

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**BRUNO MARTINI PASCOTTINI**

**PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE MÚTUA DE ÁGUA EM  
HIDROCARBONETOS E ÓLEOS UTILIZANDO O MODELO  
COSMO-SAC**

Porto Alegre  
Dezembro de 2018

**BRUNO MARTINI PASCOTTINI**

**PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE MÚTUA DE ÁGUA EM  
HIDROCARBONETOS E ÓLEOS UTILIZANDO O MODELO  
COSMO-SAC**

Trabalho de Conclusão apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Químico.

ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Paula Bettio Staudt

Porto Alegre  
Dezembro de 2018

## RESUMO

O petróleo é um recurso natural e matéria prima para diversos segmentos industriais. Essa *commodity* envolve um mercado de movimentações financeiras massivas além de interesses de instituições de pesquisa pelo constante desenvolvimento de tecnologias visando o aumento da eficiência e rendimentos das operações. Especificamente sobre processos de extração, neste trabalho foi estudada a modelagem do equilíbrio de fases líquidas e a sua dependência com a temperatura da mistura não-ideal do processo de tratamento primário do petróleo cru. Modelos de energia de Gibbs de excesso emergentes quanto a suas bases teóricas e preditividade, COSMO-SAC e F-SAC, foram comparados quantitativamente no que se refere à estimação da solubilidade da água na fase rica em óleos e qualitativamente nas solubilidades de ambas as fases no sistema formado por água e hidrocarbonetos de estrutura definida.

A técnica de pseudocomponentes foi aplicada para caracterização dos petróleos estudados e aproximações quanto às estruturas desses pseudocomponentes foram avaliadas visando à determinação de parâmetros geométricos necessários para a estimação das interações entre os componentes das fases líquidas. O simulador de processos iiSE foi utilizado para o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre as fase. Os modelos F-SAC e COSMO-SAC foram comparados entre si. Ambos modelos foram acoplados à EoS de SRK e regra de mistura SCMR. O erro absoluto médio foi calculado com base nas curvas de solubilidade e pontos experimentais das referências sendo o modelo F-SAC um pouco superior ao COSMO-SAC quanto à qualidade de predição com 0,2108 contra 0,2681. Não houve indícios que a aproximação estrutural dos pseudocomponentes de massa molar definida por unidades repetidoras de grupos  $-CH_3$  e  $-CH_2-$  implicou em erros significativos.

**Palavras-Chave: Petróleo cru, Equilíbrio líquido-líquido, COSMO-SAC, Solubilidade.**

## ABSTRACT

Oil is a natural resource and a feedstock to several industrial segments. This commodity embraces a market of massive financial transactions and interests of research and constant development of technologies to increase the efficiency and yield of operations. Specifically about the extraction processes, in this work the non-ideal liquid-liquid equilibria of primary oil treatment was studied and modelled considering the temperature dependency. Excess Gibbs free energy arising models, COSMO-SAC and F-SAC, were quantitatively compared in the prediction of water solubility in the oil-rich phase and qualitatively regarding both phases in the system composed of water and well-defined hydrocarbons.

Pseudization technique was applied to characterize the studied crude oils and the hypothesis of the molecular pseudostructures was evaluated aiming to determinate the geometrical parameters needed to estimate the interactions between components of liquid phases. The calculation of the thermodynamic equilibrium was performed in the iiSE process simulator. The models F-SAC and COSMO-SAC were compared against each other. These models were coupled to SRK EoS and SCMR mixing rule. The absolute average deviation was calculated based on the solubility curves and experimental data from literature, being the F-SAC model slightly better than COSMO-SAC regarding its prediction quality with 0,2108 of absolute average deviation against 0,2681. There were not indications that the structural assumption of well-defined molar mass pseudocomponents consisting in repeating units of the groups  $-\text{CH}_3$  and  $-\text{CH}_2-$  implicated in significant errors.

**Keywords:** Crude oil, Liquid-liquid equilibrium, COSMO-SAC, Solubility.

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Modelo esquemático de acumulação de hidrocarbonetos (sob estrutura anticlinal) com base nos processos de migração primária e secundária. Fonte: Adaptado do livro “Petroleum Formation and Occurrence”, 2ª Ed. (1985) . . . . .	16
2.2	Curvas de destilação obtidas através das metodologias ASTM-D86 e TBP para uma amostra de Querosene. Fonte: Adaptado do livro “Characterization and Properties of Petroleum Fractions”, 1ª Ed. (2005) . . . . .	20
2.3	Representação da cavidade de uma molécula de n-pentano (em tom amarelado) a partir do raio de van der Waals ( $r_{vdw}$ ) e raio do solvente ( $r_{solv}$ ). Fonte: Dissertação de mestrado de Gerber (2012). . . . .	23
2.4	Representação gráfica das superfícies de cargas induzidas da água, acetona, n-hexano e 1-octanol, com base na técnica COSMO. . . . .	24
2.5	perfil- $\sigma$ da água, acetona, n-hexano e 1-octanol. . . . .	25
2.6	Comparação entre os perfis-sigma das moléculas de benzeno e n-pentanol para os modelos COSMO-SAC e F-SAC. . . . .	29
3.1	Representação do separador trifásico simulado no ambiente de trabalho do programa iiSE. . . . .	31
3.2	Gráficos de temperatura de ebulição versus fração volumétrica com cortes volumétricos referentes aos pseudocomponentes de petróleos. Fonte: Simulador de processos iiSE (VRTech, 2015) . . . . .	33
3.3	Representação tridimensional das cavidades e cargas induzidas dos grupos funcionais $CH_2$ e $CH_3$ . . . . .	35
4.1	Curvas de solubilidade da água no petróleo Nafta em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de <i>SRK</i> , regra de mistura <i>SCMR</i> e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC. . . . .	37
4.2	Curvas de solubilidade da água no petróleo Querosene em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de <i>SRK</i> , regra de mistura <i>SCMR</i> e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC. . . . .	38
4.3	Curvas de solubilidade da água no petróleo Huntington Beach em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de <i>SRK</i> , regra de mistura <i>SCMR</i> e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC. . . . .	39

4.4	Curvas de solubilidade da água no petróleo Peace River em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de <i>SRK</i> , regra de mistura <i>SCMR</i> e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC. . . . .	40
4.5	Curvas de solubilidade da água no petróleo Coalinga em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de <i>SRK</i> , regra de mistura <i>SCMR</i> e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC. . . . .	41
4.6	Curvas de solubilidade da água no petróleo Cat Canyon em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de <i>SRK</i> , regra de mistura <i>SCMR</i> e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC. . . . .	41
4.7	Curvas de solubilidade da água no petróleo Lube Oil em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de <i>SRK</i> , regra de mistura <i>SCMR</i> e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC. . . . .	42
4.8	Curvas de solubilidade das duas fases líquidas em equilíbrio compostas por água e n-octano em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de <i>SRK</i> , regra de mistura <i>SCMR</i> e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC. . . . .	44
4.9	Curvas de solubilidade das duas fases líquidas em equilíbrio compostas por água e 1-octeno em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de <i>SRK</i> , regra de mistura <i>SCMR</i> e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC. . . . .	44
4.10	Curvas de solubilidade das duas fases líquidas em equilíbrio compostas por água e etil-ciclohexano em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de <i>SRK</i> , regra de mistura <i>SCMR</i> e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC. . . . .	45
4.11	Curvas de solubilidade das duas fases líquidas em equilíbrio compostas por água e benzeno em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de <i>SRK</i> , regra de mistura <i>SCMR</i> e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC. . . . .	45

## LISTA DE TABELAS

2.1	Ranking mundial de reservas comprovadas em barris de petróleo. Fonte: Adaptado do site da Agência Central de Inteligência dos Estados Unidos (2017). . . . .	17
3.1	Curva de destilação (ASTM-D86) dos petróleos Nafta e Querosene. Fonte: Gristwold e Kasch (1942). . . . .	32
3.2	Parâmetros da Equação 3.7 que calcula temperatura e pressão críticas como função da massa molar e densidade relativa das frações de petróleo. Fonte: Artigo de Possani et al. (2014) . . . . .	33
3.3	Petróleos considerados nesse trabalho com dados e parâmetros calculados. Fonte: Adaptado de Possani et al. (2014). . . . .	34
3.4	Parâmetros globais do modelo COSMO-SAC utilizado nas simulações. Fonte: Repositório virtual <i>GitHub</i> do Laboratório Virtual de Predição de Propriedades da UFRGS (LVPP, 2018). . . . .	36
3.5	Parâmetros dos grupos e subgrupos do modelo F-SAC. Fonte: Possani et al. (2014). . . . .	36
4.1	Tabela com os valores do erro médio absoluto ( $AAD_{LLE}$ ) para cada uma das misturas entre petróleos e água estudados com os modelos F-SAC e COSMO-SAC. . . . .	43

## LISTA DE ABREVIATURAS

AAD	<i>Absolute Average Deviation</i>
AIChE	<i>America Institute of Chemical Engineers</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CIA	<i>Central Intelligence Agency</i>
COSMO-RS	<i>COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents</i>
COSMO-SAC	<i>COnductor-like Screening MOdel Segment Activity Coefficient</i>
DEQUI	Departamento de Engenharia Química
EoS	<i>Equation of State</i> ou Equação de Estado
F-SAC	<i>Functional Segment Activity Coefficient</i>
iiSE	<i>Industrial Integrated Simulation Environment</i>
LLE	Equilíbrio Líquido-Líquido ou <i>Liquid-liquid Equilibrium</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
OPEC	Organização dos Países Exportadores de Petróleo ou <i>Organization of Petroleum Exporting Countries</i>
SCMR	<i>Self-consistent Mixing Rule</i>
SRK	<i>Soave-Redlich-Kwong</i>
TBP	<i>True Boiling Point</i> ou Ponto de Ebulição Verdadeiro
UNIFAC	<i>UNIversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficient</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E_0^{HB}$	Parâmetro empírico da energia da ligação de hidrogênio na temperatura de referência	-
$E^{HB}$	Função empírica dependente da temperatura componente do cálculo da energia de interação	-
$G_\gamma^E$	Energia de Gibbs em excesso calculada com um modelo de atividade	$\text{J mol}^{-1}$
$I$	Variável auxiliar utilizada no equacionamento da regra de mistura	-
$I_0$	Parâmetro da variável auxiliar	-
$M_w$	Massa molar	$\text{g mol}^{-1}$
$P$	Pressão	Pa
$P_c$	Pressão crítica	Pa
$Q_k^+$	Área absoluta carregada positivamente do grupo funcional $k$	$\text{Å}^2$
$Q_k^-$	Área absoluta carregada negativamente do grupo funcional $k$	$\text{Å}^2$
$Q_k^0$	Área absoluta neutra do grupo funcional $k$	$\text{Å}^2$
$Q_k$	Área superficial do segmento $k$	$\text{Å}^2$
$R$	Constante Universal dos Gases Ideais	$8,3145 \text{ J g mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$R_k$	Volume do segmento $k$	$\text{Å}^3$
$SG_{oil}$	Densidade relativa do óleo em relação à água a 60°F	-
$T$	Temperatura	K
$T_0$	Temperatura de referência	323,15 K
$T_b$	Temperatura de ebulição	K
$T_c$	Temperatura crítica	K
$T_r$	Temperatura reduzida	-
$V$	Volume molar	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$V^E$	Volume molar de excesso	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$V_i$	Volume molar da substância $i$ pura	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$\Delta G_{i/i}^{*res}$	Varição da energia de Gibbs para restauração da carga ao redor de um soluto em um líquido puro		$\text{J mol}^{-1}$
$\Delta G_{i/s}^{*res}$	Varição da energia de Gibbs para restauração da carga ao redor de um soluto em uma solução		$\text{J mol}^{-1}$
$\Delta W$	Energia de troca para obter par $(\sigma_m, \sigma_n)$ a partir de par neutro		$\text{J mol}^{-1}$
$\Gamma_s(\sigma_m)$	Coefficiente de atividade do segmento de carga $\sigma_m$		-
$\alpha$	Dependência do termo atrativo de SRK com a temperatura		-
$\alpha'$	Constante de desajuste de carga	$35\,750 \text{ kJ}\text{\AA}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ e}^{-2}$	
$\beta_m$	Parâmetro empírico do segmento $m$		-
$\beta_n$	Parâmetro empírico do segmento $n$		-
$\beta_{m,n}$	Parâmetro empírico médio dos segmento $m$ e $n$		-
$\beta_{m,n}^{HB}$	Parâmetro empírico dependente da temperatura referente aos segmentos $m$ e $n$ , doadores e aceptores, na formação de ligações de hidrogênio		-
$\delta_i$	Variável auxiliar utilizada no equacionamento da regra de mistura		-
$\epsilon$	Parâmetro de equação de estado cúbica generalizada		-
$\epsilon_0$	Permissividade no vácuo	$8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$	
$\gamma_i^\alpha$	Coefficiente de atividade do componente $i$ na fase $\alpha$		-
$\gamma_i^\beta$	Coefficiente de atividade do componente $i$ na fase $\beta$		-
$\gamma_i^{comb}$	Contribuição combinatorial do coeficiente de atividade do componente $i$		$\text{J mol}^{-1}$
$\gamma_i^{res}$	Contribuição residual do coeficiente de atividade do componente $i$		$\text{J mol}^{-1}$
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade do componente $i$		-
$\hat{f}_i^\alpha$	Fugacidade do componente $i$ na fase $\alpha$ da mistura		Pa
$\hat{f}_i^\beta$	Fugacidade do componente $i$ na fase $\beta$ da mistura		Pa
$\hat{f}_i$	Fugacidade do componente $i$ na mistura		Pa
$\nu_k^{(i)}$	Número de subgrupos $k$ contidos na molécula $i$		-
$\omega$	Fator Acêntrico		-
$\phi'_i$	Fração volumétrica modificada da molécula $i$		-

$\phi_i$	Fração volumétrica da molécula $i$	-
$\psi$	Parâmetro de equação de estado cúbica generalizada	-
$\sigma_k^+$	Densidade de carga do segmento $k$ positivo	$e \text{ nm}^{-2}$
$\sigma_k^-$	Densidade de carga do segmento $k$ negativo	$e \text{ nm}^{-2}$
$\theta$	Função empírica dependente da temperatura componente do cálculo da energia de interação	-
$\theta^{HB}$	Parâmetro empírico que considera o efeito da temperatura nas ligações de hidrogênio entre os segmentos $m$ e $m$	-
$\theta_i$	Fração da área superficial da molécula $i$	-
$a$	Termo atrativo	$\text{J}^2 \text{ K}^{0,5} \text{ mol}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$
$a_i$	Termo de atrativo da equação SRK da substância $i$ pura	$\text{J}^2 \text{ K}^{0,5} \text{ mol}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$
$b$	Termo de co-volume	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$b_i$	Termo de co-volume da equação SRK da substância $i$ pura	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$f_i$	Fugacidade do componente $i$ puro	Pa
$n_i$	Número total de segmentos da molécula $i$	-
$p_i(\sigma_m)$	Probabilidade de encontrar um elemento na molécula $i$ com densidade de carga $\sigma_m$	-
$q_i$	Área superficial total da molécula $i$	$\text{Å}^2$
$r_i$	Volume total da molécula $i$	$\text{Å}^3$
$x_i^\alpha$	Fração molar do componente $i$ na fase $\alpha$	-
$x_i^\beta$	Fração molar do componente $i$ na fase $\beta$	-
$x_i$	Fração molar do componente $i$ na mistura	-

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	13
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	15
<b>2.1</b>	<b>Petróleo</b>	15
2.1.1	Origem geológica	15
2.1.2	Disponibilidade mundial e nacional do petróleo	15
2.1.3	Tecnologia e extração	17
<b>2.2</b>	<b>Caracterização</b>	18
2.2.1	ASTM D-86	19
2.2.2	Pseudocomponentes	20
<b>2.3</b>	<b>Modelos Termodinâmicos</b>	21
2.3.1	COSMO-SAC – COnductor-like Screening MOdel - Segment Activity Coefficient	23
2.3.2	F-SAC – Functional Segment Activity Coefficient	27
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA COMPUTACIONAL</b>	30
<b>3.1</b>	<b>Simulação do problema de solubilidade</b>	30
<b>3.2</b>	<b>Caracterização das correntes de petróleo</b>	31
<b>3.3</b>	<b>Construção dos perfis-sigma das moléculas de petróleo</b>	34
<b>3.4</b>	<b>Simulação da mistura envolvendo hidrocarbonetos com estrutura definida e água</b>	35
<b>3.5</b>	<b>Parametrização</b>	35
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	37
<b>4.1</b>	<b>Resultados referentes às misturas de óleos e água</b>	37
<b>4.2</b>	<b>Resultados referentes às misturas de hidrocarbonetos e água</b>	42
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	47
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	49

# 1 INTRODUÇÃO

O consumo de petróleo está intimamente ligado ao desenvolvimento, economia e consumos da sociedade moderna de forma global, sendo este uma *comodity* de alto valor. O valor de mercado médio, em outubro de 2018, de um barril de petróleo-cru, equivalente a um pouco menos de 160 litros, está na margem de U\$70,00 (AL-QAHTANI; BAIKALIZADEH, 2018) aliado a um prognóstico de elevação desse valor ao par que a escassez do recurso aumenta. O valor é justificado pela alta demanda e ampla variedade de produtos viabilizados pela utilização industrial dessa matéria-prima. As indústrias petrolíferas e petroquímicas são fortemente influentes na economia e política em função das movimentações de montantes monetários massivos.

O petróleo é um recurso natural não renovável que envolve interesse extrativo na maioria dos reservatórios formados. Esse processo de extração pode ocorrer de formas variadas conforme a necessidade e geologia do acúmulo, mas sempre envolvendo processos de separação de fases entre gases, hidrocarbonetos e água. A descrição do equilíbrio de fases destes sistemas não é trivial devido à complexidade inerente envolvendo a completa definição da composição de petróleos.

Assim, a modelagem do equilíbrio de fases líquidas água/óleos e sua dependência com a temperatura é o objetivo geral deste trabalho. O sistema de estudo apresenta comportamento não-ideal e baixa solubilidade mútua. A simulação de um separador trifásico foi realizada utilizando uma equação de estado cúbica acoplada a um modelo de atividade através de uma regra de mistura. Serão comparados, como um dos objetivos específicos, dois modelos de energia de Gibbs de excesso emergentes no meio acadêmico quanto as suas formulações teóricas e bons resultados preditivos para uma gama de sistemas: COSMO-SAC e F-SAC.

A caracterização dos óleos será realizada utilizando a técnica de pseudocomponentes e consequentes aproximações necessárias para utilização dos modelos citados acima que envolvem parâmetros geométricos moleculares.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Petróleo

#### 2.1.1 Origem geológica

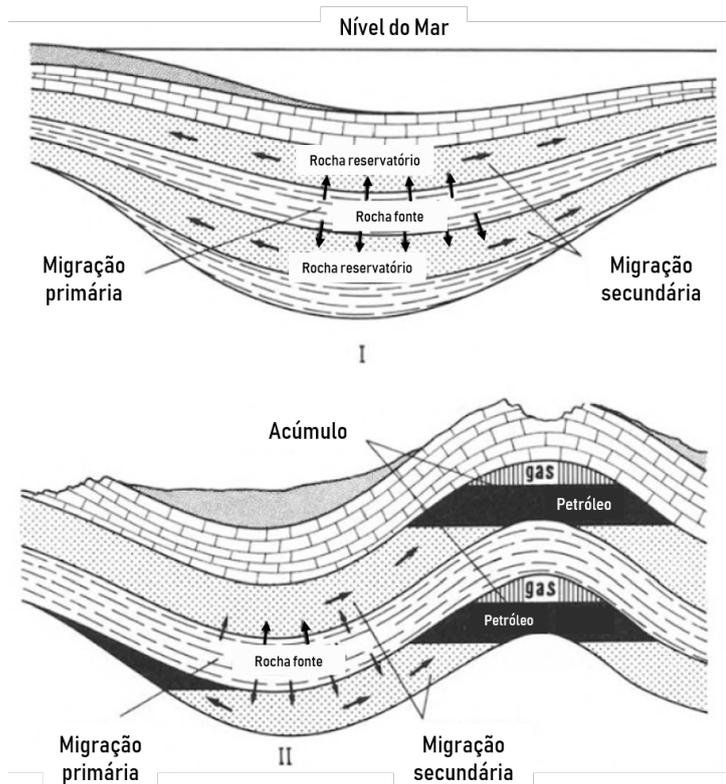
O conhecimento sobre biogénia do petróleo foi consolidado a partir de estudos geoquímicos, no entanto, não há comprovação científica sobre a origem do petróleo. A teoria mais aceita no meio acadêmico supõe que a formação de reservatórios, seja ela *on-shore* (solo terrestre) ou *off-shore* (leito marítimo), tem origem no aprisionamento de matéria orgânica inicialmente em uma camada de rochas denominadas como fontes, com características de alta porosidade e permeabilidade, a qual sofreu diastrofismo (processos de deformação) resultando em uma estrutura anticlinal, ilustrada na Figura 2.1, sob uma camada de rochas impermeáveis (TIAB; DONALDSON, 2015). Há baixa disponibilidade de oxigênio no meio, por conseguinte, as condições são favoráveis à reprodução de bactérias anaeróbicas logo, ocorre preservação em detrimento da decomposição dessa matéria orgânica ao longo do tempo e redução dos sulfatos de compostos inorgânicos à sulfeto de hidrogênio.

Os compostos orgânicos ou carbônicos estabilizam-se com barro e precipitam na forma de sedimentos finamente particulados. O meio não atinge o equilíbrio termodinâmico no entanto, com dinâmica lenta e gradual, a mistura microbiana e orgânica (proteínas, lipídios, carboidratos além de compostos lígneo-celulósicos) tende a formar compostos policondensados, precursores do querogênio. Esse composto orgânico, sólido e particulado passa por processos de decomposição em função das condições de pressão e temperatura do meio, denominados *diagênico*, *catagênico* e *metagênico* formando os componentes do petróleo. A migração desses componentes até a região de acúmulo ocorre em duas etapas de transferência de massa: primária e secundária, apresentadas na Figura 2.1 na qual os números romanos I e II indicam, respectivamente, estágios iniciais e avançados dos processos de migração. Tissot e Welte (1984) propuseram que o termo de migração primária é atribuído à liberação dos componentes do petróleo do querogênio de rochas fontes (geradoras) e seu transporte por meio de capilares e poros estreitos até rochas reservatórios finamente particuladas. O óleo expelido por rochas reservatórios por poros maiores e de maior permeabilidade até região conveniente ao acúmulo chama-se de migração secundária. O resultado dessas transferências de massas é o acúmulo de uma mistura líquida adsorvida em rochas cuja composição é extremamente complexa e de altíssimo teor orgânico. A identificação dos componentes será abordada mais profundamente na Seção 2.2.

#### 2.1.2 Disponibilidade mundial e nacional do petróleo

A partir das noções das etapas do processo de formação dos reservatórios petrolíferos é perceptível que as condições são altamente específicas e sequenciadas além de intervalos de tempo

**Figura 2.1: Modelo esquemático de acumulação de hidrocarbonetos (sob estrutura anticlinal) com base nos processos de migração primária e secundária.**  
**Fonte: Adaptado do livro “Petroleum Formation and Occurrence”, 2ª Ed. (1985)**



da ordem de milhões de anos são requeridos. A disponibilidade de reservas de cada país explorador do recurso é dividida em comprovadas e estimadas, suportadas por análises geológicas e de engenharia para inferência estatística do montante comercialmente explorável. Atualmente, essas análises envolvem ativamente instituições de ensino e pesquisas de interesse e alto fator de impacto. A *CIA*, Agência Central de Inteligência norte-americana ou *Central Intelligence Agency*, apresentou em Janeiro de 2017 o ranking de países com maiores reservas comprovadas na qual o Brasil encontra-se na décima quinta posição, conforme exposto na Tabela 2.1. Segundo o Boletim de Recursos e Reservas de Petróleo e Gás Natural de 2017, o nosso país possui reservas comprovadas de 12.835 milhões de barris e 13.795 milhões de barris referente ao somatório de reservas prováveis e possíveis, conforme a ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Superintendência de Desenvolvimento e Produção, 2018).

A expectativa é que existam tantas reservas quanto conhecemos atualmente e que sejam encontrados novos reservatórios em função da descoberta do pré-sal, formado há 100 milhões de anos. O "pré-sal" é, de modo geral, a camada impermeável que reteve o material biológico nas rochas porosas e permitiu o ambiente anaeróbico e favorável à formação do recurso. Este sal foi depositado durante a abertura do oceano Atlântico, após a separação do supercontinente Gondwana no período Jurássico Superior-Cretáceo (PAPATERRA, 2010). Os reservatórios estão localizados abaixo do solo marinho, este precedido por uma coluna de água cuja altura

**Tabela 2.1: Ranking mundial de reservas comprovadas em barris de petróleo.**  
**Fonte: Adaptado do site da Agência Central de Inteligência dos Estados Unidos (2017).**

Ranking	País	Reservas comprovadas em bilhões de barris de petróleo
1	Venezuela	300,90
2	Arábia Saudita	266,50
3	Canadá	169,70
4	Irã	158,40
5	Iraque	142,50
6	Kuwait	101,50
7	Emirados Árabes Unidos	97,80
8	Rússia	80,00
9	Líbia	48,36
10	Nigéria	37,06
11	Estados Unidos da América	36,52
12	Cazaquistão	30,00
13	China	25,62
14	Catar	25,24
15	Brasil	12,70

Data da informação: 1º de Janeiro de 2017.

varia de 1.500 m a 3.000 m e sucedido de uma camada salina e rochosa de 3.000 m a 4.000 m de espessura (RICCOMINI; SANT'ANNA; TASSINARI, 2012).

### 2.1.3 Tecnologia e extração

Uma técnica de extração de petróleo de poços submarinos amplamente difundida é denominada *gas-lift* a qual consiste na extração através da injeção de gás natural e gás carbônico elevando as condições submarinas a altas pressões em reservas não-produtoras ou de baixa produtividade visando um aumento do fluxo ascendente da mistura trifásica produzida (RASHID; BAILEY; COUËT, 2012). Essa mistura, cujos componentes são gás, água e óleos, é separada em alto mar nas próprias plataformas *off-shore* através de sedimentadores, separadores trifásicos (SIMMONS et al., 2004), processos de separação por membranas ou hidrociclones (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

No caso de reservatórios em solo terrestre, o transporte dos hidrocarbonetos do reservatório até a superfície pode ser viabilizada por diferentes técnicas de acordo com as características geofísicas do meio, tais quais profundidade, montante estimado do acúmulo, dificuldades relacionadas à perfuração e acesso, entre outros aspectos. Destacam-se os métodos de bombeamento mecânico e o fraturamento hidráulico. O primeiro é o processo convencional no qual perfura-se o solo, com auxílio de água de resfriamento, até o reservatório ser atingido. Em função da pressão (acúmulo de gás) é possível que haja fluxo da mistura trifásica até a superfície, caso não haja, acopla-se um equipamento conhecido como “cavalo-de-pau”, bomba de vareta de sucção

ou *pumpjacks* para compressão mecânica e, com resfriamento contínuo, elevação da mistura trifásica até a etapa de tratamento primário do petróleo cru.

O processo de fraturamento hidráulico (*fracking*) é outra técnica empregada para viabilizar o fluxo ascendente de hidrocarbonetos até a superfície e é semelhante à técnica de *gas-lift*. Nesse caso utiliza-se água na forma líquida para produzir um gradiente de pressão suficientemente grande (em função da altura da coluna de água) para que supere a pressão de fratura das rochas reservatórios de petróleo. Há liberação dos hidrocarbonetos no momento de rompimento das rochas porosas e posterior transporte até a superfície pelo mesmo gradiente de pressão. Essa técnica envolve uma aceleração do processo de extração mas também altos riscos de contaminação do solo e lençol freático visto que há risco iminente de vazamento de hidrocarbonetos e de aditivos contidos na água bombeada (VENGOSH et al., 2014).

Independente da técnica utilizada para a extração do petróleo, sempre haverá água no processo extrativo. A separação dos componentes da mistura trifásica é comumente conhecida como tratamento primário do petróleo e amplamente realizada com base em separadores trifásicos, cuja força motriz da separação é a diferença de densidade entre as fases. O conhecimento sobre a solubilidade entre as fases líquidas é pertinente ao processo de separação.

## 2.2 Caracterização

Petróleos possuem uma composição específica em função das diferentes matrizes geradoras do seu precursor, querogênio. Consequências dessa gama de composições vão desde variações de propriedades físicas como massa específica e viscosidade até as quantidades de produtos obtidos no processo de fracionamento. Isso distingue petróleos com diferentes qualidades quanto aos valores de mercado. O Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute - API*) desenvolveu uma classificação mundialmente reconhecida como °API que permite inferir a densidade relativa à água na temperatura de 15,56 °C ( $SG_{oil}$ ), definida da seguinte forma:

$$SG_{oil} = \frac{141,5}{^{\circ}API + 131,5} \quad (2.1)$$

A densidade de um petróleo indica de forma genérica se sua composição é rica em compostos naftênicos, aromáticos, parafínicos ou asfaltênicos e é inversamente proporcional ao °API. Petróleos mais valiosos são aqueles que possuem uma maior fração de componentes leves, portanto, menor densidade e maior °API. Tal caracterização generalizada não é suficiente para muitas estimativas e deve-se recorrer à técnicas mais precisas.

Há uma grande variedade de técnicas do segmento de química analítica disponíveis atualmente para uma caracterização mais específica e que são de aplicação viável ao sistema que deseja-se estudar a partir da identificação dos componentes. Cromatografia gasosa ou líquida de alta resolução, espectroscopia de massas ou de ionização de chama, entre outros, são exemplos de práticas utilizadas no âmbito acadêmico para determinar com maior exatidão a composição

do “petróleo cru” ou *crude-oil*, denominação referida à procedência exclusiva do reservatório e sem nenhum tratamento prévio (SJÖBLOM et al., 2003).

A identificação exata dos hidrocarbonetos e suas respectivas frações da mistura de um petróleo não é tangível, principalmente em função do aumento exponencial de compostos isoméricos ao passo que o número de átomos de carbono que compõem a cadeia principal da molécula aumenta. Isso é agravado no estudo do petróleo cru já que em toda e qualquer outra etapa do processamento desse recurso natural haverá separação dos componentes, isto é, essa primeira etapa envolve a composição mais complexa e abrangente em relação à variedade de hidrocarbonetos presentes na mistura.

### 2.2.1 ASTM D-86

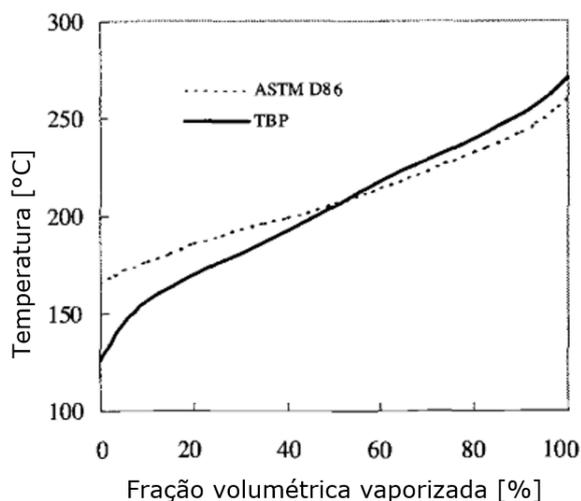
O órgão ASTM (*American Society for Testing and Materials*), padronizou uma metodologia intitulada “D86 - Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”. Essa técnica tem por propósito fornecer dados referentes à composição do petróleo que suprima a necessidade da caracterização analítica e, de forma mais ágil, suficientemente precisa e aplicável a um petróleo de natureza qualquer. A ASTM D-86 é amplamente empregada por envolver relativa simplicidade experimental quando em comparação às outras técnicas analíticas.

Experimentalmente, a caracterização consiste em um balão volumétrico submetido a aquecimento até que seja atingida pressão de vapor suficiente para evaporação de componentes submetidos à pressão atmosférica, ou seja, uma destilação de estágio único em regime batelada. Manipula-se um instrumento de medição de temperatura e registra-a simultaneamente o volume do líquido remanescente no balão, permitindo a inferência da fração volumétrica vaporizada para a referida temperatura. Assim é obtida uma *curva de destilação* D-86. A observação de que cada componente é volátil em diferente grau de intensidade, isto é, atingirá a pressão de vapor superior a pressão atmosférica em uma temperatura diferente, é válida e possibilita a compreensão do procedimento, do resultado e das restrições desse procedimento. É perceptível que haverá evaporação concomitante de hidrocarbonetos com volatilidade relativa baixa, portanto, haverá um amenização da inclinação da curva comparada ao ponto de ebulição verdadeiro de cada substância.

Com o objetivo de obter um ponto de ebulição real de cada componente a substituição do balão volumétrico por uma coluna de destilação com número de estágios e reciclo adequados faz com que, no caso limite, seja possível a separação de cada componente individualmente sendo efetivamente atingido o equilíbrio. A curva obtida através do mesmo procedimento descrito no parágrafo prévio possui maior sinuosidade como característica ainda que não obtenha-se o patamar de mudança de fase. Na Figura 2.2 são apresentadas as duas curvas, sendo essa última conhecida como Ponto de Ebulição Verdadeiro (TBP ou *True Boiling Point*).

**Figura 2.2: Curvas de destilação obtidas através das metodologias ASTM-D86 e TBP para uma amostra de Querosene.**

**Fonte: Adaptado do livro “Characterization and Properties of Petroleum Fractions”, 1ª Ed. (2005)**



### 2.2.2 Pseudocomponentes

A abordagem de pseudocomponentes permite a aproximação da composição de um petróleo com base na sua curva de destilação e sua utilização permite que simulações de processos de separação sejam computacionalmente viáveis ao envolver um número reduzido de componentes (ou pseudocomponentes) quando em comparação a composição exata, citada anteriormente. Uma característica intrínseca da metodologia é o compromisso entre um número razoável de pseudocomponentes que, simultaneamente, represente adequadamente a mistura sem haver custo computacional excessivo à simulação.

A técnica de pseudocomponentes consiste no reagrupamento de componentes reais simulando um pseudo componente que, por definição, possui uma (pseudo) temperatura de ebulição idêntica a temperatura de ebulição do conjunto de substâncias representadas por ele e, adicionalmente, dados de gravidade específica, massa molar ou viscosidade podem ser atribuídos ao pseudo componente. Parâmetros essenciais às simulações, como fator acêntrico, propriedades críticas e físicas, são provenientes de estimações disponíveis na literatura (ECKERT; VANĚK, 2005).

Eckert e Vaněk (2005) citaram a incompatibilidade entre a abordagem de pseudocomponentes e modelos de energia de Gibbs de excesso baseados em contribuição de grupos ou metodologia COSMO, descritos na Seção 2.3. Tal referência é lógica pela inviabilidade de descrever um componente com estrutura e propriedades imaginárias a partir de grupos e subgrupos com parâmetros de densidade de carga superficial e volumétrica, por exemplo, bem definidos. O presente trabalho enfrenta o problema citado a cima com base em uma metodologia análoga à apresentada por Staudt et. al. 2018 que será detalhada no Capítulo 3.

A metodologia de Staudt et al. (2018) foi proposta com o objetivo de prever equilíbrio de

fases de soluções poliméricas com o modelo COSMO-SAC. A problemática está relacionada ao alto custo computacional e inviabilidade de descrever sistemas com elevadas quantidades de átomos com base na teoria de química quântica computacional, ou seja, polímeros com alta massa molar não apresentam otimização geométrica trivial o que restringe a parametrização frente à metodologia COSMO. Bons resultados foram obtidos com base na identificação de diferentes unidades repetitivas que compõem as moléculas poliméricas e cálculos COSMO aplicados à essas unidades foram realizados. O somatório das contribuições das unidades repetitivas de um material descreveu com êxito a molécula como um todo.

## 2.3 Modelos Termodinâmicos

Equações de estado são modelos termodinâmicos utilizados para predição do comportamento pressão-volume-temperatura (PvT) de substâncias puras e de misturas multicomponentes. Diferentes modelos estão disponíveis na literatura e deve-se escolher o mais adequado ao sistema que deseja-se estudar, em relação às condições de temperatura e pressão estudadas, ao número de fases e seus estados físicos, polaridades e interações entre moléculas. As equações de estado cúbicas possibilitam avaliar as propriedades de fases líquida e vapor em equilíbrio e, quando associadas a um modelo de coeficiente de atividade e uma regra de mistura, sua aplicação estende-se à misturas altamente não ideais, a exemplo da mistura petróleo-água que deseja-se prever a solubilidade.

A equação cúbica de SRK (SOAVE, 1972) pode ser representada pelo seguinte conjunto de equações:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (2.2)$$

$$a = 0,42748 \frac{\alpha R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad (2.3)$$

$$\alpha(T) = \left[ 1 + (0,48 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2) \left( 1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad (2.4)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.5)$$

Onde  $P$  e  $T$  são pressão e temperatura do sistema;  $P_c$  e  $T_c$  são pressão e temperatura do ponto crítico;  $a$  e  $b$  são os termos atrativo e de co-volume;  $R$  é a constante universal dos gases;  $V$  é o volume molar;  $\omega$  é o fator acêntrico;  $\alpha$  é a uma função que representa a dependência do termo atrativo com a temperatura; e, finalmente,  $T_r$  é a temperatura reduzida que representa a razão entre a condição de temperatura e a temperatura crítica:  $T/T_c$ .

Regras de mistura tem a função de representar os termos atrativo,  $a$ , e de co-volume,  $b$ , de equações de estado para sua aplicação a misturas. A contribuição de cada componente nessa re-estimação é ponderada pela sua quantidade e pode levar em conta efeitos da temperatura. Regras

de mistura mais recentes calculam o parâmetro atrativo  $a$  da mistura com informações das não idealidades do líquido. Um exemplo deste tipo de modelo é a regra de mistura denominada *Self-consistent Mixing Rule* (SCMR) publicada por Staudt e Soares (2012):

$$\frac{a}{bRT} = \frac{1}{I^{Id}} \left( \frac{G_\gamma^E}{RT} - \sum_i x_i \ln \left( \frac{V_i - b_i}{V^{Id} - b} \right) + \sum_i x_i \delta_i I_i \right) \quad (2.6)$$

onde  $G_\gamma^E$  é a energia de Gibbs em excesso calculada com um modelo de atividade;  $V^{Id}$  é o volume molar da mistura assumindo o volume de excesso  $V^E$  nulo (Equação 2.7);  $V_i$  é o volume molar da substância  $i$  pura; e as demais variáveis auxiliares são calculadas da seguinte forma:

$$V = V^E + \sum_i x_i V_i \quad (2.7)$$

$$\delta_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (2.8)$$

$$I \equiv I_0 \ln \frac{V + \epsilon b}{V + \psi b} \quad (2.9)$$

O parâmetro  $I_0$  é uma constante dada por  $1/(\psi - \epsilon)$ . Os termos  $\psi$  e  $\epsilon$  são parâmetros de equações de estado cúbicas na forma generalizada e que para a equação de Soave-Redlich-Kwong assumem os valores 0,42748 e zero, respectivamente.

O parâmetro  $b$  é dado pela regra de mistura linear:

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (2.10)$$

onde  $x_i$  e  $b_i$  são a fração molar e o co-volume da substância  $i$  pura, respectivamente.

O comportamento não ideal de misturas líquidas deve ser considerado no caso de grandes forças de repulsão ou atração entre os componentes da mistura. Esse desvio da idealidade pode ser representado matematicamente pela utilização do coeficiente de atividade  $\gamma_i$ .

Os modelos de coeficiente de atividade ou modelos de energia de Gibbs de excesso ( $G^E$ ) estão disponíveis na literatura envolvendo diferentes graus de empirismo, desde os clássicos NRTL e Wilson até os modelos mais elaborados como UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975), UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) e variantes, COSMO-RS (KLAMT, 1995), F-SAC (GERBER, 2012). Esses mais recentes, de modo geral, podem ser subdivididos em duas diferentes abordagens: modelos baseados em contribuição de grupos e embasados em química quântica. Neste trabalho serão utilizados os modelos de atividade COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002) e F-SAC, sendo os mesmos apresentados detalhadamente nas próximas seções.

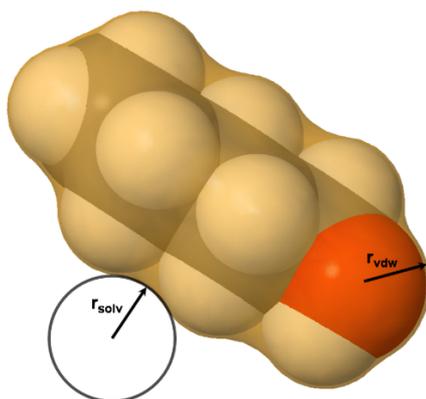
### 2.3.1 COSMO-SAC – CONductor-like Screening MODEL - Segment Activity Coefficient

O modelo de atividade COSMO-SAC proposto por Lin e Sandler (2002) tem seu equacionamento baseado no modelo COSMO-RS (Klamt, 1995) e envolve uma dependência mínima de parâmetros, sendo considerado um modelo (quase) totalmente preditivo. As substâncias são representadas por seu volume e área superficial molecular além do perfil- $\sigma$ , que representa a distribuição de cargas induzidas aparentes na superfície da molécula. A metodologia COSMO, utilizada para a obtenção do perfil- $\sigma$  é apresentada em detalhes a seguir.

A técnica COSMO é fundamentada na imersão da molécula em uma cavidade, que coincide com a superfície externa molecular e cujos parâmetros geométricos são pré-determinados. Esta cavidade encontra-se em um meio dielétrico contínuo de solvente condutor perfeito, isto é, um solvente que oferece condutividade infinita e, por ser dielétrico, o campo elétrico deve ser nulo. A única forma de satisfazer essas especificações é neutralizando o campo elétrico gerado pela molécula (com seus átomos, distribuições eletrônicas e superfície) logo após a superfície que separa a molécula do condutor, ou seja, uma blindagem é imposta com carga de sinal oposto à carga induzida na superfície (Gerber, 2012). A Figura 2.3 simboliza como parâmetros como o raio de van der Waals e raio de moléculas de solvente associam-se para determinar a região denominada “cavidade”, essencial para obtenção de resultados verossímeis, visto que para uma mesmo sistema soluto-solvente cargas induzidas de diferentes grandezas e inconsistências podem ser obtidas no caso de uma cavidades hiper ou sub dimensionadas.

**Figura 2.3: Representação da cavidade de uma molécula de n-pentano (em tom amarelado) a partir do raio de van der Waals ( $r_{vdw}$ ) e raio do solvente ( $r_{solv}$ ).**

**Fonte: Dissertação de mestrado de Gerber (2012).**

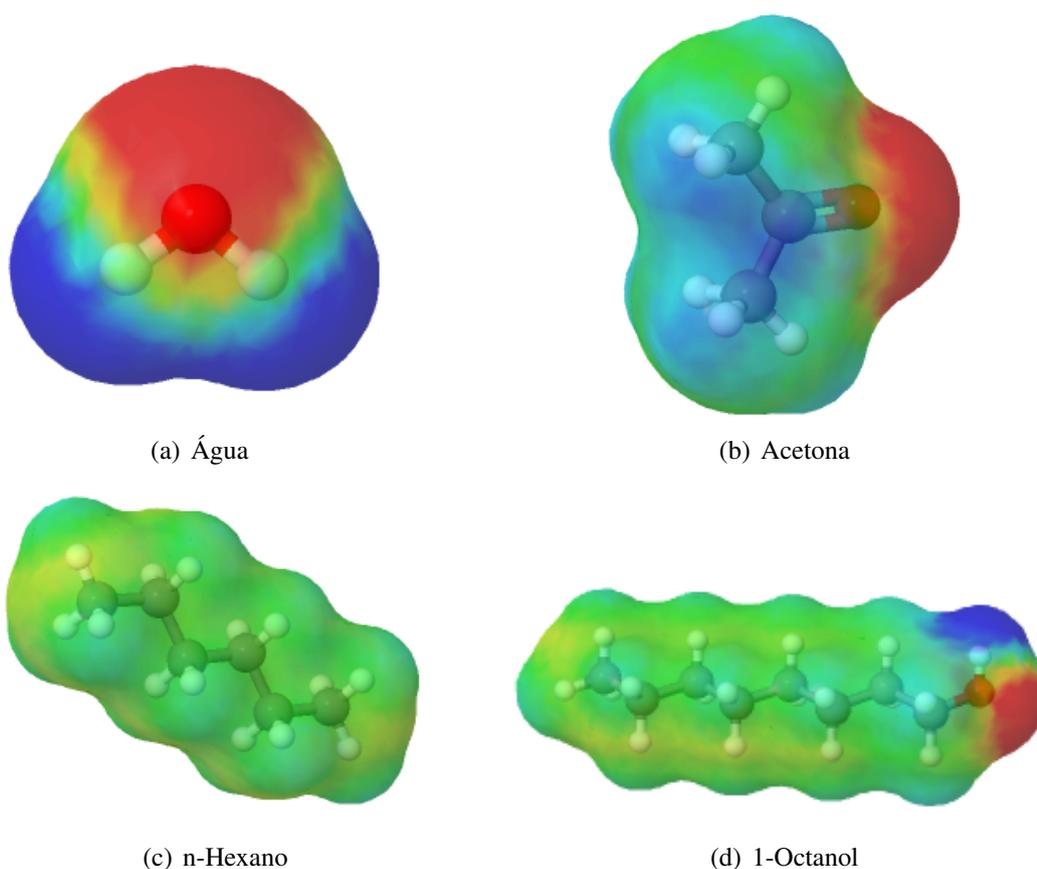


A variante COSMO-RS (sufixo para *Real Solvent*) parte da invalidação das suposições geométricas clássicas representarem adequadamente moléculas reais e introduz o conceito de segmentos de contato, como uma forma de discretização das superfícies objetivando a subdivisão da área, energia de interação e finalmente, potencial químico para cada um desses seg-

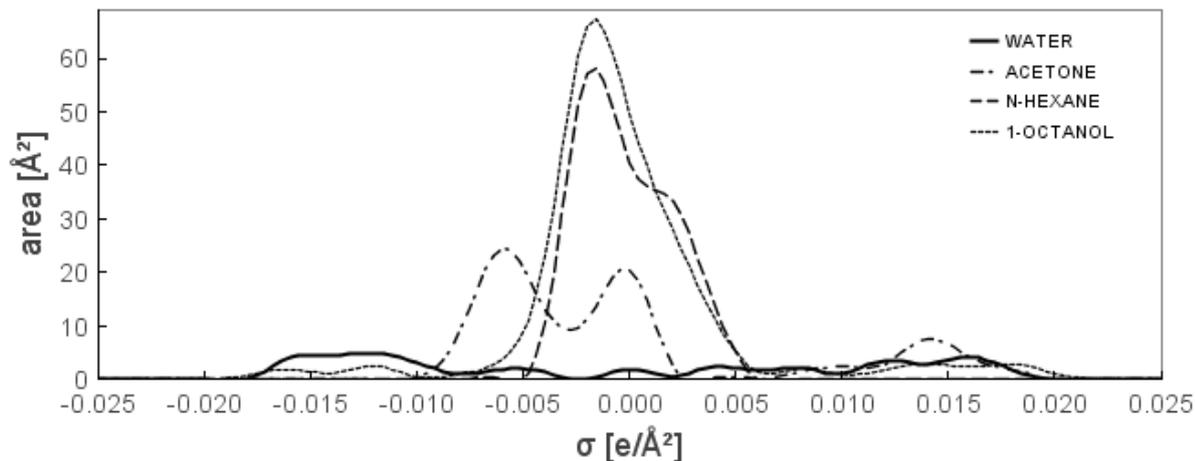
mentos. A abordagem de Klamt (1995) permite a visualização de gradientes de carga superficial de forma tridimensional, como ilustrado na Figura 2.4. Nas superfícies das Figuras 2.4(a) e 2.4(b) nota-se as cargas induzidas pelas substâncias polares água e acetona, onde a coloração avermelhada representa segmentos negativos que induzem carga positiva no condutor perfeito enquanto as áreas azuladas das moléculas correspondem a regiões positivas que induzem cargas negativas. Nas Figuras 2.4(c) e 2.4(d) observa-se a predominância de segmentos verdes caracterizando a neutralidade destas regiões nas moléculas de n-hexano e 1-octanol.

O perfil- $\sigma$  é a representação gráfica bidimensional as superfícies de cargas induzidas e é de fato o parâmetro de entrada do equacionamento dos modelos do tipo COSMO. Os perfis-sigma da água, acetona, n-hexano e 1-octanol são apresentados na Figura 2.5.

**Figura 2.4: Representação gráfica das superfícies de cargas induzidas da água, acetona, n-hexano e 1-octanol, com base na técnica COSMO.**



**Figura 2.5:** perfil- $\sigma$  da água, acetona, n-hexano e 1-octanol.



O perfil- $\sigma$  de uma substância mostra no eixo das abcissas a densidade de carga induzida enquanto no eixo das ordenadas é disposto a área da molécula (somatório das áreas dos segmentos). Esse parâmetro viabiliza, por meio de conceitos de termodinâmica estatística, as suposições de contatos entre segmentos de energia de interação adequados. Por exemplo, a linha contínua que refere-se à água apresenta valores mínimos para a ordenada próxima de zero, visto que apresenta polaridade tanto positiva quanto negativa em praticamente todos os segmentos (ausência de segmentos neutros). Já na linha referente à acetona percebem-se dois picos, um na parte negativa da densidade de carga decorrente da carga dos segmentos do grupo carbonila e outro com densidade de carga neutra referente aos segmentos metálicos. Informações mais aprofundadas sobre as técnicas e pacotes de química quântica, métodos e funções de base envolvidos na geração dos perfis-sigma, bem como as hipóteses e bases teóricas, podem ser encontradas em Ferrarini et al. (2018).

Analogamente a outros modelos de Gibbs de excesso, o coeficiente de atividade calculado com o modelo COSMO-SAC é separado em dois termos: um combinatorial, que representa a contribuição das diferenças de tamanho e forma das moléculas do sistema; e outro residual, que representa a contribuição das diferentes interações moleculares dos componentes da mistura:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{res} + \ln \gamma_i^{comb} \quad (2.11)$$

A contribuição combinatorial é dada pela seguinte equação:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \phi'_i + 1 - \phi'_i - \frac{z}{2} q_i \left( \ln \left( \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.12)$$

$$\phi'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (2.13)$$

$$\phi_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.14)$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (2.15)$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.16)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.17)$$

Onde  $Q_k$ ,  $R_k$ ,  $\nu_k^{(i)}$ ,  $x_i$  e  $z$  representam, respectivamente, a área superficial do segmento  $k$ , volume do segmento  $k$ , o número de subgrupos  $k$  contidos na molécula  $i$ ;  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na mistura; e  $z$  é o número de coordenação, geralmente igual a 10. As outras variáveis do sistema de equações são fração volumétrica,  $\phi_i$ , fração volumétrica modificada,  $\phi'_i$ , fração volumétrica superficial,  $\theta_i$ , área superficial da molécula  $i$ ,  $r_i$ , e volume da molécula  $q_i$ .

A contribuição residual é calculada como a diferença entre a energia livre necessária para restaurar a carga ao redor da molécula do soluto em solução,  $s$ , e a carga em um líquido puro,  $i$ :

$$\ln \gamma_i^{res} = \frac{(\Delta G_{i/s}^{*res} - \Delta G_{i/i}^{*res})}{RT} \quad (2.18)$$

O símbolo asterisco indica que a posição do soluto é fixa durante esse processo de solvatação. Um maior detalhamento do equacionamento do modelo COSMO-SAC pode ser encontrado em Gerber (2012).

A variação da energia de Gibbs para restauração da carga ao redor de um soluto em uma solução é calculada por:

$$\frac{\Delta G_{i/s}^{*res}}{RT} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_s(\sigma_m) \quad (2.19)$$

onde  $n_i$  é o total de segmentos da molécula  $i$ ,  $p_i(\sigma_m)$  é a probabilidade de encontrar um segmento de carga  $\sigma_m$  na espécie  $i$  e  $\Gamma_s(\sigma_m)$  é o coeficiente de atividade do segmento de carga  $\sigma_m$ , dado por:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = - \ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[ \frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (2.20)$$

Finalmente, a energia de interação para contatos entre os segmentos  $m$  e  $n$  é dado por:

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{\alpha'}{2} (\sigma_m + \sigma_n)^2 + C_{HB} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{HB}] \min[0, \sigma_{don} + \sigma_{HB}] \quad (2.21)$$

O termo  $\alpha'$  é uma constante de desajuste de carga calculada a partir da área superficial de

um segmento padrão:

$$\alpha' = \frac{0,64 \cdot 0,3 \cdot a_{\text{eff}}^{3/2}}{\epsilon_0} \quad (2.22)$$

Onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo  $2,395 \cdot 10^{-4} \text{ e}^2 \text{ mol kCal}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ ;  $C_{HB}$  é a constante de corte para as interações do tipo ligação de hidrogênio,  $\sigma_{HB}$  é a densidade de carga de corte para a ligação de hidrogênio;  $\sigma_{acc}$  é o maior valor de  $\sigma_m$  e  $\sigma_{don}$  é o menor valor de  $\sigma_n$ .

### 2.3.2 F-SAC – Functional Segment Activity Coefficient

O modelo F-SAC, proposto por Soares e Gerber (2013), apresenta um caráter híbrido na sua formulação compreendendo os princípios contribuição de grupos e segmentos de contato. Bons resultados tem sido obtidos com base nessa abordagem com uma dependência de parâmetros absolutamente menor do que os modelos UNIFAC (e versões modificadas) e com uma maior precisão em relação a qualidade preditiva dos modelos envolvendo a técnica COSMO.

De modo geral, em modelos de energia de Gibbs de excesso baseados em contribuição de grupos, as moléculas são fragmentadas em grupos e subgrupos funcionais, estes com parâmetros de área superficial e volume, havendo a possibilidade de parâmetros de interação binária entre subgrupos. A utilização de interação binária é uma alternativa à metodologia COSMO, no que se refere ao termo residual do coeficiente de atividade nos modelos UNIFAC Dortmund (WEIDLICH; GMEHLING, 1987), UNIFAC NIST (KANG; DIKY; FRENKEL, 2015), entre outros, e tais parâmetros são puramente experimentais, conferindo a característica de empirismo aos modelos.

O F-SAC segmenta as moléculas em grupos e subgrupos, com seus respectivos parâmetros geométricos, no entanto, as interações moleculares são obtidas através de um perfil- $\sigma$  discreto de grupos, obtidos empiricamente e não por meio de cálculos quânticos. Posteriormente, o tratamento do perfil- $\sigma$  é praticamente o mesmo que no modelo COSMO-SAC até culminar no termo residual do coeficiente de atividade, difere-se apenas no cálculo das energia de interação para cada contato entre os segmentos  $m$  e  $n$  ao incorporar a dependência com a temperatura, introduzido por Gerber et al. (2012) na formulação original do modelo e aprofundado por Possani et al. (2014):

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n, T) = \theta(m, n, T) \cdot \frac{\alpha'}{2} (\sigma_m + \sigma_n)^2 - \frac{E^{HB}(\sigma_m, \sigma_n, T)}{2} \quad (2.23)$$

$$\theta(m, n, T) = \exp[-\beta_{m,n}(T - T_0)] \quad (2.24)$$

$$E^{HB} = \theta^{HB}(\sigma_m, \sigma_n, T) E_0^{HB}(\sigma_m, \sigma_n) \quad (2.25)$$

$$\theta^{HB}(\sigma_m, \sigma_n, T) = \exp[-\beta_{m,n}^{HB}(T - T_0)] \quad (2.26)$$

$$\beta_{m,n} = \frac{\beta_m + \beta_n}{2} \quad (2.27)$$

Onde  $\theta(m, n, T)$  e  $E^{HB}(\sigma_m, \sigma_n, T)$  são modificações empíricas conferindo maior dependência da energia de interação com a temperatura, desenvolvida por Possani et al. (2014);

$\theta^{HB}(m, n, T)$  é o termo que considera o efeito da temperatura nas ligações de hidrogênio;  $E_0^{HB}(\sigma_m, \sigma_n)$  é a energia de ligação de hidrogênio quando  $T = T_0$ ; O parâmetro do modelo  $\beta_{m,n}^{HB}$  é ajustado empiricamente com dados de cada par acceptor/doador de ligações de hidrogênio em função da temperatura ou pode ser considerado zero na ausência de dados. Usa-se a mesma regra de combinação de  $\beta_{m,n}$  para o primeiro caso e no segundo caso a o equacionamento é igual à formulação inicial do modelo F-SAC;  $\beta_m$  e  $\beta_n$  são parâmetros do modelo;  $T_0$  é a temperatura de referência igual a 323,15 K.

A principal diferença entre o modelo COSMO-SAC e o F-SAC está relacionada ao cálculo do perfil- $\sigma$  das substâncias. O F-SAC não envolve cálculos quânticos de otimização geométrica para determinar as cargas da *blindagem* ou a região da cavidade. No modelo F-SAC os perfis-sigma são discretos, construídos com uma função dependente de três parâmetros (além das áreas e volumes dos grupos) que são calibrados com dados experimentais:

$$p_k(\sigma)Q_k = (\sigma_k^-, Q_k^-), (0, Q_k^0), (\sigma_k^+, Q_k^+) \quad (2.28)$$

Onde  $Q_k^+$  é a área com carga positiva do grupo funcional  $k$ ; a área negativa é  $Q_k^-$  e a carga aparente positiva do grupo funcional é  $\sigma_k^+$ .

Essa metodologia alternativa para obtenção do perfil- $\sigma$  reduz a característica de preditividade do modelo com relação ao COSMO-SAC, no entanto, ganha-se em redução do custo computacional e em qualidade de predição dos resultados. Os parâmetros do perfil- $\sigma$  que não são determinados experimentalmente são obtidos embasados no princípio de que cada grupo funcional formador da molécula possui área neutra,  $Q_k^0$ , negativa e positiva, que somadas resultam no parâmetro de área total do subgrupo,  $Q_k$ :

$$Q_k^0 = Q_k + Q_k^- + Q_k^+ \quad (2.29)$$

A carga resultante do grupo deve ser neutra, analogamente ao meio dielétrico contínuo da técnica COSMO, portanto, é possível calcular a carga da área negativa a partir do balanço de cargas:

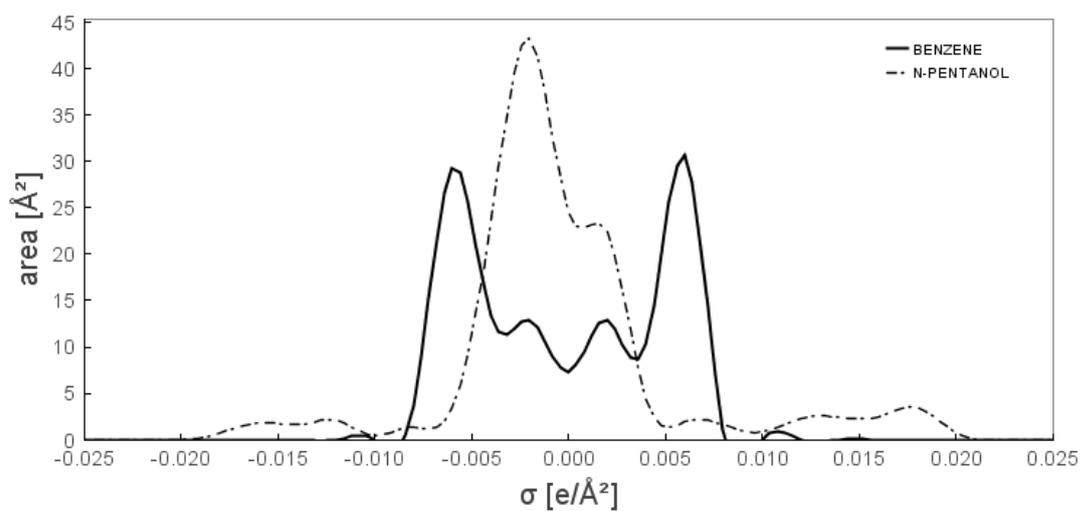
$$\sigma_k^- = \frac{\sigma_k^+ \cdot Q_k^+}{Q_k^-} \quad (2.30)$$

O somatório dos perfis dos subgrupos resulta no perfil- $\sigma$  da molécula:

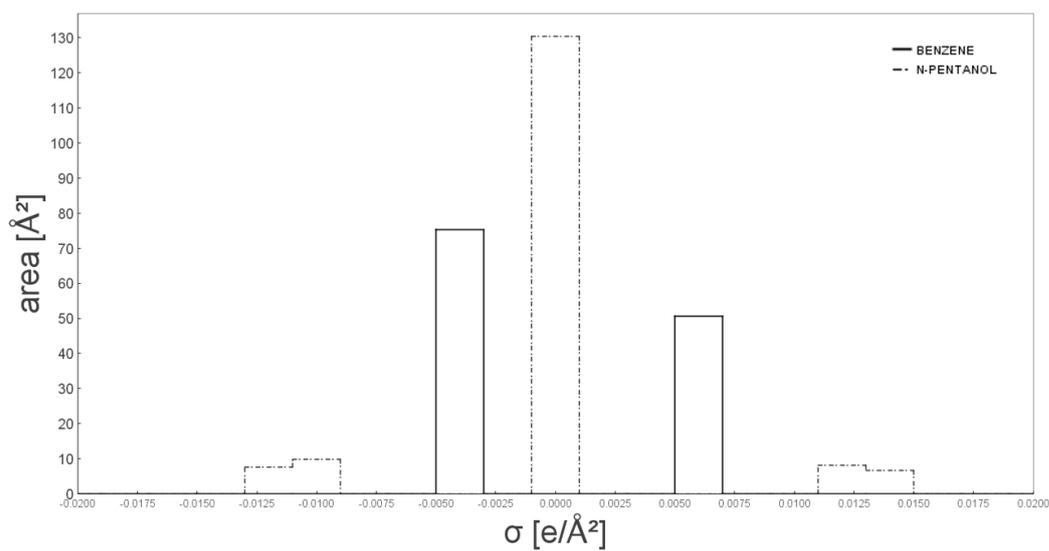
$$p_i(\sigma) q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} p_k(\sigma) Q_k \quad (2.31)$$

Onde  $\nu_k^{(i)}$  é o número de subgrupos  $k$  que compõem a molécula  $i$ . Assim, os parâmetros necessários ao modelo F-SAC são os volumes e áreas dos subgrupos e  $Q_k^+$ ,  $Q_k^-$ , e  $\sigma_k^+$  relativos à estimação do perfil- $\sigma$  molecular. Esse cálculo do perfil- $\sigma$  torna-o discreto, diferentemente da técnica COSMO, e tal representação é apresentada na Figura 2.6 para as moléculas de benzeno e n-pentanol, respectivamente representados pela linha contínua e pontilhada.

**Figura 2.6: Comparação entre os perfis-sigma das moléculas de benzeno e n-pentanol para os modelos COSMO-SAC e F-SAC.**



(a) COSMO-SAC



(b) F-SAC

### 3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

A predição da solubilidade de água em óleos com o modelo COSMO-SAC foi validada em relação à dados experimentais de equilíbrio envolvendo hidrocarbonetos puros com propriedades bem definidas e também dados de petróleos extraídos no Canadá e nos Estados Unidos da América. Neste trabalho o grande desafio foi a estimação de propriedades de petróleos com composição não definida e sua aplicação ao modelo COSMO-SAC. As ferramentas computacionais e as considerações teóricas para caracterização dos sistemas estudados são apresentadas a seguir.

#### 3.1 Simulação do problema de solubilidade

O simulador de processos iiSE (VRTech, 2015), versão 1.7.1675, foi a ferramenta computacional na qual os modelos termodinâmicos F-SAC e COSMO-SAC, previamente implementados e parametrizados, foram executados para obtenção das composições em equilíbrio termodinâmico. Para o cálculo da solubilidade foi utilizado o critério de igualdade de fugacidade aplicado ao equilíbrio líquido-líquido envolvendo óleo e água. O equacionamento do equilíbrio entre duas fases líquidas genéricas  $\alpha$  e  $\beta$  através do método  $\phi - \phi$  resulta em:

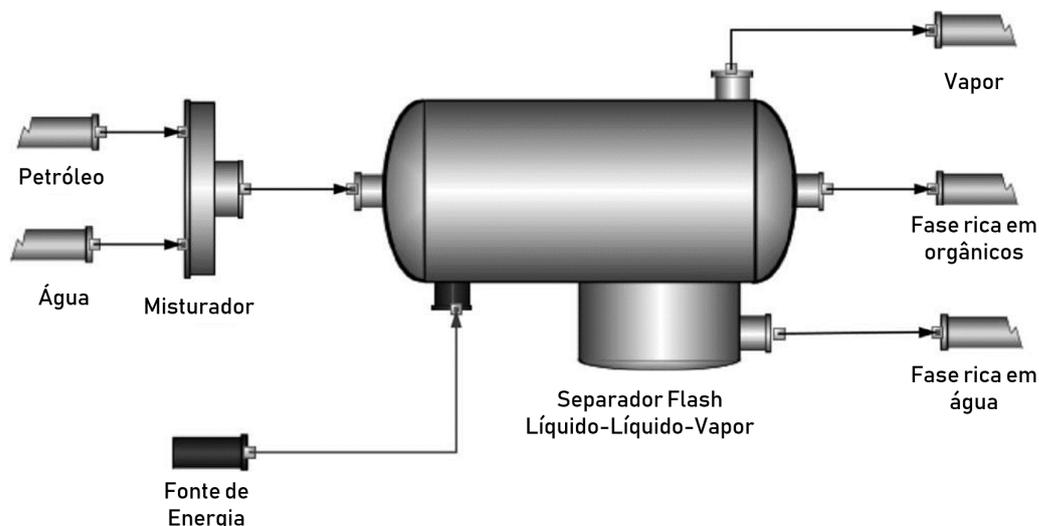
$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (3.1)$$

$$\hat{f}_i = x_i P \phi_i \quad (3.2)$$

$$x_i^\alpha \phi_i^\alpha = x_i^\beta \phi_i^\beta \quad (3.3)$$

O equipamento simulado é um separador trifásico, conforme ilustração da interface do iiSe na Figura 3.1, que representa o processo de tratamento primário real mais comum no meio industrial petrolífero. A corrente de alimentação é proveniente de um misturador de duas correntes puras, uma com petróleo ou hidrocarbonetos e outra com água. O princípio de separação das correntes é fundamentado na diferença de densidade entre as três diferentes fases das correntes produzidas. Essas que são constituídas por duas fases líquidas praticamente imiscíveis, uma enriquecida em água (mais densa e removida no fundo) e a outra enriquecida em compostos orgânicos. Uma terceira fase gasosa, também em equilíbrio mecânico, térmico e de potencial químico, apresenta a menor densidade e é removida no topo do separador.

**Figura 3.1: Representação do separador trifásico simulado no ambiente de trabalho do programa iiSE.**



A solubilidade mútua ou composição da fase oleosa e aquosa em equilíbrio termodinâmico (dada pela Equação 3.3), foi calculada nas condições de temperatura encontradas por Possani et al. (2016) e na pressão mínima necessária para que não houvesse formação da fase gasosa, visto que, haveriam diferenças de composição das fases líquidas dados por um ponto de equilíbrio termodinâmico que não a solubilidade entre as fases líquidas.

Finalmente, foram graficadas as séries de solubilidade molar (composição) em função da temperatura da corrente oleosa obtida de dados experimentais e obtida pelos modelos SRK+SCMR (F-SAC) e SRK+SCMR (COSMO-SAC). O modelo SRK+SCMR (F-SAC) foi o utilizado no trabalho de Possani et al. (2016). Para fins comparativos, o erro médio absoluto, simbolizado pela sigla  $AAD_{LLE}$  (*Absolute Average Deviation*), foi estimado com base nos valores da fração molar de água na corrente oleosa da seguinte forma:

$$AAD_{LLE} = \frac{1}{NP} \sum_i |\ln x_{H_2O,exp} - \ln x_{H_2O,calc}| \quad (3.4)$$

onde NP é o número total de pontos experimentais disponíveis e o subíndice “exp” e “calc” representam o valor da literatura e o valor resultante da modelagem empregada, respectivamente.

## 3.2 Caracterização das correntes de petróleo

Quando a alimentação de óleo do separador (corrente “Petróleo” da Figura 3.1) é composta por hidrocarbonetos puros seus dados críticos são bem definidos e pode ser aplicada uma Equação de Estado de forma usual. Quando a corrente orgânica é formada por um petróleo, recorre-se à técnica de caracterização por pseudocomponentes. Dentre os petróleos estudados, dois deles possuem pontos experimentais da curva de destilação ASTM-D86, disponíveis na publicação de Griswold e Kasch (1942), reproduzidos na Tabela 3.1. Com base nas curvas de

destilação, foi utilizado o modelo de distribuição de Riazi (RIAZI, 2005):

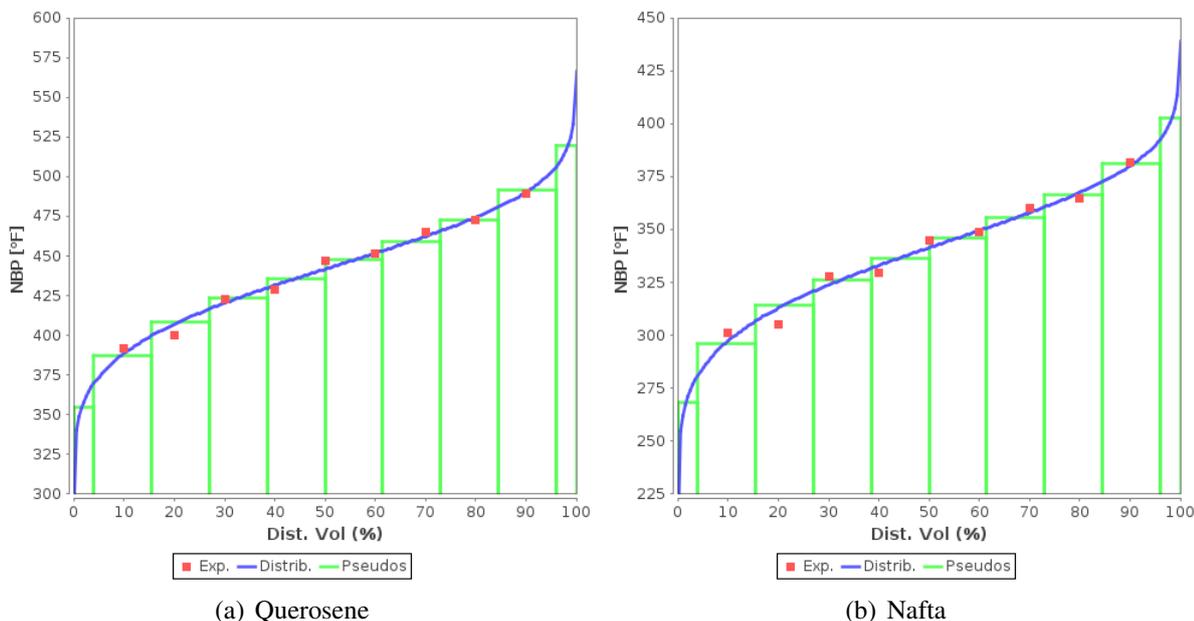
$$\frac{PP - PP_0}{PP_0} = \left[ \frac{A}{B} \ln \left( \frac{1}{1 - x_i} \right) \right]^{\frac{1}{B}} \quad (3.5)$$

Os parâmetros genéricos  $A$  e  $B$  são ajustados para construção de uma função contínua, onde a variável genérica “ $PP$ ” representa a propriedade de interesse, que pode ser a temperatura de ebulição, massa molar ou densidade relativa (RIAZI, 1989). A partir dessa curva foram realizados 10 cortes com frações volumétricas constantes, exceto pelo cortes iniciais e finais que correspondem a 2% do volume total para a geração dos pseudocomponentes representativos do petróleo. Este procedimento foi também realizado no iiSE e os cortes gerados (pseudocomponentes) são apresentados na Figura 3.2. Os petróleos que apresentavam escassez de dados experimentais foram simulados considerando um único pseudo componente com base na temperatura média de ebulição do óleo.

**Tabela 3.1: Curva de destilação (ASTM-D86) dos petróleos Nafta e Querosene.  
Fonte: Gristwold e Kasch (1942).**

	Nafta	Querosene
% Dist	Temperatura, ° F	Temperatura, ° F
10,0	331,0	417,0
20,0	335,0	425,0
30,0	338,0	430,0
40,0	340,0	436,0
50,0	342,0	442,0
60,0	346,0	446,0
70,0	350,0	451,0
80,0	354,0	458,0
90,0	364,0	468,0

**Figura 3.2: Gráficos de temperatura de ebulição versus fração volumétrica com cortes volumétricos referentes aos pseudocomponentes de petróleos.**  
**Fonte: Simulador de processos iiSE (VRTech, 2015)**



Os dados de densidade relativa, ( $SG$  ou *Specific Gravity* em inglês) e de temperatura de ebulição,  $T_b$ , foram empregados nas correlações de Riazi-Daubert (2005), dispostas nas equações 3.6, 3.7 e 3.8, para estimação da massa molar média,  $M_w$ , temperatura e pressão críticas (com diferente parametrização para petróleos cuja  $M_w$  supera 300 g/mol),  $T_c$  e  $P_c$  e fator acêntrico,  $\omega$ , das frações. Os resultados das correlações estão apresentados na Tabela 3.3.

$$M_w = 1,6607 \cdot 10^{-4} \cdot T_b^{2,1962} \cdot SG^{-1,0164} \quad (3.6)$$

$$\xi = a \cdot \exp [b \cdot M_w + c \cdot SG + d \cdot M_w \cdot SG] \cdot M_w^e \cdot SG^f \quad (3.7)$$

O símbolo  $\xi$  representa tanto a temperatura crítica quanto pressão crítica. Os parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$  são apresentados na Tabela 3.2.

$$\omega = \exp [3,64457 \cdot M_w^{0,1} - 6,252] - 0,3 \quad (3.8)$$

**Tabela 3.2: Parâmetros da Equação 3.7 que calcula temperatura e pressão críticas como função da massa molar e densidade relativa das frações de petróleo.**  
**Fonte: Artigo de Possani et al. (2014)**

	Petróleos Leves		Petróleos Pesados	
	$T_c/K$	$P_c/kPa$	$T_c/K$	$P_c/kPa$
a	$3,080 \cdot 10^2$	$31,166 \cdot 10^2$	$21,896 \cdot 10^1$	$82,365 \cdot 10^3$
b	-0,000	-0,002	-0,000	-0,009
c	-0,616	-0,308	-0,409	-3,330
d	0,000	0,000	$-0,250 \cdot 10^{-4}$	0,010
e	0,300	-0,806	0,331	-0,937
f	1,056	1,602	0,814	3,135

**Tabela 3.3: Petróleos considerados nesse trabalho com dados e parâmetros calculados.**  
**Fonte: Adaptado de Possani et al. (2014).**

	ASTM	°API	$M_w$ , g/mol	$T_c$ , K	$P_c$ , kPa	$\omega$
Nafta <sup>a</sup>	sim	54,30	147	625,15	2261,50	-
Querosene <sup>a</sup>	sim	42,00	182	694,15	1965,00	-
Lube Oil <sup>a</sup>	não	29,30	425	625,15	655,00 <sup>b</sup>	1,227 <sup>c</sup>
Coalinga	não	10,00	439	928,99 <sup>b</sup>	1544,91 <sup>b</sup>	1,261 <sup>c</sup>
Huntington Beach	não	14,38	442	918,80 <sup>b</sup>	1353,46 <sup>b</sup>	1,268 <sup>c</sup>
Peace River	não	7,23	571	973,20 <sup>a</sup>	1543,03 <sup>a</sup>	1,566 <sup>c</sup>
Cat Canyon Crude	não	5,88	678	994,28 <sup>a</sup>	1598,46 <sup>a</sup>	1,802 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Propriedades críticas de Griswold e Kasch (1942).

<sup>b</sup> Calculado usando a equação 3.7.

<sup>c</sup> Calculado usando a equação 3.8.

### 3.3 Construção dos perfis-sigma das moléculas de petróleo

Uma vez realizada a representação dos petróleos por pseudo componentes com massa molecular conhecida, é necessária a caracterização da estrutura molecular destes pseudos para a construção do seu perfil- $\sigma$ . Neste trabalho foi considerada a metodologia apresentada em Staudt et al. (2018), aplicada originalmente a sistemas poliméricos, para a construção dos hidrocarbonetos que representam os pseudocomponentes característicos dos óleos estudados.

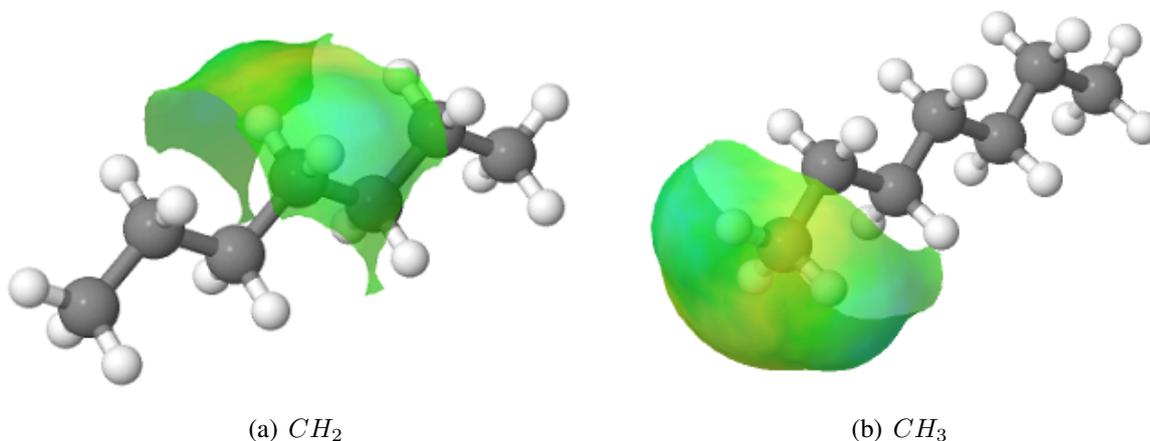
A principal consideração feita aqui é que cada fração de petróleo é formada de um alcano linear, cujas extremidades são compostas por radicais  $-CH_3$  com massa molar de aproximadamente  $15 \text{ g.gmol}^{-1}$ . O restante da massa molar total do componente determina o número de grupos  $-CH_2-$  presentes no pseudo. A Equação 3.9 representa esse procedimento, o qual precede a determinação do perfil- $\sigma$  e estimação do coeficiente de atividade.

$$\nu_{CH_2} = \frac{M_{w,i} - \nu_{CH_3} \times M_{w,CH_3}}{M_{w,CH_2}} \quad (3.9)$$

Onde  $M_{w,CH_3} \cong 15 \text{ g/gmol}$ ,  $M_{w,CH_2} \cong 14 \text{ g/gmol}$  e  $\nu_{CH_3} = 2$ .

Uma vez determinado o número de estruturas  $-CH_3$  e  $-CH_2-$  que formam o pseudo componente, seu perfil- $\sigma$  total é originado pela soma de  $\nu_{CH_3}$  vezes o perfil do  $-CH_3$  mais  $\nu_{CH_2}$  vezes o perfil do  $-CH_2-$ . Os perfis-sigma destes grupos foram obtidos isolando estes de uma molécula de n-heptano, conforme mostrado na Figura 3.3.

**Figura 3.3: Representação tridimensional das cavidades e cargas induzidas dos grupos funcionais  $CH_2$  e  $CH_3$ .**



### 3.4 Simulação da mistura envolvendo hidrocarbonetos com estrutura definida e água

Possani et al. (2014) descreveram o comportamento das solubilidades das duas fases líquidas em equilíbrio formadas por água e os hidrocarbonetos: n-octano, etil-ciclohexano, 1-octeno e benzeno. O modelo termodinâmico utilizado foi SRK+SCMR(F-SAC) e a respectiva parametrização está apresentada na tabela 3.5. Um dos objetivos deste trabalho é a comparação entre os modelos COSMO-SAC e F-SAC, portanto, calculou-se a solubilidade de ambas as fases em função da temperatura com o modelo COSMO-SAC e plotou-se com a reprodução dos resultados referentes ao modelo F-SAC para os hidrocarbonetos citados a cima.

Os hidrocarbonetos são tratados da forma tradicional quanto as duas metodologias. No que tange ao modelo COSMO-SAC, foi realizada a otimização geométrica, construção e *blindagem* da cavidade para construção do perfil- $\sigma$  e consequentes cálculos de interações entre segmentos para cada uma das moléculas. Em relação ao F-SAC, os hidrocarbonetos foram divididos em grupos cujos parâmetros permitem o cálculo do perfil- $\sigma$  e do termo de contribuição combinatorial do coeficiente de atividade. Por exemplo, a molécula “etil-ciclohexano” é composta por cinco subgrupos c- $CH_2$  (prefixo “c” indica ciclicidade do grupo), um subgrupo c-CH, um  $CH_2$  e um  $CH_3$ . O grupo  $CH_2$  é utilizado como referência para parametrização dos demais, por conseguinte, seus parâmetros de áreas absolutas carregas e densidade de carga são zero.

### 3.5 Parametrização

Os parâmetros globais do modelo COSMO-SAC estão dispostos na Tabela 3.4 e foram retirados do repositório virtual *GitHub* do Laboratório Virtual de Predição de Propriedades da UFRGS (LVPP, 2018).

**Tabela 3.4: Parâmetros globais do modelo COSMO-SAC utilizado nas simulações.**  
**Fonte: Repositório virtual *GitHub* do Laboratório Virtual de Predição de Propriedades da UFRGS (LVPP, 2018).**

Parâmetro	Valor
fpol	0,9088
rAvg	1,1000
rEff	1,1567
cHB	$1,5020 \cdot 10^{-4}$
cHB2	$1,4171 \cdot 10^{-4}$
cHB3	$9,3272 \cdot 10^{-3}$
cHB4	$1,4171 \cdot 10^{-4}$
cHB5	$1,4171 \cdot 10^{-4}$
cHB6	$6,8667 \cdot 10^{-3}$
cHB7	$4,6426 \cdot 10^{-3}$
cHB8	$1,4171 \cdot 10^{-4}$
sigmaHB	$7,7004 \cdot 10^3$

Possani et al. (2016) propuseram uma parametrização ao modelo F-SAC ajustada para o petróleo Nafta apresentado neste trabalho com o objetivo de prever o equilíbrio líquido-líquido entre hidrocarbonetos. O resultado dessa estimacão de parâmetros foi utilizada neste trabalho para fins comparativos com o modelo COSMO-SAC e está disposta na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5: Parâmetros dos grupos e subgrupos do modelo F-SAC.**  
**Fonte: Possani et al. (2014).**

Grupo	$Q_k^+/\text{Å}^2$	$Q_k^-/\text{Å}^2$	$\sigma_k^+/e \text{ nm}^{-2}$	$\beta_k \times 10^6 \text{ K}$	Subgrupo	$R_k/\text{Å}^3$	$Q_k/\text{Å}^2$
CH <sub>2</sub>	0	0	0	495,92 <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub>	31,91	66,52 <sup>a</sup>
					CH <sub>2</sub>	24,54	36,46 <sup>a</sup>
					CH	14,03	-0,88
					C	6,53	-32,86
c-CH <sub>2</sub>	1,27	0,53	0,00	516,46	c-CH <sub>2</sub>	24,12	39,60
					c-CH	16,21	9,25
					c-CH <sub>2</sub> (5)	24,25	40,20
C=C	10,83	5,55	0,39	686,13	CH <sub>2</sub> =CH	48,16	82,61
					CH=CH	36,86	45,55
					c-CH <sub>2</sub> =C	38,52	50,95
					CH=C	28,54	13,61
					c-CH=CH	36,86	59,61
ACH	15,69	4,60	0,25	623,23 <sup>a</sup>	ACH	19,26	34,05
					AC	10,89	-0,52
H <sub>2</sub> O	30,23	15,11	0,57	-112,87 <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O	29,45	45,46

<sup>a</sup> Parâmetros re-estimados no trabalho de Possani et al.

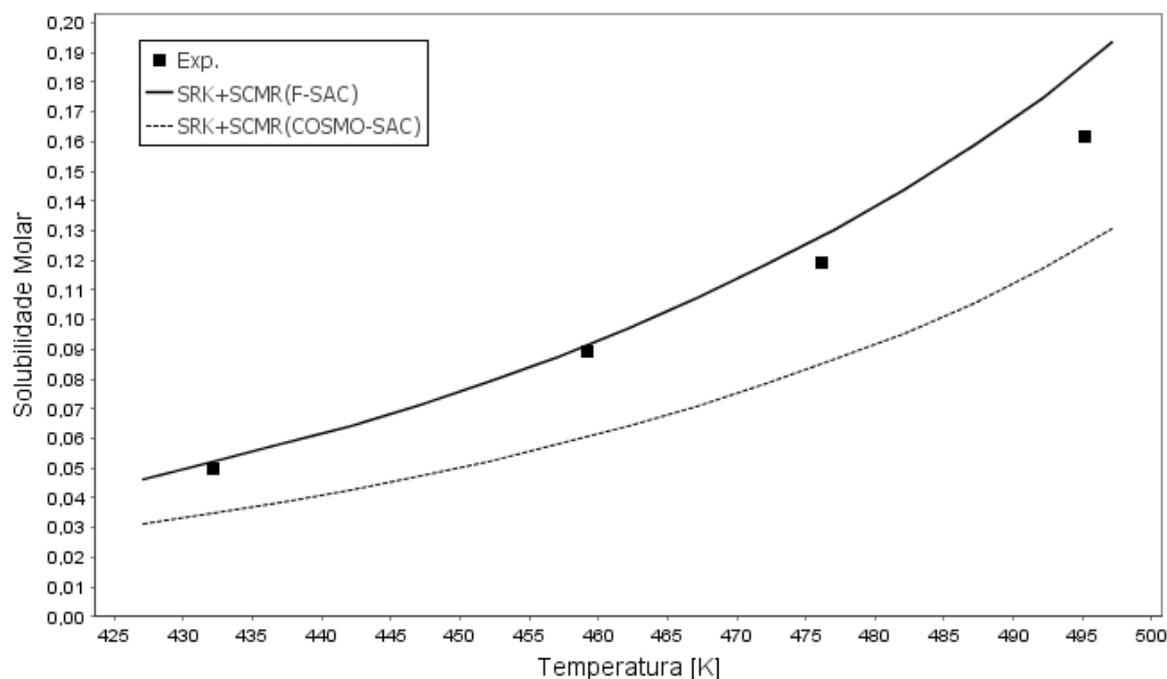
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Resultados referentes às misturas de óleos e água

A seguir são apresentadas as curvas de solubilidade da água em hidrocarbonetos para os diferentes petróleos estudados (listados na Tabela 3.3). Além dos dados experimentais, são mostradas as curvas calculadas com a equação de estado SRK acoplada ao modelo F-SAC (trabalho de Possani et. al. (2016)) e COSMO-SAC (resultado deste trabalho) através da regra de mistura SCMR.

A Figura 4.1 mostra o equilíbrio do sistema Nafta/água. Vale lembrar que no trabalho de Possani et. al. (2016), os parâmetros do modelo F-SAC foram ajustados com base nestes pontos experimentais justificando os excelentes resultados com tal modelo. Adicionalmente o maior erro absoluto médio do modelo COSMO-SAC foi encontrado para esse sistema, ainda que esse modelo tenha descrito qualitativamente bem o comportamento da solubilidade da água em função da temperatura.

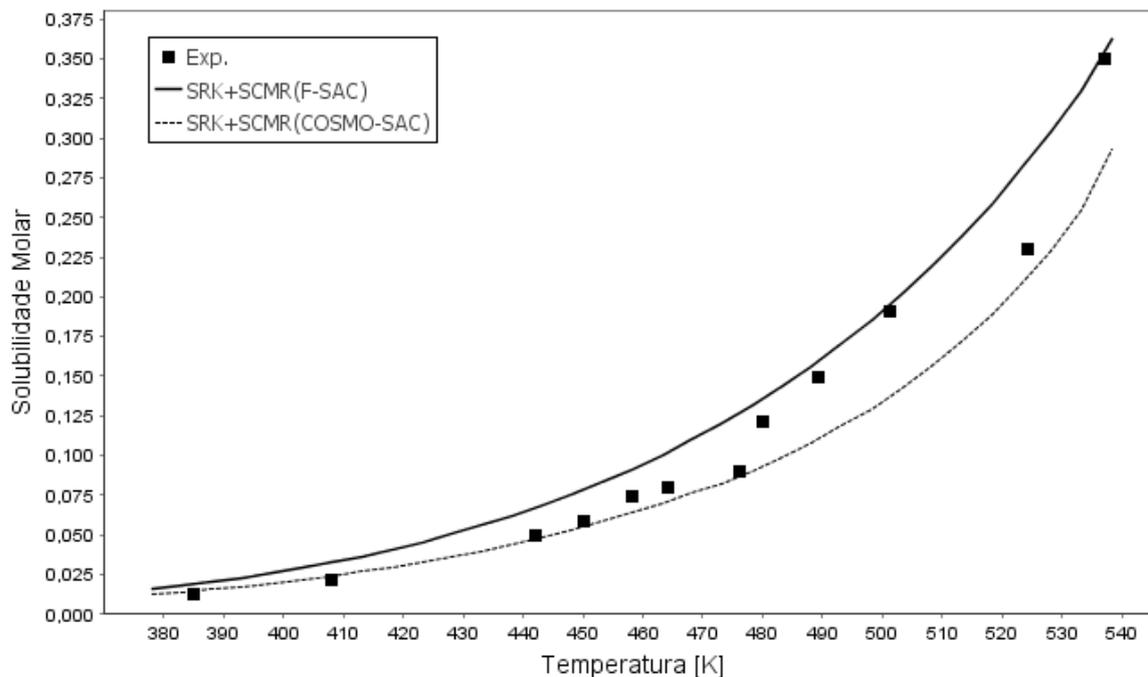
**Figura 4.1:** Curvas de solubilidade da água no petróleo Nafta em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de SRK, regra de mistura SCMR e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC.



A Figura 4.2 representa os resultados para a composição de água da corrente rica em óleo, nesse caso, querosene com dez pseudocomponentes. O modelo COSMO-SAC descreveu bem o comportamento da solubilidade em temperaturas inferiores a 475K e o modelo F-SAC em

temperaturas superiores a 480K. O modelo F-SAC obteve resultados um pouco superiores aos do COSMO-SAC. É notável uma oscilação nos dados experimentais.

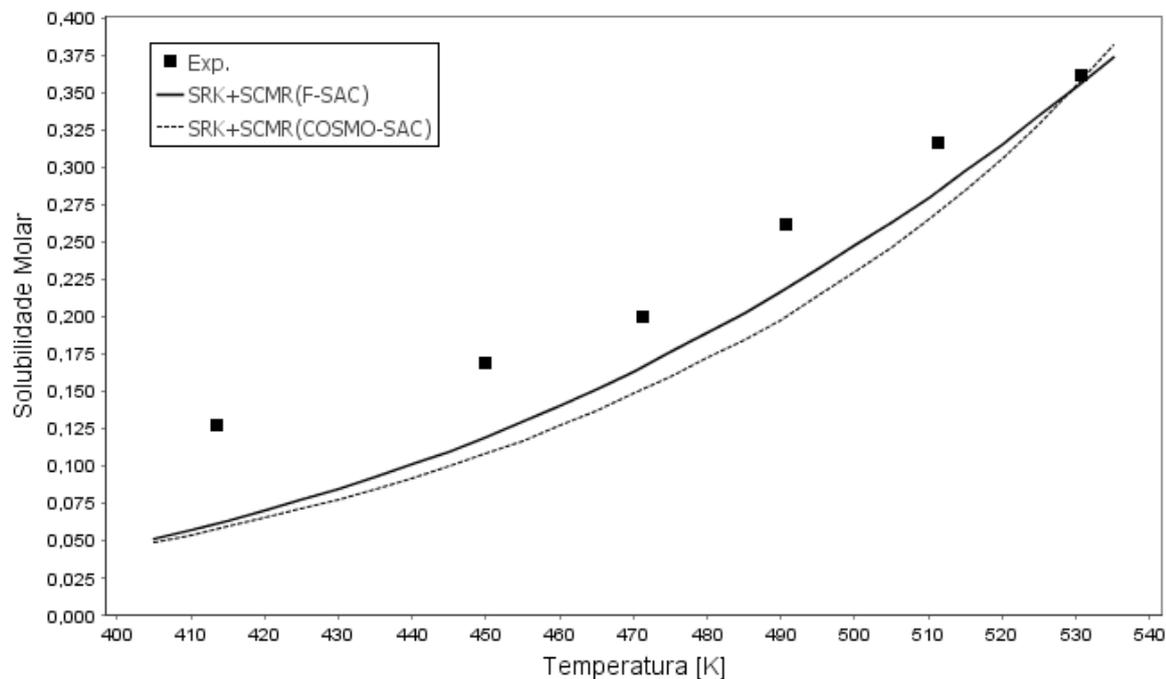
**Figura 4.2: Curvas de solubilidade da água no petróleo Querosene em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de SRK, regra de mistura SCMR e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC.**



Foram realizadas simulações adicionais considerando um único pseudo componente para os petróleos nafta e querosene para verificar se houve perda de informações ao supor tal aproximação de composição para os demais petróleos. Os gráficos dessas validações em relação ao número de pseudocomponentes foi muito semelhante aos apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2 e não serão apresentados. Os erros médios absolutos para essas simulações estão dispostos na Tabela 4.1 com os demais, mas diferenciados com o sobrescrito “1P”. A diferença entre os valores do  $AAD_{LLE}$  da Nafta e Nafta<sup>1P</sup> é mínima e o custo computacional do equilíbrio de fases com mais pseudocomponentes é mais elevado na ordem de horas. Tais constatações permitem não só confirmar a hipótese de descrição do óleo por um único pseudo componente como válida mas também aferem credibilidade aos resultados dos demais petróleos.

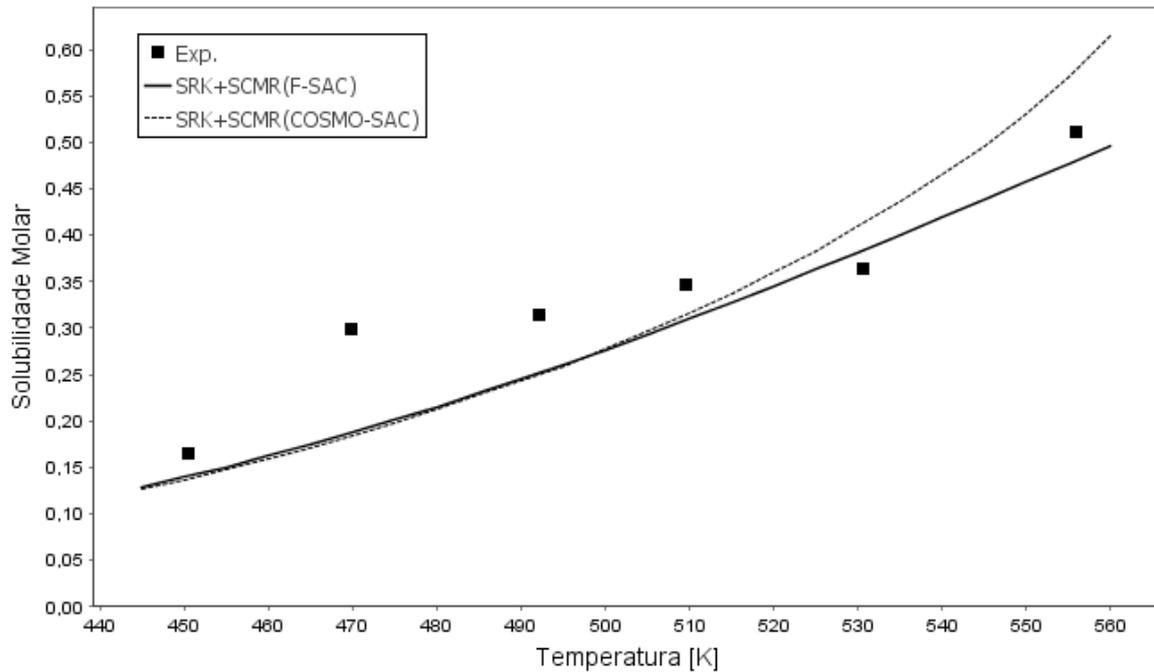
A solubilidade da água no sistema formado com o petróleo Huntington Beach, mostrada na Figura 4.3, foi subestimada por ambos os modelos ao longo de toda a faixa de temperatura. Os modelos apresentaram comportamentos qualitativamente semelhantes e erros da mesma ordem de grandeza.

**Figura 4.3:** Curvas de solubilidade da água no petróleo Huntington Beach em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de *SRK*, regra de mistura *SCMR* e os modelos de energia de Gibbs de excesso *F-SAC* e *COSMO-SAC*.



Os dados experimentais vistos na Figura 4.4 para o equilíbrio entre o petróleo Peace River e água apresentam inconsistência e comportamento sinuoso. É possível, ainda assim, verificar que bons resultados foram obtidos em ambos os modelos que diferiram-se em relação ao comportamento apenas para temperaturas superiores a 510 K.

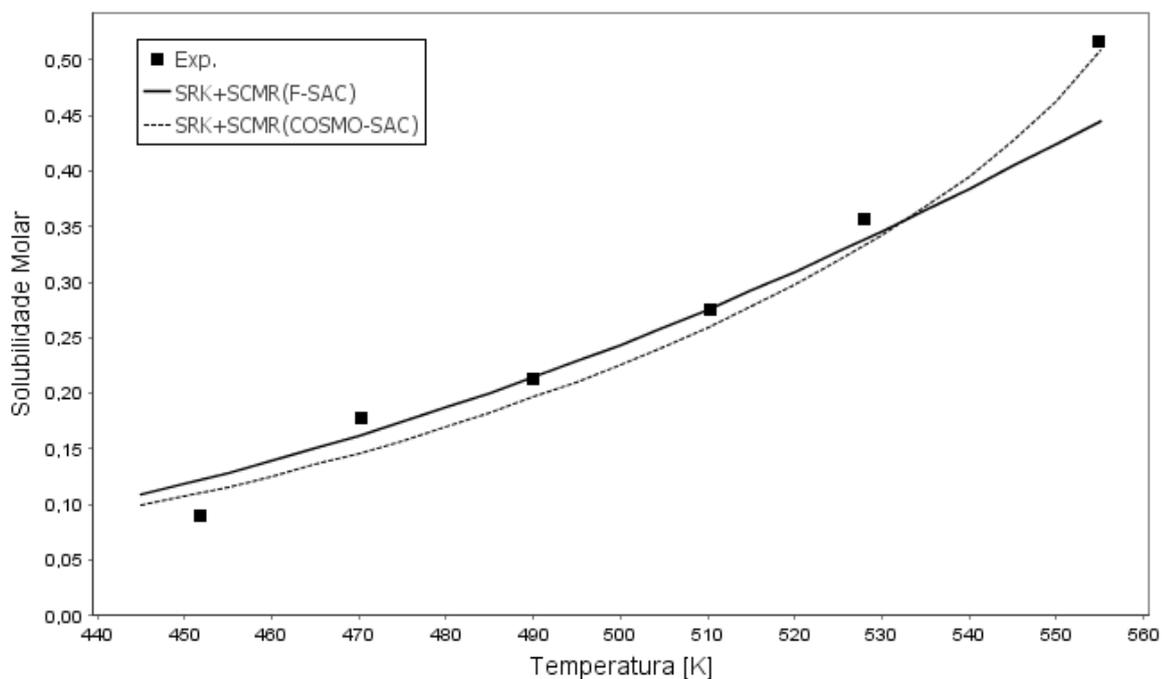
**Figura 4.4:** Curvas de solubilidade da água no petróleo Peace River em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de *SRK*, regra de mistura *SCMR* e os modelos de energia de Gibbs de excesso *F-SAC* e *COSMO-SAC*.



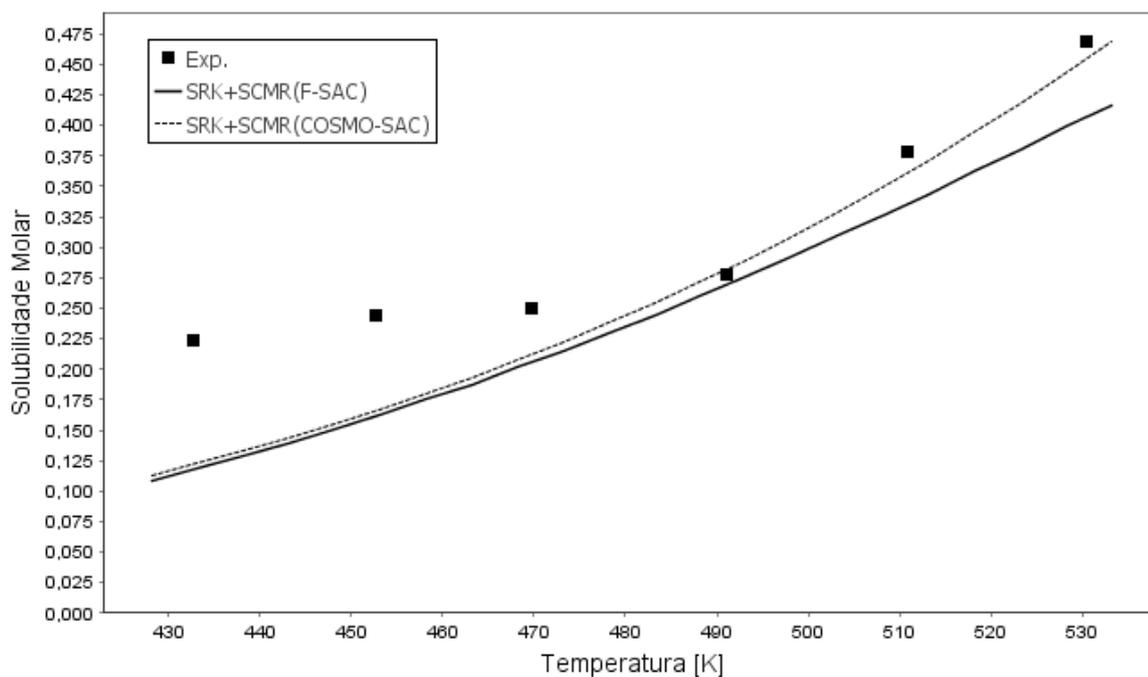
A solubilidade da água na fase oleosa do petróleo Coalinga é apresentada na Figura 4.5. Pode-se ver que a mesma foi bem representada qualitativamente e quantitativamente pelo modelo de atividade *COSMO-SAC* quando comparado ao comportamento praticamente linear do *F-SAC* no intervalo de temperatura proposto. Nota-se uma pequena divergência entre o primeiro e segundo pontos experimentais nas temperaturas de 450 K e 470 K, visto que a tendência dos demais pontos (e comportamento da solubilidade) deveria ser mais homogênea passando por apenas um deles.

O petróleo Cat Canyon, disposto na Figura 4.6, apresentou pontos experimentais com comportamento que pode ser aproximado por linear, quase horizontal, para temperaturas inferiores a 490 K e nenhum dos dois modelos foi capaz de prever este efeito. Essa mesma tendência horizontal parece acontecer para menores temperaturas nos outros petróleos.

**Figura 4.5:** Curvas de solubilidade da água no petróleo Coalinga em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de *SRK*, regra de mistura *SCMR* e os modelos de energia de Gibbs de excesso *F-SAC* e *COSMO-SAC*.

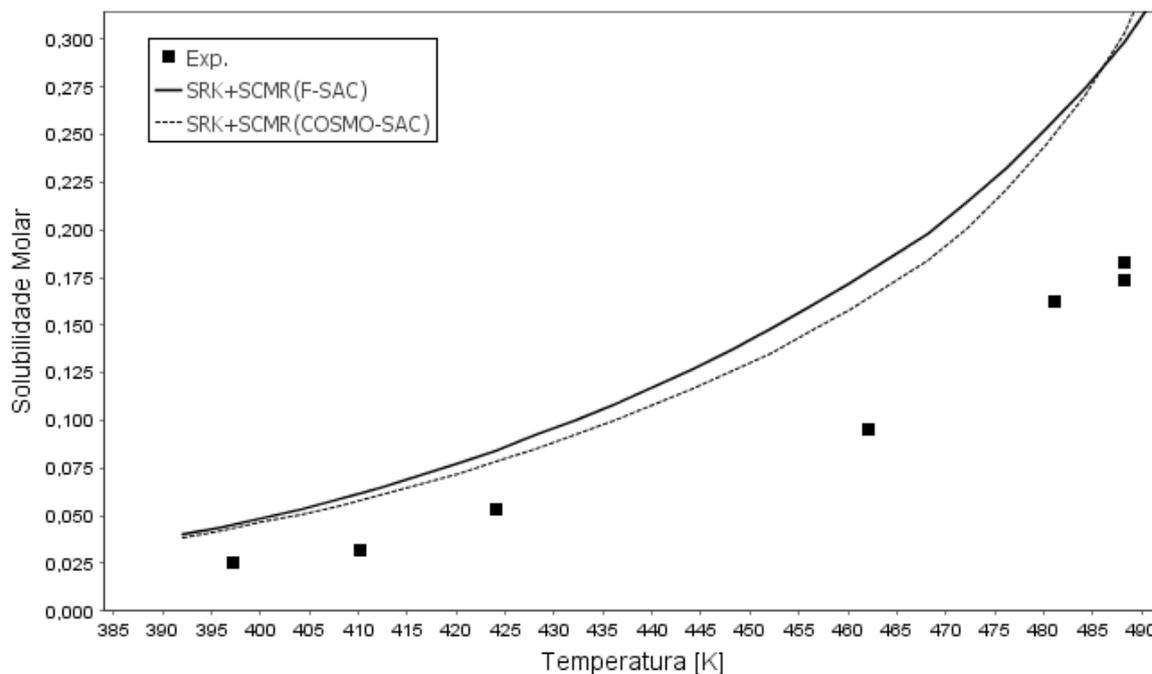


**Figura 4.6:** Curvas de solubilidade da água no petróleo Cat Canyon em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de *SRK*, regra de mistura *SCMR* e os modelos de energia de Gibbs de excesso *F-SAC* e *COSMO-SAC*.



As curvas de solubilidade do petróleo Lube Oil, dispostas na Figura 4.7, foram superestimadas por ambos os modelos em relação a solubilidade encontrada na literatura. Não houve variação no comportamento previsto quanto aos modelos escolhidos e faixa de temperatura avaliada.

**Figura 4.7: Curvas de solubilidade da água no petróleo Lube Oil em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de SRK, regra de mistura SCMR e os modelos de energia de Gibbs de excesso F-SAC e COSMO-SAC.**



Para uma comparação quantitativa, os desvios nas previsões com os modelos COSMO-SAC e F-SAC são mostrados na Tabela 4.1. O erro médio absoluto foi calculado com base na equação 3.4.

Pode-se perceber desvios semelhantes entre os dois modelos. Vale a pena frisar que os resultados com o COSMO-SAC são totalmente preditivos, ao contrário do F-SAC de Possani et. al. (2016) que foi ajustado com dados da Nafta. Assim, comprova-se a adequação da metodologia de caracterização dos pseudocomponentes baseada no trabalho de Staudt et. al. (2018) para os hidrocarbonetos que compõe os diferentes petróleos.

## 4.2 Resultados referentes às misturas de hidrocarbonetos e água

A solubilidade mútua das misturas entre água e hidrocarbonetos foi calculada com os modelos SRK+SCMR(COSMO-SAC) e SRK-SCMR(F-SAC). As Figuras 4.8 até 4.11 são os resul-

**Tabela 4.1: Tabela com os valores do erro médio absoluto ( $AAD_{LLE}$ ) para cada uma das misturas entre petróleos e água estudados com os modelos F-SAC e COSMO-SAC.**

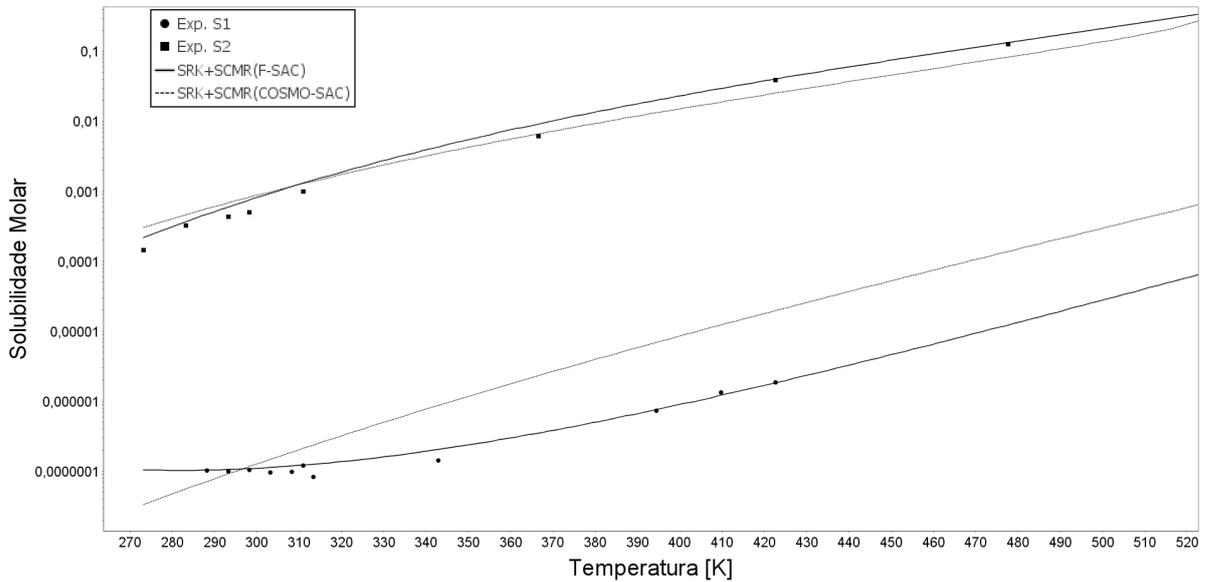
Sistema água/petróleo	F-SAC	COSMO-SAC
Cat Canyon	0,2580	0,2085
Coalinga	0,1001	0,1026
Huntington Beach	0,2615	0,3254
Lube Oil	0,5689	0,5398
Nafta	0,0600	0,3466
Nafta <sup>1P</sup>	0,0480	0,3550
Peace River	0,1817	0,2053
Querosene	0,2078	0,1601
Querosene <sup>1P</sup>	0,2113	0,1692
Média	0,2108	0,2681

tados dessas simulações. As curvas e pontos experimentais superiores abrangem a fase oleosa enquanto os inferiores, a fase aquosa. Os dados experimentais da fase aquosa são representados na legenda por “Exp. S1” enquanto os da fase oleosa são representados por “Exp. S2”.

Os conjuntos de curvas para os diferentes hidrocarbonetos foram geradas a partir das moléculas definidas dessas substâncias, isto é, sem a aproximação estrutural molecular por alcanos lineares utilizada para os óleos. A análise qualitativa desse conjunto de curvas percebe-se que o modelo F-SAC foi capaz de representar o comportamento da fase aquosa de forma muito superior ao modelo COSMO-SAC. Essa característica preditiva do F-SAC é atribuída às contribuições de dependência de temperatura (POSSANI, 2014), visto que, a formulação original do F-SAC resultava em curvas semelhantes ao modelo COSMO-SAC.

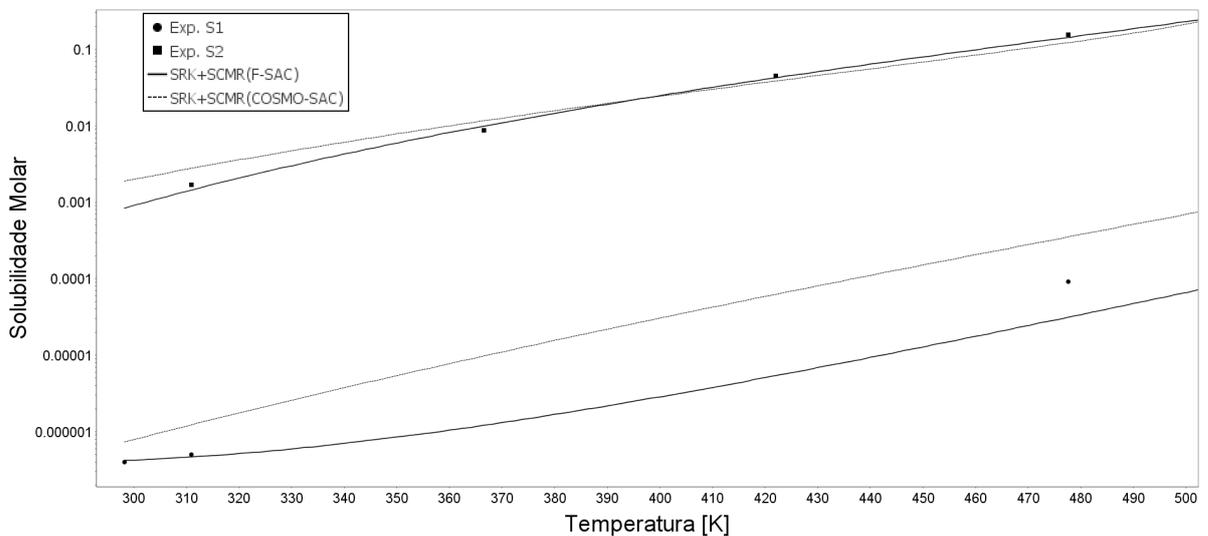
A curva da solubilidade da água na fase rica em n-octano foi semelhante para os modelos testados. O modelo F-SAC apresenta uma predição qualitativamente eficaz do comportamento da solubilidade da fase aquosa.

**Figura 4.8: Curvas de solubilidade das duas fases líquidas em equilíbrio compostas por água e n-octano em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de *SRK*, regra de mistura *SCMR* e os modelos de energia de Gibbs de excesso *F-SAC* e *COSMO-SAC*.**



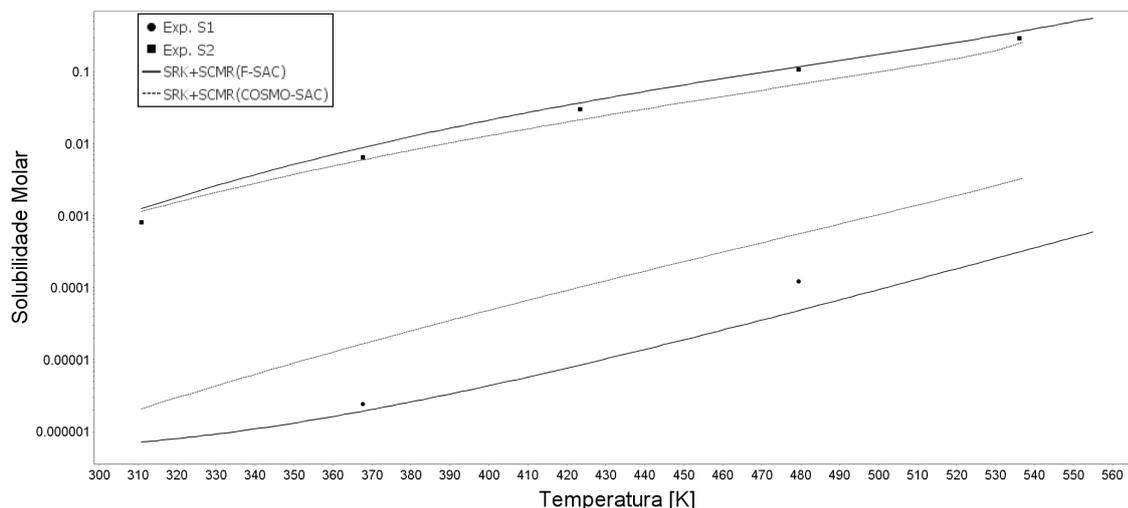
Há uma escassez de dados experimentais para as duas fases líquidas da mistura entre água e 1-octeno, conforme a Figura 4.9. Mesmo assim, pode-se concluir que houve uma predição qualitativamente boa em relação à fase oleosa para ambos os modelos. Conclui-se que a fase aquosa foi bem representada pelo modelo F-SAC para temperaturas mais baixas e que mais pontos experimentais seriam necessários para inferências em relação à totalidade da faixa de temperatura.

**Figura 4.9: Curvas de solubilidade das duas fases líquidas em equilíbrio compostas por água e 1-octeno em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de *SRK*, regra de mistura *SCMR* e os modelos de energia de Gibbs de excesso *F-SAC* e *COSMO-SAC*.**



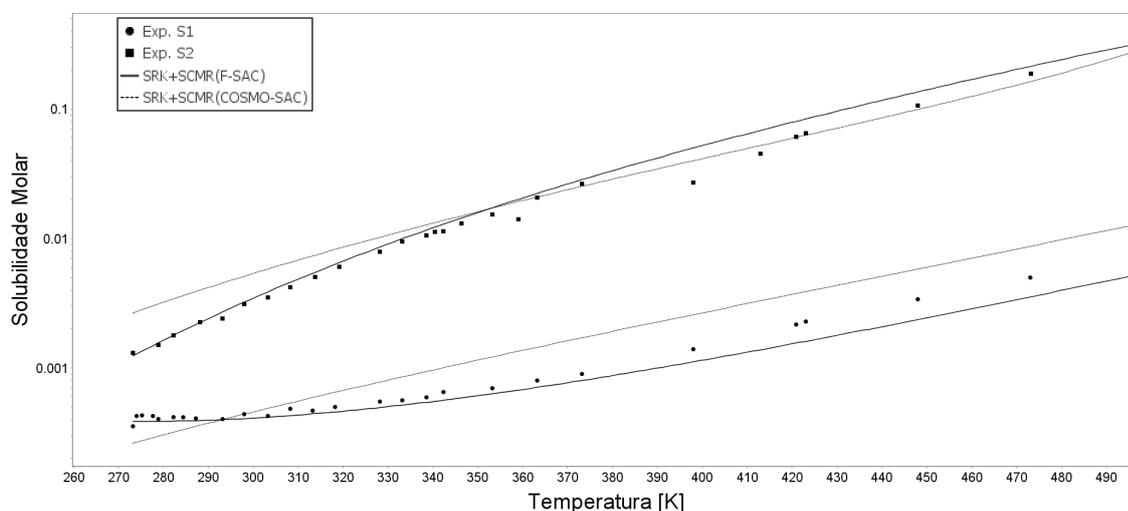
A mistura entre água e etil-ciclohexano, Figura 4.10, é semelhante à figura anterior em relação aos dados experimentais reduzidos, principalmente no que tange à fase aquosa, dificultando qualquer inferência.

**Figura 4.10: Curvas de solubilidade das duas fases líquidas em equilíbrio compostas por água e etil-ciclohexano em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de *SRK*, regra de mistura *SCMR* e os modelos de energia de Gibbs de excesso *F-SAC* e *COSMO-SAC*.**



As curvas dispostas na Figura 4.11 foram qualitativamente bem representadas pelo modelo *F-SAC*, principalmente em temperaturas mais baixas. Nota-se que a composição da fase oleosa foi subestimada enquanto a da aquosa, superestimada. De modo semelhante aos demais resultados, o modelo *COSMO-SAC* apresentou resultados piores do que o *F-SAC* e não foi capaz de prever o comportamento da solubilidade da fase aquosa com êxito.

**Figura 4.11: Curvas de solubilidade das duas fases líquidas em equilíbrio compostas por água e benzeno em função da temperatura calculadas com a combinação da equação de estado de *SRK*, regra de mistura *SCMR* e os modelos de energia de Gibbs de excesso *F-SAC* e *COSMO-SAC*.**





## 5 CONCLUSÃO

Os modelos termodinâmicos compostos pela equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong associado a um modelo energia de Gibbs de excesso com a regra de mistura *Self-Consistent Mixing Rule* são completos e robustos, envolvem alta qualidade preditiva e abrangem uma ampla gama de condições de operação para diferentes misturas, mesmo que envolva desvio significativo do comportamento ideal. O presente estudo comparou o modelo F-SAC com parametrização específica para sistemas água/hidrocarbonetos com o modelo COSMO-SAC, com característica altamente preditiva.

As solubilidades de misturas envolvendo equilíbrio líquido-líquido entre hidrocarbonetos de estrutura definida e água foram satisfatórios para o modelo F-SAC. A parametrização e o equacionamento dependentes da temperatura foram cruciais para a boa representação do comportamento da curva de solubilidade da fase aquosa, visto que a ausência desses no modelo COSMO-SAC comprometeu os resultados referentes à essa curva. A solubilidade da fase orgânica foi representada com sucesso por ambos modelos, sendo os melhores resultados do modelo F-SAC.

Os resultados obtidos para misturas entre óleos e água foram satisfatórios para ambos os modelos F-SAC e COSMO-SAC nos quais os erros médios absolutos não ultrapassaram o valor de 0,5689 quando em comparação com os pontos experimentais da literatura. O modelo F-SAC resultou em predições mais exatas de modo geral, com erro médio absoluto de 0,2108. É importante enfatizar que as predições com base no modelo COSMO-SAC foram obtidas com parâmetros globais genéricos e ainda assim os resultados foram muito próximos aos bons resultados do F-SAC. O erro médio absoluto do modelo COSMO-SAC foi de 0,2681.

Os resultados desse trabalho também permitem a confirmação da hipótese feita em relação à aproximação estrutural de pseudocomponentes com massa molar definida por unidades repetidoras de grupos  $-CH_3$  e  $-CH_2-$ , formando alcanos lineares. Essa hipótese permitiu o cálculo do coeficiente de atividade e não houve indícios de que erros significativos fossem intrínsecos à ela. A hipótese de representação de um petróleo por um número mínimo de pseudocomponentes foi considerada quanto à comparação de predições envolvendo um e dez pseudocomponentes para um mesmo petróleo. Pode-se concluir que, para a referida mistura e simulação do equilíbrio de fases, houve evidência de que um único pseudo componente com características que descrevam a composição do petróleo e suas propriedades exitosamente não apresenta prejuízo aos cálculos envolvendo modelos de energia de Gibbs de excesso.

Estudos futuros podem aprofundar ou esclarecer tópicos que não foram completamente desenvolvidos nesse trabalho, tais quais, os efeitos de unidades repetidoras mais elaboradas na predição da solubilidade mútua, a extensão e validação para petróleos com características aromáticas e asfálticas mais acentuadas, comparação com modelos termodinâmicos que apresentem menor custo computacional ou sejam emergentes quanto à sua formulação. A predição da concentração de óleo na fase aquosa e a formação de emulsões são áreas a serem estudadas e incorporadas aos modelos.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, Berkeley, US, 1975.
- AL-QAHTANI, A. S.; BAIKALIZADEH, B. **OPEC: monthly oil market report - october**. Vienna, AT: Organization of Petroleum Exporting Countries, 2018.
- Central Intelligence Agency. **Country Comparison of Crude Oil Proved Reserves**. <https://www.cia.gov/library/publications/resources/the-world-factbook/rankorder/2244rank.html>. Acesso em 26/10/2018.
- ECKERT, E.; VANĚK, T. New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes. **Computers and Chemical Engineering**, Prague, CZ, v.30, p.343–356, 2005.
- FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.170, n.2-3, p.530–551, 2009.
- FERRARINI, F.; FLÔRES, G. B.; MUNIZ, A. R.; SOARES, R. P. de. An open and extensible sigma-profile database for COSMO-based models. **AIChE Journal**, Porto Alegre, BR, v.64, n.9, p.3443–3455, 2018.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, Berkeley, US, v.21, n.6, p.1086–1099, 1975.
- GERBER, R. P. **Novo Modelo de Coeficiente de Atividade F-SAC**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. 2012.
- GRISWOLD, J.; KASCH, J. E. Hydrocarbon-Water Solubilities at Elevated Temperatures and Pressures. **Industrial & Engineering Chemistry**, Austin, US, v.34, n.7, p.904–906, 1942.
- KANG, J. W.; DIKY, V.; FRENKEL, M. New modified UNIFAC parameters using critically evaluated phase equilibrium data. **Fluid Phase Equilibria**, Boulder, US, v.388, p.128–141, 2015.
- KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. **The Journal of Physical Chemistry**, Leverkusen, DE, v.99, n.7, p.2224–2235, 1995.

LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. **Industrial Engineering Chemistry Research**, Newark, US, v.41, n.5, p.899–913, 2002.

LVPP. Laboratório Virtual de Predição de Propriedades do Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, BR. 2018.

<https://github.com/lvpp/sigma/tree/master/pars/GMHB1808>. Acesso em 06/11/2018.

PAPATERRA, G. E. **PRÉ-SAL Conceituação geológica sobre uma nova fronteira exploratória no Brasil**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2010.

POSSANI, L. F. K. **Correlação simultânea de IDAC, VLE e LLE com o modelo F-SAC**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2014.

POSSANI, L.; STAUDT, P.; SOARES, R. P. Prediction of water solubilities in hydrocarbons and oils using F-SAC coupled with SRK-EoS. **Fluid Phase Equilibria**, Brasil, v.427, p.394–405, 2016.

RASHID, K.; BAILEY, W.; COUËT, B. A survey of methods for gas-lift optimization. **Modelling and Simulation in Engineering**, Cambridge, US, p.1–16, 2012.

RIAZI, M. R. Distribution Model for Properties of Hydrocarbon-Plus Fractions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Trondheim, NO, v.28, n.11, p.1731–1735, 1989.

RIAZI, M.-R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. 1.ed. Conshohocken, US: American Society of Testing and Materials, 2005. v.50.

RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L. G.; TASSINARI, C. C. G. Pré-Sal: geologia e exploração. **Revista USP**, São Paulo, BR, n.95, p.33–42, 2012.

SIMMONS, M. J.; KOMONIBO, E.; AZZOPARDI, B. J.; DICK, D. R. Residence time distributions and flow behaviour within primary crude oil-water separators treating well-head fluids. **Chemical Engineering Research and Design**, Birmingham, UK, v.82, n.10, p.1383–1390, 2004.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions.: recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, Ugelstad, NO, v.100, p.399–473, 2003.

SOARES, R. D. P.; GERBER, R. P. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Porto Alegre, BR, v.52, n.32, p.11159–11171, 2013.

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

STAUDT, P. B.; SIMÕES, R. L.; JACQUES, L.; CARDOZO, N. S.; SOARES, R. d. P. Predicting phase equilibrium for polymer solutions using COSMO-SAC. **Fluid Phase Equilibria**, Porto Alegre, BR, v.472, p.75–84, 2018.

STAUDT, P. B.; SOARES, R. d. P. A self-consistent Gibbs excess mixing rule for cubic equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, Porto Alegre, BR, v.334, p.76–88, 2012.

Superintendência de Desenvolvimento e Produção. **Boletim de Recursos e Reservas de Petróleo e Gás Natural de 2017**. Brasil, 2018.

TIAB, D.; DONALDSON, E. C. **Petrophysics Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties**. 4.ed. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2015. 918p.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. 2.ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984. 720p.

VENGOSH, A.; JACKSON, R. B.; WARNER, N.; DARRAH, T. H.; KONDASH, A. A critical review of the risks to water resources from unconventional shale gas development and hydraulic fracturing in the United States. **Environmental Science & Technology**, Durham, US, v.48, n.15, p.8334–8348, 2014.

VRTech. **iiSE – Industrial Integrated Simulation Environment. 2015.**

[http://vrtech.com.br/en/iise\\_en/](http://vrtech.com.br/en/iise_en/).

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of Vapor-liquid equilibria, excess enthalpy, and infinite dilution activity coefficient. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Dortmund, DE, v.26, n.7, p.1372–1381, 1987.