entre os métodos de caracterização experimental puderam ser realizadas, revelando pontos fortes e limitações de cada método. Foi possível verificar a subjetividade relacionada à detecção visual da transição de fases devido as dificuldades em se identificar o momento exato da formação de uma bolha através de filmagem, bem como as limitações que os tamanhos de bolha e variação nos pontos de formação causavam nas técnicas de medidas acústicas e descontinuidade na curva pressão-volume. Sendo assim, indica-se que em casos de estudos envolvendo grandes volumes de amostragem que técnicas não-visuais de transição de fases sejam utilizadas, enquanto para pequenos volumes de amostragem que a técnica visual sempre deve estar atrelada afim de garantir a detecção exata da transição.

Diagramas de pressão-composição puderam ser desenvolvidos para as temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C e predições do comportamento das fases puderam ser realizadas através de curvas nos diagramas P-x como o exemplificado na Figura 4-14. A partir destas medições, puderam ser definidas pressões máximas de funcionamento para o *loop* de gases

densos abaixo das quais o mesmo atuaria em um regime de escoamento bifásico líquido-gás como as indicadas na Tabela 4-9.

A bancada experimental projetada e montada no laboratório do GarEsc do NUEM poderá ser utilizada para novas medições de dados de equilíbrio de fases utilizando as três técnicas apresentadas no presente trabalho. A seguir serão apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Alguns pontos que não foram abordados no desenvolvimento do presente estudo experimental são sugeridos para trabalhos futuros:

- Análise experimental dos pontos de bolha para regiões de baixa e alta concentração de SF<sub>6</sub> para a mistura SF<sub>6</sub> e óleo mineral.
- Aprimoramento das técnicas de medidas acústicas. A partir de calibrações realizadas com os sinais obtidos no presente trabalho para a mistura SF<sub>6</sub> e óleo mineral, seria possível melhorar os sinais recebidos para os próximos experimentos da mistura.
- Testes de diferentes técnicas para o controle do ponto de nucleação da primeira bolha. Com o controle do ponto de nucleação da primeira bolha do sistema, poderia ser possível identificar com mais precisão a formação de uma nova fase pelos métodos visual e acústico.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA BRASIL. “**Produção no pré-sal passa de 70% do petróleo e gás extraídos no país**”, 18 de agosto 2018. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2020-08/producao-no-pre-sal-passa-de-70-do-petroleo-e-gas-extraidos-no-pais>>.
- AGÊNCIA PETROBRÁS. “**Petrobras inicia produção em Cascade-6, no Golfo do México**”, 29 julho 2014. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-emprego/2014/07/petrobras-inicia-producao-em-cascade-6-no-golfo-do-mexico>>.
- ANP. “**Plano de Desenvolvimento Aprovado**”, Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/images/EXPLORACAO\\_E\\_PRODUCAO\\_DE\\_OLEO\\_E\\_GAS/Gestao\\_Contratos/Fase\\_Producao/Planos\\_Desenvolvimento/sumario\\_lula.pdf](http://www.anp.gov.br/images/EXPLORACAO_E_PRODUCAO_DE_OLEO_E_GAS/Gestao_Contratos/Fase_Producao/Planos_Desenvolvimento/sumario_lula.pdf)>. Lula, 2018.
- ANP. “**Os fatos que você deve saber sobre a exploração de petróleo no Pré-sal**”. Governo do Brasil, 26 out 2017. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/10/os-fatos-que-voce-deve-saber-sobre-a-exploracao-de-petroleo-no-pre-sal>>. Acesso em: 12 nov. 2018.
- BERG J.; WAGNER, Z., “**Vapour—liquid equilibrium in the sulphur hexafluoride — n-pentane system at high pressure**”; Fluid Phase Equilibria, Vol.54, 1990.
- BRUNNER, G.; TEICH, J.; DOHRN, R. “**Phase Equilibria in Systems Containing Hydrogen, Carbon Dioxide, Water and Hydrocarbons**”. Fluid Phase Equilibria, Vol.100, p. 253-268, 1994;
- BRUNNER, E.; THIES, M. C.; SCHNEIDER, G. M. “**Fluid Mixtures at High Pressures: Phase Behavior and Critical Phenomena for Binary Mixtures of Water with Aromatic Hydrocarbons**”. Journal of Supercritical Fluids, Vol. 39, p. 160-173, 2006;
- CARDOZO, J. “**Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos, Água e Dióxido de Carbono**”. Tese de Doutorado, UFRJ, 2011;
- ÇENGEL, Y. A. “**Heat transfer: A practical approach**”. Mcgraw-Hill, v. 2, 2002.
- CHIARELLO, C., e YOSHIDA, G. “**Investigação experimental do equilíbrio de fases do hexafluoreto de enxofre e outros óleos de diferentes naturezas químicas**”. Trabalho de conclusão de curso, UTFPR - Curitiba, 2016.

- 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.
- DARIDON J. L., et al. “**Petroleum characterization from ultrasonic measurement.**” Journal of Petroleum Science and Engineering 19.3-4 (1998): 281-293.
- DE MORAIS, J. M. “**Petróleo em águas profundas: Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**”, 2013
- DINARDO, J. C. “**Is mineral oil comedogenic?**” Journal of Cosmetic Dermatology, 2005.
- DOHRN, RALF & FONSECA, JOSE & PEPER, STEPHANIE. (2012). “**Experimental Methods for Phase Equilibria at High Pressures. Annual review of chemical and biomolecular engineering**”. 3. 343-67. 10.1146/annurev-chembioeng-062011-081008.
- DOMANSKA, URSZULA & MORAWSKI, PIOTR. (2002). “**High pressure investigations of (n-alkanes + ether) mixtures**Electronic supplementary information (ESI) available: **Experimental liquid solid equilibrium pressures and interpolated solid liquid equilibrium temperatures for hydrocarbon (1) + MTBE (2)**”. <http://www.rsc.org/suppdata/cp/b2/b200711h/>Presented at the ESAT 2000, 18th European Seminar on Applied Thermodynamics, June 8 11 2000, Kutná Hora, Czech Republic. Physical Chemistry Chemical Physics - PHYS CHEM CHEM PHYS. 4. 2264-2268. 10.1039/b200711h.
- ELLIOT, J.R., LIRA, C.T. “**Introductory Chemical Engineering Thermodynamics**”, New York: Editora Prentice Hall; 2. ed., 2012.
- FONSECA, José M.S. e DOHRN, Ralf e PEPER, Stephanie. “**High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005-2008)**”. Fluid Phase Equilibria, v. 300, n. 1–2, p. 1–69, 2010.
- FONSECA, José M.S. e DOHRN, Ralf e PEPER, Stephanie. “**High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004)**”. Fluid Phase Equilibria, 2005.
- 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.
- GIRAUDEAU, Franck et al. “**Henry's law constant for hydrogen in high temperature water with dissolved lithium and boron**”. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 86, n. 6, p. 1032-1038, 2008.
- GREGOROWICZ, J. “**Phase behaviour in the vicinity of the three-phase solid–liquid–vapour line in asymmetric nonpolar systems at high pressures**”. Fluid phase equilibria, v. 240, n. 1, p. 29-39, 2006.
- GUDER, C.; WAGNER, W. “**A reference equation of state for the thermodynamic properties of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) for temperatures from the melting line to 625 K and pressures up to 150 MPa**”. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 38, n. 1, p. 33-94, 2009.
- HURLY, John J.; DEFIBAUGH, Dana R.; MOLDOVER, Michael R.” **Thermodynamic properties of sulfur hexafluoride. International journal of thermophysics**”, v. 21, n. 3, p. 739-765, 2000.
- IBP. “**Gás do Pré-sal: Oportunidades, Desafios e Perspectivas**”, 2017. Disponível em: <[https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/04/2017\\_TD\\_Gas\\_do\\_Pre\\_Sal\\_Oportunidades\\_Desafios\\_e\\_Perspectivas-1.pdf](https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/04/2017_TD_Gas_do_Pre_Sal_Oportunidades_Desafios_e_Perspectivas-1.pdf)>.
- ILIC, Ljiljana et al. “**Phase behavior of sunflower oil and soybean oil in propane and sulphur hexafluoride**”. The Journal of Supercritical Fluids, v. 51, n. 2, p. 109-114, 2009.
- KATO, Masahiro et al. “**Volumetric behavior and saturated pressure for carbon dioxide+ ethyl acetate at a temperature of 313.15 K**”. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 51, n. 3, p. 1031-1034, 2006.
- KBC ADVANCED TECHNOLOGIES. **Multiflash** [programa de computador]. 2016.
- KLEMM, Wilhelm; HENKEL, Paul. “**Über einige physikalische Eigenschaften von SF<sub>6</sub>, SeF<sub>6</sub>, TeF<sub>6</sub> und CF<sub>4</sub>**”. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, v. 207, n. 1, p. 73-86, 1932.
- KOCH, D. “**SF<sub>6</sub> properties, and use in MV and HV switchgear**”. Schneider Electric, Cahier technique no. 188, 2003.
- KOGLBAUER, Gerald; WENDLAND, Martin. “**Water vapor concentration enhancement in compressed humid nitrogen, argon, and carbon dioxide**”

- measured by Fourier transform infrared spectroscopy**". Journal of Chemical & Engineering Data, v. 53, n. 1, p. 77-82, 2007.
- KORDIKOWSKI, A.; POLIAKOFF, M. "**Acoustic Probing of Phase Equilibria in near-Critical Fluids**". Fluid Phase Equilibria, Vol. 150-151, p. 493-499, 1998;
- KURZEJA, N., Th TIELKES, and W. WAGNER. "**The nearly classical behavior of a pure fluid on the critical isochore very near the critical point under the influence of gravity.**" International journal of thermophysics 20.2 (1999): 531-561.
- LI, G. et al. "**Solubility measurements of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in polypropylene and ethene/octene copolymer**". Journal of applied polymer science, v. 103, n. 5, p. 2945-2953, 2007.
- LUBRAX. **LUBRAX COMPSOR PAO**: Informações Técnicas, 2011.
- LUBRAX. **LUBRAX HYDRA XP**: Informações Técnicas, 2011.
- MEHL, A. "**Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos e CO<sub>2</sub> Supercrítico**". Tese de Doutorado, UFRJ, 2009;
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA "**Resenha Energetica Brasileira – Oferta e Demanda de Energia, Instalações Energéticas e Energia no Mundo**", 2019.
- MORAIS, José Mauro de. "**Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore**". 2013.
- NU-CALGON. **Nu-Calgon Product Bulletin**, 2008.
- PANTOULA, Maria et al. "**Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems: Part II—Swelling**". The Journal of supercritical fluids, v. 39, n. 3, p. 426-434, 2007.
- PERKO, T.; 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.
- PETERSHON, E. "**Potencial Petrolífero Brasileiro e as Rodadas de Licitações da ANP**", 2018.
- POVEY, MALCOLM J.W. "**Ultrasonic Techniques for Fluids Characterization**", 1997
- PRIDEAUX. B. R. , 1906, J. Chem. Soc.JCSOA90368-1769 1, 316.
- RUDNICK, L. "**Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants: Chemistry and technology**". CRC Press, 2013.

- RUIVO, Rui M.; COUTO, Ricardo M.; SIMÕES, Pedro C. “**High-pressure phase equilibria of the ternary system oleic acid+ squalene+ carbon dioxide**”. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 52, n. 2, p. 566-570, 2007.
- SHOHAM, Ovadia. “**Mechanistic modeling of gas-liquid two-phase flow in pipes**”. 2006.
- 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.
- THE LINDE GROUP. “**Sulfur Hexafluoride Brouchure: Sulfur hexafluoride, quality assured solutions and services**”, 2018.
- THOMAS, J. E. “**Fundamentos de engenharia de petróleo**”. Interciencia, p. 11–13, 2001.
- TSUJI, Tomoya et al. “**Hydrogen solubility in a chemical hydrogen storage medium, aromatic hydrocarbon, cyclic hydrocarbon, and their mixture for fuel cell systems**”. Fluid phase equilibria, v. 228, p. 499-503, 2005.
- VONDRAK, J.; SEDLARIKOVA, M.; LIEDERMANN, K. “**Sulfur hexafluoride, its properties and use**”. Feedback, v. 91, 1997.
- YAWS, Carl L. “**Handbook of vapor pressure: volume 4: inorganic compounds and elements**”. Gulf Professional Publishing, 1995.

## APÊNDICE A – ANÁLISE DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS

Erros ou incertezas estão presentes quando medições experimentais são feitas. A confiabilidade dos resultados experimentais está relacionada ao grau de incerteza das variáveis medidas. A incerteza revela a falta de conhecimento da variável mensurada e pode ser definida genericamente por uma propriedade  $X$  com uma incerteza de  $u_c$  (COLEMAN e STEELE, 2018).

$$X_{medido} = X_{real} + u_c \quad (A-1)$$

A incerteza padrão pode ser definida como o desvio do valor de maior confiança e pode ser calculada a partir da equação A-2, na qual o desvio padrão ( $S_x$ ) é medido a partir do número de medições ( $N$ ) na propriedade  $X$ .

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - X_{méd})^2} \quad (A-2)$$

A média dos valores medidos está indicado como  $X_{méd}$  e pode ser calculado pela equação A-3.

$$X_{méd} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (A-3)$$

A temperatura foi monitorada utilizando um sensor RTD PT-100 da Omega (modelo P-M-1/10-1/8-6-0-P-3) de diâmetro igual a 1/8", com 6" de comprimento apto a captar temperaturas variando entre -100 e 400°C, conectado a um condicionador de sinal tipo corrente contínua o qual produz um sinal de tensão proporcional à temperatura. Realizando o procedimento de calibração foi possível determinar a incerteza da grandeza medida através da equação A-4, na qual  $T_{ref}$  é o valor medido através de um termômetro de mercúrio,  $T_{PT-100}$  é o valor medido pelo PT-100 e  $C$  é o grau de ajuste da curva. Foram realizados 5 testes para as temperaturas de 10, 15, 20, 25 e 30°C.



$$u_{cal} = \sqrt{\frac{\sum (T_{ref} - T_{PT-100})^2}{N - (1 + C)}} = 0,65 \quad (A-4)$$

A partir do valor calculado, foi possível realizar o cálculo da incerteza  $u_c$  pela equação A-5. O erro do termômetro de referência é de 0,09°C.

$$u_c^2 = u_{cal}^2 + u_{ref}^2 = 0,09 \quad (A-5)$$

Assim, a partir dos resultados obtidos para a incerteza, foi possível observar que pelo coeficiente k de 1,96 para o grau de confiança de 95%, que a incerteza medida foi de 0,21°C.

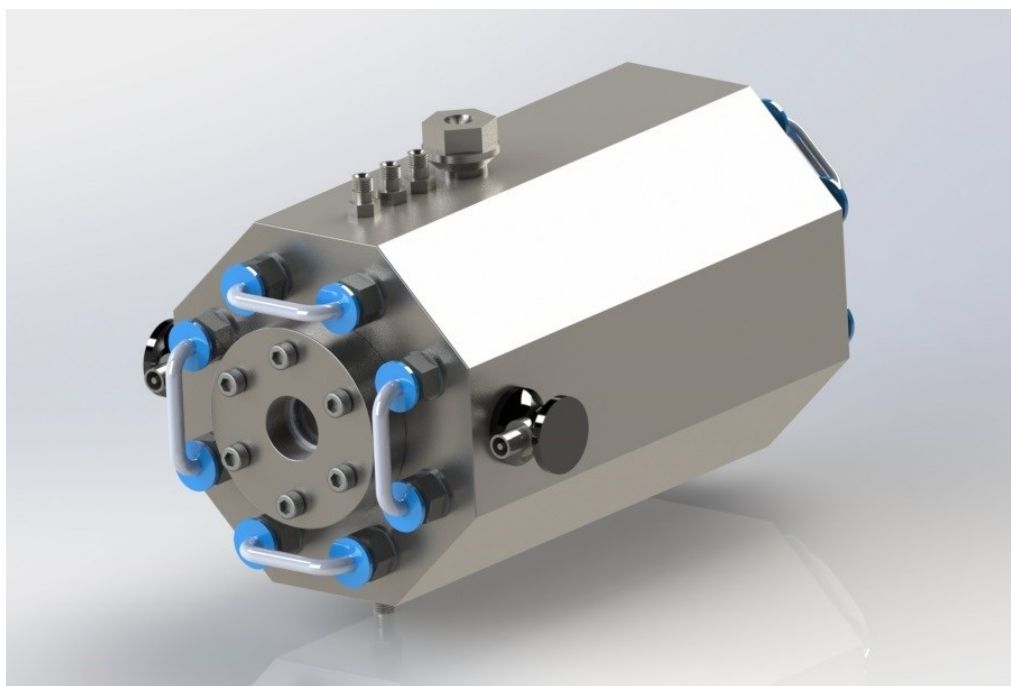
Para as medições de pressão, foi utilizado um transdutor da Yokogawa modelo EJX610A-C para medições de pressão absoluta em um range de -1 a 100 bar com a precisão de 0,04%.

Para os valores obtidos para o volume e pressão das bombas TELEDYNE ISCO (260D e 260HP) a incerteza de volume foi de 0,0001 mL como previsto em catálogo. Ambas trabalham com uma precisão na pressão de 0,5% do spam completo

## ANEXO A – PROJETO DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO DE FASES

A célula de equilíbrio tem a função de armazenar a mistura durante o processo de caracterização, bem como a de garantir as condições termodinâmicas necessárias para o desenvolvimento do experimento. Primeiramente, foi avaliada a possibilidade de se adquirir uma célula de equilíbrio desenvolvida comercialmente por desenvolvedores nacionais, porém, devido a condições de orçamento, decidiu-se desenvolver uma célula de equilíbrio dentro das instalações do NUEM, a partir de estudos de células já existentes e das necessidades do presente projeto. A Figura A-1 ilustra o projeto da célula desenvolvida.

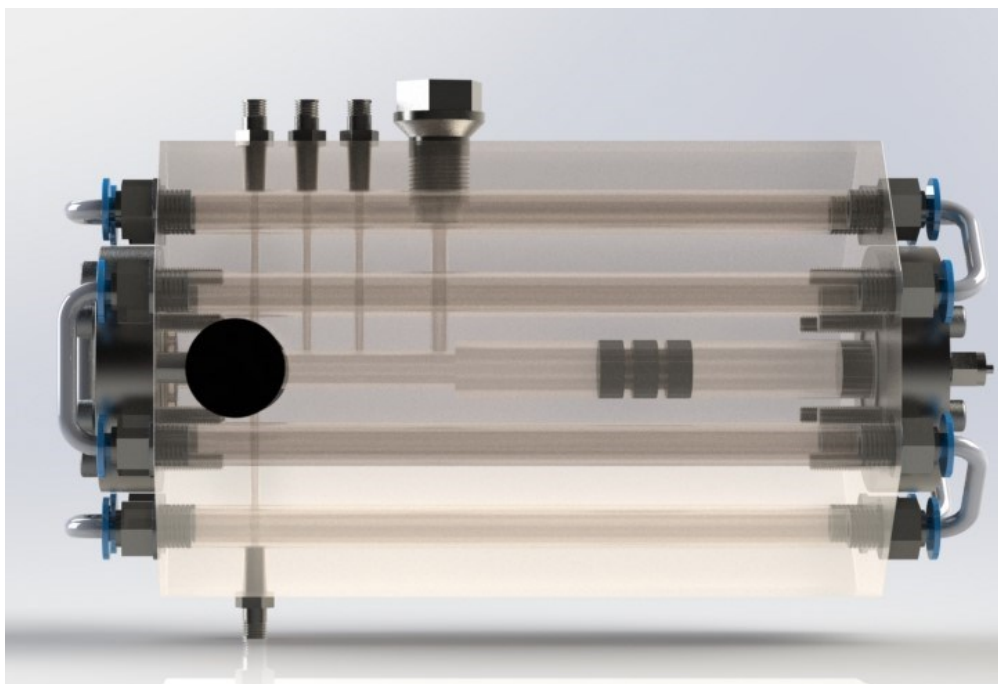
Figura A- 1: Ilustração da célula projetada.



Fonte: Autoria Própria.

A célula projetada será de volume variável, sendo movida por um pistão que se movimentará na parte traseira da câmara de mistura da célula. A Figura A-2 ilustra a vista lateral do projeto, na qual é possível a visualização do interior da célula de equilíbrio. A célula será fabricada em aço inox 316L, e pode ser utilizada para medições tanto pelo método visual quanto pelos métodos acústico e mudanças PVT.

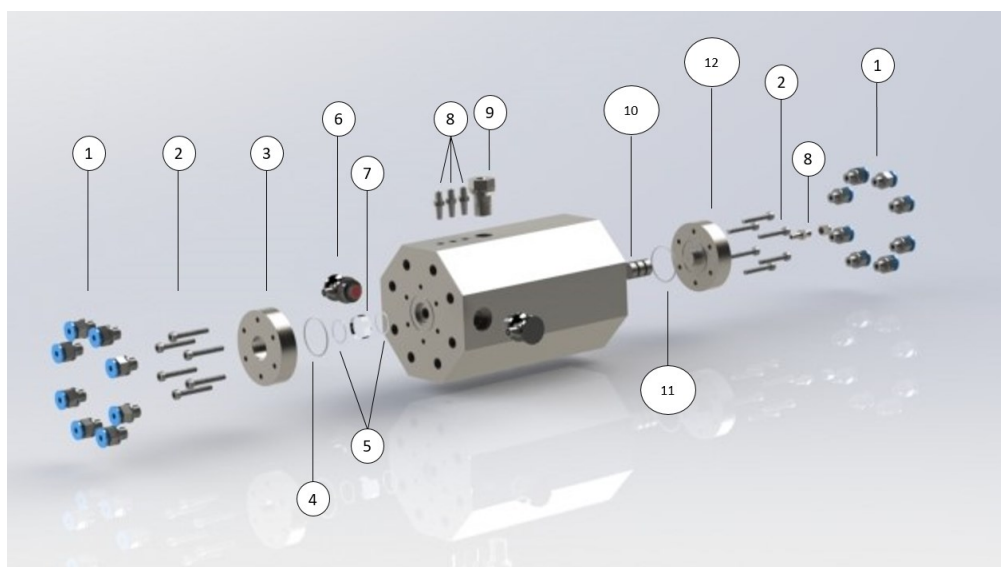
Figura A- 2: Vista lateral da célula projetada.



Fonte: Autoria Própria.

A vista explodida da célula está ilustrada na Figura A-3.

Figura A- 3: Vista explodida da célula projetada.



Fonte: Autoria Própria.

Os principais componentes associados a célula estão listados abaixo:

- Conexões Engate Rápido Rosca Macho 1/4 X Mangueira Tubo 6mm (1):  
Projetadas para trabalhar sob pressões de até 80 psi, estas são responsáveis

pela entrada e saída do fluido de circulação do banho termostático, a fim de garantir condições isotérmicas no interior da célula.

- Parafusos de fixação (2): Foram selecionados um total de 12 parafusos M6 (6 para cada flange) responsáveis pela fixação dos flanges na célula de equilíbrio. Os parafusos foram selecionados utilizando o catálogo TELLEP da empresa *Metalac Sps Technologies*. Foi utilizado o *software* da própria empresa para o cálculo do número e do diâmetro de parafusos necessários para a utilização dos flanges do projeto.
- Flange de visualização (3): A flange de visualização foi projetada para o encaixe dos parafusos e da janela de safira a fim de garantir a vedação do interior da célula de equilíbrio.
- Oring-s (4 e 11) de diâmetro nominal de 42mm responsáveis por garantir a vedação entre o flange e a célula de equilíbrio.
- Anéis de teflon (5 e 9): São utilizados 4 anéis de teflon com a finalidade de garantir a vedação dos compartimentos em que há a presença de janelas de safira. Estes estão posicionados entre a flange de visualização e a parte frontal célula e entre a câmara de iluminação e a parte superior.
- Par de transdutores (emissor e receptor) de ultrassom (Olympus modelo A603S-RB), instalados nas laterais da célula através de um sistema rosqueado (6). O transdutor tem diâmetro nominal de 1/2" e possuem uma frequência de operação de 1 MHz. O transdutor emissor converte o sinal elétrico enviado pela placa geradora em sinal de ultrassom. Este sinal atravessa o interior da célula onde se encontra a mistura e é recebido no transdutor receptor. Este transforma o sinal acústico em sinal elétrico e o transfere para o osciloscópio para que possa ser avaliada a velocidade do som no meio estudado.
- Janelas de Safira (7 e 9): As janelas de safira tem a função de garantir a visualização no interior da célula A janela que se encontra acoplada ao componente 9 garante a iluminação, enquanto a janela 7 é utilizada para a observação da mistura.

- Conectores *Swagelok* 1/8 (8): Conector modelo SS-200-1-2 em Aço Inoxidável 316. A célula dispõe de três entradas na parte superior, cujas funções são: alimentação de SF<sub>6</sub> na câmara, tomadas de temperatura e uma entrada extra na região superior para obtenção de amostras do fluido menos denso para posterior análises de cromatografia. Está também dispõe de uma entrada inferior para amostragens do fluido menos denso, e uma na região traseira para entrada do fluido hidráulico.
- Câmara de iluminação (9): Responsável pela entrada de luz no interior da célula, está acoplada a uma lâmpada de LED responsável pela iluminação.
- Pistão (10): O pistão tem a função de garantir a pressão desejada para a mistura a partir da pressão fornecida pela bomba seringa. O pistão está em contato com dois o-rings, que proporcionam a vedação dos compartimentos da célula, garantindo que o fluido hidráulico responsável pela pressão no interior da célula não contamine a mistura de trabalho.
- Flange de entrada (12): A flange de entrada é responsável pela entrada do fluido hidráulico na parte traseira da célula de equilíbrio. Está acoplada, através de um conector *Swagelok* a tubulação na qual o fluido hidráulico está sendo bombeado pela bomba seringa.

A célula foi projetada para suportar pressões de até 300 bar, justificando a utilização do aço 316L, cujas principais propriedades mecânicas estão ilustradas na Tabela A-1.

Tabela A-1: Propriedades físicas do aço 316L.

<i>Propriedade</i>	<i>Aço Inox 316L</i>
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	~7888,77
Condutividade térmica (W/m K)	~15,05
Módulo de elasticidade (GPa)	200
Resistividade elétrica (Ω-polegada)	0.0000295
Capacidade térmica (J/kg K)	502,08
Limite de resistência (Mpa)	530
Limite de escoamento (Mpa)	260

Fonte: Outokumpo (2018).