



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA E USO DA EOS DE PENG-ROBINSON PARA O
CÁLCULO E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO PARÂMETRO DE
SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND DE FLUIDOS DE INJEÇÃO NAS CONDIÇÕES
ENTRE SUPERFÍCIE E RESERVATÓRIO DE PETRÓLEO**

GABRIELA ZALAMENA

RIO GRANDE - RS
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA E USO DA EOS DE PENG-ROBINSON PARA O
CÁLCULO E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO PARÂMETRO DE
SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND DE FLUIDOS DE INJEÇÃO NAS CONDIÇÕES
ENTRE SUPERFÍCIE E RESERVATÓRIO DE PETRÓLEO**

GABRIELA ZALAMENA

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal do Rio Grande.

Orientador: Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Carlos da
Silva Ramos

Rio Grande - RS
2022

Ficha Catalográfica

Z22m Zalamena, Gabriela.

Modelagem termodinâmica e uso da EOS de Peng-Robinson para o cálculo e avaliação do comportamento do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de fluidos de injeção nas condições entre superfície e reservatório de petróleo / Gabriela Zalamena. – 2022.

103 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio Grande/RS, 2022.

Orientador: Dr. Toni Jefferson Lopes.

Coorientador: Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos.

1. Parâmetro de solubilidade 2. Recuperação petróleo 3. Equação de estado 4. Condições de reservatório I. Lopes, Toni Jefferson II. Ramos, Antonio Carlos da Silva III. Título.

CDU 66.0

Catálogo na Fonte: Bibliotecária Vanessa Ceiglinski Nunes CRB 10/2174

APROVAÇÃO

Dissertação defendida por Gabriela Zalamea e aprovada em 14 de dezembro de 2022, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes - FURG



Prof. Dr. Antonio Carlos Ramos - UFPEL



Documento assinado digitalmente
ELIZABETE FERNANDES LUCAS
Data: 14/12/2022 16:29:15-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof.^a Dr.^a Elizabete Fernandes Lucas - UFRJ



Prof.^a Dr.^a Daniela Hartmann - UFRJ

RESUMO

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand ou parâmetro total é uma propriedade física que expressa uma densidade de energia coesiva. Desde seu surgimento em 1950 se verifica um interesse crescente nos desenvolvimentos teóricos e aplicações industriais envolvendo o parâmetro de solubilidade das substâncias, sobretudo na descrição qualitativa e quantitativa da solubilidade de misturas. Na indústria do petróleo, o parâmetro foi aplicado inicialmente na modelagem de fases sólidas pela precipitação de asfaltenos nos petróleos. Atualmente ocorrem diversas outras aplicações, incluindo a necessidade da determinação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand para fluidos de injeção a fim de contribuir com as estratégias operacionais da garantia de escoamento. Essa tarefa, entretanto, esbarra em dois aspectos: na dificuldade experimental para a determinação do parâmetro de solubilidade dos fluidos em condições de reservatório e no fato de envolver fluidos de composição complexa. Devido isso, o interesse por métodos estimativos para previsão do parâmetro de solubilidade como função de propriedades volumétricas vem recentemente ganhando destaque. No presente trabalho foi realizada uma estimativa do parâmetro de solubilidade de Hildebrand em condições de reservatório, a partir de um enfoque termodinâmico com uso das equações de estado de Van der Waals (VDW) e Peng-Robinson (PR). O modelo foi aplicado para o cálculo do parâmetro de solubilidade de fluidos frequentemente utilizados nas operações de recuperação avançada de petróleos através da injeção de gases. Os resultados são apresentados para substâncias puras e misturas, a fim de simular condições reais observadas na produção de petróleo. Devida a ausência de dados experimentais de parâmetros de solubilidade de gases fora das condições ambiente, os resultados foram comparados relativamente com os obtidos a partir de outras metodologias. Inicialmente assumiu-se o dióxido de carbono como substância de trabalho e para cálculos numa ampla faixa PVT e a EOS de Van der Waals dada sua simplicidade matemática para discussão do desenvolvimento termodinâmico. Os resultados permitiram uma avaliação qualitativa do método, bem como sua viabilidade inicial e os valores obtidos se encontram consistentes numericamente com o de outros trabalhos. A equação de Peng-Robinson, devido à sua melhor reprodutibilidade do equilíbrio líquido-vapor em comparação com a de Van der Waals, permitiu maior aproximação com valores constantes em outros trabalhos em condições diversas. Os resultados iniciais são promissores e apontam que a correlação apresentada neste trabalho é válida e pode ser aprofundada com a aplicação da equação de Peng-Robinson para as demais substâncias e a avaliação de possíveis ajustes, se necessário, para que os valores de parâmetro de solubilidade dos gases possam expressar de forma mais fiel o fenômeno de misturas dos fluidos de petróleos.

Palavras-chave: Parâmetro de solubilidade, recuperação petróleo, equação de estado, condições de reservatório.

ABSTRACT

The Hildebrand solubility parameter or total parameter is a physical property that expresses the density of cohesive energy. Since its emergence in 1950, there has been a growing interest in theoretical developments and industrial applications involving the solubility parameter of substances, especially in the qualitative and quantitative description of the solubility of mixtures. In the oil industry, the parameter was initially applied in solid phase modeling by the precipitation of asphaltenes in oil. Currently, there are several other applications, including the need to determine the Hildebrand solubility parameter for injection fluids in order to contribute to the operational strategies of the flow guarantee. This task, however, comes up against two aspects: the experimental difficulty in determining the solubility parameter of fluids under reservoir conditions and the fact that it involves fluids of complex composition. Due to this, the interest in estimation methods to predict the solubility parameter as a function of volumetric properties has recently gained prominence. In the present work, an estimate of the Hildebrand solubility parameter under reservoir conditions was performed, from a thermodynamic approach using the Van der Waals (VDW) and Peng-Robinson (PR) equations of state. The model was applied to calculate the solubility parameter of fluids frequently used in advanced oil recovery operations through gas injection. Results are presented for pure substances and mixtures in order to simulate real conditions observed in oil production. Due to the absence of experimental data on solubility parameters of gases outside ambient conditions, the results were compared relatively with those obtained from other methodologies. Initially, carbon dioxide was assumed as the working substance and for calculations in a wide PVT range and Van der Waals EOS, given its mathematical simplicity for discussion of thermodynamic development. The results allowed a qualitative evaluation of the method, as well as its initial viability and the values obtained are numerically consistent with those of other studies. The Peng-Robinson equation, due to its better reproducibility of the liquid-vapor equilibrium compared to that of Van der Waals, allowed a closer approximation with constant values in other works, under different conditions. The initial results are promising and point out that the correlation presented in this work is valid and can be deepened with the application of the Peng-Robinson equation for the other substances and the evaluation of possible adjustments, if necessary, for the solubility parameter values of the gases can more faithfully express the phenomenon of mixtures of petroleum fluids.

Keywords: Solubility parameter, oil recovery', equation of state, reservoir conditions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resultados do parâmetro de solubilidade de diferentes autores na temperatura de 313K.....	31
Figura 2 - Parâmetro de solubilidade do CO ₂ em função da pressão a diferentes temperaturas (VDW.....	34
Figura 3 - Parâmetro de solubilidade do CO ₂ em função da temperatura a diferentes pressões (VDW).....	35
Figura 4 - Parâmetro de solubilidade do CO ₂ em função da Pressão na temperatura de 313K (Pelas EOS's de PR, VDW e mER)	42
Figura 5 - Parâmetro de solubilidade do CO ₂ em função da Pressão na temperatura de 363K (Pelas EOS's de PR, VDW e mER.....	43
Figura 6 - Parâmetro de solubilidade de diversas substâncias em função da Pressão na temperatura de 363K pela EOS de PR	44
Figura 7 - Parâmetro de solubilidade de álcoois variando em função da pressão a 363K pela EOS de PR.....	45
Figura 8 - Parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos variando em função da pressão a 363K pela EOS de PR.....	46
Figura 9 - Parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos e CO ₂ variando em função da pressão a 363K pela EOS de PR	47
Figura 10 - Parâmetro de solubilidade do nitrogênio e oxigênio variando em função da pressão a 363K pela EOS de PR	47
Figura 11 - Parâmetro de solubilidade de diversas substâncias variando em função da temperatura a 10MPa pela EOS de PR	48
Figura 12 - Parâmetro de solubilidade de álcoois variando em função da temperatura a 10MPa pela EOS de PR	49

Figura 13 - Parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos variando em função da temperatura a 10MPa pela EOS de PR	50
Figura 14 - Parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos e CO ₂ variando em função da temperatura a 10MPa pela EOS de PR.....	50
Figura 15 - Parâmetro de solubilidade do nitrogênio e oxigênio variando em função da temperatura a 10MPa pela EOS de PR	51
Figura 16 - Parâmetro de solubilidade do nitrogênio em função da temperatura por diferentes autores, em pressão ambiente.	54
Figura 17 – Diagrama de fases do nitrogênio.....	55
Figura 18 - Parâmetro de solubilidade do metano em função da temperatura por diferentes autores, em pressão ambiente	56
Figura 19 - Parâmetro de solubilidade do etano variando em função da temperatura por diferentes autores, em pressão ambiente.	56
Figura 20 – Diagrama de fases do etano	57
Figura 21 - Parâmetro de solubilidade do butano variando em função da temperatura por diferentes autores, em pressão ambiente.....	58
Figura 22 - Parâmetro de solubilidade de diversas substâncias variando em função da profundidade pela EOS de PR	59
Figura 23 - Parâmetro de solubilidade de álcoois variando em função da profundidade pela EOS de PR	60
Figura 24 - Parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos e dióxido de carbono variando em.....	61
Figura 25 - Parâmetro de solubilidade gases variando em função da profundidade pela EOS de PR.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos de substâncias puras (massa molar e entalpia vaporização).....	20
Tabela 2 - Parâmetros críticos de substâncias puras (volume crítico, temperatura crítica e pressão crítica de diferentes substâncias).....	21
Tabela 3 - Parâmetros de entrada da equação de Van der Waals (constantes a e b).	21
Tabela 4 - Parâmetros de entrada da equação de Peng-Robinson (constantes a e b e fator acêntrico para as diferentes substâncias).....	22
Tabela 5 - Volume Molar do CO ₂ a partir de diferentes EOS's.....	27
Tabela 6 - Parâmetro de solubilidade em função da pressão e temperatura utilizando diferentes EOS's.	30
Tabela 7 - Percentual de diferença entre os resultados do parâmetro de solubilidade da literatura quando comparados com os obtidos pela equação de VDW	32
Tabela 8 – Percentual de variância entre os resultados do parâmetro de solubilidade	33
Tabela 9 - Comparação do parâmetro de solubilidade do CO ₂ de diferentes referências com os obtidos através da equação de VDW neste trabalho	36
Tabela 10 - Parâmetro de solubilidade de Hansen para líquidos apolares	38
Tabela 11 – Comparação do valor do parâmetro de solubilidade do pentano em condições ambiente obtido neste trabalho com o obtido por Lapack <i>et al.</i> , 1994.	40
Tabela 12 – Resultados do parâmetro de solubilidade do CO ₂ a partir da equação de PR para diferentes condições de temperatura e pressão	41
Tabela 13 - Valores do parâmetro de Solubilidade segundo a literatura em comparação com este trabalho	52

Tabela 14 - Composição do gás condensado de petróleo utilizada como referência para cálculo do parâmetro de solubilidade de petróleo e parâmetros de solubilidade parcial de cada componente na mistura, calculados através da equação de Peng-Robinson63

NOMENCLAURA

δ	Parâmetro de solubilidade de Hildebrand
VDW	Van der Waals
PR	Peng-Robinson
DEC	Densidade de Energia de Coesão
$\Delta\hat{E}_v$	Energia latente de vaporização
\hat{v}	Volume molar
$\Delta\hat{U}_v$	Energia interna de vaporização
$\Delta\hat{H}_v$	Entalpia molar de vaporização
R	Constante Universal dos Gases
T	Temperatura absoluta
P	Pressão absoluta
T _c	Temperatura crítica
P _c	Pressão crítica
n	Número de mols
π_T	Pressão interna
A	Coeficiente a específico de cada substância
c	Coeficiente b específico de cada substância
ω	Fator acêntrico
α	Parâmetro da mistura
k(ω)	Parâmetro da equação de Peng-Robinson
Var(%)	Percentual de variância
q _i	Variável aleatória
R ²	Coeficiente de determinação
SQ _{res}	Soma dos quadrados residuais
SQ _{exp}	Soma dos quadrados explicada
y _i	Valor observado
\hat{y}_i	Valor estimado
\bar{y}	Média das observações
R ² _{aj}	Coeficiente de determinação ajustado
p	Número de amostras

G	Graus de liberdade
PVT	Pressão, volume e temperatura
EOS	Equação termodinâmica de estado (do inglês " <i>Equation of State</i> ")
mER	Equação de estado modificada de Esmailzadeh – Roshanfekr

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
2.1	OBJETIVO GERAL	5
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1	A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO, A DEPOSIÇÃO DE FRAÇÕES PESADAS E O PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DOS FLUIDOS	6
3.2	PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND.....	8
3.3	APLICAÇÃO TERMODINÂMICA PARA OBTENÇÃO DE UMA RELAÇÃO DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND EM FUNÇÃO DE COORDENADAS PVT.....	9
3.4	EQUAÇÕES TERMODINÂMICAS DE ESTADO (EOS's).....	13
3.4.1	Van der Waals (VDW)	14
3.4.2	Peng-Robinson (PR).....	15
3.4.3	Soave-Redlich-Kwong (SKR).....	16
3.5	REGRA DE MISTURA DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND.....	17
4	METODOLOGIA	19
4.1	FLUIDOS ESTUDADOS	19
4.2	SUBSTÂNCIAS PURAS.....	20
4.2.1	Parâmetros físico-químicos de fluidos puros	20
4.2.2	Parâmetros críticos de fluidos puros.....	20
4.2.3	Parâmetros de entrada para a equação de Van der Waals	21
4.2.4	Parâmetros de entrada para a equação de Peng-Robinson.....	22
4.2.5	Cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand através da EOS de Van der Waals.....	22
4.2.6	Cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand através da EOS de Peng-Robinson	24

4.3	ABORDAGEM PARA AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND PARA SUBSTÂNCIAS PURAS	25
4.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DO VOLUME MOLAR PARA DIFERENTES EOS's.....	27
5.1.1	Avaliação dos resultados do parâmetro de solubilidade de Hildebrand do dióxido de carbono (CO ₂) através da EOS de Van der Waals	29
5.1.2	Parâmetro de solubilidade de Hildebrand do CO ₂ em comparação com dados relatados na literatura.....	35
5.1.3	Parâmetro de solubilidade de líquidos em condições ambiente	37
5.1.4	Estimativa do parâmetro de solubilidade de líquidos através da metodologia aplicada neste trabalho nas condições ambiente	39
5.3	Cálculo do parâmetro de Solubilidade de Hildebrand através da EOS de Peng-Robinson.....	41
5.1.5	Parâmetro de solubilidade de diversas substâncias variando em função da pressão	43
5.1.6	O parâmetro de solubilidade de Hildebrand de diversas substâncias variando em função da temperatura.	48
5.1.7	Análise dos resultados relatados na literatura e com os obtidos nesse trabalho nas mesmas condições PVT ou em condições próximas	51
5.1.8	Parâmetro de solubilidade de diversas substâncias variando em função da profundidade	58
6	CONCLUSÕES.....	65
7	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

O parâmetro de solubilidade (δ) introduzido por Hildebrand e Scott em 1950 é uma propriedade físico-química expressa como a densidade da energia coesiva, que deriva das interações intermoleculares entre substâncias (HILDEBRAND E SCOTT, 1950). É bem demonstrado e conhecido que, se duas substâncias quaisquer têm densidades de energias coesivas próximas, estas são mutuamente solúveis (PRAUSNITZ *et al.*, 1999; HANSEN *et al.*, 2004). Dessa forma, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand de substâncias diversas vem sendo largamente utilizado na indústria e em desenvolvimentos científicos como condição para descrição entre fases miscíveis e imiscíveis ou seleção de solventes na formulação de produtos.

Por exemplo, na indústria do petróleo, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand é aplicado, em *design* de solventes (OSTLUND *et al.*, 2002; ANGLE *et al.*, 2005; FOSSEN *et al.*, 2007), na modelagem termodinâmica para previsão da precipitação de componentes pesados durante as operações de produção em função de variações de temperatura e pressão e na avaliação da compatibilidade entre petróleos de diferentes naturezas e/ou entre petróleos e outros fluidos. Nesse caso a mistura é petróleo-petróleo ou petróleo-fluido é designada compatível se numa determinada proporção não se verifica a ocorrência da precipitação de frações pesadas (AGUIAR *et al.*, 2013; ALCÁZAR-VARA *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2019).

A separação dos componentes pesados do petróleo tende a reduzir sua viscosidade, o que pode facilitar o processo de extração. Assim, as operações de misturas podem ser aplicadas como estratégia para melhorar o escoamento do petróleo (CAO E GU, 2013). Contudo, em geral a formação de fases sólidas pela precipitação de componentes pesados é um aspecto indesejável deste processo e dependendo da sua extensão pode vir a comprometer as operações e a qualidade dos petróleos.

De fato, já é bem conhecido que mudanças de temperatura, pressão e composição, afetam o equilíbrio de fases dos fluidos na produção e podem provocar a precipitação e deposição de componentes pesados. Asfaltenos, resinas e parafinas são três frações pesadas dos petróleos com inúmeros relatos de ocorrência de precipitação e deposição (BOUKADI *et al.*, 2005).

Sólidos tendem a se acumular, reduzindo a permeabilidade da rocha reservatório, danificando equipamentos e comprometendo o fluxo nas linhas de escoamento (MONCADA *et al.*, 2019; BOUKADI *et al.*, 2005).

Ainda não se dispõe de um conhecimento e controle desejável dos fatores que condicionam a formação de fases sólidas, bem como da proporção resultante da precipitação de moléculas pesadas. Além da complexidade composicional dos sistemas multicomponentes, ocorre um vasto cenário de possibilidades em função das condições aos quais os petróleos são submetidos durante a produção. E esse vem a ser um dos principais desafios da indústria petrolífera, considerando os inúmeros esforços técnicos-científicos e o enorme gasto com operações de remediação (KRAIWATTANAWONG *et al.*, 2007; JOHANSSON *et al.*, 2009; ALCÁZAR-VARA *et al.*, 2015).

Na prática, o fenômeno se mostra muito complexo e diversas abordagens têm apresentado tentativas de melhorar o conhecimento dessas frações, seja em sistemas modelo e comportamento coloidal e interfacial (RAMOS *et al.*, 2001), interações com outras macromoléculas (D'AVILA *et al.*, 2020) e desenvolvimento de modelos termodinâmicos a fim de prever a precipitação (SUBRAMANIAN *et al.*, 2015).

Na abordagem termodinâmica, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand vem a ser uma propriedade chave de entrada nos modelos, seja para estimativa da precipitação em função da temperatura e pressão, seja na previsão da compatibilidade de petróleos, contribuindo assim com o planejamento e melhoria da produção (KAWANAKA *et al.*, 1989; RAMOS *et al.*, 2013; STRATIEV *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2019). Contudo, dificuldades experimentais em levantar dados de equilíbrio da precipitação de frações pesadas para os diversos petróleos, a complexidade química dos petróleos e as condições aos quais estão submetidos, acabam restringindo os desenvolvimentos teóricos.

Além desses aspectos, o próprio parâmetro de solubilidade de Hildebrand é uma propriedade de difícil determinação experimental, sobretudo considerando a natureza do fluido, tal como misturas complexas, e condições de temperatura e pressão afastada das condições ambiente, como por frequentemente ocorre nas atividades de rotina em toda cadeia produtiva da indústria do petróleo.

Particularmente, nos fluidos de petróleos, os métodos de determinação são suscetíveis a erros e análises indiretas restritas às condições de superfície, uma vez

que as características e condições dos reservatórios somados à profundidade os tornam praticamente inacessíveis para essa finalidade. Obviamente os experimentos nem sempre simulam as condições reais do reservatório e os resultados podem ser comprometidos (GOHARI *et al.* 2015).

Ramos *et al.*, 2013 desenvolveu um modelo de compatibilidade de petróleos e uma estratégia experimental para determinação do parâmetro de solubilidade de petróleos. Esse modelo resultou numa ferramenta de aplicação prática da empresa Petrobrás na estratégia de misturas de petróleos em superfície. No entanto, limita-se à obtenção dos parâmetros em condições ambiente, devido à impossibilidade de aplicação da metodologia em condições de reservatório.

Dadas estas características, que impedem medições diretas, os métodos estimativos se tornam alternativas viáveis para o cálculo do parâmetro de solubilidade dos fluidos de petróleos (MONCADA *et al.*, 2019).

Um interesse recente da indústria do petróleo é a obtenção do parâmetro de solubilidade de gases, já que estes vêm sendo largamente utilizados na recuperação avançada de petróleo (SPIROV E RUDYK, 2013; KHAIRUTDINOV *et al.*, 2016; LUO *et al.*, 2017; YANES *et al.*; 2019). A injeção de gases frequentemente é adotada por conta do declínio da pressão do reservatório no decorrer do processo de extração de petróleo ao longo dos anos, dessa forma, os gases injetados nas vizinhanças do reservatório permitem a manutenção da pressão em condições viáveis à produção. Contudo, ao se injetar fluidos se verificam alterações nas propriedades PVT dos reservatórios, seja pela variação de pressão e/ou pela mudança de composição dos petróleos pela mistura com os fluidos injetados, o que acarreta em uma perturbação do equilíbrio de fases dos petróleos e que pode levar à desestabilização de componentes pesados, promovendo a formação de fases sólidas.

É crucial a obtenção dos parâmetros de solubilidade dos fluidos injetados em condições de reservatório, a fim de contribuir com o planejamento e adoção de medidas operacionais que possam descrever melhor o comportamento dos fluidos em condições de reservatório e assim minimizar potenciais impactos negativos à produção pela deposição de componentes pesados dos petróleos. No entanto, os valores do parâmetro de solubilidade de gases relatados na literatura são bastante discordantes e discutidos, e variam consideravelmente para mesmas condições de temperatura e pressão.

Com o intuito de subsidiar uma melhor compreensão e segurança nos resultados dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand de gases e misturas gasosas aplicadas nas operações de recuperação de petróleo, no presente trabalho se desenvolve e se busca uma melhor estimativa deste parâmetro em função das variáveis temperatura e pressão, numa faixa típica do percurso dos fluidos desde a superfície até o reservatório. Uma discussão quantitativa e qualitativa é de fundamental importância, dada a ausência de resultados experimentais para corroborar os valores preditos relatados em poucos trabalhos na literatura sobre o tema. Para tanto, será avaliado um desenvolvimento termodinâmico com o uso das equações de estado de Van der Waals (VDW), e Peng-Robinson (PR) aplicada para estimativa em fluidos frequentemente utilizados na recuperação avançada de petróleo. Os resultados são apresentados para substâncias puras e misturas, a fim de simular condições reais observadas na produção de petróleo. Os valores de parâmetro de solubilidade obtidos serão avaliados comparativamente com os valores citados na literatura, a fim de possibilitar uma melhor discussão de alguns de seus diferentes métodos de obtenção. Espera-se, dessa forma, contribuir para uma melhor segurança e previsibilidade das operações durante a produção de petróleo por meio da previsão da compatibilidade entre diferentes petróleos e entre petróleos e outros fluidos, e com isso prevenir a formação de fases sólidas devido à deposição de frações pesadas, assim reduzindo os custos e aumentando a eficiência do processo e o volume produzido.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é o de calcular o parâmetro de solubilidade de Hildebrand de substâncias de interesse da indústria do petróleo em condições típicas de um reservatório, através de um desenvolvimento termodinâmico com o uso de equações de estado de Van der Waals e Peng-Robinson.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

1. Aplicar um desenvolvimento termodinâmico para estimativa do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de fluidos no equilíbrio líquido-vapor;
2. Determinar o parâmetro de solubilidade de Hildebrand para fluidos de injeção nas condições de temperatura e pressão típicas de um reservatório de petróleo;
3. Analisar o fenômeno físico associado a modelagem termodinâmica para confiabilidade dos resultados do parâmetro de solubilidade de Hildebrand.
4. Realizar a modelagem termodinâmica de um sistema envolvendo a mistura entre petróleo e fluidos utilizados nas operações de recuperação avançada de petróleo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO, A DEPOSIÇÃO DE FRAÇÕES PESADAS E O PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DOS FLUIDOS

Apesar de ser um recurso não renovável, o petróleo ainda é largamente utilizado como fonte de energia nos dias atuais. À medida que as fontes de petróleo convencionais diminuem, vão sendo buscadas fontes “não convencionais” de fornecimento de petróleo, em maiores profundidades ou cercadas por rochas de difícil acesso, por exemplo. Nestas fontes, o petróleo é caracterizado pela presença significativa de frações pesadas (MONCADA *et al.*, 2019), em geral, compostas por parafinas, resinas e asfaltenos. Dependendo da origem do petróleo e das condições em que o mesmo se encontra, as frações orgânicas pesadas que o compõe podem ser encontradas em várias quantidades e estados (BOUKADI *et al.*, 2005, ANISIMOV *et al.*, 2014) sendo sensíveis à precipitação por diferenças de temperatura e pressão.

Para garantir o escoamento do petróleo, também é comum a injeção de fluidos no reservatório, com o intuito de alterar propriedades específicas, como a viscosidade (CAO E GU, 2013). Misturas entre petróleos de diferentes origens e entre petróleos e outros fluidos também podem resultar na separação dos componentes pesados do petróleo (RAMOS *et al.*, 2013).

A extração de petróleo bruto de reservatórios geralmente se dá de três formas: primária, secundária e terciária. A recuperação primária utiliza a diferença natural de pressão entre os poços e os reservatórios para escoar o petróleo dos reservatórios (LUO *et al.*, 2017). A recuperação secundária consiste na injeção de fluidos em um reservatório no momento em que a pressão do reservatório não é suficientemente alta para que ocorra a expulsão do petróleo ou quando as taxas de produção se aproximaram dos limites da lucratividade. Tais operações são consideravelmente simples e consistem na manutenção da pressão do sistema (MUSKAT, 1949; LUO *et al.*, 2017). A recuperação terciária é também chamada de recuperação avançada de petróleo e os métodos de recuperação avançada podem ser divididos em: métodos térmicos, métodos miscíveis, métodos químicos e outros métodos não tão convencionais como métodos microbiológicos e ondas

eletromagnéticas (VELOSO *et al.*, 2014). A injeção de químicos como polímeros e surfactantes pode ser utilizada, por exemplo, para reduzir a tensão interfacial e controlar a relação de mobilidade entre os fluidos (LUO *et al.*, 2017). Trabalhos anteriores também indicam a utilização de fluidos como metanol, etanol (RUDYK *et al.*, 2013), dióxido de carbono (SPIROV E RUDYK, 2013), misturas de propano e butano (KHAIRUTDINOV *et al.*, 2016), entre outros fluidos, na recuperação de petróleo.

A injeção de fluidos de recuperação nos reservatórios, no entanto, pode afetar o equilíbrio de fases dos fluidos de reservatórios e promover a precipitação de componentes pesados dos petróleos, causando impactos negativos na produção.

A indústria do petróleo está suscetível a consideráveis perdas financeiras decorrentes de problemas relacionados com a deposição de frações orgânicas pesadas durante as fases de extração, transporte e armazenamento de petróleo devido às mudanças nas propriedades de estado, como temperatura, pressão e composição, o que pode resultar na diminuição da permeabilidade das rochas dos reservatórios, estabilizar emulsões de água em óleo, reduzir a eficiência de trocadores de calor, levar ao entupimento de reatores e até mesmo ao fracionamento incompleto (BOUKADI *et al.*, 2005; KRAIWATTANAWONG *et al.*, 2007; JOHANSSON *et al.*, 2009; ALCÁZAR-VARA *et al.*, 2015).

A fim de minimizar a probabilidade de precipitação de frações pesadas de petróleos durante as etapas de extração, refino e transporte do combustível, diversos métodos e modelagens vêm sendo desenvolvidos e empregados no setor industrial. No entanto, não se dispõe atualmente de métodos específicos para avaliar a compatibilidade entre os fluidos injetados e os petróleos em condições de reservatório, devido à dificuldade de obtenção de dados experimentais em tais condições. Fatores que dificultam a obtenção de tais dados são a complexidade química dos petróleos somada à dificuldade operacional de inserir um equipamento *in loco* com esse objetivo. Os desenvolvimentos termodinâmicos baseiam-se na determinação e/ou estimativa do parâmetro de solubilidade dos fluidos envolvidos na produção, porém, esse parâmetro de solubilidade é complexo e sua determinação é difícil, mesmo em condições ambiente.

Dessa forma, os métodos estimativos para determinação do parâmetro de solubilidade vêm sendo apreciados como medidas preventivas da precipitação das frações pesadas de petróleo. Dentre estes métodos, alguns trabalhos têm aplicado

como alternativa o uso de equações termodinâmicas de estado (EOS's) na tentativa de estimar o parâmetro de solubilidade.

Os resultados do parâmetro de solubilidade obtidos através de tais equações são comparados com os poucos dados de equilíbrio disponíveis na literatura ou de maneira relativa, frente a outros desenvolvimentos teóricos. Trabalhos recentes mostraram um caminho para determinação do parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono a partir da aplicação das EOS de Van de Waals (VDW), Soave- Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) (STEDILLE, 2018; LU *et al.*, 2020), com resultados promissores quando comparados relativamente a outros desenvolvimentos na literatura. O parâmetro utilizado neste trabalho para avaliar a compatibilidade de fluidos é o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, largamente utilizado na indústria do petróleo e definido a seguir, no item 3.2.

3.2 PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND

O parâmetro de solubilidade introduzido por Hildebrand e Scott é definido matematicamente como a raiz quadrada da densidade de energia de coesão (DEC), que representa a energia potencial de um líquido, ou a energia necessária para remover determinada molécula de sua vizinhança. Para muitas aplicações práticas a densidade da energia de coesão é encontrada dividindo-se a energia latente de vaporização ($\Delta\hat{E}_v$) pelo volume molar (\hat{V}), como indica a equação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand (Equação 1).

$$\delta = \sqrt{\text{DEC}} = \sqrt{\frac{\Delta\hat{E}_v}{\hat{V}}} \quad (1)$$

Na Equação 1, a energia é distribuída em um volume molar (ou molecular) e potencializada a um expoente de $\frac{1}{2}$, expressando assim uma média geométrica, ou seja, a densidade de energia necessária para manter duas moléculas unidas numa dada temperatura e pressão. O parâmetro de solubilidade apresenta unidades de pressão elevadas a um expoente de $\frac{1}{2}$.

Esse parâmetro foi deduzido a partir da Teoria das Soluções Regulares desenvolvida para descrever o comportamento de fases de misturas em equilíbrio, mais especificamente para descrever a solubilidade de polímeros em soluções

aquosas (ALBOUDWAREJ *et al.*, 2003). Desenvolvimentos termodinâmicos subsequentes permitiram a aplicação do parâmetro de solubilidade em sistemas não aquosos, como por exemplo, os asfaltenos nos petróleos (AKBARZADEH *et al.*, 2005).

Dada sua simplicidade pela definição matemática (Equação 1) e sua relação física direta com o fenômeno de solubilidade, esse parâmetro ganhou destaque e importância em diversos desenvolvimentos teóricos e aplicações industriais e assim vem sendo largamente utilizado na previsão de estratégias envolvendo misturas de fluidos (HANSEN, 2004).

3.3 APLICAÇÃO TERMODINÂMICA PARA OBTENÇÃO DE UMA RELAÇÃO DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND EM FUNÇÃO DE COORDENADAS PVT

Há certa dificuldade experimental atrelada à determinação da variação da energia coesiva para muitas substâncias e/ou condições termodinâmicas. Diversas alternativas têm como característica obter uma equação com a qual seja possível a determinação experimental do parâmetro de solubilidade de Hildebrand. Por exemplo, uma aproximação muito utilizada para líquidos é a substituição da variação de energia coesiva na Equação 1 pela energia interna de vaporização ($\Delta\hat{U}_v$), como mostra a Equação 2.

$$\Delta\hat{E} \cong \Delta\hat{U} \quad (2)$$

A variação da energia interna de vaporização, por sua vez, é equivalente à diferença entre a variação da entalpia molar de vaporização ($\Delta\hat{H}_{vap}$) e o produto entre a constante universal dos gases (R) e a temperatura absoluta (T), como mostra a Equação 3 (HANSEN, 2004; BIELICKA-DASZKIEWICZ *et al.*, 2010; GHARAGHEIZI *et al.*, 2011; CARVALHO *et al.*, 2013; ALAVIANMEHR *et al.*, 2016; NIEDERQUEL *et al.*, 2018).

$$\Delta\hat{U}_{\text{vap}} = \Delta\hat{H}_{\text{vap}} - RT \quad (3)$$

O termo “RT” vem da energia interna total e representa o trabalho de expansão. Em relação à entalpia de vaporização, este termo é muito pequeno e pode ser desconsiderado, logo, a entalpia de vaporização pode ser assumida como na Equação 4.

$$\Delta\hat{H}_{\text{vap}} - RT \cong \Delta\hat{H}_{\text{vap}} \quad (4)$$

Assim, a variação da energia coesiva pode ser simplificada e reescrita na forma da Equação 5, desconsiderando o trabalho de expansão.

$$\Delta\hat{E}_{\text{coe}} \cong \Delta\hat{H}_{\text{vap}} \quad (5)$$

A equação do parâmetro de solubilidade (Equação 1), por sua vez, pode ser reescrita como mostra a Equação 6.

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta\hat{H}_{\text{vap}}}{\hat{v}}} = \left(\frac{\Delta\hat{H}_{\text{vap}}}{\hat{v}}\right)_T^{1/2} \quad (6)$$

A Equação 6 é usualmente aplicada em muitos trabalhos para estimativa do parâmetro de solubilidade de substâncias a partir do conhecimento da entalpia de vaporização e do volume molar, particularmente para substâncias puras nas quais se encontram facilmente dados de equilíbrio obtidos geralmente em condições ambiente.

O termo $\left(\frac{\Delta\hat{H}_{\text{vap}}}{\hat{v}}\right)_T$ pode ser melhor escrito pelo termo $\left(\frac{\Delta\hat{U}_{\text{vap}}}{\hat{v}}\right)_T$, que representa a variação da energia interna com o volume, isotermicamente, substituição que resulta na Equação 7. Com essas considerações, o parâmetro de solubilidade pode ser calculado como mostra a Equação 8, após uma simplificação matemática da equação.

$$\delta^2 = \left[\left(\frac{\Delta \hat{U}_{\text{vap}}}{\hat{v}} \right)_T \right]^{1/2}{}^2 \quad (7)$$

$$\delta^2 = \left(\frac{\Delta \hat{U}_{\text{vap}}}{\hat{v}} \right)_T \cong \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \quad (8)$$

O termo $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T$ é também conhecido na literatura como π_T (pressão interna) e é uma medida da mudança na energia de um líquido quando experimenta uma pequena expansão isotérmica (VERDIER E ANDERSEN, 2005). Para estimativa do parâmetro de solubilidade de líquidos essa aproximação (Equação 8) pode resultar em desvios, no entanto, a Equação 8 pode ser aplicada indistintamente para fase líquida e para gases.

A energia interna é função do volume molar e da entropia e, portanto, pode ser reescrita na forma da Equação 9 que mostra sua forma diferencial total para um sistema de um componente.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_S dv \quad (9)$$

As derivadas parciais da Equação 9 são bem conhecidas e seus significados físicos são mostrados nas Equações 10 e 11.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v = T \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_S = -P \quad (11)$$

Dessa forma, a Equação 9 pode ser reescrita como mostra a Equação 12, substituindo-se as derivadas parciais.

$$dU = TdS - PdV \quad (12)$$

De acordo com a Equação 12, verifica-se que a energia interna é função da entropia (S) e do volume (V). Derivando a Equação 12 em função do volume a

temperatura constante, obtém-se o termo $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$, o qual equivale à pressão interna, como mostra a Equação 13.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T - P = \pi_T \quad (13)$$

A partir das relações entre as propriedades termodinâmicas das equações diferenciais de Maxwell (ATKINS E PAULA, 2012), é possível realizar uma substituição no termo de entropia da equação. Essa substituição, mostrada pela Equação 14, descreve a equação como função de propriedades de mais fácil medição e obtenção.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (14)$$

Substituindo a relação acima na Equação 13, obtém-se a Equação 15, com a qual é possível representar a pressão interna como função de propriedades volumétricas utilizando dados de temperatura e pressão, propriedades relativamente simples de serem obtidas, o que permite que a equação seja aplicada a qualquer substância em qualquer fase. Deve-se observar que a Equação 15 é uma equação de estado termodinâmico uma vez que envolve coordenadas pressão, volume e temperatura.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \quad (15)$$

Ao se realizar a substituição da Equação 15 na Equação 6, obtém-se a Equação 16, a partir da qual é possível calcular o parâmetro de solubilidade em função da temperatura e da pressão, o que permite a utilização de uma EOS de forma prática, uma vez que os parâmetros necessários para obtenção dos resultados já estão determinados na literatura ou são facilmente calculados.

$$\delta = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right]^{1/2} = \sqrt{\pi_T} \quad (16)$$

O termo $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$, na Equação 16, pode ser obtido através de uma equação de estado. O item 3.4, a seguir, define as equações termodinâmicas de estado utilizadas neste trabalho e verifica-se também a relação entre o parâmetro de solubilidade e a pressão interna. Como a pressão interna reflete interações intermoleculares, é fácil demonstrar que para gases ideais o termo de pressão interna é nulo em quaisquer condições PVT, para o modelo de gás ideal (ATKINS E PAULA, 2012).

3.4 EQUAÇÕES TERMODINÂMICAS DE ESTADO (EOS's)

As equações termodinâmicas de estado são bastante utilizadas na estimativa de propriedades físicas e em cálculos termodinâmicos na engenharia do petróleo (BEHROUZ E AGHAJANI, 2015), já que relacionam matematicamente as variáveis volumétricas - temperatura, pressão, composição e volume - e, a partir destas condições, determinam o estado de um fluido. A partir de uma equação de estado e utilizando relações termodinâmicas, é possível se obter dados de propriedades como entalpia, entropia, energia interna, calor específico, densidade, etc.

A equação de Clapeyron (Equação 17) é conhecida como Equação do Gás Ideal, aplicada exclusivamente para gases cujo comportamento pode ser aproximado por um modelo ideal em que as interações moleculares do gás (forças de atração e repulsão) podem ser desconsideradas, o que ocorre em baixas pressões e temperaturas altas.

$$Pv = nRT \quad (17)$$

A Equação 17 pode ser reescrita na forma da Equação 18 como função de propriedades intensivas.

$$P\bar{v} = RT \quad (18)$$

Apesar de ser uma equação de fácil manipulação, a Equação do Gás Ideal não pode ser aplicada a todos os casos de gases em condições reais. Sua utilização

é limitada a substâncias puras, e mais indicada em baixas pressões ou altas temperaturas. Para esta equação de estado, quanto maior a pressão, maiores serão os desvios nos resultados de cálculos de propriedades PVT, uma vez a mesma não considera as forças de coesão em função da natureza dos gases.

Inúmeras equações de estado foram propostas por diferentes autores de forma a atender correções específicas de aplicabilidade das EOS's. Observando mais rigorosamente, a maioria das EOS's não representam os dados experimentais com precisão satisfatória em uma faixa ampla de temperatura, pressão e volume (WANG *et al.*, 2001). Uma vez que os processos industriais e uma grande gama de ensaios experimentais envolvem substâncias de diversas natureza em diferentes estados termodinâmicos é importante que a escolha da EOS permita uma aplicabilidade ampla, de forma a atender tais necessidades. Para tanto, as EOS's vêm sendo aperfeiçoadas ao longo dos anos pela inclusão de parâmetros de entrada nos modelos, aumentando conseqüentemente sua complexidade matemática.

Para o cálculo do Parâmetro de solubilidade de Hildebrand neste trabalho, duas EOS's serão utilizadas, a de Van der Waals e de Peng-Robinson. Os tópicos a seguir tratam de explicitar as características e limitações de cada uma destas equações de estado, bem como a justificativa para sua escolha.

3.4.1 Van der Waals (VDW)

A Equação de Van der Waals (Equação 19) é uma equação de estado onde a e b são constantes empíricas, representando a intensidade das interações atrativas e das interações repulsivas entre as moléculas, e variam para cada tipo de gás. A equação de Van der Waals foi a primeira equação cúbica permitindo a descrição do comportamento PVT dos gases e do equilíbrio líquido-vapor.

$$P = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}^2} \quad (19)$$

As constantes de Van der Waals a e b mostradas a seguir (Equações 20 e 21, respectivamente) quantificam a intensidade das interações atrativas e repulsivas

entre as moléculas, sendo calculadas a partir da temperatura crítica e pressão crítica para cada substância.

$$a = \frac{27R^2T_C^2}{64P_C} \quad (20)$$

$$b = \frac{RT_C}{8P_C} \quad (21)$$

A equação de Van der Waals representa significativos avanços com relação à equação do gás ideal. Por exemplo, Yokozeki e Shiflett (2010) utilizaram a equação de Van der Waals para estimar a solubilidade de gases em líquidos iônicos à temperatura ambiente.

No entanto, Van der Waals não quantifica corretamente o comportamento real de fluidos, devido às incertezas na forma funcional das equações adotadas (KONTOGEOORGIS *et al.* 2019) e seu comportamento em condições extremas de temperatura e pressão. Em temperaturas e volumes molares elevados, o segundo termo da equação torna-se insignificante e, para um mesmo fluido, as isotermas de Van de Waals tendem a coincidir com as do gás ideal.

3.4.2 Peng-Robinson (PR)

Dentre as inúmeras outras equações termodinâmicas de estado já desenvolvidas, a equação de Peng-Robinson é uma das mais utilizadas na indústria e na pesquisa, tendo ainda maior interesse para o setor de óleo e gás. Segundo CHVIDCHENKO (2008), isso se explica pelo fato da equação ser estruturalmente simples e confiável quanto à capacidade preditiva, especialmente para substâncias apolares ou fracamente polares, sendo amplamente utilizada para descrição de fase orgânica de misturas. Ainda segundo o autor, a precisão dos resultados obtidos a partir de Peng-Robinson quando comparada com outras equações de estado varia de acordo com a natureza e com as condições operacionais do sistema em estudo.

A equação de Peng-Robinson também é amplamente utilizada para caracterizar o comportamento de fase de fluidos de hidrocarbonetos (LI *et al.*, 2013). Azinfar *et al.*, 2018 desenvolveu um modelo generalizado para previsão da

solubilidade do propano em um petróleo específico a partir da equação de Peng-Robinson.

A equação de Peng-Robinson dada a seguir (Equação 22) descreve termodinamicamente uma substância através dos parâmetros de temperatura crítica, pressão crítica e do fator acêntrico.

$$P = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a \cdot \alpha(T, \omega)}{\bar{v}(\bar{v}+b)+b(\bar{v}-b)} \quad (22)$$

Os parâmetros a , b , α e $k(\omega)$ da substância são mostrados a seguir, pelas Equações 23, 24, 25 e 26.

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad (23)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_C}{P_C} \quad (24)$$

$$\alpha(T, \omega) = \left[1 + k(\omega) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right) \right]^2 \quad (25)$$

$$k(\omega) = 0,37464 + 1,5422 \omega - 0,2699 \omega^2 \quad (26)$$

3.4.3 Soave-Redlich-Kwong (SKR)

Segundo Alves (2006), a equação de SRK (Equação 27), desenvolvida por Redlich e Kwong (1949) e posteriormente modificada por Soave (1972) é indicada para calcular o equilíbrio líquido-vapor de misturas apolares, desde que utilizadas as regras de mistura originais, com os parâmetros da equação como uma função dos parâmetros das substâncias puras e da composição da mistura.

Li et. al., (2001) utilizou a equação de Soave-Redlich-Kwong na predição de solubilidades de gases em sistemas aquosos de eletrólitos. Teodorescu e Wichterle (2003) utilizaram a equação de SRK para modelar a solubilidade do dióxido de carbono e do nitrogênio em combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis, a alta pressão.

$$P = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a \cdot \alpha(T, \omega)}{\bar{v}(\bar{v}+b)} \quad (27)$$

Os parâmetros a , b , α e $k(\omega)$ da substância são mostrados pelas Equações 28, 29, 30 e 31.

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad (28)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_C}{P_C} \quad (29)$$

$$\alpha(T, \omega) = \left[1 + k(\omega) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right) \right]^2 \quad (30)$$

$$k(\omega) = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613 \omega^2 \quad (31)$$

A Equação 27 não será utilizada neste trabalho para calcular o Parâmetro de solubilidade de Hildebrand, mas sim para calcular o volume molar de algumas substâncias estudadas e utilizar os resultados de forma comparativa com outras equações de estado.

3.5 REGRA DE MISTURA DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand permite avaliar o grau de solvência de uma mistura de maneira simples, considerando apenas as frações molares (x_a e x_b) e o parâmetro de solubilidade individual de cada solvente na mistura (VILLA *et al.*, 2011), como mostra a Equação 32, considerando uma mistura de componentes i + j .

$$\delta_{\text{mistura}} = \delta_i \cdot x_i + \delta_j \cdot x_j \quad (32)$$

Dessa forma, através da Equação 32 é possível realizar o cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de uma mistura de fluidos, como por exemplo a mistura entre um determinado petróleo e os fluidos de injeção utilizados nos reservatórios durante o processo de recuperação avançada, considerando a miscibilidade completa.

4 METODOLOGIA

O parâmetro de solubilidade de gases e misturas gasosas será estimado a partir de equações de estado em condições de reservatório, de forma a contribuir para aplicações em métodos de recuperação de petróleo pela injeção de fluidos utilizados nas operações de garantia de escoamento pela indústria petrolífera.

Os dados de parâmetros de solubilidade serão calculados para os fluidos selecionados em condições PVT entre a superfície e profundidades típicas de um reservatório de petróleo. Esses resultados serão validados com dados experimentais, quando possível, ou de valores coletados da literatura a partir de outras metodologias, ou pela aplicação de outras EOS ou ainda a partir de outros desenvolvimentos teóricos, como, por exemplo, o cálculo com aplicação da energia de vaporização. Serão avaliados também o efeito da temperatura e da pressão sobre os parâmetros de solubilidade dos gases, a fim de simular o transporte dos gases entre a superfície e o reservatório. Os resultados serão interpretados qualitativamente fornecendo um indicativo de comportamento da compatibilidade entre os fluidos e os petróleos em condições de reservatório.

4.1 FLUIDOS ESTUDADOS

Os fluidos de aplicação escolhidos para o estudo são aqueles comumente relatados na literatura para as operações de injeção, sejam compostos puros, misturas gasosas ou condensados e derivados leves.

Estudos anteriores avaliaram, através de diversos métodos, o parâmetro de solubilidade de petróleos em componentes e misturas utilizados na recuperação de petróleo, como o metano (YANES *et al.*, 2019), o dióxido de carbono (SPIROV E RUDYK, 2013), o propano (MARUFUZZAMAN E HENNI, 2014), o metanol e o etanol (RUDYK *et al.*, 2013).

Marcus (2016) e Eslamimanesh e Esmailzadeh (2010) realizaram, por meio de diferentes métodos, estimativas do parâmetro de solubilidade de diversos gases em diferentes condições de temperatura e pressão. Os resultados destes estudos e também dos estudos de outros autores serão utilizados para fins comparativos na discussão de resultados do presente trabalho.

4.2 SUBSTÂNCIAS PURAS

O presente trabalho irá estudar o parâmetro de solubilidade das seguintes substâncias puras: dióxido de carbono (CO₂), ar (N₂ e O₂), metanol (CH₃OH), etanol (C₂H₅OH) e hidrocarbonetos, tais como, metano (CH₄), etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀), pentano (C₅H₁₂), hexano (C₆H₁₄), heptano (C₇H₁₆) e octano (C₈H₁₈), substâncias que podem fazer parte do processo de extração de petróleo bruto dos reservatórios ou das etapas de refino e produção.

4.2.1 Parâmetros físico-químicos de fluidos puros

Na Tabela 1 são apresentados alguns parâmetros físico-químicos das substâncias avaliadas, tais como a massa molar e a entalpia de vaporização.

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos de substâncias puras (massa molar e entalpia vaporização).

Fórmula	Substância	M (g/mol)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
CH ₄	Metano	16,04	8,18
C ₂ H ₆	Etano	30,07	14,70
C ₃ H ₈	Propano	44,1	19,04*
C ₄ H ₁₀	Butano	58,12	22,44*
C ₅ H ₁₂	Pentano	72,15	25,79*
C ₆ H ₁₄	Hexano	86,18	28,85
C ₇ H ₁₆	Heptano	100,21	31,77*
C ₈ H ₁₈	Octano	114,23	34,41*
CO ₂	Dióxido de Carbono	44,01	25,23
CH ₃ OH	Metanol	32,04	35,27
C ₂ H ₅ OH	Etanol	46,07	43,50
N ₂	Gás Nitrogênio	28,01	5,58
O ₂	Gás Oxigênio	15,99	6,82

Fonte: Atkins e Paula (2012); *NIST Chemistry WebBook (2018).

4.2.2 Parâmetros críticos de fluidos puros

A Tabela 2 mostra os parâmetros críticos das substâncias estudadas, obtidos

através do *software* de Patrick Barrie's e utilizados nos cálculos subsequentes. O valor da Constante dos Gases R utilizada nos cálculos foi de 8,314 J/mol.K.

Tabela 2 - Parâmetros críticos de substâncias puras (volume crítico, temperatura crítica e pressão crítica de diferentes substâncias).

Substância	Vc (m ³ /mol)	Tc (K)	Pc (Pa)
CH ₄	4,60E-05	111,66	19.058.000
C ₂ H ₆	4,88E-05	184,55	30.542.000
C ₃ H ₈	4,25E-05	231,11	36.982.000
C ₄ H ₁₀	3,80E-05	272,65	42.518.000
C ₅ H ₁₂	3,37E-05	309,22	46.965.000
C ₆ H ₁₄	3,01E-05	341,88	50.743.000
C ₇ H ₁₆	2,74E-05	371,58	54.026.000
C ₈ H ₁₈	2,49E-05	398,83	56.883.000
CO ₂	9,40E-05	304,19	7.382.000
CH ₃ OH	1,18E-04	512,58	8.096.000
C ₃ H ₅ OH	1,67E-04	516,25	6.384.000
N ₂	9,01E-05	126,1	3.394.000
O ₂	7,34E-05	154,58	5.043.000

Fonte: Patrick Barrie's program for solving cubic equations of state.

4.2.3 Parâmetros de entrada para a equação de Van der Waals

A seguir serão apresentados os parâmetros de entrada utilizados na obtenção do parâmetro de solubilidade de Hildebrand para cada substância. Para a equação de Van der Waals, foram utilizados os parâmetros a (Equação 20) e b (Equação 21) mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de entrada da equação de Van der Waals (constantes a e b).

Substância	a (m ³ /mol)	b (m ³ /mol)
CH ₄	0,22708	4,24E-05
C ₂ H ₆	0,55734	6,50E-05
C ₃ H ₈	0,93853	9,044E-05
C ₄ H ₁₀	1,38851	1,16E-04
C ₅ H ₁₂	1,90960	1,45E-04
C ₆ H ₁₄	2,49258	1,75E-04
C ₇ H ₁₆	3,11095	2,05E-04

Tabela 3, continuação - Parâmetros de entrada da equação de Van der Waals
(constantes a e b de Van der Waals para as diferentes substâncias)

C ₈ H ₁₈	3,79548	2,38E-04
CO ₂	0,36555	4,28E-05
CH ₃ OH	0,94636	6,58E-05
C ₃ H ₅ OH	1,21739	8,40E-05
N ₂	0,13662	3,86E-05
O ₂	0,13817	3,19E-05

4.2.4 Parâmetros de entrada para a equação de Peng-Robinson

Para a equação de Peng-Robinson, foram calculados os parâmetros a (Equação 22) e b (Equação 23), mostrados na Tabela 4, juntamente com o fator acêntrico, ω .

Tabela 4 - Parâmetros de entrada da equação de Peng-Robinson (constantes a e b e fator acêntrico para as diferentes substâncias)

Substância	a (m ³ /mol)	b (m ³ /mol)	ω
CH ₄	0,219212	2,64E-05	0,011
C ₂ H ₆	0,538008	4,05E-05	0,099
C ₃ H ₈	0,905978	5,63E-05	0,152
C ₄ H ₁₀	1,340344	7,24E-05	0,193
C ₅ H ₁₂	1,843362	9,02E-05	0,249
C ₆ H ₁₄	2,406115	0,000109	0,305
C ₇ H ₁₆	3,003032	0,000128	0,351
C ₈ H ₁₈	3,663822	0,000148	0,396
CO ₂	0,396190	2,66E-05	0,228
CH ₃ OH	0,913530	4,09E-05	0,566
C ₃ H ₅ OH	1,175162	5,23E-05	0,637
N ₂	0,131882	2,40E-05	0,040
O ₂	0,133379	1,98E-05	0,022

4.2.5 Cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand através da EOS de Van der Waals

O dióxido de carbono foi escolhido como substância de interesse para avaliação do método de cálculo deste trabalho por ser amplamente empregado na

recuperação de petróleo nas operações de injeção de gases. Em condições de temperatura e pressão de um reservatório típico, o dióxido de carbono encontra-se em estado supercrítico, o que aumenta sua solubilidade no petróleo e torna-o menos viscoso, facilitando seu escoamento (MOHAMMEDSINGH *et al.*, 2006).

Dentre os métodos de recuperação de petróleo a injeção alternada de água e óleo (Water-Alternating-Gas) utilizando dióxido de carbono (CO₂-WAG) é uma das mais aplicadas, configurando um processo de injeção cíclica em que a água e o gás são alternadamente introduzidos durante certo período de tempo, a fim de melhorar a eficiência de varredura e reduzir a canalização de gás do injetor para o poço produtor (LIAO *et al.*, 2013). O dióxido de carbono tem algumas características que são efetivas na remoção do petróleo de uma rocha porosa, como produzir o “inchaço” do petróleo, reduzindo sua viscosidade e aumentando sua densidade, além de ser altamente solúvel em água e extrair porções de petróleo bruto ao vaporizar, sendo transportado cromatograficamente através de uma rocha porosa (HOLM E JOSENDAL, 1974).

Dessa forma, tendo como substância de interesse inicialmente o dióxido de carbono, prosseguiu-se com o cálculo, a discussão e a avaliação dos resultados do parâmetro de solubilidade a partir da equação de Van der Waals. A avaliação do método visa cobrir as diversas condições PVT domínio das EOS's cúbicas. Para tanto, a Equação 19 foi derivada em relação à temperatura e a volume constante. O resultado, substituído na Equação 16, o que resultou na Equação 33.

$$\delta = \left[T \left(\frac{R}{v-b} \right) - P \right]^{1/2} \quad (33)$$

Rearranjando a Equação 33 em comparação com a EOS de Van der Waals obtém-se a Equação 34, que permite realizar o cálculo do parâmetro de solubilidade de maneira relativamente simples-

$$\delta = \frac{\sqrt{a}}{v} \quad (34)$$

A Equação 34 permite o cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand a partir da constante de Van de Waals e do volume molar e se relaciona ainda com a pressão interna, π_T (Equação 13). Verifica-se assim que o parâmetro de solubilidade é função do segundo termo da EOS de VDW, justamente o termo que corrige o efeito sobre a pressão devido às interações intermoleculares. Para o modelo de gás ideal, por exemplo, é conhecido que a pressão interna é zero (ATKINS E PAULA, 2012). Uma vez que o modelo não considera o efeito das interações entre as moléculas, nesse caso resultaria também o valor de parâmetro de solubilidade nulo.

A importância da Equação 34 decorre do fato de que aplicando uma EOS é possível calcular o parâmetro de solubilidade de Hildebrand de uma forma muito simples e ampla, uma vez que não se limita ao estado líquido pela aproximação com a entalpia de vaporização, que é geralmente um dos caminhos mais utilizado em muitos trabalhos com esse objetivo. A partir deste desenvolvimento termodinâmico, aplicando uma EOS de estado real, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand pode ser estimado para gases e/ou no equilíbrio líquido-vapor.

Embora os termos parâmetro de solubilidade de Hildebrand e pressão interna se relacionem com a coesão molecular, essas propriedades têm conceitos físicos distintos. Segundo Verdier e Andersen (2005), uma mudança na energia interna de líquidos devido a uma pequena expansão isotérmica não necessariamente rompe todas as interações intermoleculares. Logo, a relação entre pressão interna precisa ser corrigida a fim de expressar mais corretamente a energia de coesão.

4.2.6 Cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand através da EOS de Peng-Robinson

Derivando-se a Equação 22 em relação à temperatura e a volume constante e substituindo o resultado na Equação 16, é obtida a Equação 35, que permite realizar o cálculo do parâmetro de solubilidade a partir da equação de Peng-Robinson.

$$\delta = \left\{ T \left(\frac{R}{v-b} \right) + \frac{a \frac{m}{T^2 T_C^2} \left[1 + m \left(1 + \frac{T^2}{T_C^2} \right) \right]}{v(v+b) + b(v-b)} - P \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (35)$$

4.3 ABORDAGEM PARA AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND PARA SUBSTÂNCIAS PURAS

Os resultados dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand das substâncias avaliadas nesse trabalho foram comparados com valores encontrados na literatura através de outras metodologias, sempre que possível. Estabeleceu-se assim, um critério relativo e que não expressa uma estimativa de aproximação de um valor verdadeiro, visto que muito dos valores relatados tem o caráter estimativo e/ou não revelam de forma precisa a metodologia aplicada. Constatou-se assim a ausência de valores experimentais do parâmetro de solubilidade para muitas substâncias, sobretudo nas condições PVT típicas de um reservatório de petróleo.

Esse aspecto reflete ainda a dificuldade na determinação experimental do parâmetro de solubilidade de Hildebrand em diversas condições. Por exemplo, o parâmetro de solubilidade de petróleos vem sendo muito aplicado em modelos de compatibilidade de petróleos para operacionalizar a estratégia de misturas de petróleos. Para tanto, foi desenvolvida uma metodologia experimental para determinação do parâmetro em condições ambiente e da qual ainda não é possível sua aplicação em condições de reservatório. Assim, os modelos de compatibilidade de petróleos restringem-se às misturas em superfície.

Dentre as substâncias que foram possíveis dispor de valores do parâmetro de solubilidade de Hildebrand relatados em alguns trabalhos verifica-se o dióxido de carbono. Assim, inicialmente o dióxido de carbono foi tomado como referência para conferência dos resultados obtidos na proposta desse trabalho. No entanto, ao longo do trabalho, e sempre que possível os dados estimados para as outras substâncias foram comparados relativamente com dados relatados na literatura.

Em função do desenvolvimento teórico utilizado para estimativa do parâmetro de solubilidade de Hildebrand nas diversas condições de pressão e temperatura faz-se necessária a obtenção do volume molar que foi estimado com modelos de referência do *NIST Chemistry WebBook* (2018), que possui boa correlação com dados experimentais de substâncias puras para diversas EOS, sobretudo nas condições supercríticas.

O *software* Patrick Barrier foi empregado na obtenção do volume molar a partir das EOS cúbicas aplicadas nesse trabalho para as diversas substâncias puras. Uma vez substituídas as variáveis temperatura e pressão, os parâmetros críticos e os parâmetros de entrada nas Equações 19, 22 e 27, o software fornece como parâmetro de saída o volume molar, por exemplo, uma única raiz na região de gás.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com a finalidade de avaliar a dispersão estatística entre os valores obtidos neste trabalho com os encontrados na literatura, será utilizada a Equação 36, a qual fornece a medida da variância de um conjunto de dados em relação à um modelo referencial.

$$Var(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_i^{mER} - q_i^{VDW}}{q_i^{VDW}} \right| \quad (36)$$

Para analisar a porcentagem de variância que pode ser contemplada pelo modelo de regressão, foi utilizada a equação do R^2 e do R^2 ajustado (Equações 37 e 38 respectivamente). O R^2 , conhecido como coeficiente de determinação, indica o quão próximos os dados estudados estão da linha de regressão ajustada, enquanto o R^2 ajustado é uma correção do R^2 levando em conta o número de graus de liberdade envolvidos na soma quadrática total e na soma quadrática dos resíduos. Um alto valor de R^2 indica que o modelo é um bom ajuste para os dados, ou seja, quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 , melhor é o ajuste dos dados com relação ao modelo de referência. Em geral, valores de R^2 superiores a 0,8 indicam uma boa correlação dos dados.

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_{res}}{SQ_{exp}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (37)$$

$$R_{aj}^2 = 1 - (1 - R^2) \left(\frac{p-1}{p-G} \right) \quad (38)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DO VOLUME MOLAR PARA DIFERENTES EOS's

De acordo com as Equações 34 e 35 para o cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand faz-se necessária a estimativa do volume molar das substâncias numa ampla faixa PVT, sobretudo considerando misturas gasosas em condições de reservatórios que é o objeto de interesse maior do presente trabalho. É bem conhecido que valores de volume molar, quando obtidos através das EOS reais para substâncias puras na fase gasosa, reproduzem muito bem os valores experimentais numa ampla faixa PVT. Desvios maiores são relatados na descrição do equilíbrio líquido-vapor, principalmente no volume molar da fase condensada (líquidos), sendo esses, objeto de estudo de diversos trabalhos (KRAIWATTANAWONG et al., 2007; LINFORD et al., 2007; YOKOZEKI E SHIFLETT, 2010; ALAVIANMEHR, 2016).

Como o desenvolvimento utilizado no presente trabalho se aplicada tanto a gases quanto ao equilíbrio líquido-vapor, essa discussão no que diz respeito à influência do volume molar na estimativa do parâmetro de solubilidade de Hildebrand será discutida separadamente.

Nesse sentido e para ilustrar os argumentos apresentados foi inicialmente realizada uma estimativa dos volumes molar do dióxido de carbono através da aplicação de EOS a fim de avaliar a concordância numérica numa ampla faixa PVT.

Na Tabela 5 verifica-se o volume molar do dióxido de carbono gasoso obtido com o emprego das EOS's de Van der Waals, Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, nas condições de temperatura e pressão estudadas no trabalho de Eslamimanesh e Esmailzadeh (2010).

Tabela 5 - Volume Molar do CO₂ a partir de diferentes EOS's.

T (K)	P (Pa)	\bar{v} (m ³ /mol)		
		VDW	PR	SRK
313	11.000.000	8,54E-05	7,02E-05	7,69E-05
	12.500.000	8,09E-05	6,42E-05	7,07E-05
	15.000.000	7,62E-05	5,87E-05	6,49E-05
	17.500.000	7,32E-05	5,54E-05	6,13E-05

	20.000.000	7,09E-05	5,30E-05	5,87E-05
	30.000.000	6,53E-05	4,74E-05	5,26E-05
	50.000.000	6,00E-05	4,23E-05	4,70E-05
	90.000.000	5,52E-05	3,79E-05	4,21E-05
	<hr/>			
323	11.000.000	9,48E-05	9,42E-05	1,01E-04
	12.500.000	8,70E-05	7,81E-05	8,46E-05
	15.000.000	8,02E-05	6,69E-05	7,31E-05
	17.500.000	7,62E-05	6,12E-05	6,73E-05
	20.000.000	7,34E-05	5,76E-05	6,34E-05
	30.000.000	6,69E-05	5,00E-05	5,53E-05
	50.000.000	6,09E-05	4,37E-05	4,85E-05
	90.000.000	5,58E-05	3,87E-05	4,29E-05
	<hr/>			
333	11.000.000	1,10E-04	1,25E-04	1,32E-04
	12.500.000	9,54E-05	9,88E-05	1,06E-04
	15.000.000	8,51E-05	7,83E-05	8,45E-05
	17.500.000	7,98E-05	6,88E-05	7,49E-05
	20.000.000	7,62E-05	6,33E-05	6,92E-05
	30.000.000	6,85E-05	5,29E-05	5,83E-05
	50.000.000	6,19E-05	4,53E-05	5,01E-05
	90.000.000	5,63E-05	3,95E-05	4,38E-05
	<hr/>			
343	11.000.000	1,32E-04	1,49E-04	1,58E-04
	12.500.000	1,07E-04	1,20E-04	1,28E-04
	15.000.000	9,12E-05	9,23E-05	9,88E-05
	17.500.000	8,39E-05	7,82E-05	8,44E-05
	20.000.000	7,94E-05	7,02E-05	7,62E-05
	30.000.000	7,02E-05	5,62E-05	6,17E-05
	50.000.000	6,28E-05	4,69E-05	5,18E-05
	90.000.000	5,69E-05	4,04E-05	4,47E-05
	<hr/>			
353	11.000.000	1,54E-04	1,70E-04	1,78E-04
	12.500.000	1,22E-04	1,40E-04	1,47E-04
	15.000.000	9,87E-05	1,07E-04	1,14E-04
	17.500.000	8,87E-05	8,89E-05	9,52E-05
	20.000.000	8,30E-05	7,81E-05	8,42E-05
	30.000.000	7,21E-05	5,99E-05	6,54E-05
	50.000.000	6,38E-05	4,87E-05	5,36E-05
	90.000.000	5,75E-05	4,13E-05	4,56E-05
	<hr/>			
363	11.000.000	1,72E-04	1,87E-04	1,96E-04
	12.500.000	1,38E-04	1,56E-04	1,65E-04
	15.000.000	1,08E-04	1,21E-04	1,29E-04
	17.500.000	9,44E-05	1,00E-04	1,07E-04
	20.000.000	8,71E-05	8,67E-05	9,30E-05
	30.000.000	7,41E-05	6,39E-05	6,95E-05
	50.000.000	6,49E-05	5,06E-05	5,55E-05
	90.000.000	5,80E-05	4,22E-05	4,65E-05

A partir da Tabela 5, é possível observar que as EOS's de VDW, PR e SKR apresentam resultados e comportamento semelhantes para o volume molar do dióxido de carbono nas condições avaliadas. Segundo Peng e Robinson (1976) as

equações de PR e SRK são capazes de prever valores de densidade absoluta de vapores e de entalpia com confiabilidade similar, no entanto para fases líquidas, valores mais precisos de densidades absolutas podem ser obtidos com a equação de PR. Ainda segundo os autores, em condições em que os cálculos de engenharia são frequentemente necessários, a equação de PR também oferece melhor concordância entre as previsões e os dados experimentais. Além de fornecer maior precisão em cálculos de massa específica de fluidos, a confiabilidade da equação de PR também se sobressai à de SRK em aplicações voltadas a equilíbrios de fases de sistemas orgânicos aquosos e pressão de vapor de gases (ALVES, 2006).

De forma geral, em se tratando de substâncias puras, os valores produzidos pelas diversas EOS's são muito próximos dos valores experimentais numa ampla faixa de condições PVT e, nesse sentido, podem ser tomados como valores de referência para cálculos de engenharia em diversas finalidades. E será tomado nesse trabalho para o cálculo dos volumes molares de diversas substâncias em várias condições de pressão e temperatura a fim de prosseguir com o cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

5.1.1 Avaliação dos resultados do parâmetro de solubilidade de Hildebrand do dióxido de carbono (CO₂) através da EOS de Van der Waals

Para o cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand na fase gasosa optou-se inicialmente pelo dióxido de carbono em função dos dados disponíveis na literatura. De fato, também nos trabalhos relacionados com a indústria do petróleo verifica-se maior atenção ao dióxido de carbono, uma vez que é o principal fluido utilizado nas operações de recuperação de petróleo (MOHAMMED-SINGH *et. al.*, 2006; CAO E GU, 2013; SPIROV E RUDYK, 2013; OUGIYANAGI *et. al.*, 2013).

As condições PVT avaliadas são as mesmas do trabalho de Eslamimanesh e Esmailzadeh (2010) e que resume ainda valores de fontes diversas numa publicação mais atualizada do assunto.

Na Tabela 6 dispõe-se dos resultados obtidos pela equação de VDW com os dados obtidos através da equação de estado modificada de Esmailzadeh – Roshanfeker (mER) no trabalho de Eslamimanesh e Esmailzadeh (2010), e também com as referências citadas por estes mesmos autores. Ressalta-se que os valores relatados foram estimados de formas diferentes, por exemplo: Allada (1984) avaliou

o parâmetro de solubilidade de Hildebrand de fluidos supercríticos através da energia interna de um gás supercrítico e Williams *et al.* (2004) utilizou a equação termodinâmica de estado empírica proposta por Huang *et al.* (1985) para calcular o parâmetro de solubilidade total para dióxido de carbono puro em uma ampla gama de pressões e temperaturas.

Optou-se inicialmente pela EOS de Van der Waals de forma a discutir o resultado físico e a consistência termodinâmica para o cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand na fase gasosa.

Tabela 6 - Parâmetro de solubilidade em função da pressão e temperatura utilizando diferentes EOS's.

T (K)	P (Pa)	δ (MPa ^{1/2})			
		Allada	Williams	mER	VDW
313	11.000.000	10,92	Nd ^a	9,21	7,08
	12.500.000	11,54	Nd	10,17	7,47
	15.000.000	12,93	Nd	11,17	7,93
	17.500.000	13,17	12,41	11,86	8,27
	20.000.000	13,40	12,69	12,39	8,53
	30.000.000	14,75	14,02	13,82	9,25
	50.000.000	15,59	15,44	15,44	10,08
	90.000.000	17,47	16,83	17,21	10,94
323	11.000.000	8,240	Nd	6,77	6,38
	12.500.000	8,880	Nd	8,10	6,95
	15.000.000	11,33	Nd	9,44	7,53
	17.500.000	11,88	11,06	10,28	7,93
	20.000.000	11,99	11,70	10,89	8,24
	30.000.000	13,81	13,30	12,44	9,04
	50.000.000	15,01	14,91	14,07	9,92
	90.000.000	16,65	16,44	15,76	10,84
333	11.000.000	12,56	Nd	5,36	5,49
	12.500.000	16,06	Nd	6,55	6,34
	15.000.000	19,47	Nd	8,05	7,10
	17.500.000	10,65	9,88	9,03	7,58
	20.000.000	11,57	10,68	9,73	7,93
	30.000.000	13,19	12,57	11,40	8,83
	50.000.000	14,46	14,39	13,06	9,77
	90.000.000	16,18	16,06	14,70	10,73
343	11.000.000	4,79	Nd	5,57	4,58
	12.500.000	5,40	Nd	5,52	5,65
	15.000.000	7,67	Nd	6,95	6,63
	17.500.000	8,24	8,72	8,01	7,21
	20.000.000	9,06	9,66	8,78	7,62
	30.000.000	12,40	11,84	10,58	8,61
	50.000.000	13,81	13,86	12,29	9,62
	90.000.000	15,59	15,68	13,92	10,63
	11.000.000	4,32	Nd	4,06	3,94
	12.500.000	4,93	Nd	4,83	4,95
	15.000.000	6,71	Nd	6,10	6,13

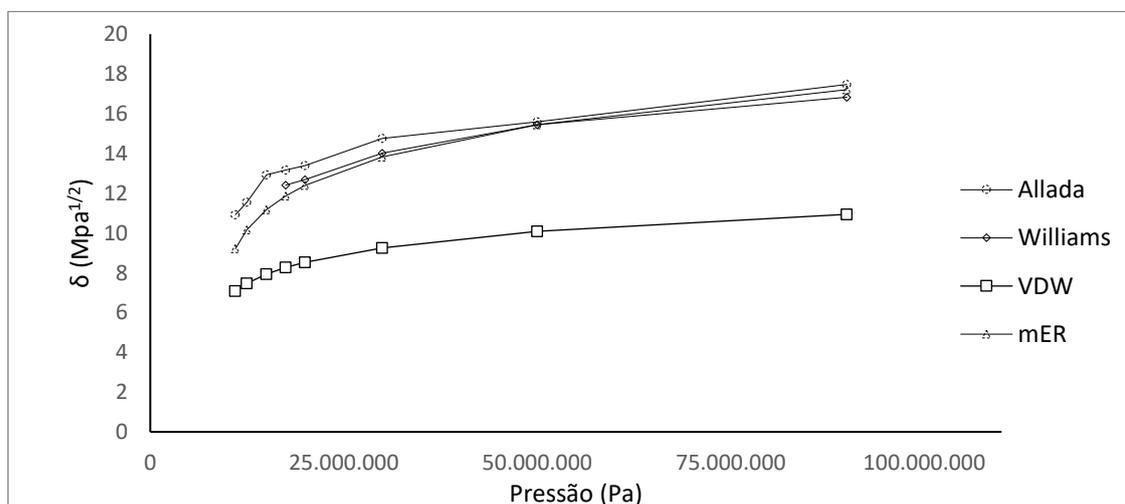
353	17.500.000	7,04	7,69	7,16	6,81
	20.000.000	7,79	8,7	7,98	7,28
	30.000.000	11,56	11,13	9,91	8,39
	50.000.000	13,17	13,35	11,70	9,47
	90.000.000	15,32	15,3	13,35	10,52
<hr/>					
363	11.000.000	3,85	Nd	3,69	3,51
	12.500.000	4,32	Nd	4,35	4,37
	15.000.000	6,05	Nd	5,45	5,61
	17.500.000	6,48	6,83	6,45	6,41
	20.000.000	6,89	7,84	7,28	6,94
	30.000.000	10,82	10,44	9,33	8,16
	50.000.000	12,31	12,84	11,21	9,32
	90.000.000	14,36	14,93	12,92	10,42

Fonte: Adaptado de Eslamimanesh e Esmailzadeh, 2010.

^a Valor não determinado pelo autor

Na Figura 1, são apresentados os resultados do parâmetro de solubilidade obtidos por Allada (1984), Williams (2004), Eslamimanesh e Esmailzadeh (2010) e neste trabalho (indicado como VDW), em função da pressão e na temperatura de 313K.

Figura 1 - Resultados do parâmetro de solubilidade de diferentes autores na temperatura de 313K



Ao se analisar os valores do parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono, conforme Tabela 6, e os valores de uma isoterma na Figura 1, se pode constatar a proximidade entre os resultados. Ressalta-se que essas informações não constituem valores experimentais e, nesse caso, o mais importante é a concordância na tendência mostrada no perfil das curvas.

Através da Tabela 6 se pode perceber que, quanto menor o valor da temperatura, maiores são as diferenças entre os resultados do parâmetro de

solubilidade dos diferentes autores - Allada (1984), Williams (2004), Eslamimanesh e Esmailzadeh (2010) e este os valores obtidos por VDW neste trabalho - quando comparados relativamente. As diferenças entre os resultados também se acentuam com o aumento da pressão, o que pode ser verificado na Tabela 7, que mostra o percentual de diferença entre os resultados da literatura utilizando como referência os resultados do parâmetro de solubilidade obtidos através da equação de VDW neste trabalho, para as mesmas condições de temperatura e pressão.

Tabela 7 - Percentual de diferença entre os resultados do parâmetro de solubilidade da literatura quando comparados com os obtidos pela equação de VDW

T (K)	P (Pa)	% Diferença δ		
		VDW x Allada	VDW x Williams	VDW x mER
313	11.000.000	35,2%	-	
	12.500.000	35,3%	-	26,5%
	15.000.000	38,7%	-	29,0%
	17.500.000	37,2%	33,4%	30,3%
	20.000.000	35,1%	32,8%	31,2%
	30.000.000	37,3%	34,0%	33,1%
	50.000.000	35,3%	34,7%	34,7%
	90.000.000	37,4%	35,0%	36,4%
363	11.000.000	8,8%	-	4,9%
	12.500.000	1,2%	-	0,5%
	15.000.000	7,3%	-	2,9%
	17.500.000	1,1%	6,1%	0,6%
	20.000.000	0,7%	11,5%	4,7%
	30.000.000	24,6%	21,8%	12,5%
	50.000.000	24,3%	27,4%	16,9%
	90.000.000	27,4%	30,2%	19,3%

Com a finalidade de avaliar a dispersão estatística entre os valores obtidos através da equação de VDW neste trabalho com os encontrados por Eslamimanesh e Esmailzadeh (2010) foi calculada a variância entre os resultados utilizando a Equação 33 com dados obtidos para cada temperatura, o que comprova que o percentual de dispersão entre os dados reduz com o aumento da temperatura, como apresentado na Tabela 8.

O valor de R^2 obtido pela Equação 34 foi de 0,86 enquanto o R^2 ajustado, obtido a partir da Equação 35, foi de 0,81, ou seja, 81% da variação das respostas dos dados é explicada pelo modelo. Portanto, uma vez que foi obtido um valor

superior a 0,8, os resultados de R^2 e R^2 ajustado indicam uma boa correlação dos dados com o modelo de referência.

Tabela 8 – Percentual de variância entre os resultados do parâmetro de solubilidade

Temperatura (K)	Variância (%)
313	44,45
323	29,33
333	20,08
343	17,08
353	11,16
363	9,07

5.1.1.1 Resultados do parâmetro de solubilidade do CO_2 obtidos pela equação de VDW em função da pressão

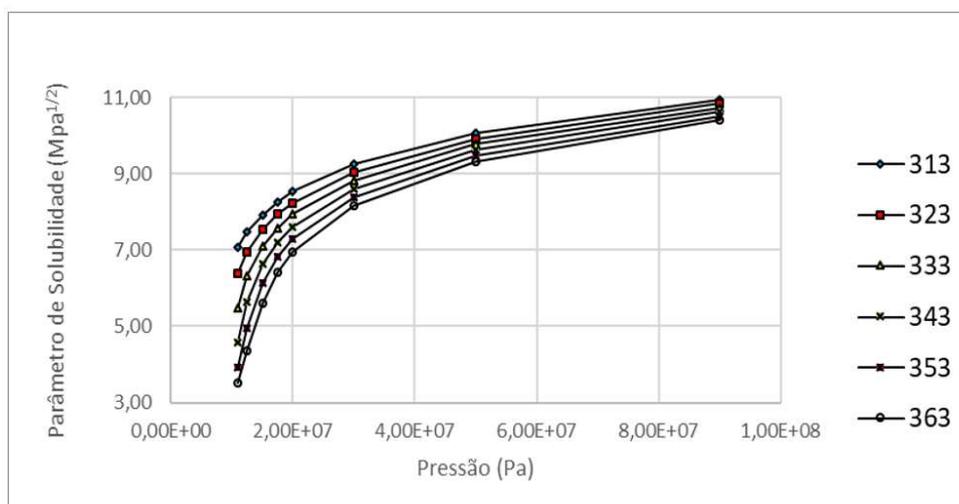
A partir dos resultados do parâmetro de solubilidade obtidos aplicando a EOS de Van der Waals (Tabela 6) foi plotado o gráfico da Figura 2 no qual são apresentadas curvas do parâmetro de solubilidade em função da pressão para diferentes temperaturas (isotermas), cobrindo inclusive condições de temperaturas e pressão de poço em um reservatório típico. De forma geral, o efeito da pressão à temperatura constante resulta no aumento do parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono. Tal resultado é consistente fisicamente uma vez que com o aumento da pressão se verifica uma maior aproximação molecular e aumento da energia de coesão.

Na Figura 2, para uma dada isoterma, se observam dois comportamentos, sendo o primeiro em baixas pressões no qual o parâmetro de solubilidade tem maior variação, provavelmente devido à baixa densidade do gás e seu maior coeficiente de expansão isotérmica, e o segundo quando a isoterma diminui sua inclinação como se tendesse a atingir um patamar em altas pressões, condição de gases comprimidos e menor coeficiente de expansão térmica. A expansão do gás influencia diretamente no volume molar e, conseqüentemente, no valor do parâmetro de solubilidade.

Verifica-se ainda na Figura 2, que a temperatura também tem maior influência no parâmetro de solubilidade do gás nas condições de baixas pressões, uma vez

que nessa condição e a uma mesma pressão os valores se encontram mais afastados relativamente.

Figura 2 - Parâmetro de solubilidade do CO₂ em função da pressão a diferentes temperaturas (VDW)

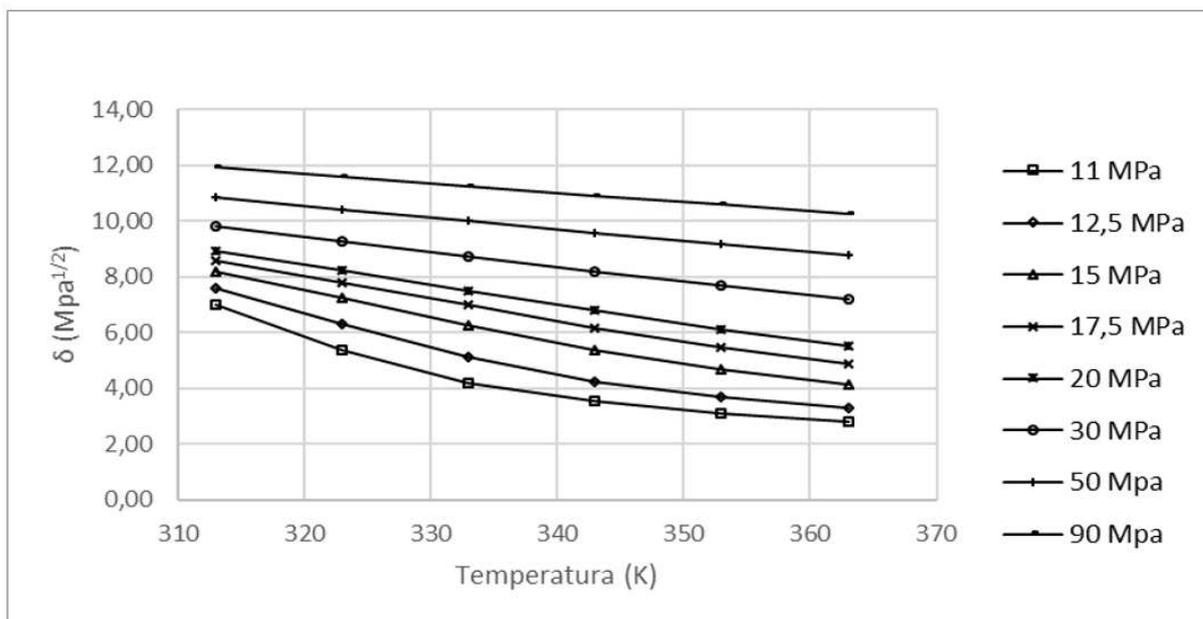


5.1.1.2 Resultados do parâmetro de solubilidade do CO₂ obtidos pela equação de VDW em função da temperatura

O gráfico da Figura 3 apresenta as curvas da variação do parâmetro de solubilidade com a temperatura a partir da Equação de Van der Waals à pressão constante, gerado a partir dos resultados do parâmetro de solubilidade obtidos aplicando a EOS de Van der Waals (Tabela 6). Percebe-se que o aumento da temperatura à pressão constante resulta na diminuição do parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono, comportamento contrário ao aumento de pressão à temperatura constante, como mostrado anteriormente na Figura 2.

De forma geral, os resultados mostrados na Tabela 6 e nas Figuras 1 e 2 para o dióxido de carbono mostraram que é possível calcular o parâmetro de solubilidade de Hildebrand a partir da EOS de VDW, obtendo-se um comportamento geral semelhante às citações da literatura.

Embora o valor do parâmetro de solubilidade obtido por VDW seja um pouco distinto dos valores relatados nos trabalhos utilizados como referência, não é possível identificar qual o valor é o correto devido à ausência de dados experimentais para corroborar na avaliação dos resultados.

Figura 3 - Parâmetro de solubilidade do CO₂ em função da temperatura a diferentes pressões (VDW)

5.1.2 Parâmetro de solubilidade de Hildebrand do CO₂ em comparação com dados relatados na literatura

Considerando ainda o dióxido de carbono como fluido de interesse inicial desse trabalho o presente tópico tem como objetivo apresentar e mostrar que as poucas informações disponíveis na literatura sobre o parâmetro de solubilidade do gás são bastante controversas a depender das fontes. Para tanto, incluímos os valores produzidos pela metodologia aplicada até o momento nesse trabalho.

Na Tabela 9 estão dispostos os dados de parâmetro de solubilidade obtidos através da EOS de Van der Waals neste trabalho com resultados do parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono de diferentes metodologias e referências para as mesmas condições de temperatura e pressão, para efeitos de comparação. Lawson (1980), Lapack *et al.* (1994) e Hansen (2007) citam o parâmetro de solubilidade em condições ambiente enquanto Ougiyani *et al.* (2003) e Huang *et al.* (2013) trazem dados de parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono supercrítico. Lawson (1980) calculou o parâmetro de solubilidade a partir de equações baseadas na teoria da solução regular. Huang *et al.* (2013) calculou o parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono a partir de uma correlação empírica do parâmetro de solubilidade para fluidos supercríticos estabelecida por Giddings *et al.* (1968). Os demais autores citam dados de diferentes trabalhos para fins comparativos.

Tabela 9 - Comparação do parâmetro de solubilidade do CO₂ de diferentes referências com os obtidos através da equação de VDW neste trabalho

T (K)	P (Pa)	δ (MPa ^{1/2})		
		Este trabalho	Outros trabalhos	Referência
298	101325	0,02	6,8	Lawson, 1980
298	101325	0,02	12,3	Lapack <i>et al.</i> , 1994
298	101325	0,02	17,8	Hansen, 2007
318	8,50E+06	4,19	4,90	Ougiyangi <i>et al.</i> , 2003
318	1,00E+07	6,26	7,70	Ougiyangi <i>et al.</i> , 2003
318	1,10E+07	6,75	10,5	Ougiyangi <i>et al.</i> , 2003
318	1,20E+07	7,09	11,5	Ougiyangi <i>et al.</i> , 2003
318	1,40E+07	7,56	12,6	Ougiyangi <i>et al.</i> , 2003
318	1,60E+07	7,89	13,3	Ougiyangi <i>et al.</i> , 2003
318	2,00E+07	8,39	14,3	Ougiyangi <i>et al.</i> , 2003
318	2,50E+07	8,82	15,0	Ougiyangi <i>et al.</i> , 2003
318	3,00E+07	9,15	15,6	Ougiyangi <i>et al.</i> , 2003
318	4,00E+07	9,64	16,4	Ougiyangi <i>et al.</i> , 2003
338	1,50E+07	6,87	10,4	Huang <i>et al.</i> , 2013
358	1,00E+07	3,13	9,9	Huang <i>et al.</i> , 2013
298	101.325	0,02	6,78	Span and Wagner, 1996
298	101.325	0,02	17,85	Prausnitz and Shair, 1961
216	101.325		19,10	Span and Wagner, 1996
298	101.325	0,02	20,82	Politzer, 2005

Os resultados do parâmetro de solubilidade de Hildebrand do gás dióxido de carbono obtidos em diferentes trabalhos e condições PVT (Tabela 9) indicam que os valores relatados podem ser muito discrepantes. Os dados para baixas densidades obtidos neste trabalho aplicando a equação de Van der Waals, por exemplo, são muitos baixos quando comparados relativamente com os reportados em outros trabalhos, como apresentado na Tabela 9. Por exemplo, na condição ambiente de 298K e 101.325 Pa, o valor do parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono calculado no presente trabalho a partir da equação de VDW foi de 0,02 Mpa^{1/2}. Nestas mesmas condições, Lawson (1980), Lapack *et al.* (1994) e Hansen (2007) relataram valores para o parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono de 6,80 Mpa^{1/2}, 12,30 Mpa^{1/2} e 17,85 Mpa^{1/2}, respectivamente, o que coloca em dúvida a metodologia aplicada para estimativa dos parâmetros.

É possível constatar que os valores relatados por Hansen e Lapack de 17,85 e 12,3 MPa^{1/2} respectivamente, em condições ambiente são consistentes com parâmetros de solubilidade de líquidos e nessas condições o dióxido de carbono

apresenta-se como um gás estável. Esses valores são bem distintos do valor de $0,02 \text{ MPa}^{1/2}$ produzido nesse trabalho.

Através de uma inspeção qualitativa e pertinente com a discussão termodinâmica avaliada neste trabalho é possível inferir que, para gases em condições ambiente, a energia de coesão tende a ser muito baixa enquanto o volume molar é alto, assim seriam esperados valores do parâmetro de solubilidade baixos.

Além disso, condições de temperatura e pressão que resultam em baixos volumes molares favorecem a condição de gás ideal, já que a energia de coesão entre as moléculas em tais condições é baixa. Para gases ideais, a pressão interna é nula (ATKINS E PAULA, 2012). Como o parâmetro de solubilidade de Hildebrand é calculado em função da pressão interna, seu valor também seria nulo ou tenderia a zero nessas condições.

Ressalta-se, no entanto, que os resultados são oriundos de diferentes metodologias para estimativa dos parâmetros e as diferenças entre os valores dos trabalhos citados não necessariamente indicam erros, mas sim desvios relativos atrelados aos diferentes métodos de obtenção do valor do parâmetro de solubilidade.

Tais aspectos reforçam uma das propostas do presente trabalho que é de fornecer subsídios para que se possa avaliar o grau de confiabilidade de tais estimativas, e assim apontar para os resultados que justifiquem uma realidade física mais consistente do fenômeno.

5.1.3 Parâmetro de solubilidade de líquidos em condições ambiente

No tópico anterior foi discutido que o parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono em condições ambiente relatado por alguns pesquisadores parece expressar os valores consistentes com o de fases líquidas. De fato, para líquidos apolares, por exemplo, Hansen (2007) indica valores entre $14,4$ e $15,7 \text{ MPa}^{1/2}$ para os hidrocarbonetos n-alcanos desde o n-pentano até o n-decano, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetro de solubilidade de Hansen para líquidos apolares

n-alcano	δ (Mpa ^{1/2})
n-pentano	14,4
n-hexano	14,9
n-heptano	15,2
n-octano	15,4
n-nonano	15,6
n-decano	15,7

Fonte: Hansen, 2007

O desenvolvimento termodinâmico utilizado neste trabalho pode ser aplicado para obtenção do parâmetro de solubilidade de Hildebrand tanto para gases quanto para fluidos no equilíbrio líquido-vapor. A fim de avaliar o caminho termodinâmico referente à aplicação da Equação 16, para estimativa do parâmetro de solubilidade de líquidos, foi calculado o parâmetro de solubilidade da água em condições ambiente (101.325Pa, 298K) resultando no valor de 33,21MPa^{1/2}.

A água apresenta alta energia de coesão devido às ligações de hidrogênio. O caminho usualmente aplicado na literatura para o cálculo do parâmetro de solubilidade de líquidos é a aproximação da energia de coesão pelo calor de vaporização normal (Equação 6). A fim de melhor discutir o resultado desse cálculo, foram avaliadas algumas considerações:

- Com o calor de vaporização (ΔH_{vap}) da água e o volume molar na temperatura de mudança de fases (100°C a 1 atm) o resultado para o parâmetro de solubilidade de Hildebrand da água foi de 42,6 MPa^{1/2};
- Com a energia de vaporização (ΔU_{vap}) da água e o volume molar na temperatura de mudança de fases (100°C a 1 atm) o resultado para o parâmetro de solubilidade de Hildebrand da água foi de 40,9 MPa^{1/2};
- Com o calor de vaporização (ΔH_{vap}) da água e o volume molar na temperatura de mudança de fases (25°C a 1 atm) o resultado para o parâmetro de solubilidade de Hildebrand da água foi de 43,8 MPa^{1/2};
- Com a energia de vaporização (ΔU_{vap}) da água e o volume molar na temperatura de mudança de fases (25°C a 1 atm) o resultado para o parâmetro de solubilidade de Hildebrand da água foi de 42,1 MPa^{1/2};

Os resultados obtidos para o parâmetro de solubilidade de Hildebrand da água (entre 40,9 e 43,8 MPa^{1/2}) se aproximam do valor de 48,0 MPa^{1/2} relatado por Hansen (2007) e geralmente tomado como referência na literatura. No cálculo executado se reproduziu o caminho frequentemente aplicado na literatura, porém considerou-se em duas condições a energia de coesão (ΔU_{vap}) como a energia necessária para mudança de fases, no que constitui uma premissa mais real fisicamente uma vez que no ΔH_{vap} fica embutido o trabalho de expansão.

Assim os valores obtidos com o ΔU_{vap} foram aqueles que mais se distanciaram do valor de referência de 48,0 MPa^{1/2}.

Para os cálculos, foram considerados ainda os volumes molares do líquido a 25°C e a 100°C e verificou-se que, devido à baixa compressibilidade, os resultados foram bem próximos nestas condições.

Verifica-se, portanto que há desvios relativos devido a compressibilidade do líquido (denominador) quanto a energia de coesão (numerador) da Equação 1.

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand do n-hexano foi estimado a partir do cálculo direto com a entalpia de vaporização, que para o n-hexano é de 28,8 kJ/mol, conforme Tabela 1 e a partir da Equação 1. Foi utilizado o volume molar na temperatura de ebulição da substância. O valor do parâmetro de solubilidade calculado através da entalpia de vaporização e do volume molar do líquido foi de 14,4 MPa^{1/2}.

Constata-se assim que o mesmo cálculo, quando executado para substâncias de menor energia de coesão, fornece valores mais próximos com os relatados por Hansen para fases condensadas, contudo, ainda mais baixos do que os citados pelo autor.

O valor de 14,4 MPa^{1/2} consistente com o parâmetro de solubilidade do n-hexano, de 14,9 MPa^{1/2} na Tabela 9, se refere à substância na fase líquida em condições ambiente. Isso reforça a hipótese de que valores nessa faixa de grandeza reproduzem os parâmetros de solubilidade de Hildebrand de hidrocarbonetos na fase líquida, o que vem a colocar dúvidas em alguns dos valores reportados por outros trabalhos, conforme mostrado na Tabela 9 para o dióxido de carbono.

5.1.4 Estimativa do parâmetro de solubilidade de líquidos através da metodologia aplicada neste trabalho nas condições ambiente

A fim de avaliar a assertividade da equação de Van der Waals para o cálculo do parâmetro de solubilidade de líquidos, dados do n-pentano em condições ambiente foram utilizados. Para o cálculo do volume molar do pentano em condições ambiente (298K e 101.325 Pa), são obtidas duas raízes, uma representando a fase líquida (estável) e outra representando a fase gasosa, já que nestas condições o pentano é um líquido volátil. Na Tabela 11 constam os resultados do parâmetro de solubilidade do n-pentano citado por Lapack (1994) e o resultado do parâmetro de solubilidade obtido neste trabalho através da equação de VDW.

Verifica-se que o valor do parâmetro de solubilidade calculado através da equação de Van der Waals encontra-se um pouco distante dos valores das referências mencionadas acima. O valor de 14,30 MPa^{1/2} do Lapack, 1994 concorda com o do Hansen que foi de 14,4 MPa^{1/2} (Tabela 10).

Tabela 11 – Comparação do valor do parâmetro de solubilidade do pentano em condições ambiente obtido neste trabalho com o obtido por Lapack *et al.*, 1994.

P (Pa)	T (K)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)	Referência
101325	298	1,93E-04	7,15	Este trabalho
101325	298	-	14,30	Lapack <i>et al.</i> , 1994

A equação de Van der Waals foi a primeira EOS a descrever o equilíbrio líquido-vapor, no entanto esta equação reproduz bem o comportamento de gases, mas não é tão eficaz na descrição do equilíbrio líquido-vapor em si (Kontogeorgis *et al.* 2019). Contudo, a tendência mostrada na Figura 1 e as discussões subsequentes indicam que a correlação é válida e pode ser aprofundada com a aplicação de outras EOS's mais robustas, como a equação de Peng-Robinson, aplicada no item 6.1.5.

Ressalta-se que os argumentos apresentados no item 6.1.4 envolvem a estimativa do parâmetro de solubilidade de líquidos e numa aplicação específica e restrita, contudo, o presente trabalho se dirige principalmente para uma aplicação voltada para o parâmetro de solubilidade de gases em função da pressão e da temperatura. Essas discussões, porém, são válidas para avaliar a consistência do caminho adotado.

5.3 Cálculo do parâmetro de Solubilidade de Hildebrand através da EOS de Peng-Robinson

Na Tabela 12 constam os resultados do parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono em diferentes condições de temperatura e pressão, obtidos através da Equação 38 e utilizando os parâmetros de entrada da Tabela 4.

Tabela 12 – Resultados do parâmetro de solubilidade do CO₂ a partir da equação de PR para diferentes condições de temperatura e pressão

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
313	11.000.000	7,02E-05	7,06
	12.500.000	6,42E-05	7,62
	15.000.000	5,87E-05	8,22
	17.500.000	5,54E-05	8,65
	20.000.000	5,30E-05	8,99
	30.000.000	4,74E-05	9,89
	50.000.000	4,23E-05	10,91
	90.000.000	3,79E-05	12,02
323	11.000.000	9,42E-05	5,43
	12.500.000	7,81E-05	6,37
	15.000.000	6,69E-05	7,28
	17.500.000	6,12E-05	7,85
	20.000.000	5,76E-05	8,27
	30.000.000	5,00E-05	9,34
	50.000.000	4,37E-05	10,48
	90.000.000	3,87E-05	11,67
333	11.000.000	1,25E-04	4,21
	12.500.000	9,88E-05	5,15
	15.000.000	7,83E-05	6,29
	17.500.000	6,88E-05	7,02
	20.000.000	6,33E-05	7,54
	30.000.000	5,29E-05	8,80
	50.000.000	4,53E-05	10,06
	90.000.000	3,95E-05	11,33
343	11.000.000	1,49E-04	3,55
	12.500.000	1,20E-04	4,29
	15.000.000	9,23E-05	5,40
	17.500.000	7,82E-05	6,23
	20.000.000	7,02E-05	6,83
	30.000.000	5,62E-05	8,26
	50.000.000	4,69E-05	9,64
	90.000.000	4,04E-05	10,99
353	11.000.000	1,70E-04	3,13
	12.500.000	1,40E-04	3,72
	15.000.000	1,07E-04	4,70
	17.500.000	8,89E-05	5,52
	20.000.000	7,81E-05	6,16

	30.000.000	5,99E-05	7,73
	50.000.000	4,87E-05	9,23
	90.000.000	4,13E-05	10,66
	<hr/>		
	11.000.000	1,87E-04	2,83
	12.500.000	1,56E-04	3,33
	15.000.000	1,21E-04	4,17
363	17.500.000	1,00E-04	4,93
	20.000.000	8,67E-05	5,57
	30.000.000	6,39E-05	7,24
	50.000.000	5,06E-05	8,84
	90.000.000	4,22E-05	10,34

A partir dos resultados do parâmetro de solubilidade obtidos através da equação de VDW e de mER, mostrados na Tabela 6, e os de PR, da Tabela 12, obteve-se o gráfico das Figuras 4 e 5, que mostram a variação do parâmetro de solubilidade com a pressão nas temperaturas de 313 e 363K, respectivamente.

Figura 4 - Parâmetro de solubilidade do CO₂ em função da Pressão na temperatura de 313K (Pelas EOS's de PR, VDW e mER)

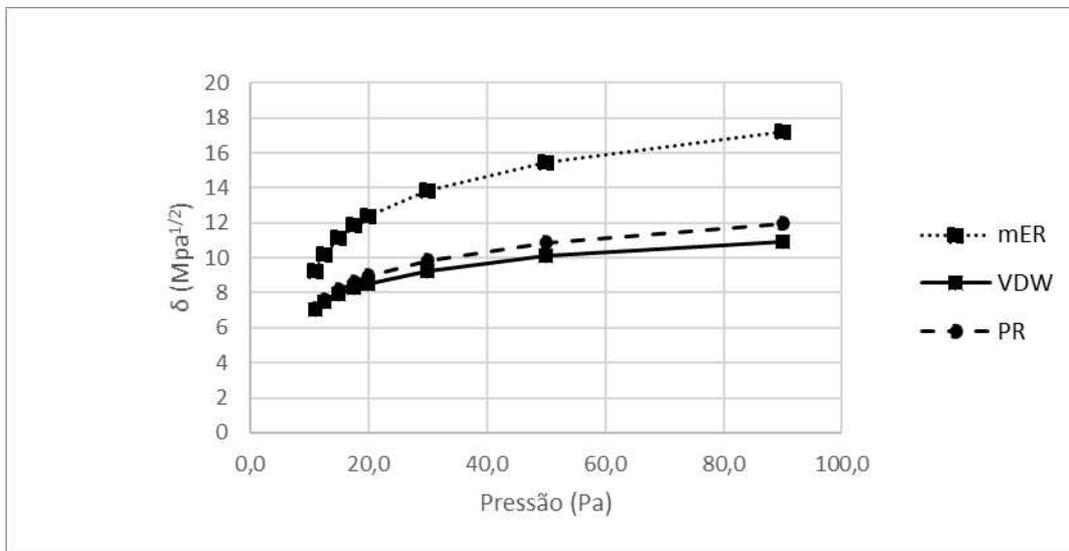
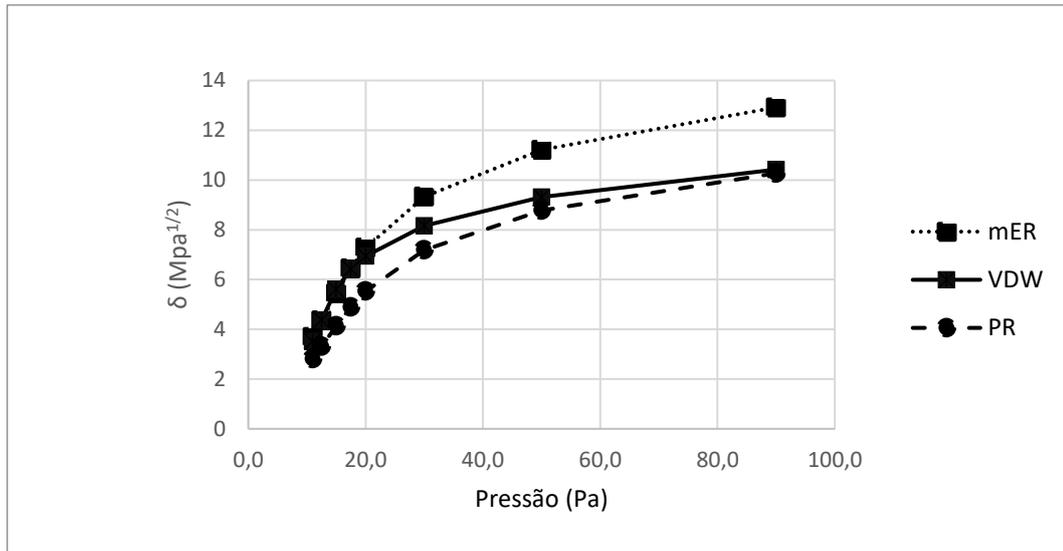


Figura 5 - Parâmetro de solubilidade do CO₂ em função da Pressão na temperatura de 363K (Pelas EOS's de PR, VDW e mER)



É possível constatar que os resultados do parâmetro de solubilidade obtidos a partir das equações de Van der Waals e Peng-Robinson são muito próximos e seguem uma linha de tendência semelhante aos obtidos pela equação de mER.

Nas próximas etapas, os resultados obtidos para as substâncias selecionadas serão analisados e discutidos, a fim de permitir uma melhor compreensão da eficácia da estimativa dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand a partir da equação de Peng-Robinson e sua precisão quando comparada a outras formas de estimativa.

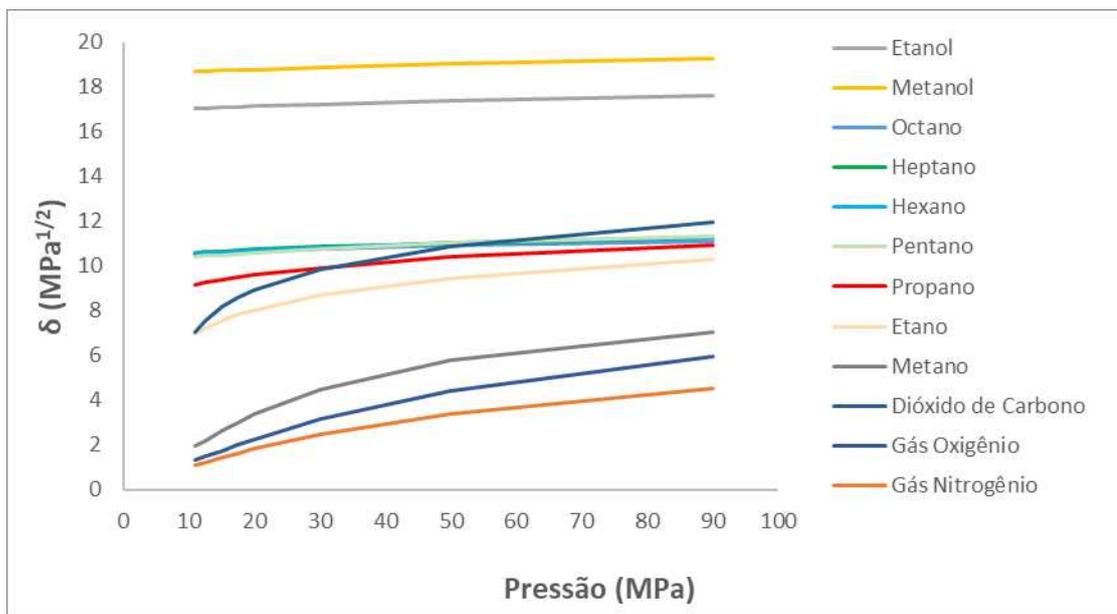
5.1.5 Parâmetro de solubilidade de diversas substâncias variando em função da pressão

Conforme mencionado anteriormente, os fluidos estudados neste trabalho são comumente relatados na literatura para as operações de injeção utilizados na recuperação de petróleo em reservatórios. Os resultados apresentados neste tópico foram obtidos através da utilização da equação de Peng-Robinson (Equação 38). Optou-se por utilizar um estilo de gráfico sem pontos, a fim de analisar o comportamento e a tendência das retas e curvas do parâmetro de solubilidade de cada substância com as variáveis pressão e temperatura.

As condições termodinâmicas foram escolhidas de forma a compreender os estados entre a superfície e um reservatório de petróleo típico, e as condições utilizadas por Eslamimanesh e Esmailzadeh (2010) que também foram adotadas como parâmetro na avaliação do método de cálculo proposto neste trabalho, no item 5.1.1. Inicialmente é mostrado o parâmetro de solubilidade para todas as substâncias avaliadas (Figura 6). Posteriormente, as substâncias foram agrupadas conforme a energia de ligação.

A Figura 6 mostra a tendência do comportamento do parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono (CO_2), ar (N_2 e O_2), metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e hidrocarbonetos, tais como, metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), pentano (C_5H_{12}), hexano (C_6H_{14}), heptano (C_7H_{16}) e octano (C_8H_{18}) variando em função da pressão na temperatura de 313K.

Figura 6 - Parâmetro de solubilidade de diversas substâncias em função da Pressão na temperatura de 363K pela EOS de PR



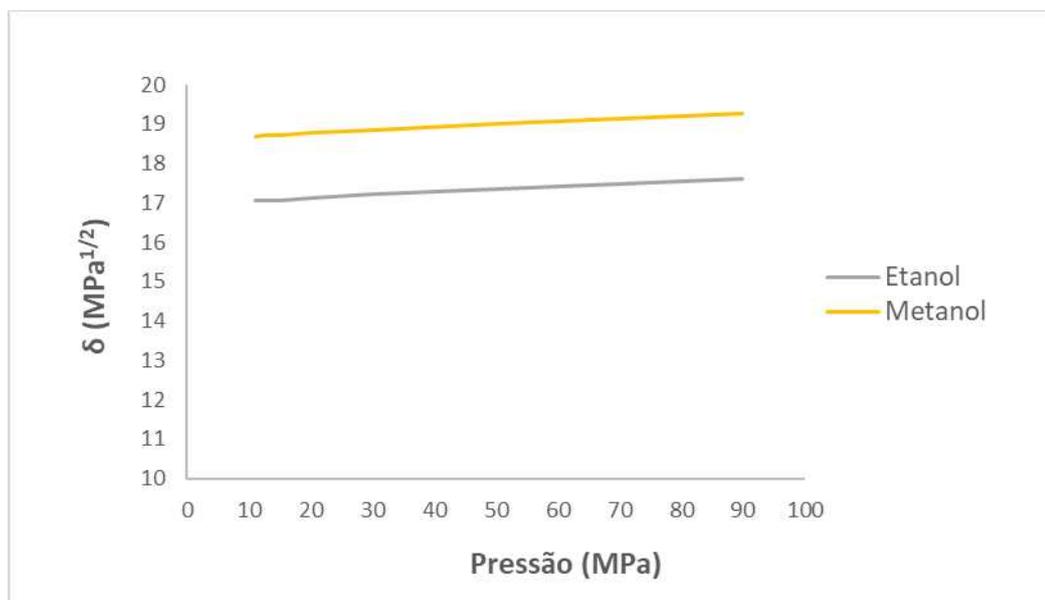
É possível constatar que todas as substâncias apresentam curvas e retas ligeiramente ascendentes, ou seja, seu parâmetro de solubilidade de Hildebrand aumenta com o aumento da pressão, comportamento exibido para o dióxido de carbono e de acordo com tendência observada em resultados na literatura.

Também é perceptível que ocorreu agrupamentos das curvas em três formas, sendo um com substâncias de maiores valores, um com valores intermediários e outro com valores menores do parâmetro solubilidade de Hildebrand. Esse

comportamento reflete substâncias com funções químicas distintas, sendo os álcoois, com valores maiores do parâmetro de solubilidade seguidos dos hidrocarbonetos, sobre os quais se sobrepõe o dióxido de carbono. Na parte inferior do gráfico estão os resultados do metano (único entre os hidrocarbonetos estudados a não se localizar na parte central do gráfico nas condições selecionadas) e dos gases oxigênio e nitrogênio. Todos os valores dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand das substâncias foram dispostos no Apêndice 1.

Os álcoois possuem os maiores resultados do parâmetro de solubilidade, o que pode ser devido às suas ligações de hidrogênio. Os resultados do parâmetro de solubilidade do metanol são mais altos que o do etanol e a tendência dos gráficos do parâmetro de solubilidade dos álcoois resultam em praticamente uma reta levemente ascendente com o aumento da pressão. Este comportamento pode ser melhor observado na Figura 7.

Figura 7 - Parâmetro de solubilidade de álcoois variando em função da pressão a 363K pela EOS de PR

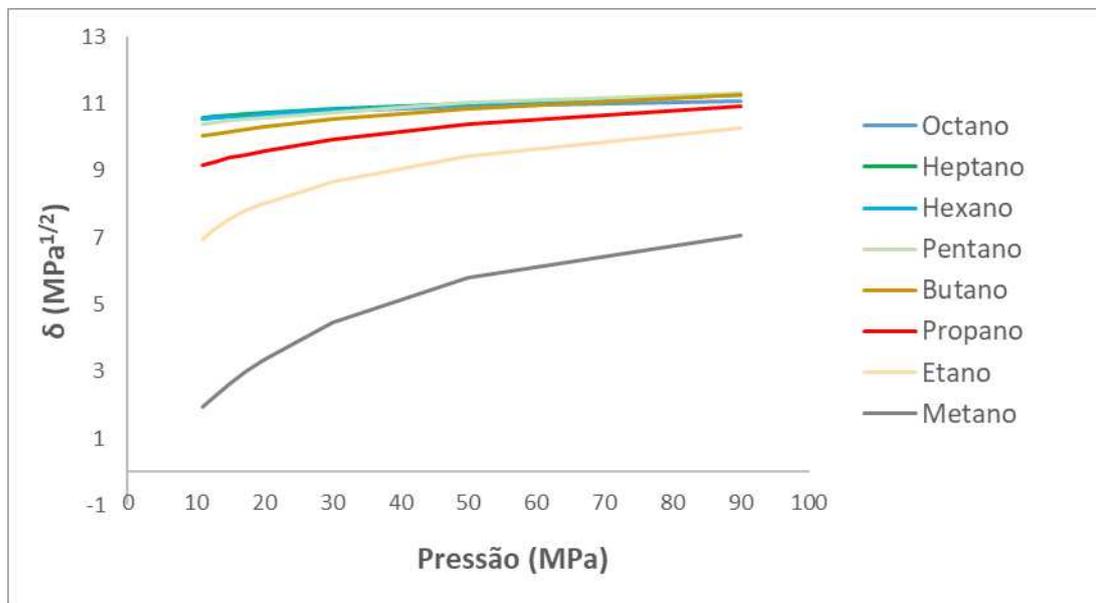


Abaixo das curvas dos álcoois, é possível visualizar os resultados dos hidrocarbonetos, que realizam ligações dipolo induzido, mais fracas do que as ligações de hidrogênio. Os valores mais altos do parâmetro de solubilidade foram resultantes dos hidrocarbonetos de mais alta massa molar, o que faz sentido, uma vez que estas forças de interação são diretamente proporcionais à massa molar.

Entre os hidrocarbonetos, os valores do parâmetro de solubilidade do pentano, hexano, heptano e octano são tão próximos que são praticamente indistinguíveis, se sobrepondo, como mostra a Figura 8. Do butano ao metano, os resultados se dispõem em ordem crescente de massa molar, ou seja, quanto maior a massa molar, maior o efeito da pressão no parâmetro de solubilidade. Como mencionado anteriormente, é possível perceber um afastamento do metano com relação aos demais hidrocarbonetos, localizando-se na parte inferior do gráfico.

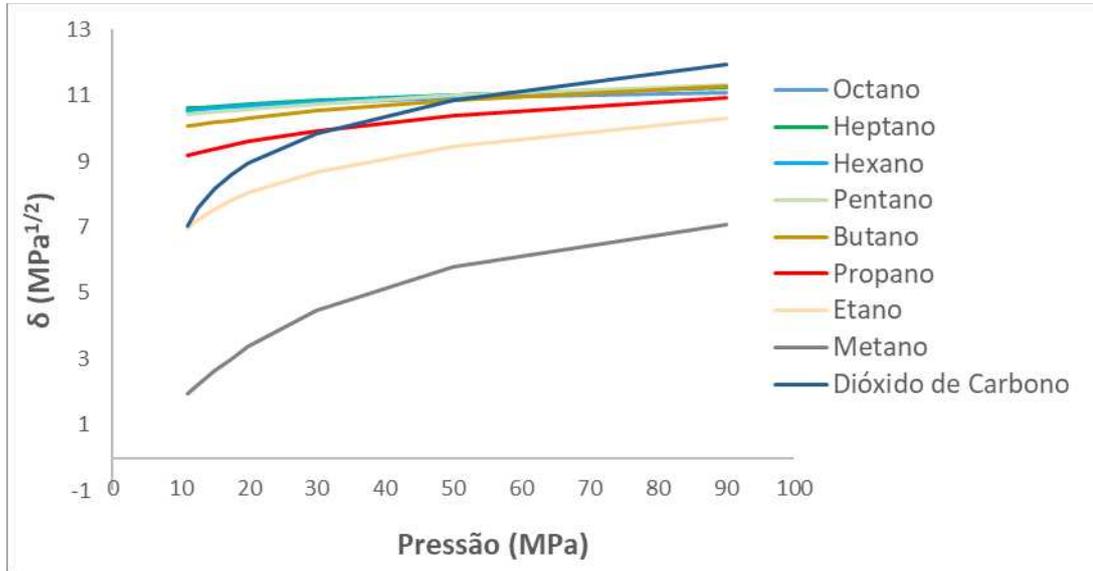
Esse comportamento exibido na Figura 8 é interessante a fim que se possam estabelecer correlações para estimativa do parâmetro de solubilidade em função do tamanho do hidrocarboneto, sobretudo, pelo fato de que parte dos fluidos de injeção são frações derivadas de petróleo e, portanto, tipicamente misturas de hidrocarbonetos.

Figura 8 - Parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos variando em função da pressão a 363K pela EOS de PR



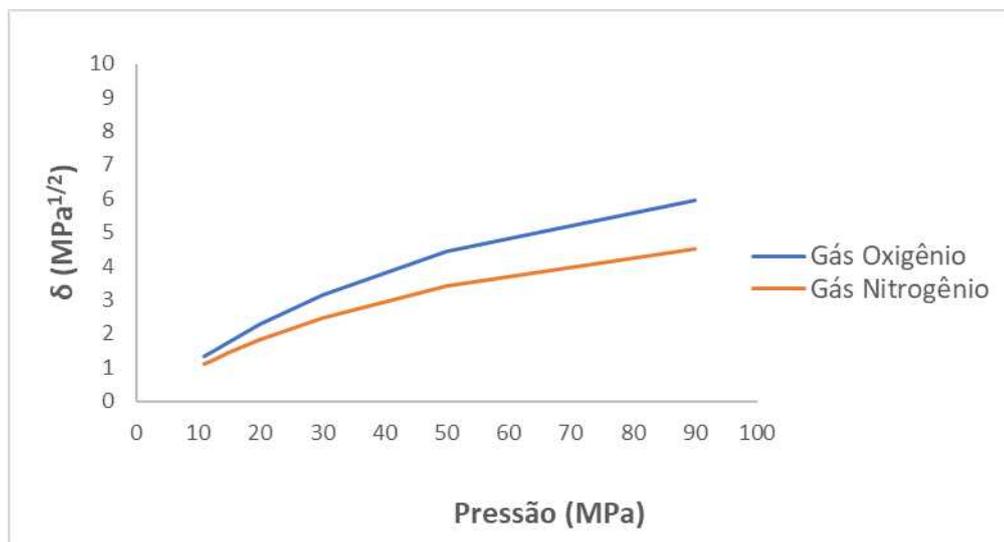
Na Figura 9 é possível verificar que os valores do parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono se sobrepõem aos dos hidrocarbonetos. No entanto o dióxido de carbono apresenta uma tendência exponencial na faixa de pressão entre 10 e 40 MPa e praticamente como uma linha reta acima de 50 MPa.

Figura 9 - Parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos e CO₂ variando em função da pressão a 363K pela EOS de PR



A Figura 10 mostra o comportamento das curvas geradas para os resultados do parâmetro de solubilidade dos gases nitrogênio e oxigênio, os quais também apresentam ligações dipolo induzido (forças de London), mais fracas que as ligações de hidrogênio, e se localizam na parte inferior do gráfico, com valores próximos a zero para pressões mais baixas. É possível perceber a similaridade entre as curvas para estes resultados e a organização em ordem crescente de massa molar, sendo os resultados do nitrogênio inferiores aos do oxigênio.

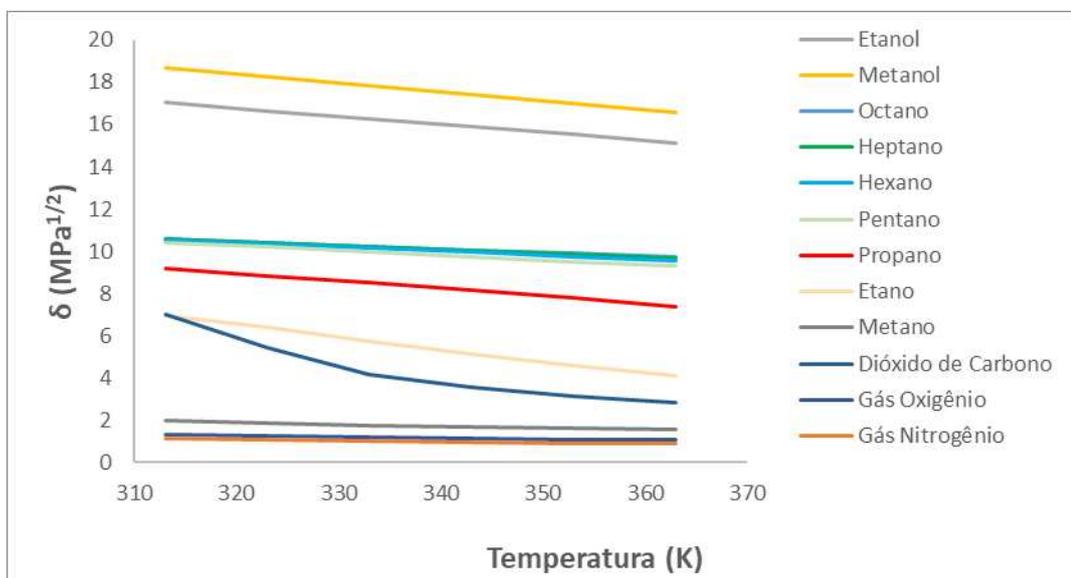
Figura 10 - Parâmetro de solubilidade do nitrogênio e oxigênio variando em função da pressão a 363K pela EOS de PR



5.1.6 O parâmetro de solubilidade de Hildebrand de diversas substâncias variando em função da temperatura.

A Figura 11 mostra a tendência do comportamento do parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono (CO_2), ar (N_2 e O_2), metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e hidrocarbonetos, tais como, metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), pentano (C_5H_{12}), hexano (C_6H_{14}), heptano (C_7H_{16}) e octano (C_8H_{18}) variando em função da temperatura na pressão de 10 MPa.

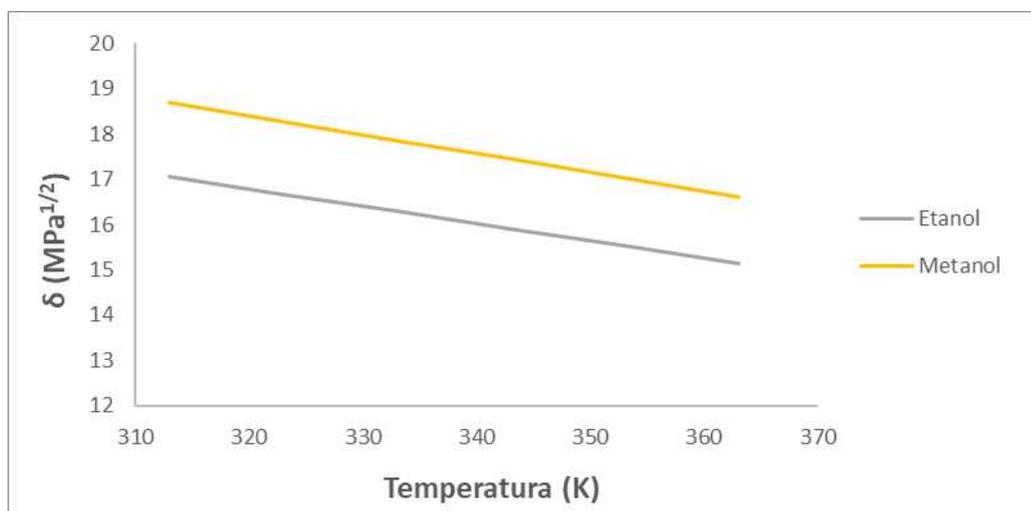
Figura 11 - Parâmetro de solubilidade de diversas substâncias variando em função da temperatura a 10MPa pela EOS de PR



Novamente se percebe um agrupamento das substâncias em função da temperatura: os álcoois, localizados na parte superior do gráfico, possuem os maiores resultados do parâmetro de solubilidade, seguidos dos hidrocarbonetos e então dos gases oxigênio e nitrogênio. Desta vez, é possível perceber que todas as substâncias apresentam curvas e retas ligeiramente descendentes, ou seja, o parâmetro de solubilidade diminui com o aumento da temperatura de forma mais discreta do que o comportamento exibido com a pressão.

Os resultados do parâmetro de solubilidade do metanol permanecem mais altos que os do etanol e a tendência dos gráficos do parâmetro de solubilidade dos álcoois permanece em praticamente uma reta ao variar-se a temperatura, o que pode ser observado na Figura 12.

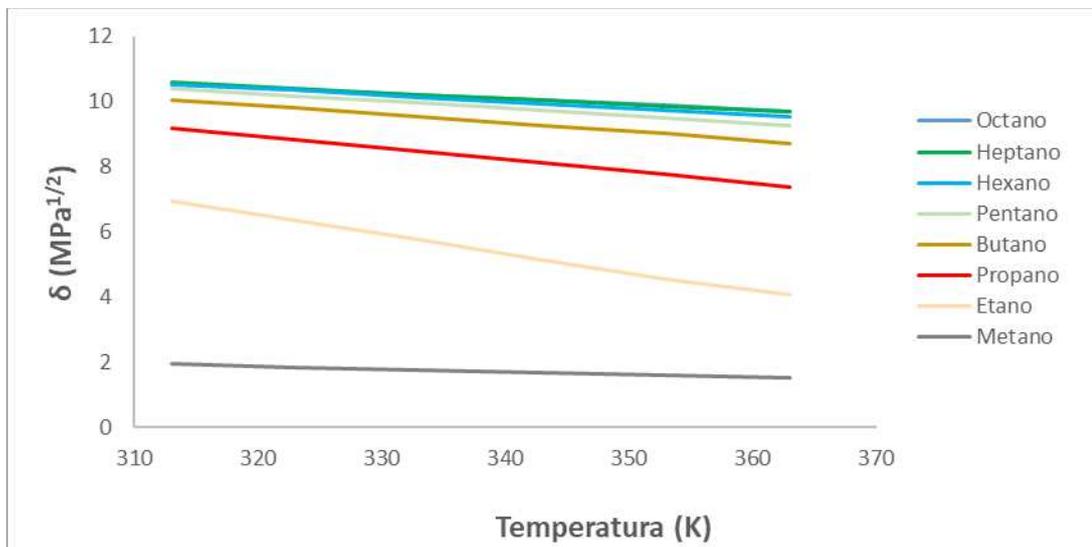
Figura 12 - Parâmetro de solubilidade de álcoois variando em função da temperatura a 10MPa pela EOS de PR



Na Figura 13, novamente, é perceptível que os valores do parâmetro de solubilidade do pentano, hexano, heptano e octano são tão próximos que praticamente se sobrepõe, e do butano ao metano, os resultados se dispõem em ordem crescente de massa molar (quanto maior a massa molar, maior o parâmetro de solubilidade). O metano também permanece afastado dos demais hidrocarbonetos, na parte mais inferior do gráfico. Desta vez, no entanto os resultados apresentam-se com uma tendência descendente, diminuindo com o aumento da temperatura, como acontece com os álcoois.

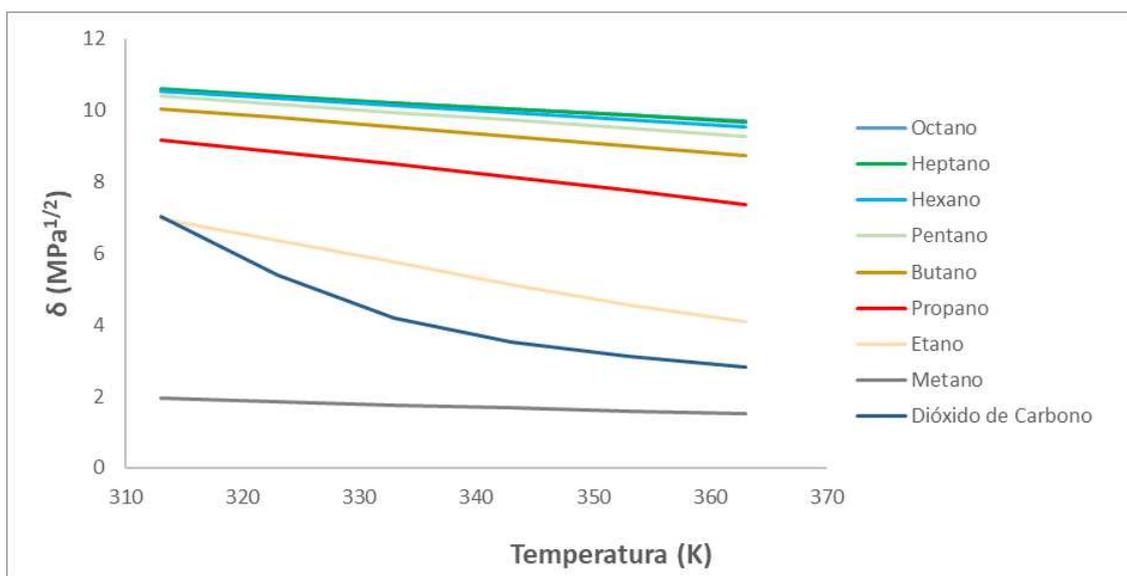
Como mencionado anteriormente, é possível perceber um afastamento do metano com relação aos demais hidrocarbonetos, localizando-se na parte inferior do gráfico. Percebe-se também que, quanto menor a massa molar dos compostos, mais os resultados apresentam-se na tendência de curvas, sendo mais próximos a retas para os hidrocarbonetos de maior massa molar.

Figura 13 - Parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos variando em função da temperatura a 10MPa pela EOS de PR



Na Figura 14 é possível visualizar novamente que a curva dos resultados do parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono apresenta um comportamento exponencial, diferente dos hidrocarbonetos que formam quase uma linha reta, apesar de se localizarem na mesma faixa de resultados.

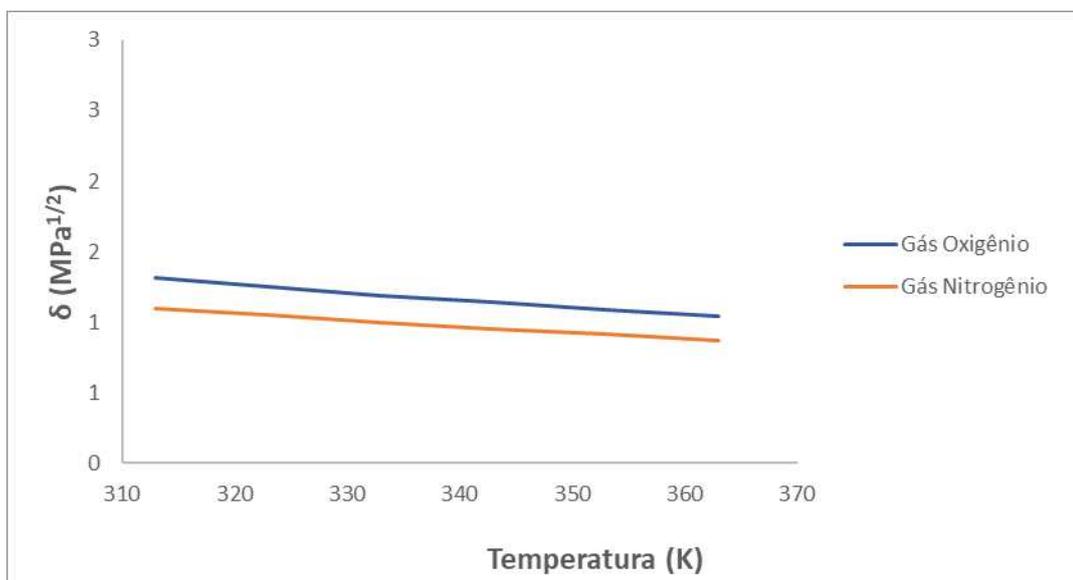
Figura 14 - Parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos e CO₂ variando em função da temperatura a 10MPa pela EOS de PR



Por fim, a Figura 15 mostra o comportamento das curvas geradas para os resultados do parâmetro de solubilidade dos gases nitrogênio e oxigênio, que se

localizam na parte inferior do gráfico, com valores próximos a zero para temperaturas mais altas.

Figura 15 - Parâmetro de solubilidade do nitrogênio e oxigênio variando em função da temperatura a 10MPa pela EOS de PR



A fim de avaliar especificamente o valor numérico do parâmetro de solubilidade estimado nesse trabalho foram levantados dados na literatura e dispostos na Tabela 13 juntamente aos calculados no presente trabalho nas mesmas condições.

Observa-se novamente que os valores da literatura refletem diversas metodologias para estimativa dos parâmetros de solubilidades e, boa parte desses dados está condicionada a temperatura e pressão ambiente.

5.1.7 Análise dos resultados relatados na literatura e com os obtidos nesse trabalho nas mesmas condições PVT ou em condições próximas

Na Tabela 13 constam os resultados do parâmetro de solubilidade obtidos neste trabalho com os valores obtidos pela revisão da literatura, para as diferentes substâncias estudadas. Algumas das substâncias analisadas como referência nesta tabela encontram-se em equilíbrio líquido-vapor nas condições citadas. Para estas substâncias, foram obtidos dois resultados para o volume molar: um para a fase líquida e outro para a fase vapor, logo, também foram obtidos dois resultados para o

parâmetro de solubilidade, correspondendo às fases líquida e vapor, como pode-se observar na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores do parâmetro de Solubilidade segundo a literatura em comparação com este trabalho

Substância	T (K)	P (Pa)	MPa ^{1/2} (\hat{v} fase vapor)	MPa ^{1/2} (\hat{v} fase líquida)	MPa ^{1/2} / Referência
Metano	216,59	101.325	0,03		12,87 Linford and Thornhill, 1977
Metano	298	101.325	0,02		11,62 Prausnitz and Shair, 1961
Metano	298	101.325	0,02		13,8 Alavianmehr, 2015
Metano	298	101.325	0,02		13,90 Yarranton, 2021
Metano	298	101.325	0,02		14,00 Hansen, 2007
Metano	298,15	101.325	0,02		9,60 Barton, 1991
Etano	110,0	101.325	0,12	15,02	15,32 Alavianmehr, 2015
Etano	111,5	101.325	0,11	14,86	13,50 Prausnitz e Shair, 1961
Etano	111,5	101.325	0,11	14,86	15,50 Gilmour et al, 1967
Etano	111,6	101.325	0,11	14,86	14,56 Yosim e Owens, 1963
Etano	298	101.325	0,03		15,60 Hansen, 2007
Propano	180,3	101.325	0,09	12,99	14,90 Linford e Thornhill, 1977
Propano	184,1	101.325	0,08	12,86	14,79 Daura et al., 1998
Propano	184,1	101.325	0,08	12,86	14,94 Gilmour et al, 1967
Propano	298	101.325	0,04	8,98	14,96 Alavianmehr, 2015
Butano	230	101.325	0,08	11,92	14,45 Gilmour et al , 1967
Butano	231	101.325	0,08	11,90	14,43 Yosim e Owens, 1963
Butano	231	101.325	0,08	11,90	14,45 Alavianmehr, 2015
Butano	298	101.325	0,06	10,07	13,75 Daura et al., 1998
Pentano	272,2	101.325	0,08	11,09	14,43 Alavianmehr, 2015
Hexano	272,7	101.325	0,10	11,20	15 Alavianmehr, 2015
Hexano	272,2	101.325	0,10	11,20	14,3 Shahamat, 2012
Hexano	273	101.325	0,10	11,19	14,5 Shahamat, 2012
Hexano	298	101.325	0,08	10,65	15,4 Shahamat, 2012
Hexano	298	101.325	0,08	10,65	16,2 Shahamat, 2012
Heptano	303	5.000.000	10,70		15,21 Alavianmehr, 2015
Oxigênio	298	101.325	0,01		14,69 Linford e Thornhill, 1977
Oxigênio	303	10.000.000	1,26		8,18 Prausnitz e Shair, 1961
Oxigênio	303	50.000.000	4,64		11,90 Hansen, 2007
Oxigênio	303	100.000.000	6,41		14,69 Suyama e Oishi, 1976
Nitrogênio	298	101.325	0,01		10,84 Gjaldbaek e Hildebrand, 1949
Nitrogênio	298	101.325	0,01		11,89 Linford e Thornhill, 1977
Nitrogênio	298	101.325	0,01		11,96 Yosim e Owens, 1963
Nitrogênio	194,7	101.325	0,23		11,90 Hansen, 2007

Conforme já avaliado anteriormente para o dióxido de carbono o parâmetro de solubilidade de Hildebrand de gases em condições ambiente se aproximou de zero conforme mostra os resultados obtidos pelo desenvolvimento aplicado nesse trabalho, por exemplo, para o metano, oxigênio e nitrogênio nas condições avaliadas na Tabela 13, condição de gás estável. Esses resultados indicam valores completamente diferentes dos relatados na literatura nas mesmas condições de pressão e temperatura, nos quais relatam parâmetros de solubilidade concordante com os de fases líquidas.

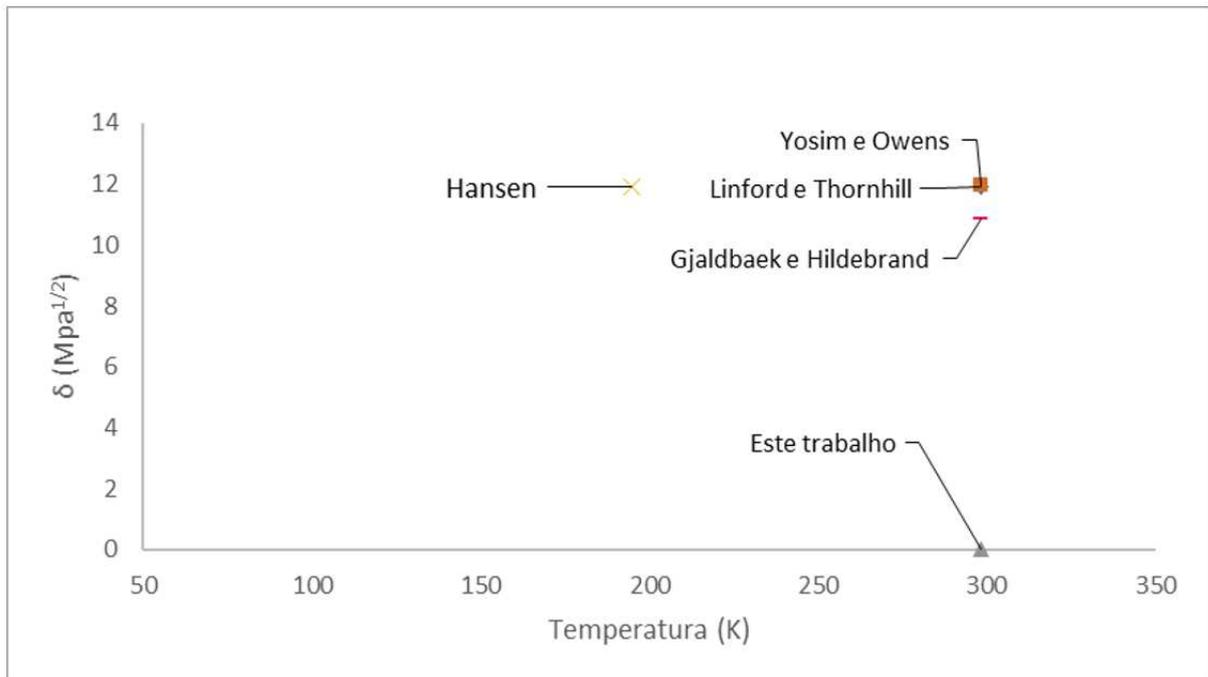
Ressalta-se que o desenvolvimento aplicado nesse trabalho já foi utilizado na literatura para determinação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand e que, o propósito desse trabalho não é o de discutir o desenvolvimento teórico, entretanto, os resultados relatados em outros trabalhos (Tabela 13) parecem inconsistentes fisicamente. Foi avaliado de forma simples aplicando a EOS de Van der Waals que o parâmetro de solubilidade depende da pressão interna (Equações 16 e 34) e que assume uma relação matemática que reflete as interações intermoleculares, dependendo exclusivamente da constante "a" e do volume molar. Em condições PVT que favorecem o estado gasoso o volume molar é muito maior comparado ao de substâncias nas mesmas condições PVT no estado líquido. Assim, é de se esperar que valores de parâmetro de solubilidade de gases em condições ambiente (baixas densidades) sejam de fato baixos, o que põe em dúvida os resultados relatados em outros trabalhos nessas condições.

Os resultados citados na literatura aproximam-se mais dos resultados obtidos com o volume molar correspondente à fase líquida, para todas as substâncias que se encontram no equilíbrio líquido-vapor.

A fim de melhor exibir os argumentos discutidos foi feita uma análise mais específica para os gases nitrogênio, metano e etano.

Na Figura 16 são mostrados graficamente os valores do parâmetro de solubilidade de Hildebrand citados por diferentes autores para o nitrogênio, bem como o obtido neste trabalho, apresentados na Tabela 13.

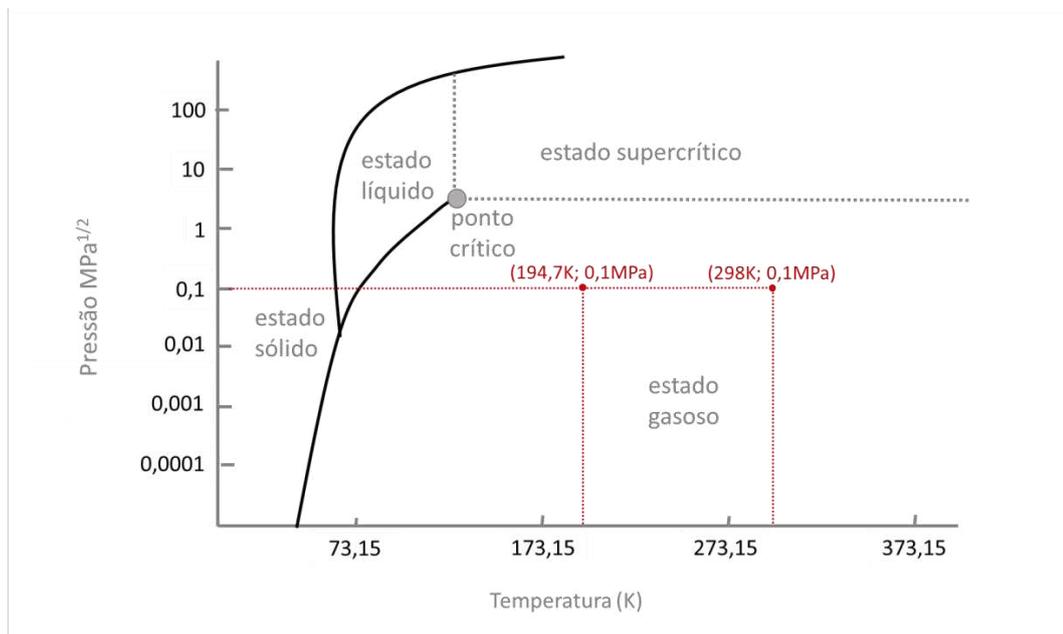
Figura 16 - Parâmetro de solubilidade do nitrogênio em função da temperatura por diferentes autores, em pressão ambiente.



É possível verificar que, para estes gases permanentes, o resultado neste trabalho distanciou-se dos valores citados na literatura. Nos resultados do tópico anterior, estas mesmas substâncias apresentaram comportamento similar entre si e levemente divergente em relação aos outros hidrocarbonetos.

Em condição ambiente, o nitrogênio apresenta-se como um gás estável. Logo, é esperado que o resultado do parâmetro de solubilidade do nitrogênio nestas condições seja baixo, próximo à zero, o que corresponde ao valor encontrado neste trabalho. A Figura 17, a seguir, apresenta o diagrama de fases do nitrogênio nas condições estudadas e ilustra a localização dos pontos estudados na Figura 16, nas mesmas condições PVT.

Figura 17 – Diagrama de fases do nitrogênio

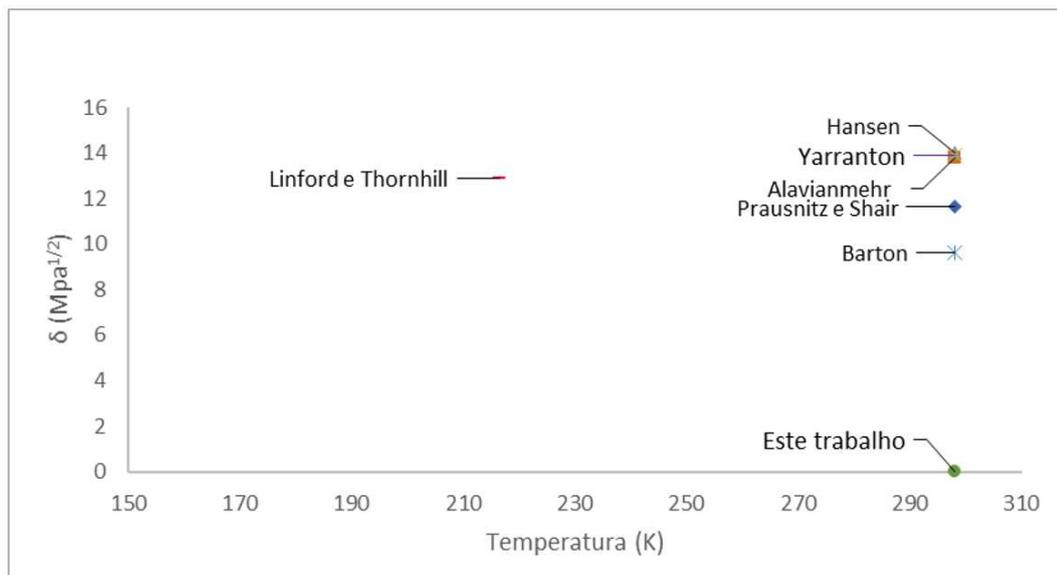


Fonte: Adaptado de Research Gate (2017)

A partir da Figura 18, é possível comprovar que, nas condições de temperatura e pressão citadas na tabela 13, o nitrogênio é um gás estável. Pode-se perceber, no entanto, que os valores relatados na literatura não são coerentes com este estado termodinâmico.

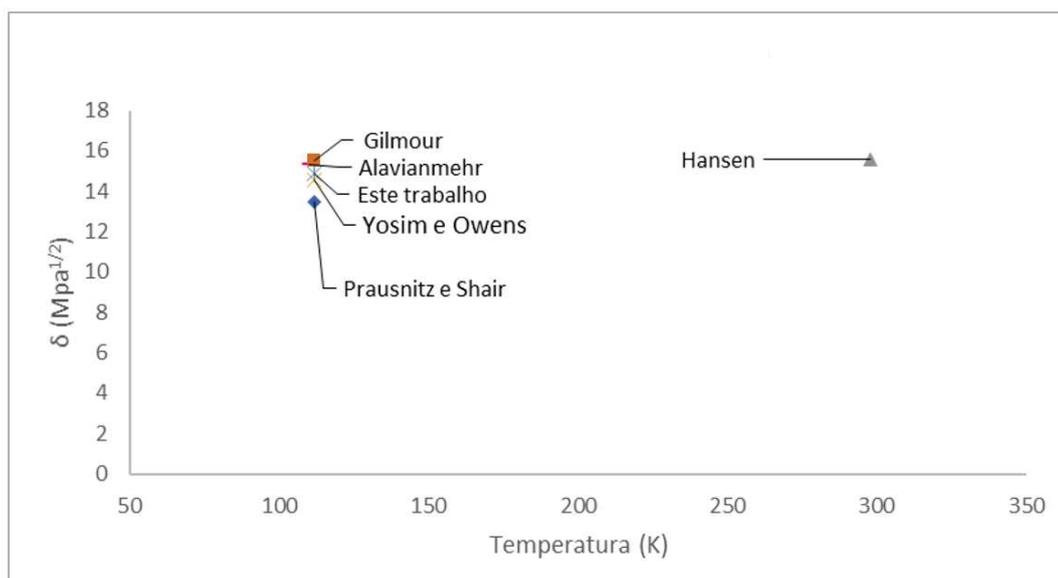
Este mesmo comportamento também pode ser observado para o oxigênio, conforme informações na Tabela 13 e o gráfico da Figura 18, a seguir. Em condição ambiente o oxigênio também se apresenta como um gás estável. Novamente, e pelos argumentos apresentados, nessas condições, seria esperado que o parâmetro de solubilidade do oxigênio resultasse em valores baixos, próximos à zero, o que é coerente com os valores encontrados neste trabalho, mas não condiz com os resultados citados na literatura.

Figura 18 - Parâmetro de solubilidade do metano em função da temperatura por diferentes autores, em pressão ambiente



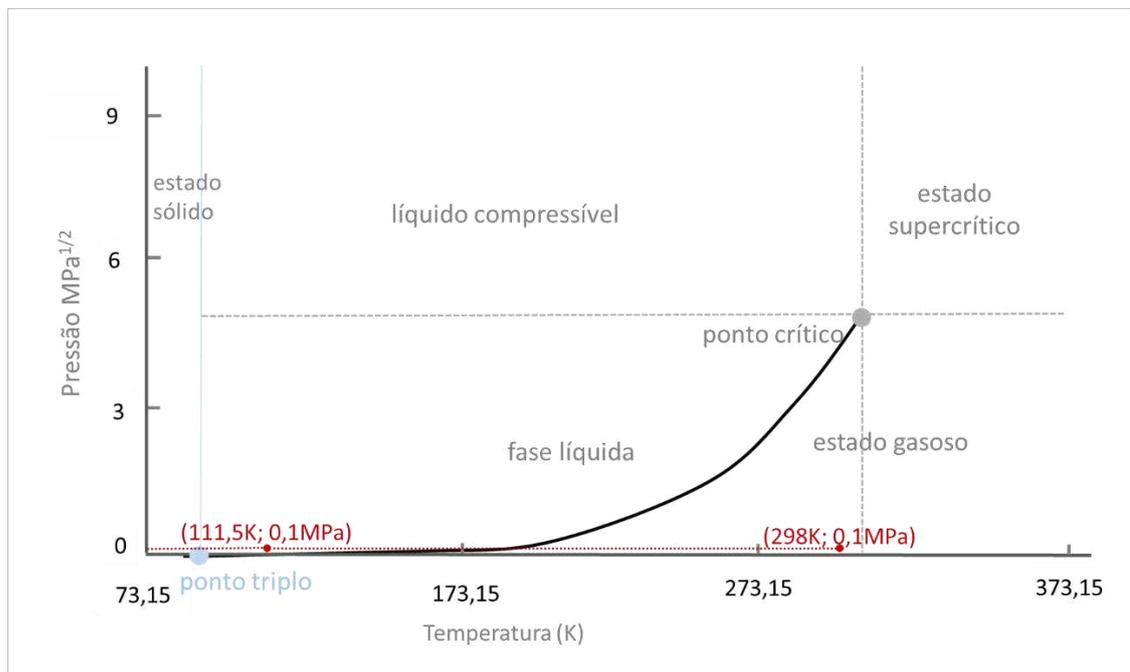
Na Figura 19 é possível verificar os valores do parâmetro de solubilidade citados por diferentes autores para o etano. Para hidrocarbonetos mais pesados, acima do etano, a divergência dos resultados deste trabalho com os coletados na literatura diminui significativamente, quando comparados com as substâncias das Figuras 16 e 18.

Figura 19 - Parâmetro de solubilidade do etano variando em função da temperatura por diferentes autores, em pressão ambiente.



Na Figura 20 se apresenta parte do diagrama de fases para o etano na qual se exibem a linha de equilíbrio líquido-vapor e os pontos de pressão e temperatura avaliados no cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand para efeito de comparação com informações obtidas na literatura.

Figura 20 – Diagrama de fases do etano

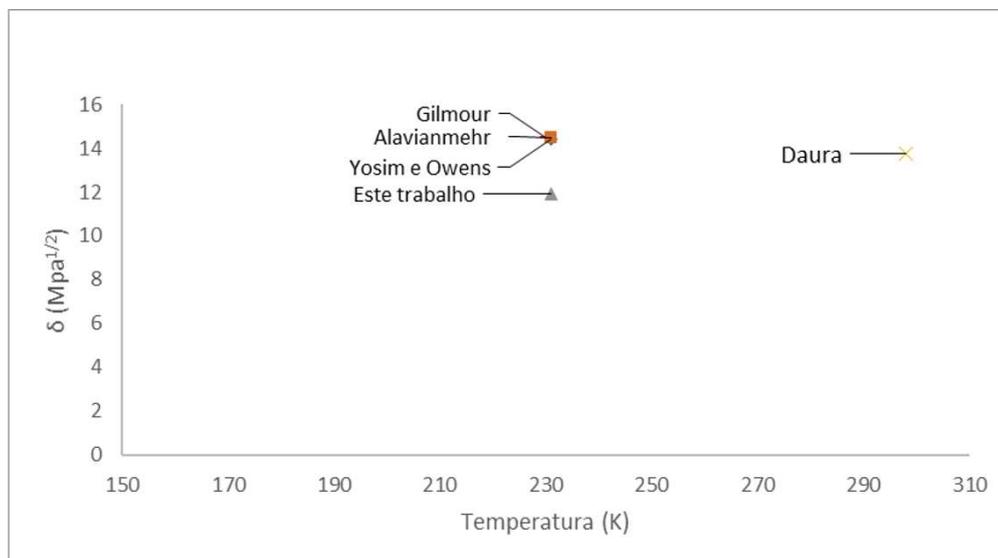


Fonte: Adaptado de The Engineering Toolbox (2008)

Na análise do diagrama de fases (Figura 20) se percebe que na condição de 111,5K e pressão ambiente, se encontra próximo do ponto triplo, o que condiz com os resultados obtidos neste trabalho para estas condições, mostrados na Tabela 13, condição em que se obtêm dois resultados do parâmetro de solubilidade para o etano, sendo um da fase líquida e outro da fase vapor.

Na Figura 21 se apresenta um diagrama em que constam os resultados do parâmetro de solubilidade de Hildebrand calculado nesse trabalho e valores encontrados na literatura.

Figura 21 - Parâmetro de solubilidade do butano variando em função da temperatura por diferentes autores, em pressão ambiente.



Também é perceptível, ao se analisar as Figuras 19 e 21, que uma vez que as condições termodinâmicas favorecem o comportamento de gás confinado (altas densidades) ou se aproximam do equilíbrio líquido-vapor, como no caso do etano e butano, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand relatado em outros trabalhos e produzidos a partir de outros métodos estimativos se aproximam do valor calculado nesse trabalho ou vice-versa.

O comportamento exibido e os resultados reforçam a viabilidade da estimativa do parâmetro de solubilidade de Hildebrand pelo desenvolvimento termodinâmico aplicado nesse trabalho, sobretudo utilizando a EOS de Peng-Robinson. Assim prosseguiu-se com os cálculos para uma aplicação simulando as condições de superfície e um reservatório típico de petróleo, em que a pressão e temperatura varia com a profundidade.

5.1.8 Parâmetro de solubilidade de diversas substâncias variando em função da profundidade

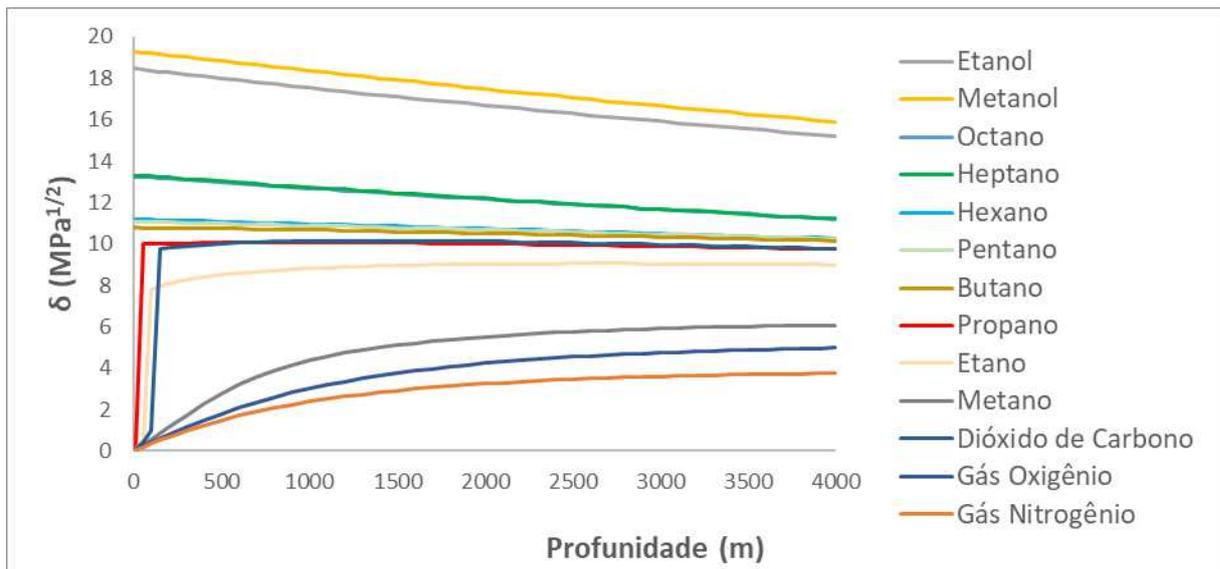
Para estimar a variação do parâmetro de solubilidade em função da profundidade, primeiramente é necessário que a variação da pressão e da temperatura em função da profundidade sejam estimadas. De acordo com o Oilfield Glossary da Schlumberger (2018), o gradiente geotérmico da Terra varia de lugar

para lugar, na média de 298,15 até 303,15 K/km. Nos cálculos deste trabalho, foi adotado o valor intermediário de 300,65 K/km.

A variação de pressão com a profundidade foi calculada com a equação da pressão hidrostática, onde o valor da constante de aceleração da gravidade utilizado foi de 9,8 m/s² e densidade da crosta superior, 2700 kg/m³ (KABAN E MOONEY, 2001). Os resultados para cada substância encontram-se no apêndice.

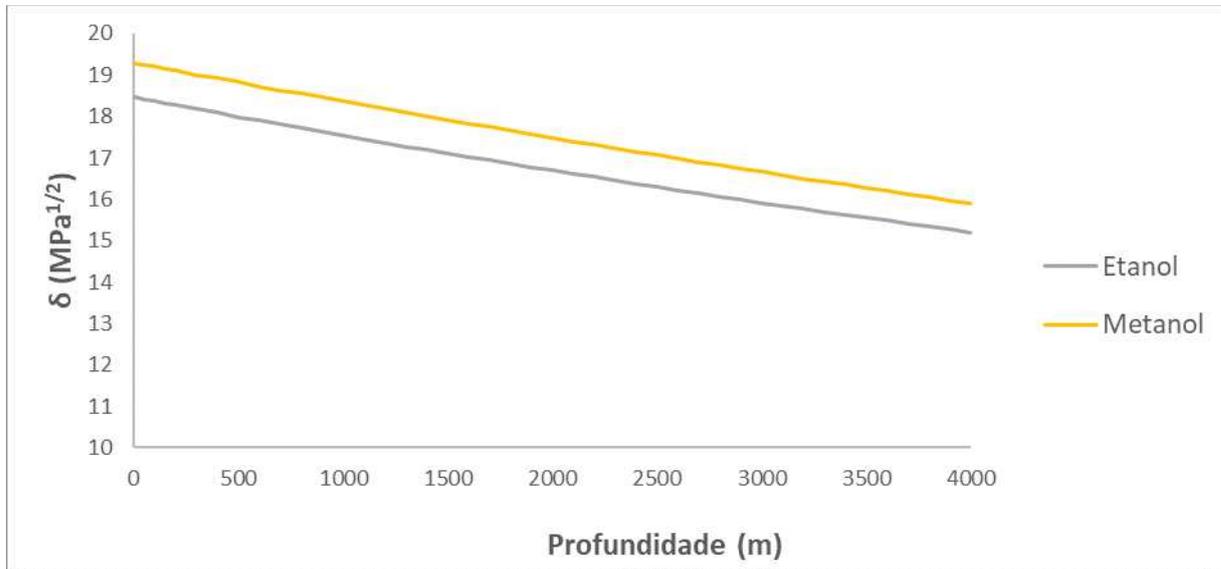
A Figura 22 mostra a tendência do comportamento do parâmetro de solubilidade das substâncias estudadas neste trabalho variando em função da profundidade. Nos valores mais baixos das condições definidas, todas as substâncias encontravam-se na região crítica, com exceção dos gases oxigênio e nitrogênio.

Figura 22 - Parâmetro de solubilidade de diversas substâncias variando em função da profundidade pela EOS de PR



Semelhantemente ao mostrado anteriormente as substâncias foram agrupadas de forma a permitir uma melhor visualização. A Figura 23 mostra o parâmetro de solubilidade de Hildebrand dos álcoois avaliados variando em função da profundidade.

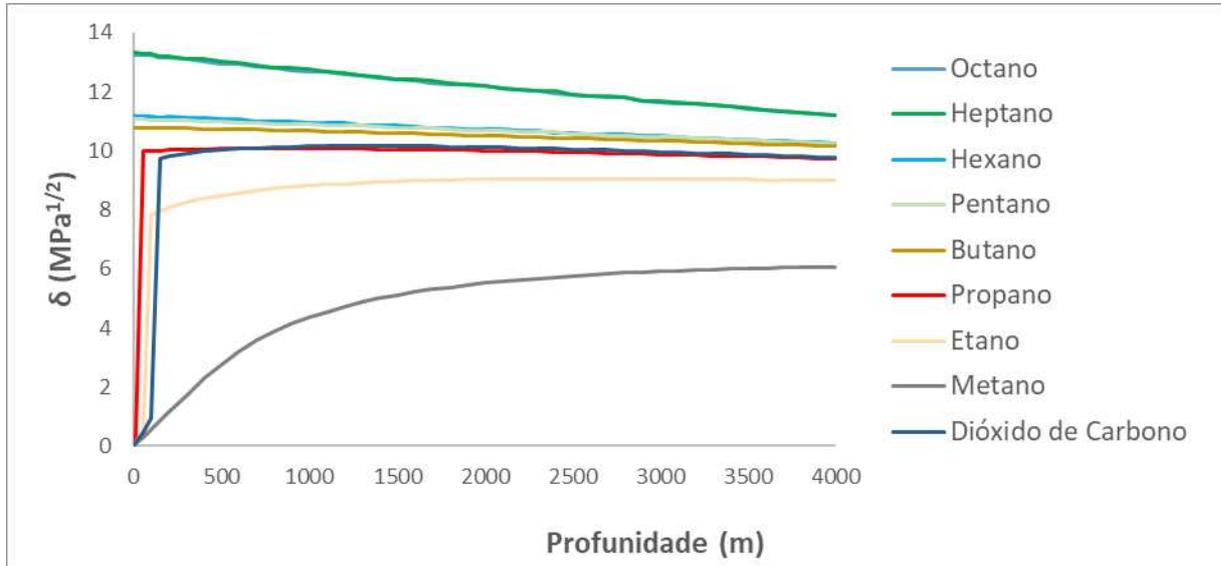
Figura 23 - Parâmetro de solubilidade de álcoois variando em função da profundidade pela EOS de PR



É possível perceber na Figura 23 que o comportamento é similar ao que foi apresentado anteriormente na Figura 12, em que o parâmetro de solubilidade dos álcoois diminui com o efeito do aumento da temperatura. Os álcoois em condições ambiente são líquidos, o que pode justificar a similaridade dos efeitos da temperatura e pressão no parâmetro de solubilidade, uma vez que, substâncias em estado líquido possuem compressibilidade menor do que substâncias em estado gasoso. Logo, deduz-se nessa faixa de condições de pressão e temperatura avaliadas, o efeito da temperatura sobrepõe o efeito da pressão sobre o parâmetro de solubilidade.

A Figura 24 mostra o parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos variando em função da profundidade, e também o dióxido de carbono, uma vez que seus resultados se encontram na mesma faixa dos hidrocarbonetos.

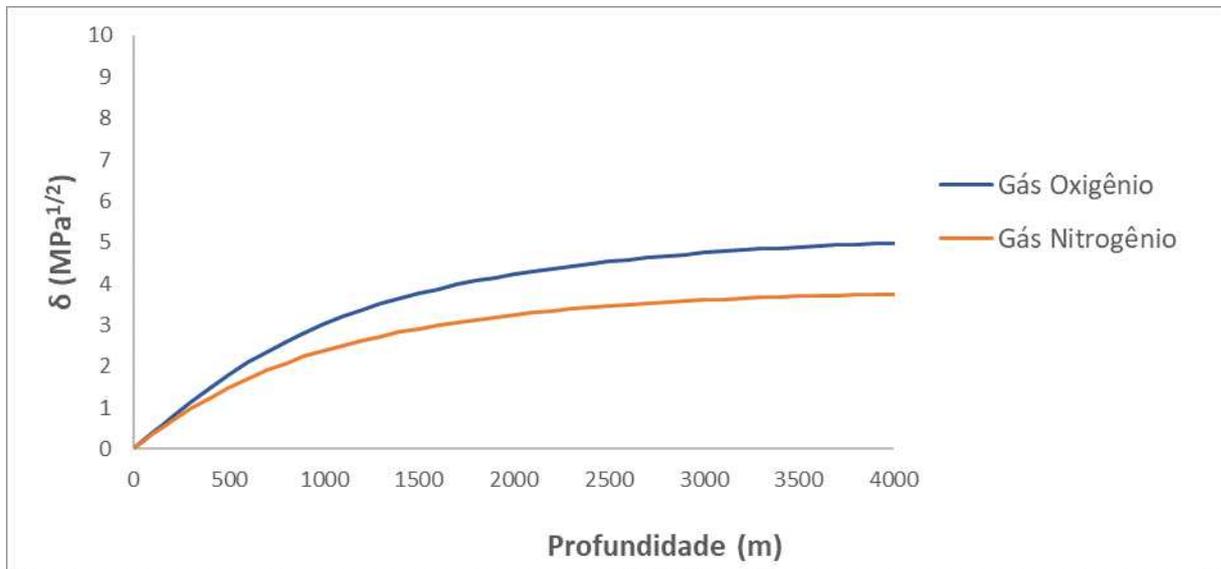
Figura 24 - Parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos e dióxido de carbono variando em



Na Figura 24, o metano e o etano apresentam comportamento crescente em função da profundidade, ou seja, quanto maior a profundidade, mais alto o parâmetro de solubilidade. Já para as demais substâncias, o parâmetro de solubilidade decaiu levemente em função da profundidade. É perceptível também que o dióxido de carbono e alguns hidrocarbonetos de menor massa molar (etano e propano) apresentam um comportamento diferente dos demais, decaindo bruscamente em profundidades mais baixas, que se aproximam da fase de equilíbrio líquido-vapor destas substâncias.

A Figura 25 mostra a variação do parâmetro de solubilidade dos gases oxigênio e nitrogênio em função da profundidade. O comportamento apresentado é similar ao da Figura 10, que mostra a curva do parâmetro de solubilidade destes gases variando em função da pressão.

Figura 25 - Parâmetro de solubilidade gases variando em função da profundidade pela EOS de PR



De forma geral observou-se que o efeito da pressão e da temperatura sobre o parâmetro de solubilidade de Hildebrand de diversas substâncias relacionadas com a recuperação avançada de petróleo exibe um comportamento bem particular, variando em função da natureza da substância, do estado termodinâmico (líquido ou gasoso) e do tipo de força de coesão.

5.2 PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE UM FLUIDO DE INJEÇÃO

A fim de efetuar uma aplicação de estratégia de injeção de fluidos na recuperação de petróleos foi realizada uma simulação de misturas entre um gás condensado de petróleo para avaliação da compatibilidade.

Na Tabela 14 constam informações composicionais de uma mistura do gás condensado de petróleo proveniente de um reservatório no leste da China (Zhang et al., 2020) e que foi utilizado como exemplo para o cálculo do parâmetro de solubilidade de uma mistura.

Tabela 14 - Composição do gás condensado de petróleo utilizada como referência para cálculo do parâmetro de solubilidade de petróleo e parâmetros de solubilidade parcial de cada componente na mistura, calculados através da equação de Peng-Robinson

Substância	Fração Molar*	Parâmetro de solubilidade por componente (Eq. de PR)
CO ₂	0,012	9,64
N ₂	0,021	3,36
C1	0,658	4,69
C2	0,085	7,27
C3	0,059	6,45
C4-C6	0,099	15,1
C7-1	0,049	1,15
C7-2	0,015	1,15
C7-3	0,003	1,15

Fonte: *Zhang et al., 2020

As informações de composição foram consideradas na condição de reservatório de 28,33 MPa e 366,5K. A Tabela 14 mostra a fração molar e os valores do parâmetro de solubilidade individual de cada componente da mistura, calculados a partir da Equação 35.

A partir destes dados e utilizando a Equação 32 (regra de misturas para o parâmetro de solubilidade) o parâmetro de solubilidade desta mistura (condensado de petróleo) resultou no valor de 5,84MPa^{1/2}.

Ainda que esse valor possa estar associado a erros que não foram possíveis avaliar devido a ausência de dados de equilíbrio para o parâmetro de solubilidade de Hildebrand das diversas substâncias consideradas e, sobretudo nas condições de um reservatório de petróleo, o valor acima possibilita uma análise da compatibilidade de petróleos em condições de reservatório.

Esse valor de 5,84 MPa^{1/2} é considerado baixo, típico, por exemplo, de um agente floculante de asfaltenos em condições ambiente, como no caso do n-propano aplicado nas operações de desasfaltação nas refinarias. Assim, considerando um método de recuperação avançado de petróleo com miscibilidade total é possível inferir que ocorreria a precipitação dos asfaltenos numa dada proporção entre o petróleo e o condensado. Nesse caso, para determinação da proporção em que poderia ocorrer a precipitação faz-se necessário a informação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand do petróleo e do parâmetro de floculação dos asfaltenos nas mesmas condições termodinâmicas.

Sob um ponto de vista tecnológico (aplicação), os valores encontrados de parâmetro de solubilidade de Hildebrand para as diversas substâncias em condições de reservatório podem contribuir com a estratégia de operações de misturas.

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi possível aplicar um desenvolvimento termodinâmico para obtenção de uma equação que permite o cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de fluidos a partir das EOS's de Van der Waals e Peng-Robinson, numa ampla faixa de temperatura e pressão. Os resultados obtidos foram avaliados e discutidos refletindo uma concordância com um comportamento geral obtido na literatura. A ausência de dados experimentais do parâmetro de solubilidade de gases ou de informações confiáveis, ou ainda de dados que não necessariamente refletem as condições físicas de um gás ou de um líquido põe em dúvida muitos dos valores relatados na literatura científica.

A partir dos resultados e discussões apresentadas no presente trabalho, é possível inferir que:

1. Sendo a primeira EOS a descrever o equilíbrio líquido-vapor, a equação de Van der Waals não é a mais eficaz, porém, matematicamente é a EOS mais simples e, neste trabalho, foi aplicada para análise física do desenvolvimento termodinâmico avaliado. Nas mesmas condições de temperatura e pressão, o valor de R^2 ajustado da equação de VDW relacionada à equação de mER foi de 0,81, indicando uma boa correlação dos dados com o modelo de referência e a viabilidade do caminho na estimativa do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de fluidos;

2. De forma geral foi constatado para as substâncias estudadas que o parâmetro de solubilidade de Hildebrand aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura, comportamento que concorda com dados da literatura. Verificou-se ainda que em função da dependência da temperatura e/ou pressão sobre o parâmetro de solubilidade ocorreu um agrupamento das substâncias refletindo a energia de ligação intermolecular (forças de coesão);

3. O comportamento do parâmetro de solubilidade em função da profundidade (variando com a temperatura e a pressão) mostrou tendências distintas entre líquidos e gases permanentes. No caso de fases líquidas o parâmetro de solubilidade é mais suscetível ao efeito da temperatura devido à baixa compressibilidade e no caso de gases permanentes o parâmetro é mais suscetível a alterações na pressão;

4. Foi possível indicar para algumas substâncias (etano, propano e dióxido de carbono) uma descontinuidade na curva do parâmetro de solubilidade ocasionada

pela mudança de fases L-V. Constatou-se ainda que gases em condições de baixas densidades (superfície) produziram valores de parâmetro de solubilidade muito baixos (próximos de zero) e que esse resultado é compatível fisicamente com a definição termodinâmica do parâmetro de solubilidade de Hildebrand;

5. Os resultados do parâmetro de solubilidade de Hildebrand do dióxido de carbono obtidos em diferentes trabalhos e condições PVT diversas indicam que os valores relatados podem ser muito discrepantes, o que vem a colocar dúvidas em alguns dos valores reportados em trabalhos na literatura.

De forma geral mostrou-se a viabilidade do desenvolvimento termodinâmico se baseando na energia interna e aplicando a EOS de Peng-Robinson para estimativa do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de fluidos ou de misturas de fluidos com potencial para emprego nas operações de recuperação avançada de petróleo. Embora para um melhor ajuste do modelo se verifique a necessidade de levantamento de dados de equilíbrio de parâmetro de solubilidade em função da pressão e temperatura, o comportamento exibido é compatível fisicamente e assim pode ser considerado na análise de estratégias operacionais de misturas entre fluidos e petróleos.

7 REFERÊNCIAS

AGUIAR, J. I. S.; GARRETO, M. S. E.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F.; MANSUR, C. R. E. **Microcalorimetry as a New Technique for Experimental Study of Solubility Parameters of Crude Oil and Asphaltenes**. *Energy Fuels*, v. 28, p. 409–416, 2013.

AKBARZADEH, K., ALBOUDWAREJ, H., SVRCEK, W. Y., & YARRANTON, H. W. **A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens**. *Fluid Phase Equilibria*, v. 232 (1-2), p. 159–170, 2005.

ALAVIANMEHR, M. M.; HOSSEINI, S. M.; MOHSENIPOUR, A. A.; MOGHADASI, J. **Further property of ionic liquids: Hildebrand solubility parameter from new molecular thermodynamic model**. *Journal of Molecular Liquids*. v. 218, p. 332–341, 2016.

ALAVIANMEHR, M. M., HOSSEINI, S. M., AKBARI, F., & MOGHADASI, J. **Predicting solubility parameter of molecular fluids**. *Journal of Molecular Liquids*, v. 211, p. 560–566, 2015.

ALBOUDWAREJ, H., AKBARZADEH, K., BECK, J., SVRCEK, W. Y., & YARRANTON, H. W. **Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents**. *AIChE Journal*, v. 49 (11), p. 2948–2956, 2003.

ALCÁZAR-VARA, L. A.; ZAMUDIO-RIVERA, L. S.; BUENROSTRO-GONZÁLEZ, E. **Effect of Asphaltenes and Resins on Asphaltene Aggregation Inhibition, Rheological Behaviour and Waterflood Oil-Recovery**. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015.

ALLADA, S. R. **Solubility parameters of supercritical fluids**. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, p. 344-348, 1984.

ALVES, D. C. R. A. **Determinação da pressão mínima de miscibilidade de um óleo tendo como fluido de injeção o utilizando os simuladores SPECS e MI-PVT**. Trabalho Final de Curso e Monografia (Programa de Recursos Humanos da ANP-PRH23), Salvador, 2006.

ANGLE, C. W.; LONG, Y.; HAMZA, H.; LUE, L. **Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions**. Fuel v. 85, p. 492–506, 2006.

ANISIMOV, M. A.; GANEEVA, Y. M.; GORODETSKII, E.; DESHABO, V. A.; KOSOV, V. I.; KURYAKOV, V. N.; YUDIN, D. I. YUDIN, I. K. **Effects of resins on aggregation and stability of asphaltenes**. Energy Fuels, 2014.

ATKINS, P. & PAULA, J. **Físico-Química**. 9^a ed. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 411 pág, 2012.

BARTON, A., F., M. **Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters** CRC Press, 1991.

BEHROUZ, M.; AGHAJANI, M. **Solubility of Methane, Ethane, and Propane in Pure Water Using New Binary Interaction Parameters**, Iranian Journal of Oil and Gas Science and Technology, 2015

BIELICKA-DASZKIEWICZ, K.; VOELKEL, A.; PIETRZYNSKA, M.; HÉBERGER, K. **Role of Hansen solubility parameters in solid phase extraction**. Journal of Chromatography A. v. 1217, p. 5564-5570, 2010.

BOUKADI, A.; PHILP, R. P.; THANH, N. X. **Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography**. Applied Geochemistry v. 20, p. 1974–1983, 2005.

CAO, M., & GU, Y. **Oil recovery mechanisms and asphaltene precipitation phenomenon in immiscible and miscible CO₂ flooding processes**. Fuel, v. 109, p. 157–166, 2013.

CARVALHO, S. P.; LUCAS, E. F.; GONZÁLEZ, G. SPINELLI, L. S. **Determining Hildebrand Solubility Parameter by Ultraviolet Spectroscopy and Microcalorimetry**. J. Braz. Chem. Soc., p. 24, p. 1998-2007, 2013.

CHVIDCHENKO, V. **Estudo Comparativo do Desempenho das Equações de Estado CPA, SRK e PR na Modelagem de Sistemas de Interesse para a Indústria do Gás Natural**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos

Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.

F., STECKEL, L., RAMOS, A. C. S., & LUCAS, E. **Influence of Asphaltene Aggregation State on the Wax Crystallization Process and the Efficiency of EVA as a Wax Crystal Modifier: A Study Using Model Systems**. *Energy & Fuels*, v. 34 (4), p. 4095–4105, 2020.

X. DAURA, A. E. MARK, AND W. F. VAN GUNSTEREN. **Parametrization of aliphatic CH_n united atoms of GROMOS96 force field.**, *Journal of Computational Chemistry*, v. 19, no. 5, p. 535–547, 1998.

ESLAMIMANESH, A. & ESMAEILZADEH F. **Estimation of solubility parameter by the modified ER equation of state**. *Fluid Phase Equilibria* v. 291, p. 141–150, 2010.

FOSSSEN, M.; KALLEVIK, H.; KNUDSEN, K.; SJÖBLOM, J. **Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 1. Interfacial Tension and Solvent Properties**. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1030-1037, 2007.

GHARAGHEIZI, F.; ESLAMIMANESH, A.; MOHAMMADI, A.; RICHON, D. **Group Contribution-Based Method for Determination of Solubility Parameter of Nonelectrolyte Organic Compounds**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, p. 10344–10349, 2011.

GIDDINGS, J. C.; MYERS, M. N.; MCLAREN, L.; KELLER, R. A. **High pressure gas chromatography of nonvolatile species**. *Science*, [S.I.], v. 162, n. 3849, p. 67-73, 1968.

J. B. GILMOUR, J. O. ZWICKER, J. KATZ, AND R. L. SCOTT. **Fluorocarbon solutions at low temperatures. V. The liquid mixtures C₂H₆ + C₂F₆, C₃H₈ + C₂F₆, CH₄ + C₃F₈, C₂H₆ + C₃F₈, C₃H₈ + C₃F₈, C₄C₁₀ + C₃F₈, iso-C₄H₁₀ + C₃F₈, C₃H₈ + C₄F₁₀, n-C₆H₁₄ + C₄F₁₀, n-C₇H₁₆ + C₄F₁₀, n-C₈H₂₀ + n-C₄F₁₀, and nC₁₀H₂₂ + n-C₄F₁₀**, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 71, no. 10, p. 3259–3270, 1967.

GJALDBAEK, J. C. e HILDEBRAND, J. H. **The solubility of nitrogen in carbon disulfide, benzene, normal- and cyclo-hexane, and in three fluorocarbons.**, Journal of the American Chemical Society, v. 71, no. 9, p. 3147–3150, 1949.

GOHARI, R., KORMINOURI, F., LAU, W. J., ISMAIL, A. F., MATSUURA, T., CHOWDHURY, M. N. K., HALAKOO, E.; JAMSHIDI GOHARI, M. S. **A novel super-hydrophilic PSf/HAO nanocomposite ultrafiltration membrane for efficient separation of oil/water emulsion.** Separation and Purification Technology, v. 150, p. 13–20, 2015.

HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters – A User's Handbook**, Second Edition. Taylor & Francis Group, LLC CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, 2007.

HANSEN, C. M. **50 Years with solubility parameters—past and future.** Progress in Organic Coatings. v. 51, p. 77–84, 2004.

HILDEBRAND, J. H.; SCOTT, R., **The solubility of nonelectrolytes.** Reinhold Pub. Corp., 3d ed. New York, 1950.

HOLM, L. W., & JOSENDAL, V. A. **Mechanisms of Oil Displacement By Carbon Dioxide.** Journal of Petroleum Technology, v. 26 (12), p. 1427–1438, 1974.

HUANG, F.; LI, M.; LEE, L.; STARLING, K. **An Accurate Equation of State for Carbon Dioxide.** J. Chem. Eng. Jpn., v. 18 (6), p. 490., 1985

HUANG, C.-Y., LEE, L.-S., SU, C.-S. **Correlation of solid solubilities of pharmaceutical compounds in supercritical carbon dioxide with solution model approach.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 44, p. 349-358, 2013.

JOHANSSON, B.; FRIMAN, R.; HAKANPÄÄ-LAITINEN, H.; ROSENHOLM, J. B. **Solubility and interaction parameters as references for solution properties II. Precipitation and aggregation of asphaltene in organic solvents.** Advances in Colloid and Interface Science 147–148, 132–143, 2009

KABAN M. K.; MOONEY W. D. **Density structure of the lithosphere in the southwestern United States and its tectonic significance.** Journal of Geophysical Research, v. 106, n. B1, p. 721-739, 2001.

KAWANAKA, S., LEONTARITIS, K. J., PARK, S. J., & MANSOORI, G. A. **Thermodynamic and Colloidal Models of Asphaltene Flocculation.** Oil-Field Chemistry, p. 443–458, 1989.

KHAIRUTDINOV, V. F., AKHMETZHYANOV, T. R., GUMEROV, F. M., KHABRIEV, I. S., & FARAKHOV, M. I. **Supercritical fluid propane–butane extraction treatment of oil-bearing sands.** Theoretical Foundations of Chemical Engineering, v. 51(3), p. 299–306, 2017.

KONTOGEORGIS, G. M., PRIVAT, R., & JAUBERT, J.-N. **Taking Another Look at the van der Waals Equation of State—Almost 150 Years Later.** Journal of Chemical & Engineering Data, 2019.

KRAIWATTANAWONG, K.; FLOGER, H. S.; GHARFEH, S. G.; SINGH, P.; THOMASON, W. H.; CHAVADEJ, S. **Thermodynamic Solubility Models to Predict Asphaltene Instability in Live Crude Oils.** Energy & Fuels v. 21, p. 1248-1255, 2007.

LAPACK, M. A., TOU, J. C., MCGUFFIN, V. L., & ENKE, C. G. **The correlation of membrane permselectivity with Hildebrand solubility parameters.** Journal of Membrane Science, v. 86 (3), p. 263–280, 1994.

LAWSON, D. D. **Methods of calculating engineering parameters for gas separations.** Applied Energy, v. 6 (4), p. 241–255, 1980.

LI, J., TOPPHOFF, M., FISCHER, K., & GMEHLING, J. **Prediction of Gas Solubilities in Aqueous Electrolyte Systems Using the Predictive Soave–Redlich–Kwong Model.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 40 (16), p. 3703–3710, 2001.

LI, X., & YANG, D. **Determination of Mutual Solubility between CO₂ and Water by Using the Peng–Robinson Equation of State with Modified Alpha Function and Binary Interaction Parameter.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52(38), p. 13829–13838, 2013.

LIAO, R., LV, C., YANG, L., ZHANG, Y., WU, W., & TANG, C. **The Insulation Properties of Oil-Impregnated Insulation Paper Reinforced with Nano-TiO₂.** *Journal of Nanomaterials*, p. 1–7, 2013.

LINFORD, R. G., & THORNHILL, D. G. T. **Use of Hildebrand and Lamoreaux's theory to predict solubility and related properties of gas-liquid systems.** *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, v. 27(3), p. 479–497, 2007.

LU, C., JIN, Z., & LI, H. **Determination of Hildebrand Solubility Parameter for Pure Hydrocarbons by Incorporating Temperature-Dependent Volume Translation into Peng-Robinson Equation of State.** *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020.

LUO, D.; WANG, F. ZHUO, J.; TANG, L.; ZHU, Z.; BAO, J. WILLSON, R. C.; YANG, Z. REN, Z. **Secondary Oil Recovery Using Graphene-Based Amphiphilic Janus Nanosheet Fluid at an Ultralow Concentration** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56 (39), p. 11125–11132, 2017.

MARCUS, Y. Hansen solubility parameters for supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 62, p. 60–64, 2012.

MARCUS, Y. **Solubility Parameters of Permanent Gases.** *Journal of Chemistry*, p. 1–18, 2016.

MARUFUZZAMAN, M., & HENNI. **Solubility and diffusivity of propane in heavy oil and its SARA fractions.** *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 92 (8), p. 1421–1431, 2014.

MOHAMMED-SINGH, L. J.; JENNIFER, L.; SINGHAL, A. K.; SOO-KHOON SIM, S. **Screening Criteria for CO₂ Huff 'n' Puff Operations.** *Symposium on Improved Oil Recovery*, Tulsa, Oklahoma, USA, 2006.

MONCADA, J., SCHATUNG, D., STEPHENS, N., OH, T., CARRERO, C. A. **Determining the flocculation point of asphaltenes combining ultrasound and electrochemical impedance spectroscopy.** Fuel, v. 241, p. 870-875, 2019.

MUSKAT, M. **Physical principles of oil production.** New York, McGraw-Hill Book Co. 1949

NIEDERQUELL, A., WYTTEBACH, N., & KUENTZ, M. **New prediction methods for solubility parameters based on molecular sigma profiles using pharmaceutical materials.** International Journal of Pharmaceutics, v. 546 (1-2), p. 137–144, 2018.

Nist Chemistry Webbook. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acessado em 30 Nov. 2021.

ÖSTLUND, J. A.; LÖFROTH, J. E.; HOLMBERG, K.; NYDEN, M. **Flocculation Behavior of Asphaltenes in Solvent/Nonsolvent Systems.** Journal of Colloid and Interface Science v. 253, p. 150–158, 2002.

OUGIYANAGI, J. **Solvent effect on distribution ratio of Pd(II) in supercritical carbon dioxide extraction and solvent extraction using 2-methyl-8-quinolinol.** Talanta, v. 59 (6), p. 1189–1198, 2003.

Patrick barrie's program for solving cubic equations of state. Disponível em: <<https://pjb10.user.srcf.net/thermo/pure.html>>. Acessado em 30 Nov. 2021.

PENG, D-Y. & ROBINSON, D. B. **A New Two-Constant Equation of State.** Department of Chemical Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada - Ind. Eng. Chem., Fundam., v. 15, no. 1, 1976.

PRAUSNITZ, J., M. E SHAIR, F. H. **A thermodynamic correlation of gas solubilities,** AIChE Journal, v. 7, no. 4, p. 682–687, 1961.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria,** 3rd ed., Prentice Hall PTR, 1999.

RAMOS, A. C. S., HARAGUCHI, L., NOTRISPE, F. R., LOH, W., MOHAMED, R. S. **Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 32(2-4), p. 201–216, 2001.

RAMOS, A., ROLEMBERG, M., MOURA, L., ZILIO, E., SANTOS, M., GONZÁLEZ, G. **Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 102, p. 36–40, 2013.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. **On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions.** Chemical. Reviews., v. 44, p. 233-244, 1949.

Research Gate. Disponível em: <https://www.researchgate.net/figure/The-temperature-pressure-phase-diagram-for-nitrogen_fig1_315888614>. Acessado em 24 Out. 2022.

RUDYK, S., HUSSAIN, S., & SPIROV, P. **Supercritical extraction of crude oil by methanol- and ethanol-modified carbon dioxide.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 78, p. 63–69, 2013.

SANTOS, D., FILIPAKIS, S., LIMA, E., PAREDES, M. **Solubility parameter of oils by several models and experimental oil compatibility data: implications for asphaltene stability** Petroleum Science and Technology, p. 1–7, 2019.

SCHLUMBERGER. **Oilfield Glossary: geothermal gradient.** Disponível em: <https://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/g/geothermal_gradient.aspx>. Acessado em 24 Out. 2022.

SHAHAMAT, M., & REY, A. D. **Characterization of Pressure Effects on the Cohesive Properties and Structure of Hexane and Polyethylene Using Molecular Dynamics Simulations.** Macromolecular Theory and Simulations, v. 21 (8), p. 535–543, 2012.

SOAVE, G. **Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state.** Chemical Engineering Science, v. 27, p. 1197-1203, 1972.

SPIROV, P., & RUDYK, S. **Effect of RegenOx Oxidant As a Modifier on Crude Oil Extraction by Supercritical Carbon Dioxide**. *Energy & Fuels*, v. 27 (3), p. 1492–1498, 2013.

STEDILLE, F. A. **Aplication of state equations to determine the solubility parameter of petroleum and its mixtures with CO₂ in reservoir conditions**. 84 p. Final Project. (Graduation in Petroleum Engineering) –Engineering Centre, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2018.

STRATIEV, D., SHISHKOVA, I., NEDELICHEV, A., KIRILOV, K., NIKOLAYCHUK, E., IVANOV, A., ATANASSOV, K. **Investigation of Relationships between Petroleum Properties and Their Impact on Crude Oil Compatibility**. *Energy & Fuels*, v. 29 (12), p. 7836–7854, 2015.

SUBRAMANIAN, S., SIMON, S., & SJÖBLOM, J. **Asphaltene Precipitation Models: A Review**. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 37(7), p. 1027–1049, 2015.

SUYAMA, Y., & OISHI, J. **A Determination of Vapor Pressure-Temperature Relation of Oxygen Based on Latent Heat Measurements at Normal Boiling Point**. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 15(6), p. 1037–1044, 1976.

TEODORESCU, M., & WICHTERLE, I. **Modeling of Nitrogen and Carbon Dioxide Solubility in Alternative Fuels at High Pressures Using the Soave-Redlich-Kwong Equation of State**. *Chemical Engineering & Technology*, v. 26(9), p. 992–995, 2003.

The Engineering Toolbox (2008). <https://www.engineeringtoolbox.com/ethane-d_1417.html>. Acesso em 24 Out. 2022.

VELOSO, Y. M. DA S., CRUZ, A. A., GARCIA, L. M., & SANTANA, A. P. S. C. **Método de recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de glicerina bruta e polímeros**. *Caderno De Graduação - Ciências Exatas E Tecnológicas - UNIT - SERGIPE*, v. 2 (2), p. 37–48, 2014.

VERDIER, S., & ANDERSEN, S. I. **Internal Pressure And Solubility Parameter As A Function Of Pressure**. *Fluid Phase Equilibria*, v. 231 (2), p. 125–137, 2005.

VILLA, R. D., DE OLIVEIRA, A. P., & NOGUEIRA, R. F. P. **Avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen na seleção de solventes para a extração de pesticidas organoclorados do solo.** *Química Nova*, v. 34 (9), 2011.

WANG, S.; XIANG, H.; HAN, B. **The modification and generalization of BWR equation.** *Fluid Phase Equilibria* v. 181, p. 71–82, 2001.

WILLIAMS, L. L., RUBIN, J. B., & EDWARDS, H. W. **Calculation of Hansen Solubility Parameter Values for a Range of Pressure and Temperature Conditions, Including the Supercritical Fluid Region.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43 (16), 2004.

YANES, J. F., FEITOSA, F. X., FLEMING, F. P., & DE SANT'ANA, H. B. **Experimental study of the phase behavior of methane and crude oil mixtures.** *Fuel*, 255, 2019.

YARRANTON, H. W., & RAMOS-PALLARES, F. **Regular solution theory applied to asphaltene related phase behaviour.** *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 99 (5), p. 1050–1067, 2021.

YOKOZEKI, A., & SHIFLETT, M. B. **Gas solubilities in ionic liquids using a generic van der Waals equation of state.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 55 (2), p. 846–851, 2010.

YOSIM, S. J. E OWENS, B. B. **Calculation of heats of vaporization and fusion of nonionic liquids from the rigid-sphere equation of state.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 39, no. 9, p. 2222–2226, 1963.

ZHANG, A., FAN, Z., & ZHAO, L. **An investigation on phase behaviors and displacement mechanisms of gas injection in gas condensate reservoir.** *Fuel*, 268, 2020.

APÊNDICE

Parâmetro de solubilidade do metano calculado a partir da equação de Peng-Robinson

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
313	11.000.000	2,02E-04	1,96
	12.500.000	1,76E-04	2,22
	15.000.000	1,45E-04	2,63
	17.500.000	1,24E-04	3,01
	20.000.000	1,09E-04	3,37
	30.000.000	7,82E-05	4,48
	50.000.000	5,74E-05	5,80
	90.000.000	4,50E-05	7,07
323	11.000.000	2,12E-04	1,85
	12.500.000	1,85E-04	2,09
	15.000.000	1,53E-04	2,48
	17.500.000	1,31E-04	2,85
	20.000.000	1,15E-04	3,18
	30.000.000	8,20E-05	4,26
	50.000.000	5,94E-05	5,58
	90.000.000	4,59E-05	6,88
333	11.000.000	2,23E-04	1,75
	12.500.000	1,95E-04	1,98
	15.000.000	1,61E-04	2,35
	17.500.000	1,38E-04	2,70
	20.000.000	1,21E-04	3,02
	30.000.000	8,57E-05	4,07
	50.000.000	6,14E-05	5,38
	90.000.000	4,69E-05	6,70
343	11.000.000	2,33E-04	1,67
	12.500.000	2,04E-04	1,88
	15.000.000	1,69E-04	2,23
	17.500.000	1,45E-04	2,56
	20.000.000	1,27E-04	2,87
	30.000.000	8,95E-05	3,88
	50.000.000	6,34E-05	5,19
	90.000.000	4,79E-05	6,52
353	11.000.000	2,43E-04	1,59
	12.500.000	2,13E-04	1,79
	15.000.000	1,76E-04	2,13
	17.500.000	1,51E-04	2,44
	20.000.000	1,33E-04	2,73
	30.000.000	9,32E-05	3,72
	50.000.000	6,54E-05	5,01
	90.000.000	4,89E-05	6,35
363	11.000.000	2,53E-04	1,52
	12.500.000	2,22E-04	1,71
	15.000.000	1,84E-04	2,03
	17.500.000	1,58E-04	2,33
	20.000.000	1,39E-04	2,61

30.000.000	9,69E-05	3,56
50.000.000	6,74E-05	4,84
90.000.000	4,99E-05	6,19

Parâmetro de solubilidade do etano calculado a partir da equação de Peng-Robinson

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
313	11.000.000	8,40E-05	6,96
	12.500.000	8,06E-05	7,22
	15.000.000	7,64E-05	7,55
	17.500.000	7,34E-05	7,82
	20.000.000	7,11E-05	8,04
	30.000.000	6,51E-05	8,68
	50.000.000	5,91E-05	9,45
	90.000.000	5,37E-05	10,29
323	11.000.000	9,22E-05	6,37
	12.500.000	8,71E-05	6,69
	15.000.000	8,14E-05	7,09
	17.500.000	7,75E-05	7,40
	20.000.000	7,45E-05	7,65
	30.000.000	6,72E-05	8,36
	50.000.000	6,04E-05	9,19
	90.000.000	5,45E-05	10,08
333	11.000.000	1,03E-04	5,76
	12.500.000	9,52E-05	6,15
	15.000.000	8,72E-05	6,63
	17.500.000	8,20E-05	6,98
	20.000.000	7,83E-05	7,27
	30.000.000	6,95E-05	8,05
	50.000.000	6,17E-05	8,94
	90.000.000	5,52E-05	9,87
343	11.000.000	1,16E-04	5,14
	12.500.000	1,05E-04	5,60
	15.000.000	9,40E-05	6,16
	17.500.000	8,73E-05	6,57
	20.000.000	8,25E-05	6,89
	30.000.000	7,20E-05	7,75
	50.000.000	6,31E-05	8,69
	90.000.000	5,60E-05	9,66
353	11.000.000	1,32E-04	4,57
	12.500.000	1,17E-04	5,09
	15.000.000	1,02E-04	5,71
	17.500.000	9,31E-05	6,16
	20.000.000	8,73E-05	6,52
	30.000.000	7,47E-05	7,45
	50.000.000	6,46E-05	8,45
	90.000.000	5,68E-05	9,46
	11.000.000	1,49E-04	4,08
	12.500.000	1,30E-04	4,61
	15.000.000	1,11E-04	5,28

363	17.500.000	9,96E-05	5,77
	20.000.000	9,24E-05	6,15
	30.000.000	7,75E-05	7,15
	50.000.000	6,61E-05	8,21
	90.000.000	5,76E-05	9,27

Parâmetro de solubilidade do propano calculado a partir da equação de Peng-Robinson

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
313	11.000.000	8,35E-05	9,17
	12.500.000	8,27E-05	9,25
	15.000.000	8,15E-05	9,38
	17.500.000	8,04E-05	9,49
	20.000.000	7,94E-05	9,59
	30.000.000	7,65E-05	9,92
	50.000.000	7,27E-05	10,38
	90.000.000	6,87E-05	10,94
323	11.000.000	8,63E-05	8,84
	12.500.000	8,53E-05	8,93
	15.000.000	8,38E-05	9,07
	17.500.000	8,25E-05	9,20
	20.000.000	8,14E-05	9,31
	30.000.000	7,79E-05	9,67
	50.000.000	7,37E-05	10,17
	90.000.000	6,93E-05	10,75
333	11.000.000	8,94E-05	8,49
	12.500.000	8,82E-05	8,60
	15.000.000	8,63E-05	8,76
	17.500.000	8,48E-05	8,90
	20.000.000	8,35E-05	9,02
	30.000.000	7,95E-05	9,42
	50.000.000	7,48E-05	9,95
	90.000.000	7,00E-05	10,57
343	11.000.000	9,31E-05	8,13
	12.500.000	9,15E-05	8,26
	15.000.000	8,92E-05	8,44
	17.500.000	8,73E-05	8,60
	20.000.000	8,58E-05	8,74
	30.000.000	8,12E-05	9,17
	50.000.000	7,59E-05	9,74
	90.000.000	7,07E-05	10,39
353	11.000.000	9,73E-05	7,76
	12.500.000	9,52E-05	7,91
	15.000.000	9,24E-05	8,12
	17.500.000	9,01E-05	8,29
	20.000.000	8,83E-05	8,45
	30.000.000	8,30E-05	8,92
	50.000.000	7,71E-05	9,53
	90.000.000	7,14E-05	10,21
	11.000.000	1,02E-04	7,38

	12.500.000	9,95E-05	7,55
	15.000.000	9,60E-05	7,79
363	17.500.000	9,32E-05	7,99
	20.000.000	9,10E-05	8,16
	30.000.000	8,48E-05	8,67
	50.000.000	7,83E-05	9,32
	90.000.000	7,21E-05	10,04

Parâmetro de solubilidade do butano calculado a partir da equação de Peng-Robinson

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
	11.000.000	9,55E-05	10,06
	12.500.000	9,51E-05	10,10
	15.000.000	9,43E-05	10,18
313	17.500.000	9,36E-05	10,25
	20.000.000	9,30E-05	10,31
	30.000.000	9,08E-05	10,53
	50.000.000	8,79E-05	10,85
	90.000.000	8,44E-05	11,27
	11.000.000	9,74E-05	9,80
	12.500.000	9,68E-05	9,85
	15.000.000	9,60E-05	9,93
323	17.500.000	9,52E-05	10,01
	20.000.000	9,44E-05	10,08
	30.000.000	9,20E-05	10,32
	50.000.000	8,88E-05	10,66
	90.000.000	8,50E-05	11,10
	11.000.000	9,95E-05	9,54
	12.500.000	9,88E-05	9,60
	15.000.000	9,78E-05	9,69
333	17.500.000	9,68E-05	9,77
	20.000.000	9,60E-05	9,85
	30.000.000	9,33E-05	10,10
	50.000.000	8,97E-05	10,48
	90.000.000	8,56E-05	10,94
	11.000.000	1,02E-04	9,27
	12.500.000	1,01E-04	9,34
	15.000.000	9,97E-05	9,44
343	17.500.000	9,86E-05	9,53
	20.000.000	9,77E-05	9,62
	30.000.000	9,46E-05	9,89
	50.000.000	9,07E-05	10,29
	90.000.000	8,62E-05	10,77
	11.000.000	1,04E-04	9,01
	12.500.000	1,03E-04	9,08
	15.000.000	1,02E-04	9,19
353	17.500.000	1,01E-04	9,29
	20.000.000	9,95E-05	9,38
	30.000.000	9,61E-05	9,68
	50.000.000	9,17E-05	10,10

	90.000.000	8,69E-05	10,62
	11.000.000	1,07E-04	8,73
	12.500.000	1,06E-04	8,82
	15.000.000	1,04E-04	8,94
363	17.500.000	1,03E-04	9,04
	20.000.000	1,01E-04	9,15
	30.000.000	9,75E-05	9,47
	50.000.000	9,27E-05	9,92
	90.000.000	8,75E-05	10,45

Parâmetro de solubilidade do pentano calculado a partir da equação de Peng-Robinson

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
	11.000.000	1,12E-04	10,41
	12.500.000	1,12E-04	10,44
	15.000.000	1,11E-04	10,49
313	17.500.000	1,10E-04	10,55
	20.000.000	1,10E-04	10,59
	30.000.000	1,08E-04	10,75
	50.000.000	1,05E-04	11,02
	90.000.000	1,02E-04	11,30
	11.000.000	1,14E-04	10,18
	12.500.000	1,13E-04	10,20
	15.000.000	1,12E-04	10,26
323	17.500.000	1,12E-04	10,33
	20.000.000	1,11E-04	10,38
	30.000.000	1,09E-04	10,55
	50.000.000	1,06E-04	10,82
	90.000.000	1,03E-04	11,21
	11.000.000	1,15E-04	9,96
	12.500.000	1,15E-04	9,99
	15.000.000	1,14E-04	10,06
333	17.500.000	1,13E-04	10,11
	20.000.000	1,13E-04	10,17
	30.000.000	1,10E-04	10,38
	50.000.000	1,07E-04	10,63
	90.000.000	1,03E-04	11,05
	11.000.000	1,17E-04	9,74
	12.500.000	1,16E-04	9,79
	15.000.000	1,16E-04	9,85
343	17.500.000	1,15E-04	9,91
	20.000.000	1,14E-04	9,98
	30.000.000	1,11E-04	10,19
	50.000.000	1,08E-04	10,46
	90.000.000	1,04E-04	10,90
	11.000.000	1,19E-04	9,51
	12.500.000	1,18E-04	9,56
	15.000.000	1,17E-04	9,63
353	17.500.000	1,16E-04	9,71
	20.000.000	1,16E-04	9,77

	30.000.000	1,13E-04	9,99
	50.000.000	1,09E-04	10,31
	90.000.000	1,05E-04	10,69
	11.000.000	1,21E-04	9,28
	12.500.000	1,20E-04	9,34
	15.000.000	1,19E-04	9,43
363	17.500.000	1,18E-04	9,49
	20.000.000	1,17E-04	9,57
	30.000.000	1,14E-04	9,81
	50.000.000	1,10E-04	10,16
	90.000.000	1,05E-04	10,57

Parâmetro de solubilidade do hexano calculado a partir da equação de Peng-Robinson

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
	11.000.000	1,30E-04	10,54
	12.500.000	1,30E-04	10,58
	15.000.000	1,29E-04	10,60
313	17.500.000	1,29E-04	10,64
	20.000.000	1,28E-04	10,68
	30.000.000	1,27E-04	10,82
	50.000.000	1,24E-04	11,02
	90.000.000	1,21E-04	11,29
	11.000.000	1,32E-04	10,35
	12.500.000	1,31E-04	10,38
	15.000.000	1,31E-04	10,42
323	17.500.000	1,30E-04	10,47
	20.000.000	1,30E-04	10,50
	30.000.000	1,28E-04	10,66
	50.000.000	1,25E-04	10,86
	90.000.000	1,22E-04	11,12
	11.000.000	1,33E-04	10,13
	12.500.000	1,33E-04	10,18
	15.000.000	1,32E-04	10,23
333	17.500.000	1,31E-04	10,26
	20.000.000	1,31E-04	10,31
	30.000.000	1,29E-04	10,47
	50.000.000	1,26E-04	10,72
	90.000.000	1,22E-04	11,03
	11.000.000	1,35E-04	9,94
	12.500.000	1,34E-04	9,98
	15.000.000	1,34E-04	10,03
343	17.500.000	1,33E-04	10,08
	20.000.000	1,32E-04	10,14
	30.000.000	1,30E-04	10,28
	50.000.000	1,27E-04	10,54
	90.000.000	1,23E-04	10,89
	11.000.000	1,37E-04	9,75
	12.500.000	1,36E-04	9,77
	15.000.000	1,35E-04	9,84

353	17.500.000	1,34E-04	9,89
	20.000.000	1,34E-04	9,95
	30.000.000	1,31E-04	10,13
	50.000.000	1,28E-04	10,38
	90.000.000	1,23E-04	10,68
363	11.000.000	1,38E-04	9,54
	12.500.000	1,38E-04	9,57
	15.000.000	1,37E-04	9,64
	17.500.000	1,36E-04	9,70
	20.000.000	1,35E-04	9,77
	30.000.000	1,32E-04	9,94
	50.000.000	1,28E-04	10,23
	90.000.000	1,24E-04	10,56

Parâmetro de solubilidade do heptano calculado a partir da equação de Peng-Robinson

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
313	11.000.000	1,49E-04	10,60
	12.500.000	1,48E-04	10,62
	15.000.000	1,48E-04	10,65
	17.500.000	1,47E-04	10,69
	20.000.000	1,47E-04	10,73
	30.000.000	1,45E-04	10,84
	50.000.000	1,43E-04	11,00
	90.000.000	1,40E-04	11,26
323	11.000.000	1,50E-04	10,42
	12.500.000	1,50E-04	10,45
	15.000.000	1,49E-04	10,46
	17.500.000	1,49E-04	10,52
	20.000.000	1,48E-04	10,55
	30.000.000	1,46E-04	10,68
	50.000.000	1,44E-04	10,84
	90.000.000	1,40E-04	11,09
333	11.000.000	1,52E-04	10,22
	12.500.000	1,51E-04	10,24
	15.000.000	1,51E-04	10,30
	17.500.000	1,50E-04	10,34
	20.000.000	1,49E-04	10,38
	30.000.000	1,47E-04	10,50
	50.000.000	1,45E-04	10,70
	90.000.000	1,41E-04	10,93
343	11.000.000	1,53E-04	10,04
	12.500.000	1,53E-04	10,08
	15.000.000	1,52E-04	10,12
	17.500.000	1,51E-04	10,17
	20.000.000	1,51E-04	10,20
	30.000.000	1,49E-04	10,33
	50.000.000	1,45E-04	10,52
	90.000.000	1,42E-04	10,79
	11.000.000	1,55E-04	9,86

	12.500.000	1,54E-04	9,89
	15.000.000	1,53E-04	9,94
353	17.500.000	1,53E-04	9,97
	20.000.000	1,52E-04	10,02
	30.000.000	1,50E-04	10,18
	50.000.000	1,46E-04	10,41
	90.000.000	1,42E-04	10,66
<hr/>			
	11.000.000	1,56E-04	9,68
	12.500.000	1,56E-04	9,70
	15.000.000	1,55E-04	9,75
363	17.500.000	1,54E-04	9,82
	20.000.000	1,53E-04	9,85
	30.000.000	1,51E-04	10,01
	50.000.000	1,47E-04	10,26
	90.000.000	1,43E-04	10,53

Parâmetro de solubilidade do octano calculado a partir da equação de Peng-Robinson

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
	11.000.000	1,69E-04	10,55
	12.500.000	1,69E-04	10,59
	15.000.000	1,68E-04	10,62
313	17.500.000	1,68E-04	10,65
	20.000.000	1,67E-04	10,66
	30.000.000	1,66E-04	10,76
	50.000.000	1,63E-04	10,93
	90.000.000	1,60E-04	11,08
<hr/>			
	11.000.000	1,71E-04	10,38
	12.500.000	1,70E-04	10,42
	15.000.000	1,70E-04	10,43
323	17.500.000	1,69E-04	10,48
	20.000.000	1,69E-04	10,51
	30.000.000	1,67E-04	10,60
	50.000.000	1,64E-04	10,78
	90.000.000	1,61E-04	11,00
<hr/>			
	11.000.000	1,72E-04	10,21
	12.500.000	1,72E-04	10,24
	15.000.000	1,71E-04	10,27
333	17.500.000	1,70E-04	10,30
	20.000.000	1,70E-04	10,35
	30.000.000	1,68E-04	10,45
	50.000.000	1,65E-04	10,60
	90.000.000	1,61E-04	10,85
<hr/>			
	11.000.000	1,73E-04	10,04
	12.500.000	1,73E-04	10,08
	15.000.000	1,72E-04	10,09
343	17.500.000	1,72E-04	10,14
	20.000.000	1,71E-04	10,17
	30.000.000	1,69E-04	10,29
	50.000.000	1,66E-04	10,47

	90.000.000	1,62E-04	10,71
	11.000.000	1,75E-04	9,88
	12.500.000	1,75E-04	9,89
	15.000.000	1,74E-04	9,93
353	17.500.000	1,73E-04	9,97
	20.000.000	1,72E-04	10,01
	30.000.000	1,70E-04	10,14
	50.000.000	1,67E-04	10,32
	90.000.000	1,63E-04	10,58
	11.000.000	1,77E-04	9,70
	12.500.000	1,76E-04	9,74
	15.000.000	1,75E-04	9,77
363	17.500.000	1,74E-04	9,81
	20.000.000	1,74E-04	9,85
	30.000.000	1,71E-04	9,98
	50.000.000	1,68E-04	10,17
	90.000.000	1,63E-04	10,46

Parâmetro de solubilidade do metanol calculado a partir da equação de Peng-Robinson

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
	11.000.000	4,81E-05	18,69
	12.500.000	4,81E-05	18,71
	15.000.000	4,80E-05	18,72
313	17.500.000	4,80E-05	18,76
	20.000.000	4,79E-05	18,77
	30.000.000	4,77E-05	18,87
	50.000.000	4,72E-05	19,02
	90.000.000	4,66E-05	19,27
	11.000.000	4,87E-05	18,27
	12.500.000	4,86E-05	18,30
	15.000.000	4,86E-05	18,31
323	17.500.000	4,85E-05	18,35
	20.000.000	4,84E-05	18,37
	30.000.000	4,81E-05	18,47
	50.000.000	4,77E-05	18,65
	90.000.000	4,69E-05	18,92
	11.000.000	4,93E-05	17,86
	12.500.000	4,92E-05	17,88
	15.000.000	4,91E-05	17,91
333	17.500.000	4,91E-05	17,94
	20.000.000	4,90E-05	17,97
	30.000.000	4,87E-05	18,07
	50.000.000	4,81E-05	18,27
	90.000.000	4,73E-05	18,57
	11.000.000	4,99E-05	17,44
	12.500.000	4,99E-05	17,46
	15.000.000	4,98E-05	17,49
343	17.500.000	4,97E-05	17,52
	20.000.000	4,96E-05	17,56

	30.000.000	4,92E-05	17,67
	50.000.000	4,86E-05	17,88
	90.000.000	4,77E-05	18,22
	11.000.000	5,06E-05	17,02
	12.500.000	5,06E-05	17,05
	15.000.000	5,05E-05	17,08
353	17.500.000	5,03E-05	17,12
	20.000.000	5,02E-05	17,15
	30.000.000	4,98E-05	17,28
	50.000.000	4,91E-05	17,50
	90.000.000	4,81E-05	17,86
	11.000.000	5,14E-05	16,60
	12.500.000	5,13E-05	16,62
	15.000.000	5,12E-05	16,66
363	17.500.000	5,11E-05	16,70
	20.000.000	5,09E-05	16,73
	30.000.000	5,05E-05	16,88
	50.000.000	4,97E-05	17,12
	90.000.000	4,85E-05	17,51

Parâmetro de solubilidade do etanol calculado a partir da equação de Peng-Robinson

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
	11.000.000	6,09E-05	17,05
	12.500.000	6,08E-05	17,05
	15.000.000	6,07E-05	17,08
313	17.500.000	6,06E-05	17,10
	20.000.000	6,06E-05	17,13
	30.000.000	6,02E-05	17,22
	50.000.000	5,97E-05	17,36
	90.000.000	5,88E-05	17,61
	11.000.000	6,15E-05	16,66
	12.500.000	6,15E-05	16,68
	15.000.000	6,14E-05	16,70
323	17.500.000	6,13E-05	16,74
	20.000.000	6,12E-05	16,76
	30.000.000	6,08E-05	16,86
	50.000.000	6,02E-05	17,02
	90.000.000	5,92E-05	17,29
	11.000.000	6,23E-05	16,28
	12.500.000	6,22E-05	16,31
	15.000.000	6,21E-05	16,34
333	17.500.000	6,19E-05	16,36
	20.000.000	6,18E-05	16,39
	30.000.000	6,14E-05	16,50
	50.000.000	6,07E-05	16,68
	90.000.000	5,96E-05	16,96
	11.000.000	6,30E-05	15,90
	12.500.000	6,29E-05	15,93
	15.000.000	6,28E-05	15,96

343	17.500.000	6,27E-05	15,99
	20.000.000	6,25E-05	16,02
	30.000.000	6,21E-05	16,14
	50.000.000	6,12E-05	16,34
	90.000.000	6,00E-05	16,65
353	11.000.000	6,39E-05	15,53
	12.500.000	6,38E-05	15,54
	15.000.000	6,36E-05	15,58
	17.500.000	6,34E-05	15,62
	20.000.000	6,33E-05	15,65
	30.000.000	6,27E-05	15,78
	50.000.000	6,18E-05	16,00
	90.000.000	6,05E-05	16,33
363	11.000.000	6,48E-05	15,14
	12.500.000	6,47E-05	15,16
	15.000.000	6,45E-05	15,20
	17.500.000	6,43E-05	15,24
	20.000.000	6,41E-05	15,28
	30.000.000	6,35E-05	15,42
	50.000.000	6,25E-05	15,65
	90.000.000	6,10E-05	16,01

Parâmetro de solubilidade do nitrogênio calculado a partir da equação de Peng-Robinson

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
313	11.000.000	2,37E-04	1,10
	12.500.000	2,09E-04	1,23
	15.000.000	1,76E-04	1,44
	17.500.000	1,52E-04	1,64
	20.000.000	1,35E-04	1,83
	30.000.000	9,57E-05	2,47
	50.000.000	6,60E-05	3,41
	90.000.000	4,75E-05	4,52
323	11.000.000	2,46E-04	1,05
	12.500.000	2,17E-04	1,17
	15.000.000	1,83E-04	1,37
	17.500.000	1,58E-04	1,56
	20.000.000	1,40E-04	1,74
	30.000.000	9,91E-05	2,36
	50.000.000	6,80E-05	3,27
	90.000.000	4,85E-05	4,37
333	11.000.000	2,54E-04	1,00
	12.500.000	2,25E-04	1,12
	15.000.000	1,89E-04	1,31
	17.500.000	1,64E-04	1,49
	20.000.000	1,45E-04	1,66
	30.000.000	1,03E-04	2,26
	50.000.000	7,00E-05	3,14
	90.000.000	4,96E-05	4,23
	11.000.000	2,63E-04	0,95

	12.500.000	2,33E-04	1,07
	15.000.000	1,96E-04	1,25
343	17.500.000	1,70E-04	1,42
	20.000.000	1,50E-04	1,59
	30.000.000	1,06E-04	2,16
	50.000.000	7,20E-05	3,02
	90.000.000	5,06E-05	4,09
<hr/>			
	11.000.000	2,72E-04	0,91
	12.500.000	2,40E-04	1,02
	15.000.000	2,02E-04	1,19
353	17.500.000	1,75E-04	1,36
	20.000.000	1,55E-04	1,52
	30.000.000	1,09E-04	2,08
	50.000.000	7,40E-05	2,91
	90.000.000	5,17E-05	3,96
<hr/>			
	11.000.000	2,80E-04	0,87
	12.500.000	2,48E-04	0,98
	15.000.000	2,09E-04	1,14
363	17.500.000	1,81E-04	1,31
	20.000.000	1,60E-04	1,46
	30.000.000	1,13E-04	1,99
	50.000.000	7,60E-05	2,80
	90.000.000	5,27E-05	3,83

Parâmetro de solubilidade do oxigênio calculado a partir da equação de Peng-Robinson

T (K)	P (Pa)	V (m ³ /mol)	δ (MPa)
	11.000.000	2,24E-04	1,31
	12.500.000	1,97E-04	1,48
	15.000.000	1,63E-04	1,75
313	17.500.000	1,40E-04	2,02
	20.000.000	1,23E-04	2,27
	30.000.000	8,47E-05	3,15
	50.000.000	5,70E-05	4,44
	90.000.000	4,05E-05	5,95
<hr/>			
	11.000.000	2,33E-04	1,25
	12.500.000	2,05E-04	1,41
	15.000.000	1,71E-04	1,67
323	17.500.000	1,46E-04	1,92
	20.000.000	1,28E-04	2,16
	30.000.000	8,84E-05	3,00
	50.000.000	5,91E-05	4,26
	90.000.000	4,16E-05	5,75
<hr/>			
	11.000.000	2,42E-04	1,19
	12.500.000	2,13E-04	1,34
	15.000.000	1,77E-04	1,59
333	17.500.000	1,52E-04	1,83
	20.000.000	1,34E-04	2,05
	30.000.000	9,20E-05	2,87
	50.000.000	6,12E-05	4,08

	90.000.000	4,26E-05	5,56
	11.000.000	2,51E-04	1,14
	12.500.000	2,21E-04	1,28
	15.000.000	1,84E-04	1,52
343	17.500.000	1,58E-04	1,74
	20.000.000	1,39E-04	1,96
	30.000.000	9,56E-05	2,74
	50.000.000	6,33E-05	3,92
	90.000.000	4,37E-05	5,39
	11.000.000	2,60E-04	1,09
	12.500.000	2,29E-04	1,23
	15.000.000	1,91E-04	1,45
353	17.500.000	1,64E-04	1,67
	20.000.000	1,44E-04	1,87
	30.000.000	9,91E-05	2,62
	50.000.000	6,53E-05	3,77
	90.000.000	4,48E-05	5,21
	11.000.000	2,69E-04	1,04
	12.500.000	2,37E-04	1,18
	15.000.000	1,98E-04	1,39
363	17.500.000	1,70E-04	1,60
	20.000.000	1,49E-04	1,80
	30.000.000	1,03E-04	2,52
	50.000.000	6,74E-05	3,63
	90.000.000	4,59E-05	5,05

Parâmetro de solubilidade CO₂ variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	0,04
10	3,66	273,45065	0,11
50	14,24	274,65325	0,45
100	27,47	276,1565	0,96
150	40,70	277,65975	9,75
200	53,93	279,163	9,81
300	80,39	282,1695	9,90
400	106,85	285,176	9,97
500	133,31	288,1825	10,02
600	159,77	291,189	10,06
700	186,23	294,1955	10,09
800	212,69	297,202	10,11
900	239,15	300,2085	10,13
1000	265,61	303,215	10,15
1100	292,07	306,2215	10,16
1200	318,53	309,228	10,16
1300	344,99	312,2345	10,16
1400	371,45	315,241	10,16
1500	397,91	318,2475	10,16
1600	424,37	321,254	10,15

1700	450,83	324,2605	10,14
1800	477,29	327,267	10,14
1900	503,75	330,2735	10,13
2000	530,21	333,28	10,12
2100	556,67	336,2865	10,11
2200	583,13	339,293	10,09
2300	609,59	342,2995	10,08
2400	636,05	345,306	10,06
2500	662,51	348,3125	10,05
2600	688,97	351,319	10,03
2700	715,43	354,3255	10,02
2800	741,89	357,332	10,00
2900	768,35	360,3385	9,98
3000	794,81	363,345	9,96
3100	821,27	366,3515	9,95
3200	847,73	369,358	9,93
3300	874,19	372,3645	9,91
3400	900,65	375,371	9,89
3500	927,11	378,3775	9,87
3600	953,57	381,384	9,85
3700	980,03	384,3905	9,82
3800	1006,49	387,397	9,80
3900	1032,95	390,4035	9,78
4000	1059,41	393,41	9,76

Parâmetro de solubilidade metano variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	0,03
10	3,66	273,45065	0,07
50	14,24	274,65325	0,29
100	27,47	276,1565	0,57
150	40,70	277,65975	0,86
200	53,93	279,163	1,15
300	80,39	282,1695	1,73
400	106,85	285,176	2,28
500	133,31	288,1825	2,77
600	159,77	291,189	3,21
700	186,23	294,1955	3,57
800	212,69	297,202	3,88
900	239,15	300,2085	4,14
1000	265,61	303,215	4,37
1100	292,07	306,2215	4,56
1200	318,53	309,228	4,73
1300	344,99	312,2345	4,87
1400	371,45	315,241	5,00
1500	397,91	318,2475	5,11
1600	424,37	321,254	5,21
1700	450,83	324,2605	5,30

1800	477,29	327,267	5,38
1900	503,75	330,2735	5,46
2000	530,21	333,28	5,52
2100	556,67	336,2865	5,58
2200	583,13	339,293	5,63
2300	609,59	342,2995	5,68
2400	636,05	345,306	5,72
2500	662,51	348,3125	5,77
2600	688,97	351,319	5,80
2700	715,43	354,3255	5,83
2800	741,89	357,332	5,87
2900	768,35	360,3385	5,89
3000	794,81	363,345	5,92
3100	821,27	366,3515	5,94
3200	847,73	369,358	5,96
3300	874,19	372,3645	5,97
3400	900,65	375,371	5,99
3500	927,11	378,3775	6,01
3600	953,57	381,384	6,02
3700	980,03	384,3905	6,03
3800	1006,49	387,397	6,04
3900	1032,95	390,4035	6,05
4000	1059,41	393,41	6,06

Parâmetro de solubilidade etano variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	0,05
10	3,66	273,45065	0,13
50	14,24	274,65325	0,58
100	27,47	276,1565	7,81
150	40,70	277,65975	7,95
200	53,93	279,163	8,07
300	80,39	282,1695	8,25
400	106,85	285,176	8,39
500	133,31	288,1825	8,50
600	159,77	291,189	8,59
700	186,23	294,1955	8,66
800	212,69	297,202	8,72
900	239,15	300,2085	8,77
1000	265,61	303,215	8,82
1100	292,07	306,2215	8,85
1200	318,53	309,228	8,89
1300	344,99	312,2345	8,92
1400	371,45	315,241	8,94
1500	397,91	318,2475	8,96
1600	424,37	321,254	8,98
1700	450,83	324,2605	8,99
1800	477,29	327,267	9,01

1900	503,75	330,2735	9,02
2000	530,21	333,28	9,03
2100	556,67	336,2865	9,04
2200	583,13	339,293	9,04
2300	609,59	342,2995	9,05
2400	636,05	345,306	9,05
2500	662,51	348,3125	9,05
2600	688,97	351,319	9,05
2700	715,43	354,3255	9,05
2800	741,89	357,332	9,05
2900	768,35	360,3385	9,05
3000	794,81	363,345	9,04
3100	821,27	366,3515	9,04
3200	847,73	369,358	9,04
3300	874,19	372,3645	9,03
3400	900,65	375,371	9,03
3500	927,11	378,3775	9,02
3600	953,57	381,384	9,01
3700	980,03	384,3905	9,01
3800	1006,49	387,397	9,00
3900	1032,95	390,4035	8,99
4000	1059,41	393,41	8,98

Parâmetro de solubilidade propano variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	0,06
10	3,66	273,45065	0,19
50	14,24	274,65325	9,99
100	27,47	276,1565	10,00
150	40,70	277,65975	10,01
200	53,93	279,163	10,02
300	80,39	282,1695	10,04
400	106,85	285,176	10,05
500	133,31	288,1825	10,06
600	159,77	291,189	10,07
700	186,23	294,1955	10,07
800	212,69	297,202	10,07
900	239,15	300,2085	10,07
1000	265,61	303,215	10,07
1100	292,07	306,2215	10,07
1200	318,53	309,228	10,07
1300	344,99	312,2345	10,06
1400	371,45	315,241	10,06
1500	397,91	318,2475	10,05
1600	424,37	321,254	10,04
1700	450,83	324,2605	10,04
1800	477,29	327,267	10,03

1900	503,75	330,2735	10,02
2000	530,21	333,28	10,01
2100	556,67	336,2865	10,00
2200	583,13	339,293	9,98
2300	609,59	342,2995	9,97
2400	636,05	345,306	9,96
2500	662,51	348,3125	9,95
2600	688,97	351,319	9,94
2700	715,43	354,3255	9,92
2800	741,89	357,332	9,91
2900	768,35	360,3385	9,90
3000	794,81	363,345	9,88
3100	821,27	366,3515	9,87
3200	847,73	369,358	9,85
3300	874,19	372,3645	9,84
3400	900,65	375,371	9,83
3500	927,11	378,3775	9,81
3600	953,57	381,384	9,80
3700	980,03	384,3905	9,78
3800	1006,49	387,397	9,77
3900	1032,95	390,4035	9,75
4000	1059,41	393,41	9,73

Parâmetro de solubilidade butano variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	10,78
10	3,66	273,45065	10,79
50	14,24	274,65325	10,78
100	27,47	276,1565	10,77
150	40,70	277,65975	10,77
200	53,93	279,163	10,76
300	80,39	282,1695	10,76
400	106,85	285,176	10,74
500	133,31	288,1825	10,74
600	159,77	291,189	10,72
700	186,23	294,1955	10,71
800	212,69	297,202	10,70
900	239,15	300,2085	10,69
1000	265,61	303,215	10,67
1100	292,07	306,2215	10,66
1200	318,53	309,228	10,64
1300	344,99	312,2345	10,63
1400	371,45	315,241	10,61
1500	397,91	318,2475	10,60
1600	424,37	321,254	10,58
1700	450,83	324,2605	10,57
1800	477,29	327,267	10,55

1900	503,75	330,2735	10,53
2000	530,21	333,28	10,52
2100	556,67	336,2865	10,50
2200	583,13	339,293	10,48
2300	609,59	342,2995	10,47
2400	636,05	345,306	10,45
2500	662,51	348,3125	10,43
2600	688,97	351,319	10,41
2700	715,43	354,3255	10,39
2800	741,89	357,332	10,37
2900	768,35	360,3385	10,35
3000	794,81	363,345	10,34
3100	821,27	366,3515	10,32
3200	847,73	369,358	10,30
3300	874,19	372,3645	10,28
3400	900,65	375,371	10,26
3500	927,11	378,3775	10,24
3600	953,57	381,384	10,22
3700	980,03	384,3905	10,20
3800	1006,49	387,397	10,19
3900	1032,95	390,4035	10,17
4000	1059,41	393,41	10,15

Parâmetro de solubilidade pentano variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	11,07
10	3,66	273,45065	11,07
50	14,24	274,65325	11,08
100	27,47	276,1565	11,05
150	40,70	277,65975	11,05
200	53,93	279,163	11,05
300	80,39	282,1695	11,03
400	106,85	285,176	11,00
500	133,31	288,1825	10,98
600	159,77	291,189	10,96
700	186,23	294,1955	10,94
800	212,69	297,202	10,92
900	239,15	300,2085	10,90
1000	265,61	303,215	10,88
1100	292,07	306,2215	10,87
1200	318,53	309,228	10,85
1300	344,99	312,2345	10,84
1400	371,45	315,241	10,82
1500	397,91	318,2475	10,77
1600	424,37	321,254	10,76
1700	450,83	324,2605	10,75
1800	477,29	327,267	10,74
1900	503,75	330,2735	10,69

2000	530,21	333,28	10,68
2100	556,67	336,2865	10,68
2200	583,13	339,293	10,62
2300	609,59	342,2995	10,62
2400	636,05	345,306	10,62
2500	662,51	348,3125	10,57
2600	688,97	351,319	10,57
2700	715,43	354,3255	10,52
2800	741,89	357,332	10,52
2900	768,35	360,3385	10,47
3000	794,81	363,345	10,47
3100	821,27	366,3515	10,48
3200	847,73	369,358	10,43
3300	874,19	372,3645	10,44
3400	900,65	375,371	10,38
3500	927,11	378,3775	10,40
3600	953,57	381,384	10,35
3700	980,03	384,3905	10,29
3800	1006,49	387,397	10,31
3900	1032,95	390,4035	10,26
4000	1059,41	393,41	10,27

Parâmetro de solubilidade hexano variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	11,19
10	3,66	273,45065	11,16
50	14,24	274,65325	11,16
100	27,47	276,1565	11,17
150	40,70	277,65975	11,14
200	53,93	279,163	11,14
300	80,39	282,1695	11,12
400	106,85	285,176	11,10
500	133,31	288,1825	11,08
600	159,77	291,189	11,06
700	186,23	294,1955	11,00
800	212,69	297,202	10,99
900	239,15	300,2085	10,97
1000	265,61	303,215	10,95
1100	292,07	306,2215	10,94
1200	318,53	309,228	10,93
1300	344,99	312,2345	10,87
1400	371,45	315,241	10,86
1500	397,91	318,2475	10,85
1600	424,37	321,254	10,80
1700	450,83	324,2605	10,79
1800	477,29	327,267	10,78
1900	503,75	330,2735	10,73
2000	530,21	333,28	10,72
2100	556,67	336,2865	10,72

2200	583,13	339,293	10,67
2300	609,59	342,2995	10,66
2400	636,05	345,306	10,61
2500	662,51	348,3125	10,61
2600	688,97	351,319	10,56
2700	715,43	354,3255	10,56
2800	741,89	357,332	10,57
2900	768,35	360,3385	10,51
3000	794,81	363,345	10,52
3100	821,27	366,3515	10,47
3200	847,73	369,358	10,42
3300	874,19	372,3645	10,43
3400	900,65	375,371	10,38
3500	927,11	378,3775	10,39
3600	953,57	381,384	10,34
3700	980,03	384,3905	10,35
3800	1006,49	387,397	10,30
3900	1032,95	390,4035	10,31
4000	1059,41	393,41	10,26

Parâmetro de solubilidade heptano variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	13,31
10	3,66	273,45065	13,30
50	14,24	274,65325	13,29
100	27,47	276,1565	13,28
150	40,70	277,65975	13,22
200	53,93	279,163	13,20
300	80,39	282,1695	13,12
400	106,85	285,176	13,09
500	133,31	288,1825	13,01
600	159,77	291,189	12,98
700	186,23	294,1955	12,90
800	212,69	297,202	12,82
900	239,15	300,2085	12,79
1000	265,61	303,215	12,76
1100	292,07	306,2215	12,67
1200	318,53	309,228	12,64
1300	344,99	312,2345	12,55
1400	371,45	315,241	12,52
1500	397,91	318,2475	12,43
1600	424,37	321,254	12,40
1700	450,83	324,2605	12,37
1800	477,29	327,267	12,27
1900	503,75	330,2735	12,24
2000	530,21	333,28	12,21
2100	556,67	336,2865	12,11

2200	583,13	339,293	12,08
2300	609,59	342,2995	12,04
2400	636,05	345,306	12,01
2500	662,51	348,3125	11,91
2600	688,97	351,319	11,87
2700	715,43	354,3255	11,84
2800	741,89	357,332	11,80
2900	768,35	360,3385	11,70
3000	794,81	363,345	11,67
3100	821,27	366,3515	11,63
3200	847,73	369,358	11,59
3300	874,19	372,3645	11,55
3400	900,65	375,371	11,52
3500	927,11	378,3775	11,41
3600	953,57	381,384	11,37
3700	980,03	384,3905	11,33
3800	1006,49	387,397	11,29
3900	1032,95	390,4035	11,26
4000	1059,41	393,41	11,22

Parâmetro de solubilidade octano variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	13,24
10	3,66	273,45065	13,24
50	14,24	274,65325	13,23
100	27,47	276,1565	13,22
150	40,70	277,65975	13,15
200	53,93	279,163	13,14
300	80,39	282,1695	13,11
400	106,85	285,176	13,03
500	133,31	288,1825	12,95
600	159,77	291,189	12,92
700	186,23	294,1955	12,84
800	212,69	297,202	12,81
900	239,15	300,2085	12,72
1000	265,61	303,215	12,69
1100	292,07	306,2215	12,66
1200	318,53	309,228	12,57
1300	344,99	312,2345	12,54
1400	371,45	315,241	12,45
1500	397,91	318,2475	12,42
1600	424,37	321,254	12,39
1700	450,83	324,2605	12,29
1800	477,29	327,267	12,26
1900	503,75	330,2735	12,23
2000	530,21	333,28	12,19
2100	556,67	336,2865	12,10

2200	583,13	339,293	12,06
2300	609,59	342,2995	12,03
2400	636,05	345,306	11,93
2500	662,51	348,3125	11,90
2600	688,97	351,319	11,86
2700	715,43	354,3255	11,83
2800	741,89	357,332	11,79
2900	768,35	360,3385	11,69
3000	794,81	363,345	11,65
3100	821,27	366,3515	11,61
3200	847,73	369,358	11,58
3300	874,19	372,3645	11,54
3400	900,65	375,371	11,50
3500	927,11	378,3775	11,46
3600	953,57	381,384	11,36
3700	980,03	384,3905	11,32
3800	1006,49	387,397	11,28
3900	1032,95	390,4035	11,24
4000	1059,41	393,41	11,20

Parâmetro de solubilidade metanol variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	19,29
10	3,66	273,45065	19,28
50	14,24	274,65325	19,25
100	27,47	276,1565	19,20
150	40,70	277,65975	19,16
200	53,93	279,163	19,11
300	80,39	282,1695	19,01
400	106,85	285,176	18,92
500	133,31	288,1825	18,83
600	159,77	291,189	18,72
700	186,23	294,1955	18,64
800	212,69	297,202	18,55
900	239,15	300,2085	18,46
1000	265,61	303,215	18,37
1100	292,07	306,2215	18,28
1200	318,53	309,228	18,19
1300	344,99	312,2345	18,10
1400	371,45	315,241	18,01
1500	397,91	318,2475	17,92
1600	424,37	321,254	17,83
1700	450,83	324,2605	17,74
1800	477,29	327,267	17,65
1900	503,75	330,2735	17,58
2000	530,21	333,28	17,49
2100	556,67	336,2865	17,40
2200	583,13	339,293	17,32
2300	609,59	342,2995	17,23

2400	636,05	345,306	17,15
2500	662,51	348,3125	17,07
2600	688,97	351,319	16,98
2700	715,43	354,3255	16,90
2800	741,89	357,332	16,82
2900	768,35	360,3385	16,74
3000	794,81	363,345	16,66
3100	821,27	366,3515	16,58
3200	847,73	369,358	16,50
3300	874,19	372,3645	16,42
3400	900,65	375,371	16,35
3500	927,11	378,3775	16,27
3600	953,57	381,384	16,20
3700	980,03	384,3905	16,12
3800	1006,49	387,397	16,05
3900	1032,95	390,4035	15,97
4000	1059,41	393,41	15,89

Parâmetro de solubilidade etanol variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	0,02
10	3,66	273,45065	0,05
50	14,24	274,65325	0,19
100	27,47	276,1565	0,36
150	40,70	277,65975	0,52
200	53,93	279,163	0,68
300	80,39	282,1695	0,97
400	106,85	285,176	1,24
500	133,31	288,1825	1,48
600	159,77	291,189	1,70
700	186,23	294,1955	1,90
800	212,69	297,202	2,08
900	239,15	300,2085	2,24
1000	265,61	303,215	2,38
1100	292,07	306,2215	2,51
1200	318,53	309,228	2,62
1300	344,99	312,2345	2,73
1400	371,45	315,241	2,83
1500	397,91	318,2475	2,91
1600	424,37	321,254	2,99
1700	450,83	324,2605	3,06
1800	477,29	327,267	3,13
1900	503,75	330,2735	3,19
2000	530,21	333,28	3,24
2100	556,67	336,2865	3,30
2200	583,13	339,293	3,34
2300	609,59	342,2995	3,39
2400	636,05	345,306	3,42
2500	662,51	348,3125	3,46

2600	688,97	351,319	3,50
2700	715,43	354,3255	3,52
2800	741,89	357,332	3,55
2900	768,35	360,3385	3,58
3000	794,81	363,345	3,60
3100	821,27	366,3515	3,62
3200	847,73	369,358	3,64
3300	874,19	372,3645	3,66
3400	900,65	375,371	3,67
3500	927,11	378,3775	3,69
3600	953,57	381,384	3,71
3700	980,03	384,3905	3,71
3800	1006,49	387,397	3,73
3900	1032,95	390,4035	3,74
4000	1059,41	393,41	3,74

Parâmetro de solubilidade nitrogênio variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	0,04
10	3,66	273,45065	0,11
50	14,24	274,65325	0,45
100	27,47	276,1565	0,96
150	40,70	277,65975	9,75
200	53,93	279,163	9,81
300	80,39	282,1695	9,90
400	106,85	285,176	9,97
500	133,31	288,1825	10,02
600	159,77	291,189	10,06
700	186,23	294,1955	10,09
800	212,69	297,202	10,11
900	239,15	300,2085	10,13
1000	265,61	303,215	10,15
1100	292,07	306,2215	10,16
1200	318,53	309,228	10,16
1300	344,99	312,2345	10,16
1400	371,45	315,241	10,16
1500	397,91	318,2475	10,16
1600	424,37	321,254	10,15
1700	450,83	324,2605	10,14
1800	477,29	327,267	10,14
1900	503,75	330,2735	10,13
2000	530,21	333,28	10,12
2100	556,67	336,2865	10,11
2200	583,13	339,293	10,09
2300	609,59	342,2995	10,08
2400	636,05	345,306	10,06
2500	662,51	348,3125	10,05
2600	688,97	351,319	10,03
2700	715,43	354,3255	10,02

2800	741,89	357,332	10,00
2900	768,35	360,3385	9,98
3000	794,81	363,345	9,96
3100	821,27	366,3515	9,95
3200	847,73	369,358	9,93
3300	874,19	372,3645	9,91
3400	900,65	375,371	9,89
3500	927,11	378,3775	9,87
3600	953,57	381,384	9,85
3700	980,03	384,3905	9,82
3800	1006,49	387,397	9,80
3900	1032,95	390,4035	9,78
4000	1059,41	393,41	9,76

Parâmetro de solubilidade oxigênio variando com a profundidade calculado a partir da equação de Peng-Robinson

m	P (bar)	T (K)	δ (MPa)
1	1,28	273,15	0,02
10	3,66	273,45065	0,05
50	14,24	274,65325	0,21
100	27,47	276,1565	0,40
150	40,70	277,65975	0,59
200	53,93	279,163	0,78
300	80,39	282,1695	1,14
400	106,85	285,176	1,48
500	133,31	288,1825	1,80
600	159,77	291,189	2,09
700	186,23	294,1955	2,36
800	212,69	297,202	2,60
900	239,15	300,2085	2,82
1000	265,61	303,215	3,02
1100	292,07	306,2215	3,20
1200	318,53	309,228	3,36
1300	344,99	312,2345	3,51
1400	371,45	315,241	3,64
1500	397,91	318,2475	3,76
1600	424,37	321,254	3,87
1700	450,83	324,2605	3,97
1800	477,29	327,267	4,07
1900	503,75	330,2735	4,15
2000	530,21	333,28	4,23
2100	556,67	336,2865	4,30
2200	583,13	339,293	4,37
2300	609,59	342,2995	4,43
2400	636,05	345,306	4,48
2500	662,51	348,3125	4,54
2600	688,97	351,319	4,58
2700	715,43	354,3255	4,63
2800	741,89	357,332	4,67
2900	768,35	360,3385	4,71

3000	794,81	363,345	4,74
3100	821,27	366,3515	4,78
3200	847,73	369,358	4,81
3300	874,19	372,3645	4,84
3400	900,65	375,371	4,86
3500	927,11	378,3775	4,89
3600	953,57	381,384	4,91
3700	980,03	384,3905	4,93
3800	1006,49	387,397	4,95
3900	1032,95	390,4035	4,97
4000	1059,41	393,41	4,98