Universidade de Aveiro
Ano 2014

Departamento de Química

Neusa Patrícia Foios Gonçalves

Solubilidade de CO_2 em Aquíferos Salinos de Reservatórios de Petróleo

Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2014

Neusa Patrícia Foios Gonçalves

Solubilidade de CO_2 em Aquíferos Salinos de Reservatórios de Petróleo

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Doutor Pedro Jorge Marques Carvalho, Estagiário de Pós-doutoramento do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Aos meus pais e irmãos...

o júri

presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Santos Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Maria Antunes Dias
Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

agradecimentos

Esta é a parte em que faço uma vénia a todos aqueles que direta ou indiretamente, ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

O meu maior agradecimento vai em primeiro lugar ao Prof. João Coutinho que desde o primeiro minuto mostrou a sua inteira disponibilidade para realização desta tese. Por toda confiança depositada em mim, pelo incentivo, conselhos e compreensão. Pela sua competência científica, perseverança e pelo seu carácter único que contribuiu muito para uma melhor realização deste projeto, e acima de tudo para a minha formação quer a nível académico quer a nível intelectual. Um muito obrigado!

Não posso deixar de agradecer ao Doutor Pedro Carvalho pela sua excelente orientação, paciência, dedicação, compreensão, apoio moral, empenho e generosidade. Pelos seus ensinamentos e conhecimentos transmitidos durante toda essa viagem. Pelo seu caráter inigualável que tornaram este percurso muito mais enriquecedor. O meu muitíssimo obrigado!

Pessoalmente quero agradecer ao “Path”mily e mini “Path”mily pela forma como fui integrada pelo grupo, pelo carinho, acolhimento, simpatia, momentos de alegria, descontração e pelo espirito de interajuda que torna esse grupo fantástico. Ao Luís Pereira, pela ajuda, paciência e conhecimentos transmitidos durante todo o tempo de aprendizagem com o equipamento experimental, á Marta Batista e a Sara Carvalho pelos momentos únicos e inesquecíveis que tivemos juntas, por aturarem as minhas crises e me pegarem ao colo quando precisei, e a todos aqueles que esqueci de mencionar, um muito obrigado!

Por fim, e por isso não menos importante, o meu agradecimento muito especial aos meus queridos pais e irmãos e ao Mestre Dilas Fortes pelo infinito e incondicional apoio dado ao longo da minha vida e de todo este percurso académico, pela dedicação, encorajamento, e todo o amor e confiança depositada em mim, sem vocês nada disto seria possível. Dedico isto a ti, minha querida mãe!

palavras-chave

CO_2, NaCl, solução aquosa, captura, armazenamento, equilíbrio de fase, célula de alta pressão, correlação proposta.

resumo

O estudo dos sistemas representativos de água em reservatórios de petróleo ou aquíferos salinos são de grande interesse para as indústrias químicas e petroquímicas. Apesar do interesse inerente a estes sistemas, os dados de equilíbrio são escassos e a sua determinação é extremamente importante para o desenvolvimento de correlações preditivas. Os dados medidos experimentalmente e os dados disponíveis na literatura, permitiram desenvolver uma correlação preditiva capaz de descrever o sistema binário CO_2+Água, bem como o sistema ternário CO_2+Água+sal. A solubilidade do CO_2 nos diferentes sistemas foi medida utilizando uma célula de alta pressão com base no método sintético. Neste trabalho, a solubilidade do CO_2 em água pura e no sistema de água+NaCl foi estudada em função da temperatura, pressão e molalidades de NaCl. A solubilidade do CO_2 em água pura foi estudada na gama de temperatura 283-363 K, pressão inferior a 12 MPa e para fração molar de CO_2 até 0,02. A solubilidade do CO_2 em água+NaCl foi medida numa gama de temperatura 293-353 K, para pressão inferior a 29 MPa e molalidade de NaCl de 0,25-2 $mol.kg^{-1}$. Desenvolveu-se uma correlação baseada na lei de Henry estendida para o sistema CO_2+Água. Esta correlação, foi ainda estendida para descrever os sistemas salinos investigada A correlação desenvolvida mostrou-se capaz de descrever os sistemas estudados para frações molares de CO_2 até 0,02 e molalidades de sal até 6 $mol.kg^{-1}$.

keywords

CO_2, NaCl, aqueous solution, capture, storage, phase equilibrium, high pressure cell, proposed correlation.

abstract

The studies of representative water systems in oil reservoirs or saline aquifers are of great interest for chemical and petrochemical industries. However, in addition to the inherent interest in such systems, the equilibrium data are becoming scarce and the determination extremely important to the development of predictive correlations. The data collected, together with those available in the literature allowed us to develop a predictive correlation able to describe the CO_2+water binary system, ternary system as well as CO_2+water+salt. In this study, the solubility of CO_2 in pure water and in water + NaCl system was studied as a function of temperature, pressure and molalities of NaCl.The solubility of CO_2 in the various systems was measured using a cell -based high pressure synthetic method. The solubility of CO_2 in pure water was studied in the temperature range 283 to 363 K, for compositions of CO_2 mole fraction of 0.02 and pressures up to 12 MPa. The solubility of CO_2 in water+NaCl system was measured in a temperature range 293 to 353 K, pressures up to 29 MPa and 0.25-2 $mol.kg^{-1}$ molalities NaCl. A correlation based on Henry's law extended was developed to describe the system CO_2+water and later extended for the CO_2+water+NaCl systems evaluated. The correlation was shown to give good predictions for all the systems studied for molar fractions of CO_2 up to 0.02 and salt molalities of 6 $mol.kg^{-1}$.

Índice

Índice de Figuras ..... **X**

Índice de Tabelas ..... **XII**

Nomenclatura ..... **XII**

Lista de Símbolos XII

Lista de Abreviações XII

Subscritos XIII

1. Introdução **14**

1.1. Objetivos e Motivação 14

1.2. Combustíveis fósseis 15

1.3. Captura e Sequestro do CO_2 17

1.4. Métodos de Armazenamento do CO_2 21

1.5. Limitações dos Métodos de armazenamento/sequestro do CO_2 25

1.6. Modelos e Correlações 26

2. Solubilidade do CO_2 em H_2O **28**

2.1. Introdução 28

2.2. Materiais e Equipamento Experimental 30

2.2.1. Materiais 30

2.2.2. Equipamento Experimental e metodologia 30

2.2.3. Determinação da pressão de equilíbrio 32

2.3. Resultados Experimentais 33

2.3.1. Solubilidade do CO_2 em H_2O 33

2.3.2. Solubilidade do CO_2 em H_2O+NaCl 36

3. Caraterização de Modelos **38**

3.1. Modelo / Correlação Proposta 38

3.2. Aplicação do modelo de Teng et *al*. para o sistema CO_2+H_2O 39

3.3. Aplicação da correlação de Chirico et *al.* para o sistema CO_2+H_2O 41

3.4. Modelação do sistema CO_2+H_2O+NaCl 43

3.5. Extensão da correlação proposta para outros sistemas salinos 49

3.5.1. Cloreto de potássio 50

3.5.2. Nitrato de sódio e Nitrato de potássio 52

3.5.3. Cloreto de cálcio e Sulfato de sódio 54
3.5.4. Avaliação do efeito dos sais na solubilidade de CO_2 em H_2O..... 55
4. Conclusões.....57
5. Trabalho futuro.....59
Referências Bibliográficas 60
Apêndice.....69
Apêndice A – Esquema representativo da célula de alta pressão.....70
Apêndice B – Dados experimentais para os sistemas CO_2+H_2O e CO_2+H_2O+NaCl. 71
Apêndice C – Parâmetros da correlação proposta para os sistemas CO_2+Sais e cálculo da constante de Henry para o sistema CO_2+H_2O. 74

Índice de Figuras

Figura 1.1. Perspetivas tecnológicas para redução das emissões de referência e emissões ideais de CO_2. Adaptado do relatório *"Energy Technology Prespectives 2010"* da Agência Internacional de Energia [23] 17
Figura 1.2. Representação esquemática das diversas etapas do CAC. Adaptado de Pires et *al.*[35] 18
Figura 1.3. Possíveis técnicas de separação para o processo de captura do CO_2. 19
Figura 1.4. Esquema do processo de pré-combustão para a captura de CO_2. 20
Figura 1.5. Esquema do processo de pós-combustão para a captura de CO_2. 20
Figura 1.6. Esquema representativo do processo de oxi-combustão para captura de CO_2. 21
Figura 1.7. Diagrama de fases do dióxido de carbono. Adaptado de P. D. Parra[53] 22
Figura 1.8. Visão global das opções para o armazenamento geológico de CO_2. Adaptado de IPCC.[52] 23
Figura 2.1. Célula de alta pressão: 1) Vídeo do interior da célula e aquisição de dados; 2) Banho circular termostatizado; 3) Conta-voltas; 4) Orifício de entrada de gás; 5) Fonte de luz a partir de um cabo de fibra óptica; 6) Sonda de pressão; 7) Agitador magnético; 8) Sensor de temperatura; 9) Válvulas; 10) Placa magnética; 11) Transdutor de pressão Piezoresistivo de Silício. 31
Figura 2.2. Linha de gás, balança de alta precisão modelo Sartorius LA200P e garrafa de gás feita de um compósito de baixo peso. 33
Figura 2.3. Diagrama *px* e *pT* dos dados experimentais para o sistema binário CO_2+água. 34
Figura 2.4. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+água. A linha a tracejado corresponde aos dados experimentais e os símbolos aos dados da literatura.[1-7, 9, 16, 17, 91, 94, 118] 34
Figura 2.5. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+água. Os símbolos vazios correspondem aos dados experimentais e os cheios aos da literatura[1-7, 9, 16, 17, 91]. A linha a tracejado é um guia. 35
Figura 2.6. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+água. Os símbolos vazios correspondem aos dados experimentais e os cheios aos da literatura.[3, 17, 81] 36
Figura 2.7. Diagrama *px* para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl a diferentes *T* e m_{sal}. 36
Figura 2.8. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl a diferentes *T*. Os símbolos vazios correspondem aos dados experimentais e os cheios aos da literatura.[9, 17, 73, 81, 91, 94, 118] . 37
Figura 3.1. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2 + H_2O a diferentes temperaturas. Os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas ao modelo de Teng et *al.*[2] 40
Figura 3.2. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+H_2O, com os símbolos a representarem os dados da literatura [1-3, 7, 9] e as linhas a tracejado o modelo de Teng et *al.*[2] a diferentes *T*. 40
Figura 3.3. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+H_2O. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas a tracejado correspondem à correlação proposta na Eq. 9. 42
Figura 3.4. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+H_2O. As linhas representam a correlação proposta, as zonas sombreadas delimitam a área de validade da correlação, e os símbolos vazios e cheios correspondem aos dados experimentais e da literatura, respetivamente.[1-7, 16, 17, 85, 91] 43
Figura 3.5. Constante de Henry em função de m_{CO2} para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl para diferentes molalidades de sal. 44

Figura 3.6. Representação gráfica da constante de Henry em função de m_{Sal} para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl para diferentes temperaturas. 44
Figura 3.7. Representação gráfica das constantes k_A e k_B em função da temperatura para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl. 45
Figura 3.8. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl. As linhas correspondem à correlação proposta e os símbolos aos dados experimentais.[73, 91, 94] 46
Figura 3.9. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl. As linhas a tracejado e a ponteado correspondem ao ajuste da correlação descrita pelas Eqs. 18 e 19, respetivamente. Os símbolos representam os dados experimentais. 47
Figura 3.10. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl. Os símbolos correspondem aos dados experimentais [73, 91, 94, 118] e as linhas à correlação proposta..... 48
Figura 3.11. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+H_2O. As linhas a preto correspondem à correlação proposta, Eq. 9, e os pontos a cores à correlação proposta na sua forma final, Eq. 20..... 49
Figura 3.12. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+KCl. Os símbolos correspondem aos dados da literatura.[81, 127, 149] 50
Figura 3.13. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+KCl. Os símbolos correspondem aos dados experimentais[81, 127] e as linhas à correlação proposta. 51
Figura 3.14. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+KCl. Os símbolos correspondem aos dados experimentais[94] e a linha a tracejado à correlação proposta. 51
Figura 3.15. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+KCl. Os símbolos correspondem aos dados experimentais[149] e as linhas à correlação proposta..... 52
Figura 3.16. Diagrama *pTx* para os sistemas ternários CO_2+H_2O+KNO_3 e CO_2+H_2O+$NaNO_3$, respetivamente. Os símbolos representam os dados experimentais para os sistemas ternários em análise.[10, 146] 53
Figura 3.17. Diagrama *pTx* para os sistemas ternários CO_2+H_2O+$NaNO_3$ e CO_2+H_2O+KNO_3, respetivamente. As linhas representam à correlação proposta.[10] 53
Figura 3.18. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+$NaNO_3$. Os símbolos correspondem aos dados experimentais[146] e as linhas à correlação proposta. 54
Figura 3.19. Diagrama *pTx* para os sistemas ternários CO_2+H_2O+Na_2SO_4 e CO_2+H_2O+$CaCl_2$, respetivamente. Os símbolos representam aos dados da literatura [11, 94] e as linhas a cheio correspondem ao ajuste da correlação proposta. 54
Figura 3.20. Diagrama *pTx* comparativo para os sistemas CO_2+H_2O+KCl e CO_2+H_2O+NaCl à diferentes temperaturas e molalidades de sal, respetivamente. Os símbolos correspondem aos dados da literatura.[127] 55
Figura 3.21. Diagrama *pTx* comparativo para os sistemas com Na_2SO_4, NaCl, $CaCl_2$, KCl, $NaNO_3$ e KNO_3 a diferentes temperaturas e molalidade sal, respetivamente. Os símbolos correspondem aos dados da literatura.[10, 11, 81, 94] 56

Índice de Tabelas

Tabela 3.1. Parâmetros de ajuste do modelo de Teng et *al.*[2] para o sistema CO_2+H_2O. 39
Tabela 3.2. Parâmetros de ajuste da correlação proposta, para o sistema CO_2+H_2O. 41
Tabela 3.3. Parâmetros de ajuste das várias correlações propostas, $K*$, para o sistema CO_2+H_2O+NaCl. 47

Nomenclatura

Lista de Símbolos

α	Constante Alfa para corrigir desvios à *p*
β	Constante Beta para corrigir desvios à *p*
H_{12}	Constante da lei de Henry / MPa
ki	Constante de correção dos desvios à x_{CO2}
x_{CO2}	Fração Molar do CO_2
x_i	Fração Molar do componente i
Gt CO_2	Giga Tonelada de CO_2
$m_{solução}$	Massa de Solução / g
$m_{gás}$	Massa de Gás / g
m_{CO2}	Molalidade de CO_2 / mol.kg^{-1}
m_{sal}	Molalidade de Sal / mol.kg^{-1}
(v/v%)	Percentagem Volume/Volume
p	Pressão / MPa
T	Temperatura / K

Lista de Abreviações

AIE	Agência Internacional de Energia
CAC	Captura e Armazenamento de Dióxido de Carbono
$CaCl_2$	Cloreto de Cálcio
KCl	Cloreto de Potássio
NaCl	Cloreto de Sódio

CFCs Clorofluorocarbonetos

AAD Desvio Médio Absoluto

CO_2 Dióxido de Carbono

EoS Equação de Estado

GEE Gases do Efeito Estufa

SF_6 Hexafluoreto de Enxofre

HFCs Hidroclorofluorocarbonetos

CH_4 Metano

CO Monóxido de Carbono

KNO_3 Nitrato de Potássio

$NaNO_3$ Nitrato de Sódio

O_3 Ozono

NO_X Óxidos de Azoto

PFCs Perfluorcarbonetos

RAG Recuperação Avançada de Gás

RAP Recuperação Avançada de Petróleo

Na_2SO_4 Sulfato de Sódio

H_2O Vapor de Água

Subscritos

Calc Calculada

i Componente i

Pred Preditiva

1. Introdução

1.1. Objetivos e Motivação

A solubilidade do CO_2 em água pura e em salmouras tem sido alvo de um grande número de estudos [1-12], visto que tem grande relevância num elevado número de processos industriais, nomeadamente, na indústria petrolífera, para a refinação e exploração de petróleo e gás natural, nos processos de absorção e extração supercrítica, entre outros.

Embora existam bastantes dados publicados na literatura [7, 9, 13-17] para o sistema CO_2+H_2O verifica-se ainda uma enorme falta de dados para os sistemas ternários CO_2+H_2O+Sal. Aliado à falta de dados experimentais, os poucos existentes apresentam discrepâncias importantes entre autores. Deste modo, a necessidade de novos dados experimentais ou correlações e / ou equações de estado que descrevam o diagrama de fases destes sistemas é de elevada importância e interesse vital no desenvolvimento e / ou otimização de processos industriais.

Assim, nesta tese propõe-se estudar o equilíbrio de fases do CO_2 em água pura e em água+NaCl. Os sistemas escolhidos, além de representarem um modelo simples de um aquífero salino apresentam também, em especial o sistema CO_2+H_2O, uma elevada quantidade de dados experimentais reportados na literatura, na sua maioria de elevada qualidade. Estes permitirão, assim, validar a metodologia e o procedimento experimental adotados para a determinação da solubilidade de gases em líquidos, usando uma célula de equilíbrio de alta pressão desenvolvida especialmente para o estudo do equilíbrio líquido-vapor deste tipo de sistemas.

De acordo com o objetivo geral, foi traçado o seguinte plano de trabalhos: Validar a célula de equilíbrio de alta pressão medindo a solubilidade de CO_2 em água pura e em soluções salinas de água+NaCl, numa gama alargada de composições, temperaturas, pressões e molalidades de sal. Os dados obtidos, juntamente com os coletados numa pesquisa literária exaustiva permitirão avaliar modelos / correlações disponíveis assim como desenvolver uma nova correlação capaz de descrever corretamente tanto o sistema binário CO_2+H_2O como os sistemas ternários CO_2+H_2O+Sal, em que sais como NaCl, KCl, KNO_3, $NaNO_3$, $CaCl_2$, e Na_2SO_4 são investigados.

Para o estudo do equilíbrio de fases dos sistemas CO_2+H_2O e CO_2+H_2O+NaCl utilizou-se uma célula de alta pressão construída numa liga de Hastelloy baseada numa célula projetada

por Daridon et *al*.[18-20] usando o método sintético que permite a descrição do equilíbrio de fases, numa gama alargada de temperaturas (283-363 K) e pressões (2-70 MPa).

1.2. Combustíveis fósseis

Desde o início da revolução industrial têm-se evidenciado transformações progressivas na sociedade centradas em três vetores da sustentabilidade: vetor económico, social e ambiental. A maior parte destas transformações está associada à disponibilidade e ao baixo custo da energia, sendo os combustíveis convencionais as principais fontes de energia ao longo dos séculos XX e XXI.

Atualmente, cerca de 85% das fontes de energia comercializadas no mundo são provenientes dos combustíveis fósseis, como o petróleo, o gás natural e carvão, sendo a restante proveniente da energia nuclear, hidroelétrica e energias renováveis, como a biomassa, geotérmica, eólica e solar.[21, 22] Por sua vez, os combustíveis fósseis são um dos grandes responsáveis pelas emissões dos gases de efeitos estufa (GEE) e consequentemente apontados como os maiores responsáveis pelo aquecimento global. As emissões de GEE são resultado de ações antropogénicas, como a queima de combustíveis fósseis, biomassa e de outras atividades básicas como a pecuária e agricultura.

Como consequência de um crescimento económico elevado, nomeadamente em economias sustentadas na comercialização de combustíveis fósseis, tem-se verificado um aumento da produção de energia derivada da queima de carvão e gás natural ao longo dos anos, o que tem levado a um aumento progressivo das emissões inerentes ao consumo destes em cerca de 0,6% entre 1990 e 2000, sendo que o dióxido de carbono é responsável por 1,1% das emissões em média por ano neste mesmo período e, mais de 4,8% das emissões entre 2000 e 2007, o que corresponde a um aumento de 3% das emissões por ano.[23]

A presença dos GEE na atmosfera permite a entrada da radiação solar, mas impede que a radiação infravermelha emitida, principalmente pela superfície terrestre, escape para o espaço. Embora seja um fenómeno natural, necessário para a manutenção da vida no planeta, o consecutivo aumento destes gases na atmosfera têm potencializado este fenómeno e causado o aumento da temperatura terrestre.

O aumento das emissões destes gases devido ao crescimento exponencial da industrialização, verificada nas últimas décadas, juntamente com os GEE produzidos naturalmente tem levado a um contínuo desequilíbrio dos ecossistemas e da sua natural sustentabilidade.

Os principais gases responsáveis pelo efeito estufa são o dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de azoto (NO_X), vapor de água (H_2O) e metano (CH_4).

Existem ainda compostos orgânicos como ozono (O_3), clorofluorocarbonetos (CFCs), hidroclorofluorocarbonetos (HFCs), perfluorocarbonetos (PFCs) e hexafluoreto de enxofre (SF_6), mas as suas emissões são em menor quantidade e têm um efeito marginal sobre o efeito de estufa.[21, 23, 24]

O CO_2 é apontado como um dos maiores responsáveis pelo aumento do efeito estufa, contribuindo significativamente para as alterações climáticas com cerca de 64% de emissões.[25] Contudo, o CO_2 desempenha igualmente um papel crucial na conservação da existência de vida na Terra. Nas devidas proporções este gás ajuda a estabilização da temperatura evitando gradientes de temperatura extremos.[21] O problema reside, no entanto, nos elevados níveis de emissões produzidos pela queima dos combustíveis fósseis em massa e com perspetivas de virem a atingir valores gradualmente mais elevados nos próximos anos. Consequentemente, a poluição atmosférica atingirá proporções desastrosas, fomentando modificações diversas no ecossistema, intensificando o aquecimento global, a destruição da camada de ozono, a degradação da qualidade do ar e o aumento da exposição humana e dos ecossistemas a substâncias tóxicas e chuvas ácidas. Por exemplo, em 2009, 43% das emissões de CO_2 foram causadas pela queima de combustíveis fósseis, tendo sido emitidas um total de 29 Gigatoneladas (Gt) de CO_2 nesse ano.[26, 27]

Perante este cenário, é necessário encontrar uma abordagem promissora para mitigar os efeitos das atividades antropogénicas e reduzir as emissões de CO_2 na atmosfera, cumprindo assim, os requisitos exigidos pelo Protocolo de Quioto.[28]

Várias ações têm sido implementadas, aperfeiçoadas ou propostas, permitindo o uso mais eficiente da energia, a redução da queima de combustíveis fósseis e a implementação de soluções energéticas que utilizem fontes de energia renováveis.[29] Contudo estas ações, no seu estado atual de desenvolvimento, não permitem substituir por completo os processos atuais. Por outro lado, a forte dependência da sociedade e a crescente demanda por fontes de energia baratas, emissoras de grandes quantidades de GEE, não perspetivam uma redução das emissões. É necessário, portanto, desenvolver e/ou aperfeiçoar tecnologias de captura de GEE. Nesse sentido, estão a ser tomadas medidas que têm por objetivo reduzir pela metade as emissões de CO_2 referentes a produção de energias globais até o ano de 2050, comparativamente aos níveis de emissões de 2005.[23]Uma maneira de alcançar esta meta passa por apostar em medidas de baixo custo através da implementação de novas tecnologias de "*Zero Emissões de CO_2*".

Naturalmente, a forte aposta recai principalmente no aumento da eficiência de conversão em energia útil e eletricidade, no aumento da eficiência energética, na captura e

armazenamento de dióxido de carbono (CAC) e nas energias renováveis, conforme se pode visualizar na Figura 1.1 disponibilizada pela Agência Internacional de Energia.[23, 26, 30-32] A forte aposta destas tecnologias de "*Zero Emissões de CO_2*" visa aumentar a sustentabilidade energética num futuro próximo, reduzindo assim a atual dependência dos combustíveis fósseis e oferecer benefícios que garantam um bom desenvolvimento económico, ambiental e social.[23, 31]

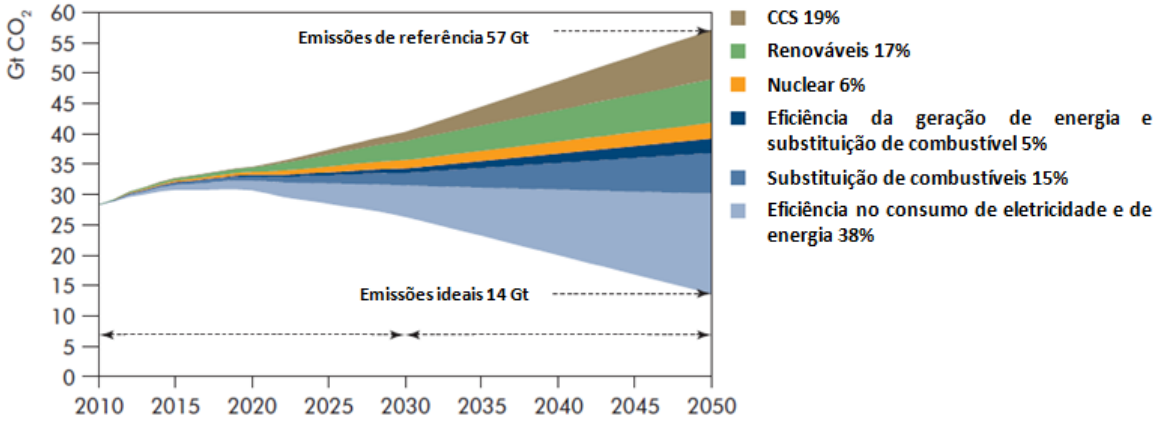

Figura 1.1. Perspetivas tecnológicas para redução das emissões de referência e emissões ideais de CO_2. Adaptado do relatório *"Energy Technology Prespectives 2010"* da Agência Internacional de Energia [23]

1.3. Captura e Sequestro do CO_2

A CAC permite que as atuais fontes de energia dependentes dos combustíveis fósseis sejam usadas diminuindo significativamente a emissão de gases para a atmosfera e permitindo o contínuo desenvolvimento social e económico. Por este motivo a CAC é considerada atualmente um dos processos mais atrativos e promissores para redução das emissões dos GEE e, naturalmente, na mitigação do efeito dos mesmos no aquecimento global.[21, 33]

O processo de CAC consiste na captura do CO_2 proveniente de processos industriais e/ou fontes relacionadas com a geração e/ou consumo de energia, na sua compressão a um fluido supercrítico, de modo a facilitar o seu transporte e armazenamento em formações geológicas de onde não possa escapar.[34-39] Além destes, a CAC abrange também alguns processos biológicos, como por exemplo, a utilização de árvores ou microalgas para capturar CO_2, no entanto, a utilização destes processos biológicos é menos comum. Um esquema das etapas de CAC está descrito na Figura 1.2.[35]

O CO_2 pode ser separado em processos físicos e/ou químicos, sendo os mais comuns a absorção química e/ou física, a adsorção, a utilização de membranas de separação de gases, destilação criogénica, o uso de hidratos de gás e o *chemical looping cycle*.[30, 35, 36, 40-42]

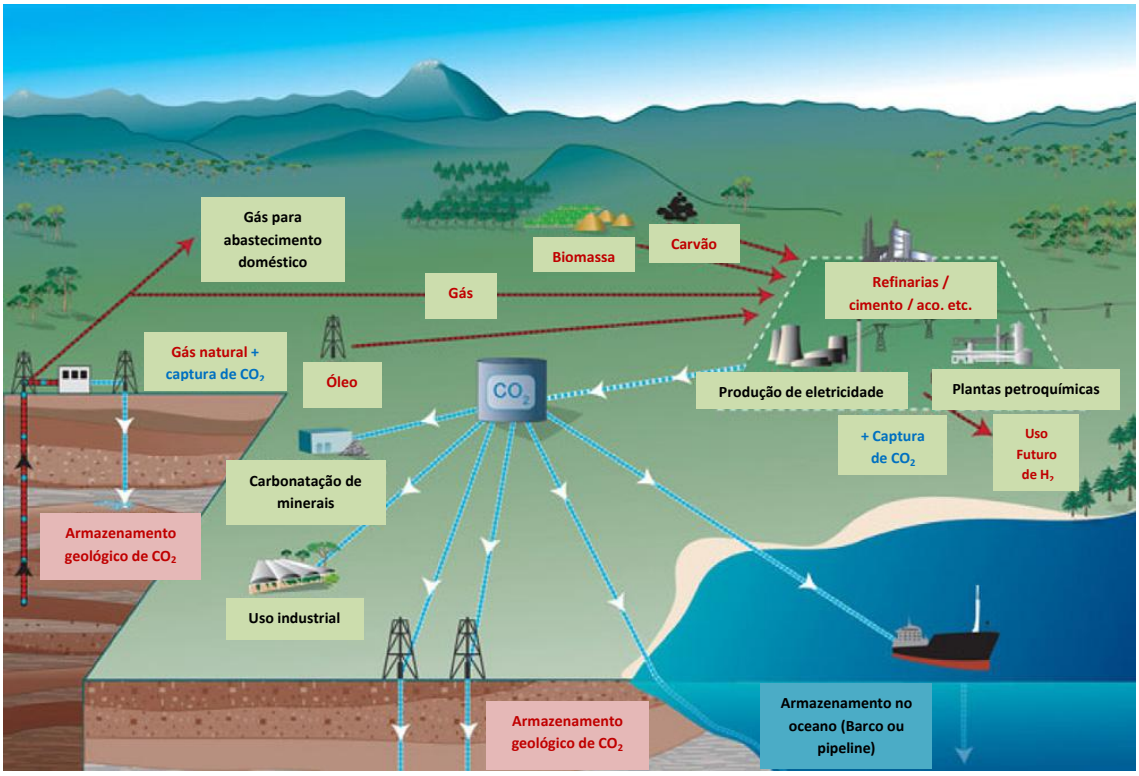

Figura 1.2. Representação esquemática das diversas etapas do CAC. Adaptado de Pires et *al.*[35]

Para que a CAC seja considerada uma forte aposta como medida de mitigação das alterações climáticas, esta deve ser capaz de contribuir para a redução das emissões de CO_2 na ordem dos bilhões de toneladas (gigatoneladas, Gt) por ano. Atualmente, a sua contribuição ronda a ordem dos milhões de toneladas métricas (megatoneladas, Mt) por ano. Até ao momento, apenas quatro projetos de CAC em larga escala estão em funcionamento, estando estes a injetar CO_2 na ordem de 1 Mt por ano.[23, 43, 44]

Portanto, a CAC por si só e nas condições atuais não tem capacidade para fazer face à gravidade da situação atual o que leva a necessidade de apostar no desenvolvimento, otimização e implementação das atuais e novas tecnologias. Para transformar a captura de CO_2 num processo economicamente viável, devem-se ter em conta três aspetos importantes: *i)* a conservação de energia, aumentando a eficiência energética dos processos industriais; *ii)* a gestão dos resíduos de CO_2 (azoto e vapor de água), desenvolvendo técnicas para captura e armazenamento geológico; *iii)* a substituição de combustíveis com alto teor de CO_2 (petróleo, carvão) por combustíveis com baixo teor de carbono (como o gás natural).[45]

A captura do dióxido de carbono pode ser feita de modo direto e/ou indireto. Na captura de modo indireto, o CO_2 presente no ar é removido por meio de um processo natural, isto é, o dióxido de carbono é absorvido por fotossíntese e incorporado à biomassa vegetal durante o

seu crescimento. Na captura direta, o CO_2 é extraído de fontes estacionárias de geração de energia, nomeadamente a partir de campos de exploração de petróleo e gás, refinarias de petróleo, fábricas de cimento, unidades de exploração/purificação de gás natural, entre outras, sendo armazenado com segurança em formações geológicas, nos oceanos, em forma de carbonatos minerais ou utilizados em processos industriais.[21, 24, 35]

A captura direta do dióxido de carbono pode ser feita recorrendo-se a três conceitos tecnológicos diferentes: pré-combustão, pós-combustão e a oxi-combustão.[22, 30, 31, 46, 47] Na Figura 1.3 constam as várias técnicas de separação associadas a cada um destes processos de captura.

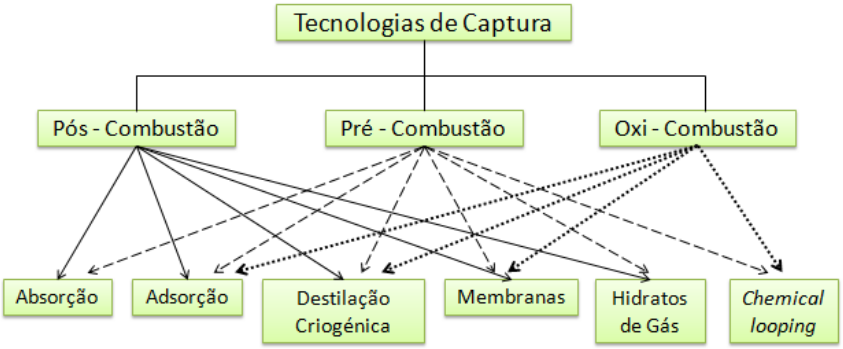

Figura 1.3. Possíveis técnicas de separação para o processo de captura do CO_2.

A absorção física e/ou química, a adsorção e o uso de membranas seletivas são algumas das técnicas de separação utilizadas na pré-combustão.

Na pré-combustão o dióxido de carbono é capturado antes da queima do combustível, Figura 1.4. O combustível fóssil (que pode ser sólido, líquido ou gasoso ou mesmo a biomassa) é parcialmente oxidado numa corrente de vapor e oxigénio/ar a alta temperatura e pressão para formar o gás de síntese. O gás de síntese ou *syngas* é uma mistura de hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e pequenas quantidades de outros gases. O gás de síntese é então submetido à uma reação para converter o monóxido de carbono e a água em hidrogénio e dióxido de carbono. O dióxido de carbono é então separado da corrente gasosa e o hidrogénio reencaminhado para a combustão.[21, 30, 35, 36, 48]

Devido ao facto do CO_2, resultante da mistura, estar em elevada concentração (35-45%) e a alta pressão (2 e 7 MPa), os processos de absorção física para capturar o CO_2 que usam absorventes físicos como o Rectisol, Selexol, Carbonato de Propileno e o Plurisol [22, 42, 46] conseguem capturar de maneira eficaz o CO_2, proveniente de uma corrente previamente tratada.[21, 36, 46, 48]

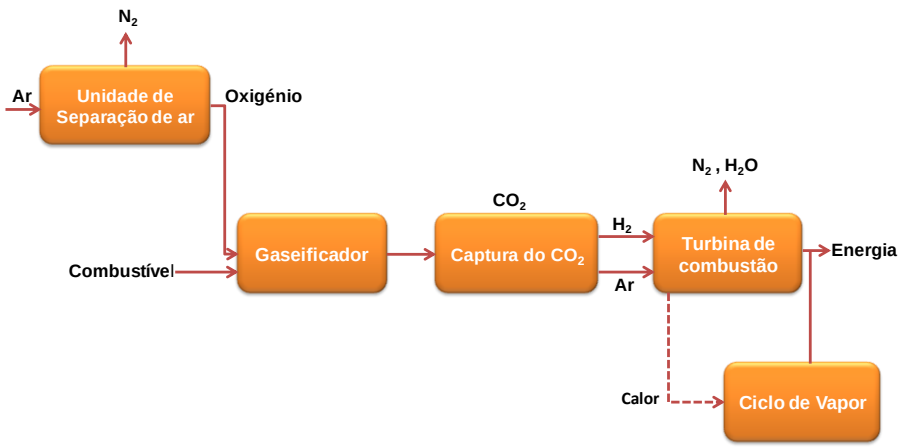

Figura 1.4. Esquema do processo de pré-combustão para a captura de CO_2.

O processo de captura de CO_2 por pós-combustão consiste em separar o CO_2 dos gases resultantes da combustão em vez de libertá-los para a atmosfera, Figura 1.5. O CO_2 encontra-se na corrente de gás em baixa concentração, normalmente cerca de 3-20% (v/v), geralmente a temperaturas elevadas (120-180 °C), com impurezas (NO_x e SO_x) e a baixa pressão (a uma pressão parcial de 1 bar).[46] Esta utiliza geralmente solventes químicos à base de aminas que necessitam de elevadas quantidades de energia para a sua regeneração além de elevadas perdas de solventes para a corrente gasosa.[42, 44, 47, 49, 50]

Para além da absorção química, existem outros processos de separação de gases na pós-combustão, tais como a adsorção, separação de gás com membranas e a destilação criogénica. Embora bastante promissores, estes processos necessitam de mais desenvolvimento para se tornarem alternativas aos processos usados atualmente na indústria.[46] De todos os processos usados na pós-combustão a tecnologia que se encontra na sua fase mais desenvolvida, e consequentemente mais implementada é a absorção química recorrendo ao uso de aminas.[22, 30, 35, 36, 46, 47, 50] Embora apresente várias vantagens como o baixo custo, boa reatividade e alta capacidade, apresenta também desvantagens, com perdas de solvente para a corrente de gás e um elevado consumo de energia essencialmente na fase de regeneração do solvente.

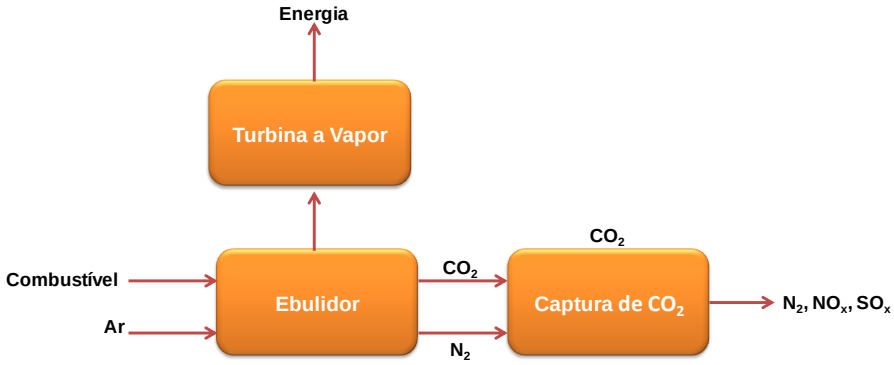

Figura 1.5. Esquema do processo de pós-combustão para a captura de CO_2.

A oxi-combustão é outra abordagem alternativa para a captura de CO_2 e é muito similar à pós-combustão, com a grande diferença da combustão ser feita com oxigénio puro em vez de ar. Como resultado a corrente de gás resultante da combustão contém essencialmente CO_2 e vapor de água, que podem facilmente ser separados Esta foi desenvolvida para a indústria petrolífera com o intuito de remover-se grandes quantidades de CO_2 (> 99%) proveniente de uma corrente de purificação de gás natural e o injetar nas bacias petrolíferas em processos de recuperação avançada de petróleo (RAP).[46, 47] O esquema desse processo pode ser visualizado na Figura 1.6. Em alternativa, os processos com membranas seletivas de separação, embora ainda pouco eficientes energeticamente e mais caros do que a absorção, posicionam-se gradualmente como alternativas interessantes e com elevado potencial para a remoção de CO_2 de correntes de gases.[30, 51]

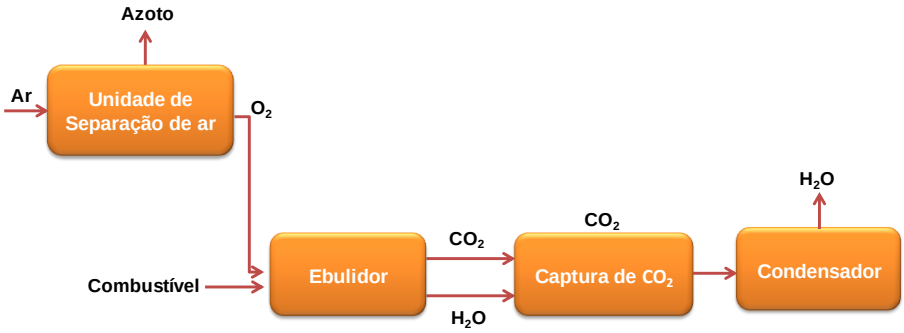

Figura 1.6. Esquema representativo do processo de oxi-combustão para captura de CO_2.

1.4. Métodos de Armazenamento do CO_2

Antes do CO_2 ser transportado para um local de armazenamento seguro, este deve ser comprimido até ao seu estado líquido ou estado supercrítico. O dióxido de carbono liquefaz-se a pressões superiores a 0,51 MPa, sendo que o seu ponto triplo ocorre à pressão de 0,51 MPa e à temperatura de -56,6 °C. Fora deste ponto, verifica-se a existência de diferentes estados físicos. No entanto, o ponto crítico é atingido à temperatura de 31,1 °C e à pressão de 7,38 MPa [32], conforme se visualiza na Figura 1.7.

Acima do ponto crítico, ou nas condições deste, temos a presença do CO_2 no seu estado supercrítico, altura em que o gás apresenta uma diminuição relativa do seu volume e aumento da sua densidade.

Assim, a cerca de 800-1000 metros de profundidade da superfície da terra, a pressão do CO_2 é cerca de 7,38 MPa e temperatura cerca de 31,1 °C, estas condições garantem que o CO_2 injetado se encontre no seu estado supercrítico e apresente uma densidade semelhante à de um líquido, aproximadamente 500-800 $kg.m^{-3}$, o que lhe confere propriedades ótimas para um armazenamento subterrâneo eficiente e seguro.[32, 52] Portanto, o armazenamento do CO_2 em

formações geológicas deverá ocorrer a profundidades superiores a 800-1000 m, de modo a garantir que a temperatura e pressão condicionam o dióxido de carbono ao estado líquido ou supercrítico.[31, 32, 38, 52]

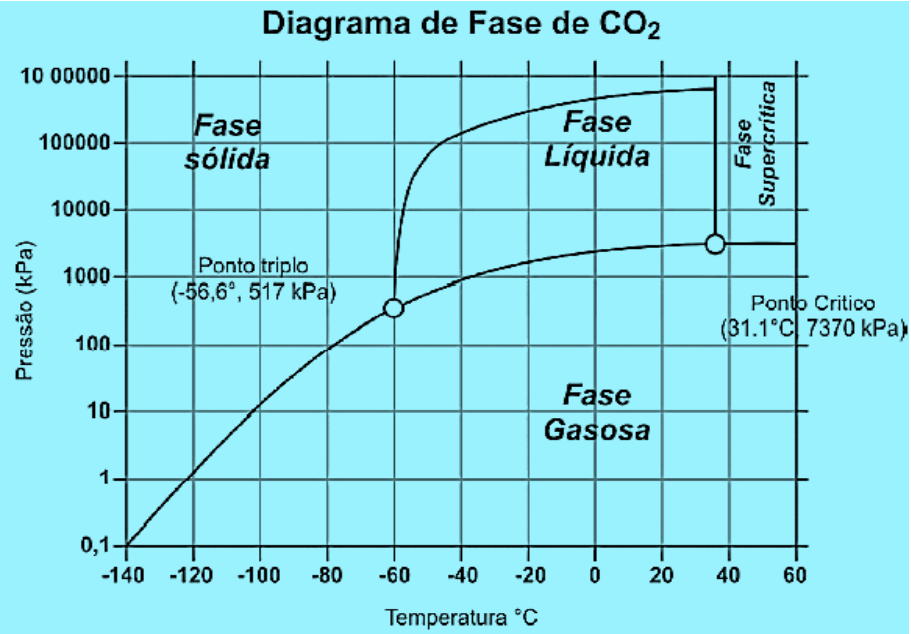

Figura 1.7. Diagrama de fases do dióxido de carbono. Adaptado de P. D. Parra[53]

Após o transporte do CO_2, a etapa seguinte é armazená-lo em local apropriado e de forma segura. Este armazenamento pode ser feito de modo direto em formações geológicas e/ou oceanos, por carbonatação mineral ou armazenamento temporário para utilização na indústria.[29, 32, 54, 55]

O armazenamento de CO_2 em formações geológicas, apresenta-se como uma medida atraente uma vez que permite armazenar em estruturas já existente de modo seguro e duradouro o CO_2 que de outro modo seria libertado para a atmosfera e assim, reduzir a quantidade de GEE libertados para a atmosfera. Contudo, apresenta-se também como a fase crítica e controversa a nível ambiental devido aos potenciais riscos do armazenamento do CO_2 para os seres vivos e os ecossistemas, como por exemplo, o escape do CO_2 capturado para a atmosfera através de poços abandonados, a contaminação das águas subterrâneas que seria fatal para a vida das plantas e das espécies marinhas, depósitos de minerais, entre outros.[30, 56]

Os possíveis locais de armazenamento geológico são tipicamente reservatórios de petróleo e gás esgotados [57], como reservatórios de RAP ou reservatórios de recuperação avançada de gás (RAG) [32, 58], aquíferos salinos profundos [59] ou camadas de carvão [60], conforme mostra a Figura 1.8. Atualmente, os reservatórios de petróleo e gás esgotados são uma das opções mais atraentes para o armazenamento de CO_2 por várias razões, uma delas é o facto deste tipo de reservatórios ter sido amplamente estudado durante a fase de exploração, a outra é o facto da

infraestrutura subterrânea e de superfície, como poços, equipamentos e tubagens, já existirem e estarem disponíveis para injetar o CO_2. Em situações em que a infraestrutura montada necessita de sofrer alterações o custo inerente é sempre, inevitavelmente, menor do que o necessário para uma montagem de raiz.

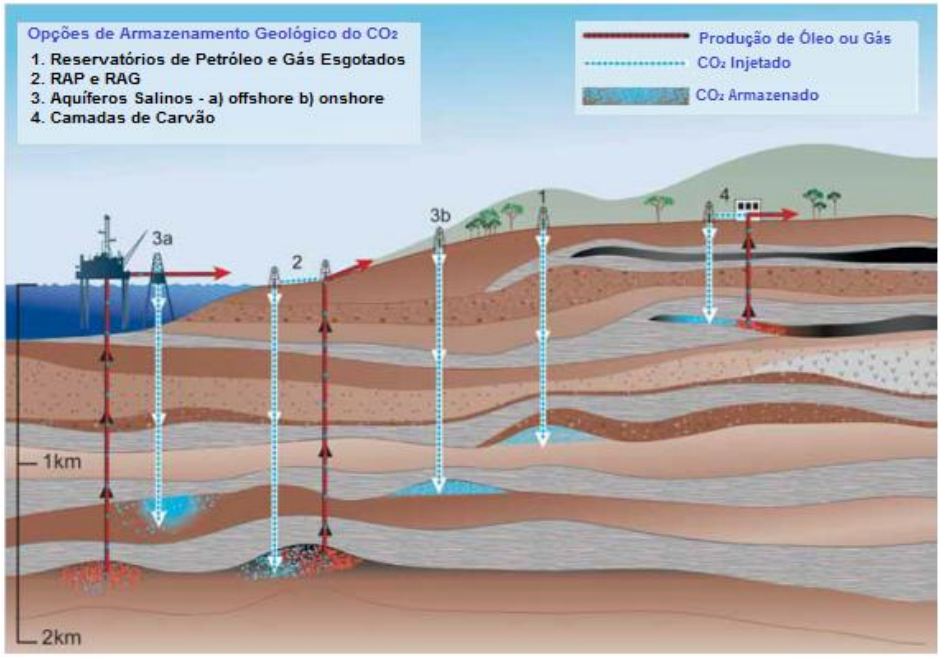

Figura 1.8. Visão global das opções para o armazenamento geológico de CO_2. Adaptado de IPCC.[52]

Por outro lado, a injeção de CO_2, ou outros compostos, em reservatórios de petróleo e gás é uma técnica avançada de recuperação de petróleo e gás, amplamente praticada na indústria petrolífera.[32] Além disso, a monitorização do armazenamento do CO_2 neste tipo de reservatórios é mais fácil face à tecnologia já disponível.[61]

O grande interesse pelo armazenamento de CO_2 em reservatórios de RAP alia a urgente necessidade de reduzir as emissões de gás para a atmosfera com a possibilidade de aumentar a extração em campos maduros, prolongando o tempo de vida útil do projeto.[58]

Grande parte do CO_2 que é reinjetado para a RAP é extraído juntamente com o óleo, sendo posteriormente separado e reinjetado no reservatório.[52] Esta é uma técnica que permite, para além de armazenar o CO_2, reativar e prolongar a exploração do reservatório, gerando ganhos financeiros que colmatariam o custo de captura do CO_2.

A injeção de CO_2 em reservatórios de gás natural é ideal para a RAG, pois permite reinjetar o CO_2 separado da corrente do gás natural extraída, permitindo à semelhança da RAP aumentar a capacidade de extração. Embora existam poucos trabalhos publicados, tecnicamente este processo é viável devido ao facto da densidade e viscosidade do CO_2 serem

mais elevadas que as do CH_4.[62] Todavia, esta é uma prática que atualmente se encontra numa fase inicial e em crescente desenvolvimento.

O armazenamento de CO_2 em aquíferos salinos é outra medida bastante promissora devido a existência de uma grande quantidade destes, e pela sua grande capacidade em termos de volume de armazenamento de CO_2.[61, 63] Uma das desvantagens desta técnica é que a injeção do gás não produz outra *commodity*, isto é, permite armazenar grandes quantidades de gás mas sem produzir retorno económico capaz de reduzir os custos do investimento, ao contrário do que acontece na injeção do CO_2 em reservatórios de petróleo ou gás esgotados, onde para além de permitir armazenar o gás permite também estender o tempo de vida útil do campo aumentando a capacidade de extração.[58]

A injeção do CO_2 nos aquíferos salinos é feita através de uma combinação de mecanismos, químicos e/ou físicos, de aprisionamento que impedem a migração e possível fuga do gás para a atmosfera.[55] Dos mecanismos básicos assinalam-se o aprisionamento estrutural, aprisionamento residual, aprisionamento por solubilidade e o aprisionamento mineral.[63, 64]

O aprisionamento estrutural é a forma predominante de aprisionamento, em que o CO_2 injetado no aquífero salino fica preso como um gás livre ou fluido supercrítico entre duas camadas geológicas, que geralmente são rochas de capeamento, isto é, rochas de baixa permeabilidade, como por exemplo os evaporitos e argilitos.

Neste tipo de formações geológicas o aprisionamento do CO_2 é controlado através de uma barreira capilar e pela permeabilidade efetiva do gás, nas camadas horizontais de rochas.[63-65]

O aprisionamento de gás residual (também conhecido por aprisionamento capilar) e o aprisionamento por solubilidade têm sido considerados os mecanismos mais importantes para armazenar de forma segura o CO_2, visto que o risco de fuga do gás não depende diretamente da integridade da rocha.[66, 67] No aprisionamento de gás residual o CO_2 é armazenado como um gás imóvel em rochas porosas. O CO_2 é injetado na formação rochosa e pequenas quantidades de CO_2 dispersam-se e ficam retidas nos poros devido à tensão superficial.[38] A solubilidade do CO_2 tenderá a aumentar com a pressão e a diminuir com a temperatura e salinidade da água subterrânea.

O principal benefício do aprisionamento por solubilidade é o facto de o CO_2 estar dissolvido na água este está menos sujeito a dispersões, diminuindo assim o risco de uma possível fuga para a superfície.[64]

No caso do aprisionamento mineral, o CO_2 dissolvido na água salgada decompõe-se em H^+ e HCO_3^-. Estes iões, por sua vez, reagem direta ou indiretamente com os minerais presentes nas rochas e dependendo do tipo de minerais presentes na formação rochosa, podem precipitar em carbonatos, como a calcita (carbonato de cálcio), magnesita (carbonato de

magnésio), dolomita (carbonato de cálcio e magnésio) e siderita (carbonato de ferro) que representam essencialmente a conversão de CO_2 em minerais.[63, 64] Embora a mineralização do CO_2 seja provavelmente a forma mais segura de armazenamento é também a mais lenta, podendo levar centenas ou mesmo milhares de anos para ocorrer.[64, 68, 69]

O armazenamento do CO_2 em camadas de carvão é outra alternativa promissora que concilia o sequestro do CO_2 com a extração de metano.

Grandes quantidades (aproximadamente 20 m^3 metano/tonelada de carvão) de gás rico em metano (> 90%) estão aprisionadas, por forças electroestáticas, nas microporosidades de camadas de carvão. As forças electroestáticas, que garantem o aprisionamento do metano, são por natureza fracas, comparadas com as ligações químicas, e sensíveis a variação de temperatura e pressão, pelo que variações de temperatura e/ou pressão na camada de carvão podem promover a desorção do metano. Por outro lado, o CO_2 tem maior afinidade para com a camada de carvão, pelo que a injeção deste pode promover o deslocamento do metano e aprisionar o CO_2 nos microporos. O metano adiciona, naturalmente, um valor económico ao processo.[70]

1.5. Limitações dos Métodos de armazenamento/sequestro do CO_2

Apesar da existência de tecnologias avançadas já implementadas na indústria, nomeadamente na petrolífera, capazes de permitirem níveis relativamente baixos de emissões de CO_2, cumprindo assim valores exigidos pelas legislações, estas apresentam também vários problemas e limitações.

Prevê-se que, até 2050 as emissões de CO_2 sejam reduzidas até 50% [23], mas para que tal se cumpra, é necessário que se aposte e invista em pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias de "*Zero Emissões de CO_2*". É importante que se aposte em solventes não-voláteis e/ou mais ecológicos (*green solvents*), como os líquidos iónicos (LI) ou os *glymes* (éteres dimetílicos de glicol). Por outro lado, é necessário que se invista financeiramente em tecnologias novas e/ou no melhoramento das tecnologias atuais como a adsorção, a utilização de membranas, ou ainda a combinação destas tecnologias. Este desenvolvimento deve focar-se desde a escala piloto e avançar até alcançar uma escala que viabilize a sua implementação em plantas industriais específicas a estes processos.

Uma vez que as emissões de CO_2 continuam a aumentar a uma velocidade assustadora, segundo a *AIE*, as emissões de CO_2 nas próximas décadas tenderão a duplicar, devido essencialmente às perspetivas tecnológicas e a crescente procura de energia, podendo atingir cerca de 40 Gt de CO_2 em 2030 e 57 Gt de CO_2 em 2050 [26], as leis vigentes se tornarão cada vez

mais rígidas e se não se investir mais no desenvolvimento destas novas tecnologias, a situação poderá se tornar alarmante.

1.6. Modelos e Correlações

A necessidade de dados experimentais de elevada qualidade, que cubram uma gama alargada senão a totalidade dos sistemas de interesse (por exemplo CO_2+H_2O e CO_2+H_2O+Sais) é de extrema importância na indústria petrolífera e química, quer seja para o dimensionamento de equipamentos, quer para avaliar e prever a capacidade de sequestro de CO_2 nas formações geológicas.[71-73]

Contudo, o acesso a este tipo de dados nem sempre é fácil, tanto por não estarem disponíveis na literatura, como por serem de difícil obtenção, devido a limitações tecnológicas (temperaturas e pressões muito elevadas).[1, 74-76]

Assim, o desenvolvimento de modelos, correlações ou equações de estado (*EoS*), que permitam prever as propriedades em zonas tecnicamente difíceis de determinar experimentalmente ou que permitam compreender os mecanismos que regem o processo de interesse (como por exemplo o mecanismo de adsorção) torna-se um requisito essencial.[71] No entanto, tem-se revelado uma técnica complexa e de desenvolvimento demorado, visto que, alguns destes modelos requerem um grande número de dados experimentais para se tornarem robustos.

Existe já algum trabalho feito neste campo. Contudo, grande parte dos modelos/*EoS* requerem vários parâmetros de ajuste, que por vezes não têm qualquer significado físico ou necessitam de cálculos matemáticos de elevada complexidade.[71, 77]

Bahadori et *al*. [78] propôs um modelo que requer um total de 48 parâmetros ajustáveis para descrever a solubilidade do CO_2 no sistema NaCl+H_2O ao longo de apenas três valores de molalidade do sal.

Paulus e Penoncello [79] desenvolveram uma *EoS* generalizada explícita na energia livre de Helmholtz capaz de prever as propriedades termodinâmicas da mistura binária CO_2+H_2O, no entanto, este modelo apresentava grandes desvios volumétricos, sistemáticos a baixas temperaturas.

Harvey e Prausnitz [80] desenvolveram uma *EoS* capaz de descrever o sistema CO_2+H_2O+NaCl mas que sobrestima a solubilidade do CO_2 para pressões elevadas (> 100 MPa).

Vários autores têm utilizado *EoS* cúbicas para descrever a solubilidade do CO_2 em água pura e em diferentes soluções aquosas salinas, como por exemplo a Soave-Redlich-Kwong (*SRK EoS*) [10, 81, 82], Peng-Robinson (*PR EoS*) [11, 17, 74, 83] e a *Patel-Teja* (*PT EoS*) [84] , a *Statistical*

Associating Fluid Theory with variable range do termo em inglês (*SAFT-VR EoS*) [8, 85], e a *EoS Cubic Plus Association* do termo em inglês (*CPA EoS)*.[48, 75]

Kiepe et *al*.[10] utilizou a *SRK EoS* para descrever a solubilidade do CO_2 em soluções aquosas de nitrato de sódio ($NaNO_3$) e de potássio (KNO_3), na gama de temperaturas de 313-373 K, para pressões até 10 MPa e molalidades de sal até 10 mol.kg^{-1}. Nighswander et *al.*[17] usou a *PR EoS* para modelar o comportamento de sistemas binários e ternários de CO_2+H_2O e CO_2+H_2O+NaCl, a pressões até 10 MPa e num intervalo de temperaturas de 80-200 °C. Também Suyeon et *al.*[75] usou a *CPA EoS* para correlacionar dados da solubilidade do CO_2+H_2O a pressões até 20,1 MPa e temperaturas até 312 K, em que os parâmetros de interação binária são dependentes da temperatura.

Valtz et *al*.[8] utilizaram três modelos diferentes: um modelo com base na *PR EoS*, onde incluía métodos clássicos de misturas para a fase de vapor e a lei de Henry para a fase aquosa; um modelo termodinâmico que combina a *PR EoS* com o método de mistura *Wong-Sandler* e o modelo de composição local NRTL, usado em ambas fases, e por último, a *SAFT-VR EoS* para estimar dados de equilíbrio de fases do sistema binário CO_2+H_2O, a pressões até 8 MPa e temperaturas entre 278-318 K.

Al-Anezi et *al*.[86] determinou a solubilidade do CO_2 em água pura e em diferentes sistemas de soluções aquosas (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4), na gama de temperaturas 298 a 363 K e pressões até 2 bar. Li e Ngheim [87] apresentaram um modelo termodinâmico para calcular a solubilidade do CO_2 em água pura e em soluções de NaCl com molalidades de sal até 4 mol.kg^{-1}, a temperaturas que variam até 473 K e pressões até 100 MPa.

Deste modo, é necessário que sejam desenvolvidos mais modelos robustos, confiáveis e mais simples capazes de prever propriedades termodinâmicas e equilíbrios de fases, uma vez que, estes surgem como um elemento chave quando se pretende prever com certa precisão os dados da solubilidade de CO_2.

2. Solubilidade do CO_2 em H_2O

2.1. Introdução

Desde a última década que a indústria petrolífera tem apresentado um aumento significativo relativamente à implementação e otimização de alguns dos seus processos, como por exemplo a RAP ou RAG. Nestes, o estudo e a descrição do equilíbrio de fases é de extrema importância, pelo que o acesso a dados experimentais de qualidade e modelos termodinâmicos de confiança é indispensável.

Existem muitos dados experimentais disponíveis na literatura sobre a solubilidade de gases em líquidos. [8, 72, 88, 89] Embora de um modo geral os dados da solubilidade do CO_2 em H_2O disponíveis são de qualidade.[89] A necessidade de dados experimentais de elevada qualidade, que descrevam uma gama alargada de composições, temperaturas e pressões, para o desenvolvimento de novos processos e/ou modelos que permitam a otimização de processos existentes ou o desenvolvimento de novos, tem levado vários autores a avaliar a qualidade dos dados disponíveis na literatura.[2-9, 13, 16, 17, 72, 73, 75, 76, 81, 85, 88-123]

A maioria dos dados experimentais referentes ao sistema binário CO_2+H_2O descreve a região de altas temperaturas e pressões. Contudo, é possível encontrar dados experimentais para este sistema para temperaturas entre 12 °C (temperatura abaixo da qual se podem formar clatratos) [5, 114] e 100 °C e a pressões moderadas. Spycher et *al.*[112] efetuaram uma análise exaustiva dos dados experimentais para o sistema CO_2+H_2O num intervalo de temperaturas e pressões (12 a 110 °C, 1 a 700 bar) e frações molares (0,0004 a 0,03), existentes desde 1939 até 2001. Na sua avaliação os autores consideraram os dados avaliados como sendo e concordantes entre si.[112]

Em 2003, Duan e Sun [9] utilizaram para avaliação dos seus dados experimentais referentes aos sistemas CO_2+H_2O e CO_2+H_2O+NaCl para temperaturas de 273 a 533 K, pressões de 0 a 2000 bar e molalidade de sal de 0 a 4,3 mol.kg^{-1}, um modelo termodinâmico baseado no cálculo do potencial químico do CO_2 na fase vapor (μ_{CO2}^{v}), usando uma *EoS*, e o potencial químico do CO_2 na fase líquida (μ_{CO2}^{l}) a partir do modelo de interação específica de Pitzer. Além disso, os autores utilizaram este modelo para avaliar os dados experimentais publicados entre 1939 a 1992 para os sistemas CO_2+H_2O e CO_2+H_2O+NaCl, numa ampla gama de temperatura de 288 a 623 K, pressões de 1 a 3500 bar e molalidade de sal de 0 a 6,5 mol.kg^{-1}. Os autores concluíram que dos 1616 dados avaliados 100 destes dados apresentavam

inconsistências entre si e com o modelo, e por este motivo estes dados foram excluídos do seu estudo. No mesmo ano, também, Diamond e Akinfiev [88] avaliaram 25 fontes de dados experimentais publicados entre 1939 e 2003 na gama de temperatura e pressões de 0 a 100 °C e 0,1 a 100 MPa, sendo que dos 520 dados analisados 158 foram descartados e considerados de baixa qualidade.[88] Para a avaliação os autores utilizam quatro critérios de confiabilidade, baseados no cálculo do coeficiente de atividade assimétrico de CO_2 na fase liquida ($\gamma_{CO2(aq)}$) em função da solubilidade de CO_2. Estes definiram que independentemente das interações moleculares existentes entre o CO_2+H_2O, quando a solubilidade de CO_2 fosse aproximadamente igual a 0 o $\gamma_{CO2(aq)}$ teria um desvio que tendia para 1, o que significava que os dados experimentais apresentavam maior confiança. Desta forma, todos os dados experimentais que apresentassem desvios de $\gamma_{CO2(aq)}$ entre 0,33 a 0,5 eram considerados dados de média qualidade e os dados com desvios de $\gamma_{CO2(aq)}$ igual a 0 eram tidos como dados de baixa confiança.

Em 2006, Duan et *al*.[73] usaram o modelo descrito em 2003 [9], para avaliar a qualidade de todos os dados existentes até 2006; baseando-se na análise feita por Diamond et *al*.[88] e Spycher et *al*.[112], os autores atribuiram a designação " h " (*high*) para os dados experimentais que apresentavam elevada coerência, desvio dos dados experimentais previsto pelo seu modelo até 5%, " m " (*medium*) para os que apresentavam qualidade média, desvios entre 5-10%, e descartaram aqueles que apresentavam desvios superiores à 10%, considerando-os como sendo dados de má qualidade.[9, 73] Mais tarde, em 2007, Hou et *al*.[119] analisaram a precisão, consistência e confiabilidade dos dados experimentais para o sistema CO_2+H_2O para temperaturas entre 273-647 K e pressões entre 0,2-400 MPa, disponíveis até a data, através de um método de consistência termodinâmica, em que os dados experimentais devem ter uma precisão de 0,1% face aos dados previstos pelo modelo. Os autores concluíram que cerca de 2/3 dos dados existentes até 2007 para o sistema CO_2+H_2O, eram consistentes, concordantes entre si.[119] Yan et *al*.[85] também efetuaram um estudo completo de todos os dados para o sistema CO_2+H_2O disponíveis até 2011, avaliando cerca de 972 dados numa gama de temperatura e pressão elevadas (273-473 K e 1-200 MPa) em que dentro destes 671 dados são aceitáveis e concordantes entre si, incluindo os seus dados experimentais.[94]

À semelhança do sistema CO_2+H_2O, também para o sistema CO_2+H_2O+NaCl existe uma quantidade razoável de dados disponíveis. Uma avaliação extensiva dos dados, publicados desde 1940, para este sistema, foi feita por diversos autores usando modelos baseados em *EoS* e/ou em interações específicas como o modelo de Pitzer.[12, 71, 93, 94, 98, 102, 108, 124-134] Para a avaliação e validação dos dados experimentais, quer para o sistema CO_2+H_2O quer para o

CO_2+H_2O+NaCl, foram utilizados apenas os dados disponíveis, e designados como dados de qualidade, pelas diversas avaliações publicadas até à data.

2.2. Materiais e Equipamento Experimental

2.2.1. Materiais

O cloreto de sódio usado foi adquirido à Normapur, com uma pureza de 99,9%. A água ultrapura foi desionizada e utilizada após a sua devida desgaseificação num equipamento de ultra-sons durante 30 minutos antes da preparação da mistura. O dióxido de carbono foi adquirido à Air Liquid com uma pureza superior a 99,9%.

Os compostos usados foram utilizados sem qualquer purificação adicional.

2.2.2. Equipamento Experimental e metodologia

A célula de equilíbrio de alta pressão usada neste trabalho é baseada no modelo proposto por Daridon et *al*.[18-20] (Figura A. 1) e consiste num cilindro horizontal oco de uma liga de hastelloy fechado numa extremidade por um êmbolo móvel e na outra por uma janela de safira. Esta janela de safira, juntamente com uma segunda janela de safira posicionada na parede lateral, pela qual se ilumina o interior da célula recorrendo a uma fibra ótica e uma fonte de luz, permite ao utilizador seguir visualmente o comportamento da mistura em função da pressão e temperatura. A posição ortogonal de ambas as janelas permite minimizar reflexões parasitas, melhorando assim a deteção de mudanças de fase.[18, 135-137] Na Figura 2.1 ilustra-se os constituintes da célula de alta pressão.

A célula de equilíbrio de alta pressão usada é semelhante tanto nas especificações, com exceção do material de construção, como na metodologia a uma célula em aço inoxidável já existente no laboratório. Esta célula de aço inoxidável, bem como a metodologia adotada, já provaram ser adequadas para investigar a solubilidade gases como o CO_2, CH_4, N_2, N_2O, em líquidos iónicos, óleos vegetais e anilina.[18, 19, 27, 48, 135-141]

A transição de fase da mistura no interior da célula, com a temperatura e pressão, é visualizada num computador, recorrendo a uma câmara de vídeo acoplada a um endoscópio.

O reduzido volume interno, mínimo de 8 cm^3 e máximo de 30 cm^3 juntamente com a ação do agitador magnético, por ação de uma placa de agitação magnética externa, permite minimizar a existência de gradientes de temperatura na mistura e uma homogeneização adequada do sistema.[18, 141] A temperatura da mistura no interior da célula é mantida constante por meio da circulação de um fluido termostatizado por um banho circular externo (Julabo F25), com estabilidade da temperatura de ± 0,01 K, conectado à célula em três pontos que

garantem a adequada dissipação da temperatura junto à parede externa do cilindro que contém a mistura.

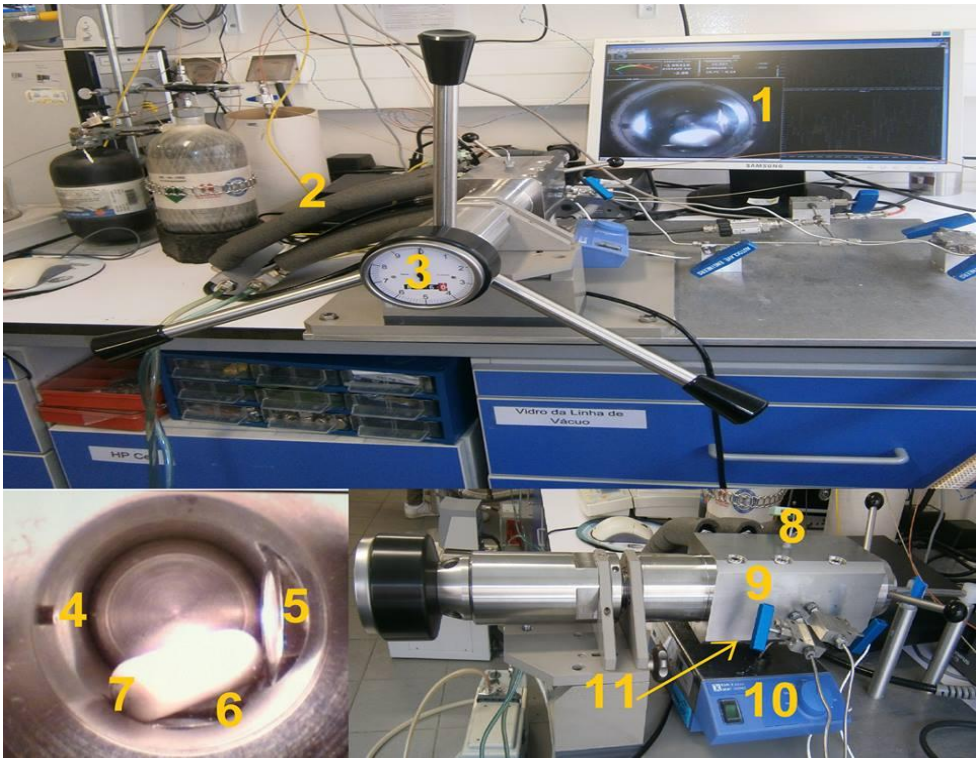

Figura 2.1. Célula de alta pressão: 1) Vídeo do interior da célula e aquisição de dados; 2) Banho circular termostatizado; 3) Conta-voltas; 4) Orifício de entrada de gás; 5) Fonte de luz a partir de um cabo de fibra óptica; 6) Sonda de pressão; 7) Agitador magnético; 8) Sensor de temperatura; 9) Válvulas; 10) Placa magnética; 11) Transdutor de pressão Piezoresistivo de Silício.

A temperatura no interior da célula é medida usando uma sonda de temperatura Pt100 de três fios, com uma incerteza de ±0,15 K e posicionado no bloco de hastelloy da célula junto à parede externa do cilindro que contém a mistura.

A pressão da mistura é medida usando um transdutor de pressão Piezo resistivo de Silício, modelo Kulite HEM375, colocado dentro da célula e em contacto com a amostra, de maneira a reduzir volumes mortos e minimizar possíveis erros causados pelo uso de fluídos de compressão ou volumes mortos.

O sensor de pressão usado foi previamente calibrado e certificado por um laboratório independente e, acreditado pelo IPAC*, segundo a norma EN 837-1 e apresenta uma precisão superior a 0,2%.

O fluxo de dados proveniente dos sinais dos sensores de pressão e temperatura são adquiridos por um multímetro da Agilent, modelo 34970A, e visualizados em tempo real,

* Instituto Português de Acreditação

juntamente com a imagem do interior da célula de alta pressão, usando uma aplicação desenvolvida em Labview™. O monitoramento em tempo real do sistema permite ao operador acompanhar as mudanças de fase da mistura em função das variações da temperatura e pressão. A liga de hastelloy, constituída pelo níquel como elemento predominante e por percentagens variáveis de outros elementos como molibdénio, crómio, cobalto, ferro, cobre, manganésio, titânio, zircónio, alumínio, carbono e tungsténio, garantem à célula uma elevada resistência a condições de temperaturas elevadas, stress, ambientes corrosivos e erosão. Estas características intrínsecas permitem o estudo de sistemas líquido-vapor de sistemas potencialmente corrosivos mas de elevado interesse.

Neste trabalho, o estudo efetuado sobre a solubilidade do CO_2 em água pura foi realizado na gama de temperaturas de 283 até 363 K, de frações molares de gás entre os 0,003 e 0,20 e pressões até 16 MPa. O estudo da solubilidade de CO_2 em solução aquosa de cloreto de sódio foi medido às temperaturas de 293, 313, 333 e 353 K, molalidades de NaCl de 0,25, 0,5, 1 e 2 $mol.kg^{-1}$ e para frações molares de CO_2 de 0,006 a 0,016. Na preparação da mistura H_2O+NaCl uma quantidade fixa de sal foi pesada numa balança modelo Mettler Toledo, com uma precisão de 0,0001 g, e mistura com uma quantidade conhecida de água, pesada também na mesma balança, de modo a preparar a mistura de molalidade de sal desejada. A metodologia descrevendo a preparação da amostra e introdução desta na célula será descrita no tópico seguinte.

2.2.3. Determinação da pressão de equilíbrio

Um recipiente contendo a solução inicial (H_2O pura ou a mistura H_2O+NaCl), é, posicionado sobre o prato da balança de alta precisão (Sartorius LA200P, ± 1 mg) e um tubo de capilar conectando o recipiente contendo a mistura e a célula de alta pressão é totalmente preenchido com a amostra.

Este procedimento garante que apenas a mistura de interesse, sem bolhas de ar, seja introduzida no interior da célula, que se encontra sob vácuo.

Uma vez garantido que a água pura ou a solução salina dentro do tubo não contêm bolhas de ar e que o capilar está totalmente preenchido e estabilizado, para que não induza oscilações no prato da balança, a balança é tarada e a válvula de entrada da célula aberta, permitindo assim que a mistura de interesse preencha a totalidade de espaço disponível no interior da célula de alta pressão. Uma vez totalmente preenchido pela solução, cerca de 10 mL, a massa exata de água ou solução salina no interior da célula é determinada.

O gás é então introduzido, sob pressão, recorrendo a um tubo capilar flexível de PEEK para alta pressão que conecta a botija contendo o gás, composta de um material compósito ultra-

leve, à linha de gases que por sua vez está conectada à célula de equilíbrio. A massa de gás introduzida é determinada usando a balança anteriormente referida.

Na linha de gases, um sensor de pressão (Swagelok A2100-32AQ-T) permite acompanhar a pressão do gás e deste modo controlar a entrada do mesmo na célula (Figura 2.2) nivelando a pressão no interior da célula com a pressão do gás. Este método permite ter um bom controlo sobre a quantidade, fluxo, de gás que entra na célula e assim obter composições de gás mais próximas das pretendidas. Este método garante ainda que, mantendo uma pressão na linha de gases superior à pressão da célula, o gás fluí sempre no sentido da entrada na célula garantindo assim que não se perde parte da solução que se encontra já dentro da célula.

Após a preparação da mistura de composição conhecida e após se atingir a temperatura pretendida, e garantindo que o sistema se encontra no estado bifásico, a pressão é aumentada lenta e gradualmente até o sistema se tornar monofásico. A pressão mínima à qual a última bolha de gás desaparece, a temperatura e composição fixa, é denominada por pressão de equilíbrio. Este procedimento é repetido para todos os sistemas e composições estudadas.

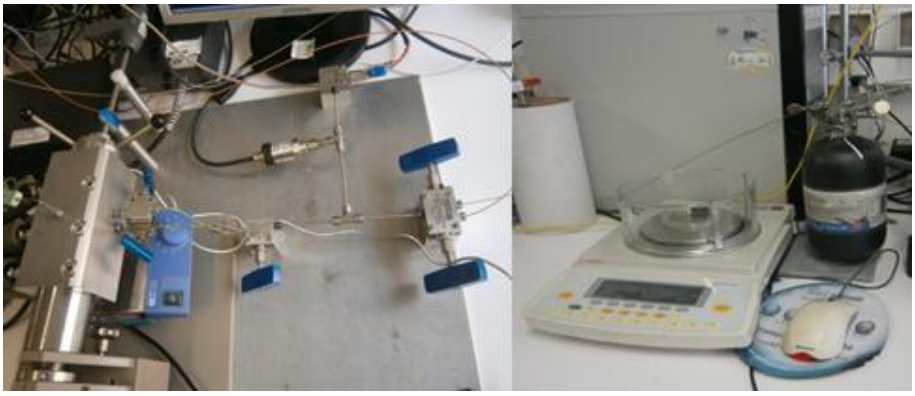

Figura 2.2. Linha de gás, balança de alta precisão modelo Sartorius LA200P e garrafa de gás feita de um compósito de baixo peso.

2.3. Resultados Experimentais

2.3.1. Solubilidade do CO_2 em H_2O

A solubilidade do CO_2 em água pura foi estudada numa gama de temperaturas que varia entre 283 e 363 K, para frações molares de CO_2 de 0,003 a 0,020 e pressões de 0,3 a 12 MPa e está descrita na Tabela B. 1 e representada na Figura 2.3.

Tal como descrito na literatura, o aumento da temperatura e da concentração do CO_2 conduz a um aumento da pressão de equilíbrio.

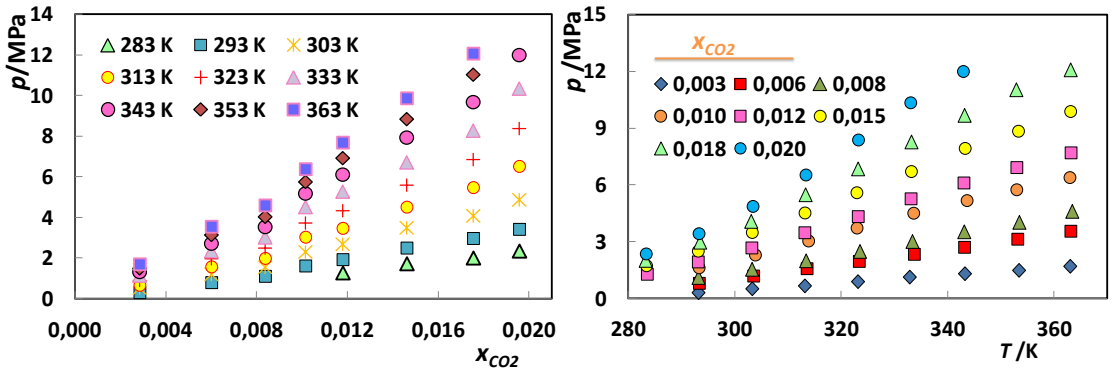

Figura 2.3. Diagrama *px* e *pT* dos dados experimentais para o sistema binário CO_2+água.

Na Figura 2.4 estão representados os dados experimentais para as temperaturas de 293, 323, 333 e 353 K, juntamente com os dados experimentais recolhidos da literatura.[1-7, 9, 17, 88, 94, 118] Verifica-se ainda que o aumento da pressão de equilíbrio aumenta gradualmente para frações molares de CO_2 até 0,02 mas aumenta exponencialmente para concentrações superiores.

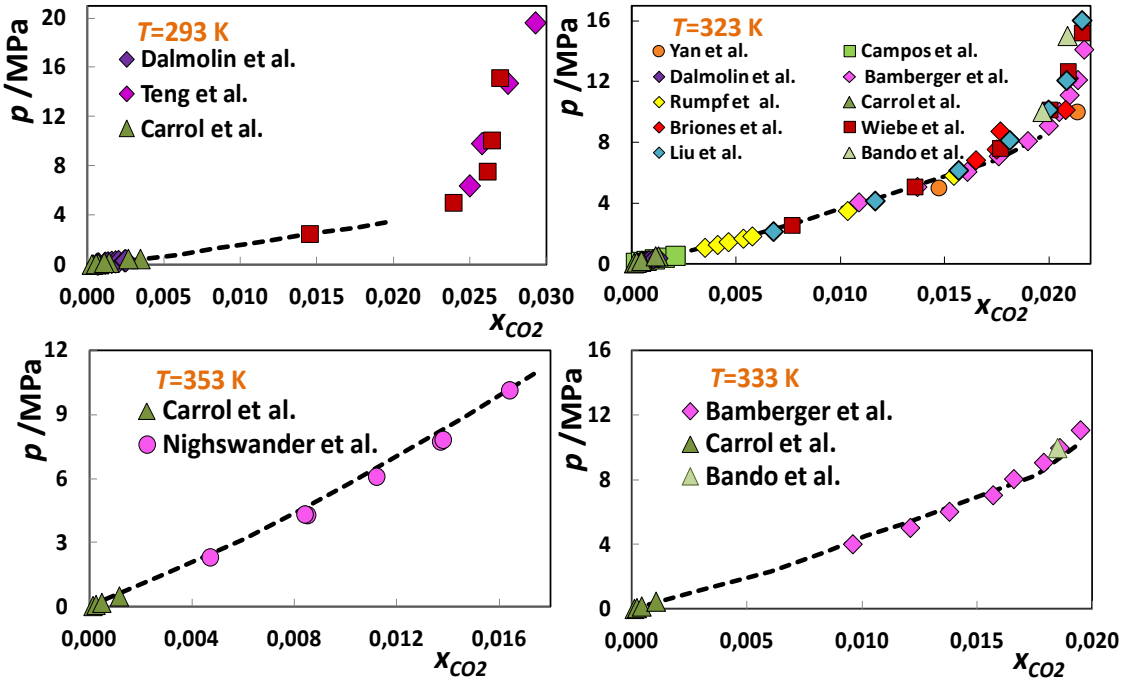

Figura 2.4. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+água. A linha a tracejado corresponde aos dados experimentais e os símbolos aos dados da literatura.[1-7, 9, 16, 17, 91, 94, 118]

Com a exceção dos dados medidos por Kiepe et *al.*[81] verifica-se, Figura 2.4 a Figura 2.6, que os dados experimentais obtidos neste trabalho são concordantes com os disponíveis na literatura, com desvios absolutos médios na pressão de 0,17 MPa,

$$\Delta p = \frac{\sum_1^n |p_{exp} - p_{lit}|}{n} \qquad \text{Eq. 1}$$

para 21 fontes de dados e 300 pontos experimentais. Contudo, os dados de Kiepe et *al.*[81] para o sistema CO_2+H_2O já haviam sido referenciados como de baixa qualidade pelo que os dados não serão avaliados nas discussões seguintes. Complementarmente verifica-se que os dados experimentais apresentam maior concordância com os dados de Wiebe et *al.*[4], Carroll et *al.*[3], Rumpf e Maurer[91], Campos et *al.*[6] e Dalmolin et *al.*[1] com desvios absolutos médios na pressão de 0,09, 0,008, 0,04, 0,01 e 0,02 MPa, respetivamente. Por outro lado, os dados experimentais apresentam maiores desvios com os dados reportados por Briones et *al.*[16], Nighswander et *al.*[17], Bamberger et *al.*[7] e Liu et *al.*[94] com desvios absolutos médios na pressão de 0,31, 0,15, 0,11 e 0,18 MPa, respetivamente. Não obstante dos desvios obtidos para os dados dos últimos autores, estes observam-se essencialmente para as composições de CO_2 mais elevadas, sendo que a composições de dióxido de carbono mais baixas os dados experimentais aqui reportados são bastante concordantes.

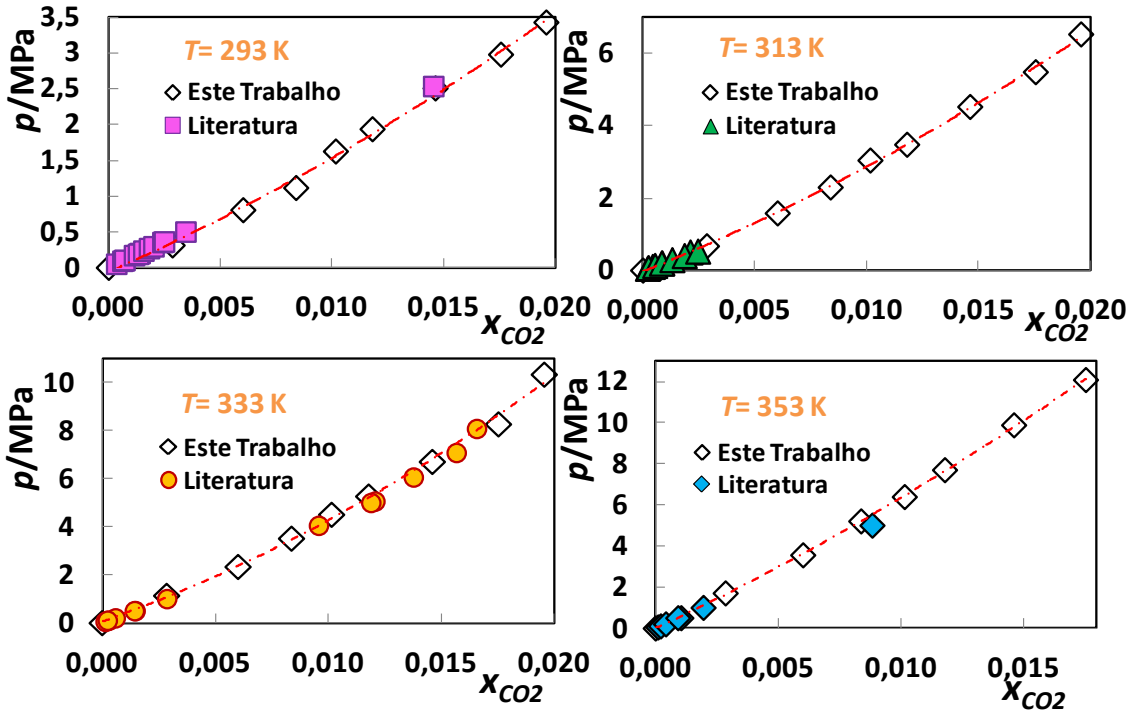

Figura 2.5. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+água. Os símbolos vazios correspondem aos dados experimentais e os cheios aos da literatura[1-7, 9, 16, 17, 91]. A linha a tracejado é um guia.

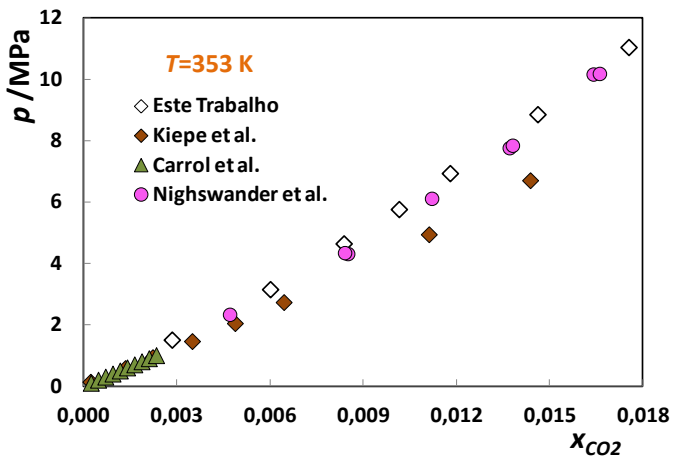

Figura 2.6. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+água. Os símbolos vazios correspondem aos dados experimentais e os cheios aos da literatura.[3, 17, 81]

2.3.2. Solubilidade do CO_2 em H_2O+NaCl

A solubilidade do CO_2 em H_2O+NaCl foi medida para molalidades de sal (m_{Sal}) de 0,25, 0,5, 1 e 2 mol.kg^{-1}, para as temperaturas 293, 313, 333 e 353 K, pressões de até 15 MPa e frações molares de CO_2 até 0,016, com reportado na Tabela B. 2 e descrito na Figura 2.7.

Da análise dos dados experimentais, descritos nas Figura 2.7 e Figura 2.8, verifica-se que a adição de NaCl tem um efeito de *Salting out*, o que leva a um aumento da pressão de equilíbrio e a diminuição da solubilidade do CO_2 em água.

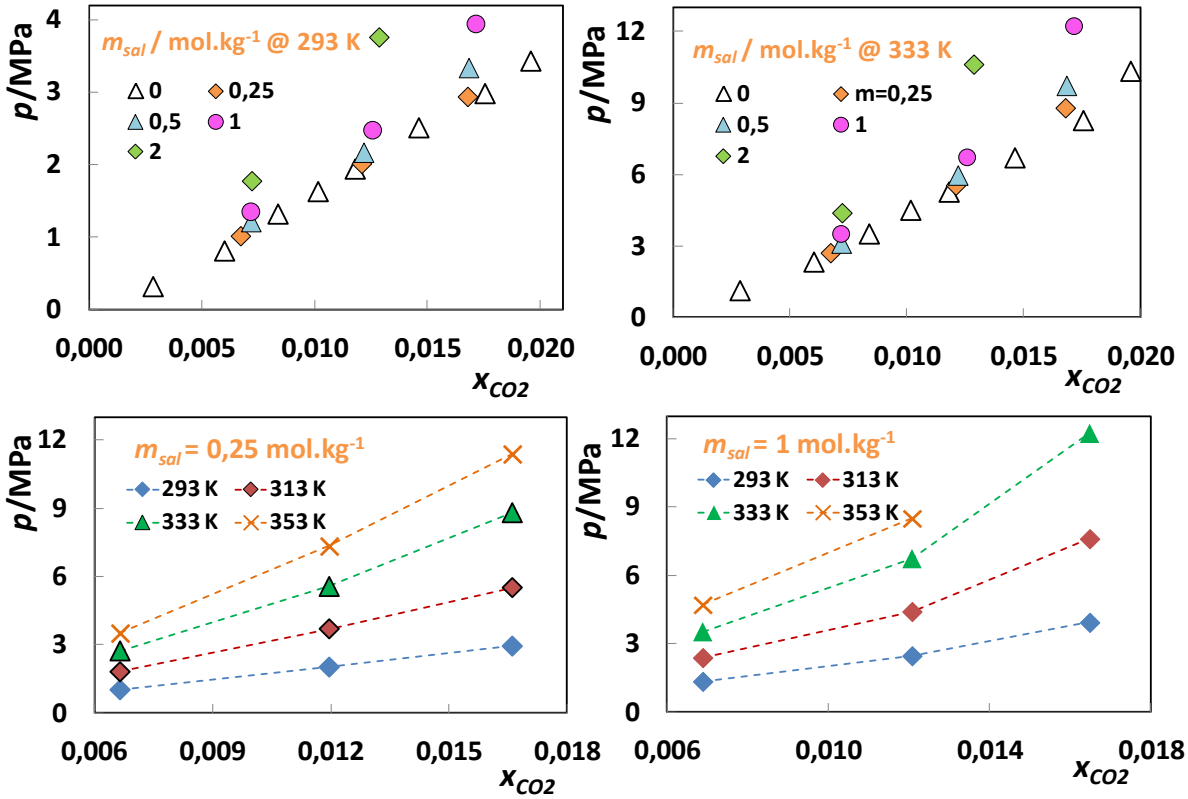

Figura 2.7. Diagrama *px* para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl a diferentes *T* e m_{sal}.

Não obstante do efeito do sal, a temperatura e a composição de CO_2 apresentam o mesmo efeito que no sistema binário, com a pressão de equilíbrio a aumentar com o aumento da temperatura e composição de CO_2.

Na Figura 2.8 estão representados os dados obtidos experimentalmente, assim como os disponíveis na literatura [9, 17, 73, 81, 91, 94, 118] para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl. Os dados experimentais são bastante concordantes com os dados disponíveis na literatura [9, 17, 81, 91, 94, 118], obtendo-se desvios absolutos médios na pressão de 0,44 MPa.

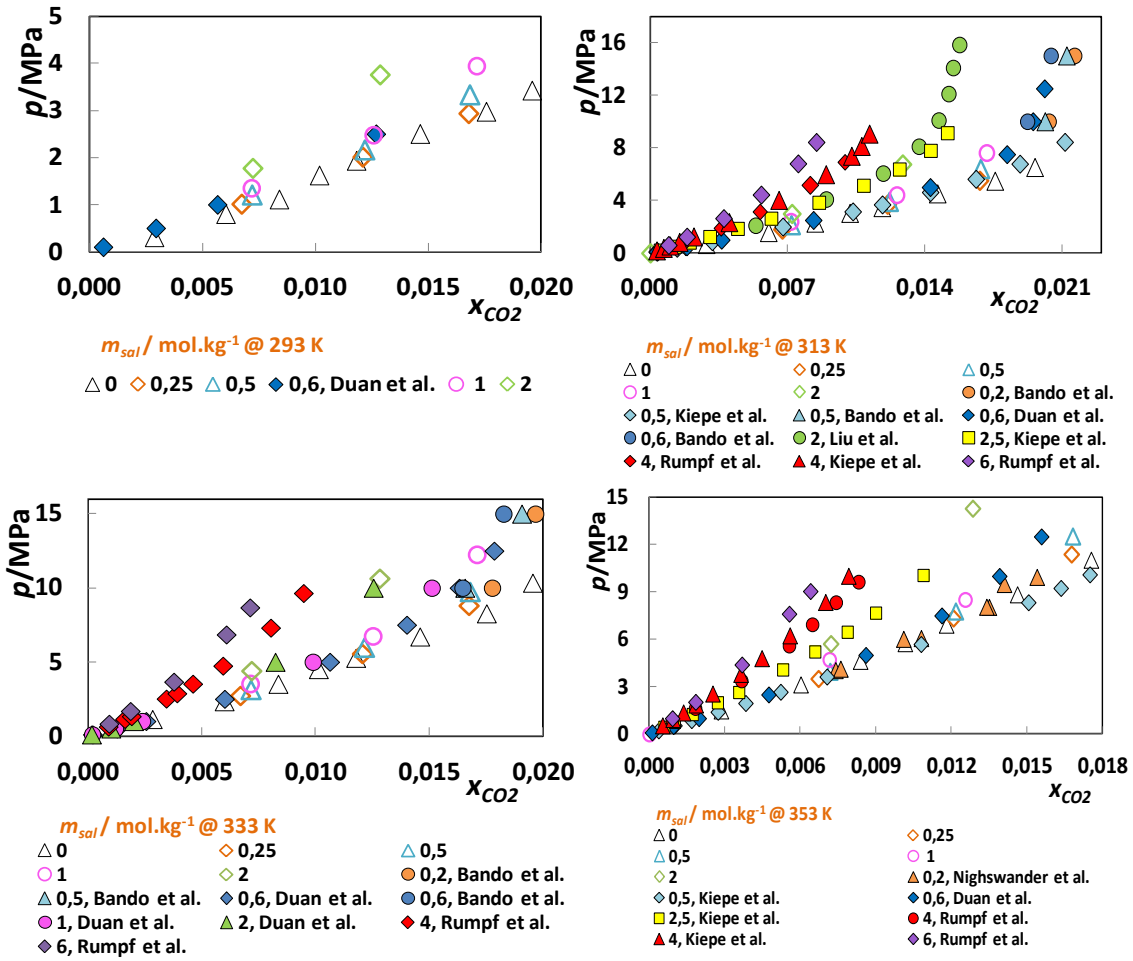

Figura 2.8. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl a diferentes *T*. Os símbolos vazios correspondem aos dados experimentais e os cheios aos da literatura.[9, 17, 73, 81, 91, 94, 118]

Verifica-se ainda que os dados experimentais apresentam maior concordância com os dados de Rumpf e Maurer [91] com desvios absolutos médios na pressão de 0,09 MPa e maiores desvios com os dados reportados por Nighswander et *al.*[17], Liu et *al.*[94] e Kiepe et *al.*[81], com desvios absolutos médios na pressão de 0,17, 0,28 e 0,32 MPa, respetivamente.

3. Caraterização de Modelos

3.1. Modelo / Correlação Proposta

O desenvolvimento de modelos e correlações capazes de prever propriedades termodinâmicas é de enorme interesse tanto pelo meio académico como industrial e tem sido abordado por vários autores, sob diferentes formas. As equações de estado, *EoS*, são uma excelente opção para a previsão de propriedades termofísicas de fluídos com por exemplo os equilíbrios de fases, entalpias de vaporização, tensões superficiais, velocidade do som, atividades, entre outras. Além disso, estas podem ser aplicadas a uma vasta gama de temperatura e pressões, inclusive em zonas subcríticas e supercríticas.[142]

Existe uma grande variedade de *EoS* na literatura. As *EoS* cúbicas são muito utilizadas em Engenharia Química devido a sua simplicidade e o fácil manuseamento dos parâmetros dos componentes puros, tais como a temperatura e pressão crítica e o fator acêntrico. A *SRK EoS* [10, 81, 82], *PR EoS* [11, 17, 74, 83], *PT EoS* [84], *CPA EoS* [75] são alguns exemplos de *EoS* cúbicas com uma grande aplicação na modelação de hidrocarbonetos e vários fluídos industriais. Além destas existem também outros tipos de *EoS* clássicas tais como, a Virial *EoS* e as *EoS* de base molecular como a SAFT *EoS.*

Embora seja bastante conhecido que as *EoS* cúbicas conseguem prever satisfatoriamente propriedades volumétricas e equilíbrios de fase dos fluidos supercríticos [142] como os sistemas CO_2+H_2O e CO_2+H_2O+NaCl estas também apresentam algumas limitações, como dependerem de propriedades dos componentes puros para o ajuste dos parâmetros, que nem sempre são de fácil determinação, geralmente requerem muitos parâmetros de ajuste e apresentam alguma complexidade matemática.

Desta forma, modelos termodinâmicos e/ou as correlações mais simples surgem como uma excelente alternativa para colmatar as inúmeras dificuldades que muitas vezes as *EoS* apresentam. Modelos e correlações como os propostos por Soreide-Whitson[143], Teng et *al.*[2], Duan et *al.*[9], Li e Nghiem [87], Chang et *al.*[85], Kumelan et *al.*[144], Chirico et *al.*[145], Garcia´s et *al.*[85] e Spycher et *al.*[112], são alguns dos muitos exemplos de modelos e correlações disponíveis na literatura para prever/estimar dados de equilíbrio liquido-vapor e propriedades dos fluidos como volumes molares e densidades.

3.2. Aplicação do modelo de Teng et *al*. para o sistema CO_2+H_2O

Para a modelação dos dados experimentais para o sistema binário CO_2+H_2O deste trabalho foi escolhido o modelo de Teng et *al.*[2] de entre aqueles modelos existentes na literatura. É um modelo simples, de fácil aplicação e que apresenta um número reduzido de parâmetros de ajuste. O modelo de Teng et *al.*[2] vem expresso em termos da lei de Henry modificada para prever a solubilidade do CO_2 em água, nomeadamente,

$$f\big(CO_2(T,p)\big) = k_H \cdot x_w(CO_2) \qquad \text{Eq. 2}$$

onde $f(CO_2)$ e k_H representam a fugacidade do CO_2 e a constante da lei de Henry, respetivamente, e x_w corresponde à fração molar do CO_2 na fase líquida. Sendo que a constante da lei de Henry tem uma dependência com a temperatura e a pressão, esta exprime-se da seguinte forma:

$$k_H = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot p + \alpha_2 \cdot p^2 \qquad \text{Eq. 3}$$

em que,

$$\alpha_0 = \beta_0 - \beta_1.T + \beta_2.T^2 \qquad \text{Eq. 4}$$

$$\alpha_1 = \beta_3 + \beta_4.T - \beta_5.T^2 \qquad \text{Eq. 5}$$

$$\alpha_2 = \beta_6 \qquad \text{Eq. 6}$$

onde α_i e β_i, com i=1,2,…6, são parâmetros de ajuste.

O modelo proposto necessita da determinação do coeficiente de fugacidade do CO_2 nas condições de temperatura e pressão do sistema. Deste modo o cálculo do coeficiente de fugacidade do CO_2 foi determinado recorrendo à *PR EoS.* Uma vez determinado o coeficiente de fugacidade do CO_2 para cada conjunto de dados *pTx* ajustou-se o modelo aos dados experimentais e determinou-se os parâmetros de ajuste, Tabela 3.1, que permitem a melhor descrição do equilíbrio de fases.

Tabela 3.1. Parâmetros de ajuste do modelo de Teng et *al.*[2] para o sistema CO_2+H_2O.

β0	β1	β2	β3	β4	β5	β6
5200,00567	38,29963	0,07162	103,00840	1,07337	0,00242	0,91018

Do ajuste aos dados experimentais obtém-se um desvio absoluto médio à fração molar de CO_2 em percentagem (%AAD_x_{CO2}) de 5,72%. Pelo gráfico da Figura 3.1 verifica-se que este modelo é capaz de descrever corretamente os dados experimentais.

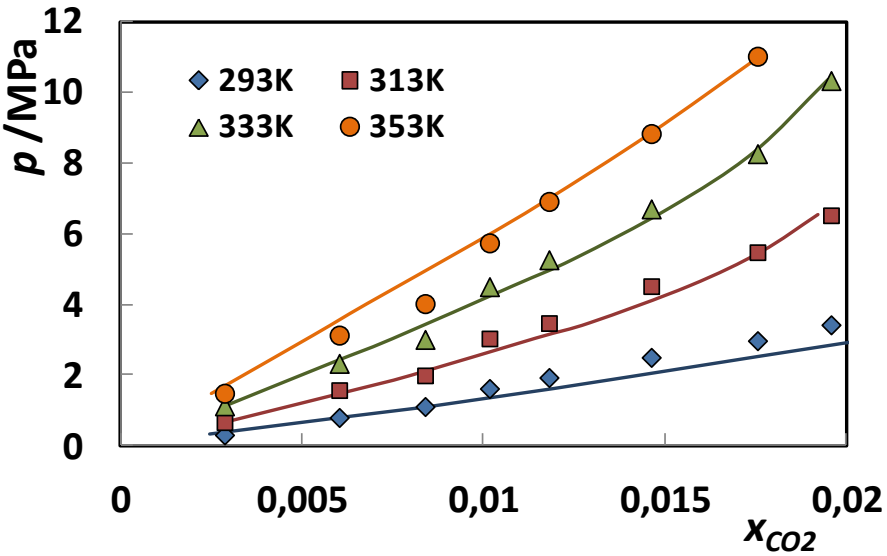

Figura 3.1. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2 + H_2O a diferentes temperaturas. Os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas ao modelo de Teng et *al.*[2]

Uma vez determinados os parâmetros ótimos ajustados apenas aos dados experimentais obtidos neste trabalho, o modelo foi usado de modo preditivo para os dados da literatura, especialmente aqueles fora da zona de concentrações e pressões dos nossos dados experimentais. Apesar do modelo ser capaz de descrever corretamente os dados experimentais dentro da gama de pressões, temperaturas e composições de CO_2 investigadas neste trabalho, falha para composições CO_2 superiores a 0,021 como descrito na Figura 3.2.

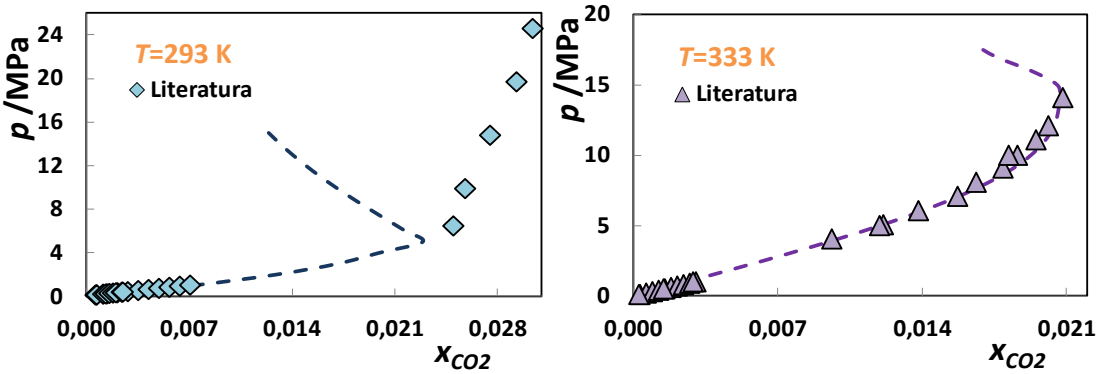

Figura 3.2. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+H_2O, com os símbolos a representarem os dados da literatura [1-3, 7, 9] e as linhas a tracejado o modelo de Teng et *al.*[2] a diferentes *T*.

Pelo facto do modelo depender de uma *EoS* para calcular o coeficiente de fugacidade do CO_2, o que traz uma certa complexidade ao modelo, e por falhar em condições específicas conclui-se que o modelo proposto não é o mais adequado.

3.3. Aplicação da correlação de Chirico et *al.* para o sistema CO_2+H_2O

Chirico et *al.*[145] propôs recentemente uma correlação derivada da lei de Henry estendida capaz de prever a solubilidade do CO_2 em líquidos iónicos, descrita como

$$p = k_{H_{CO2}} . m_{CO_2} . e^{\beta_0 x_{CO_2} + \beta_1 x_{CO_2} T + \beta_2 x_{CO_2}^2 + \beta_3 x_{CO_2}^2 T} \qquad \text{Eq. 7}$$

onde,

$$k_{H_{CO2}} = 30{,}965 - \frac{2351{,}6}{T} - 2{,}6365 \ln(T) \qquad \text{Eq. 8}$$

em que $k_{H_{CO2}}$ representa a constante da lei de Henry do CO_2 no solvente expressa em molalidades.

Esta correlação é de extrema simplicidade, fácil aplicação, e tem um número reduzido de parâmetros de ajuste. Uma vez que a pressão de equilíbrio do sistema CO_2+H_2O apresenta uma menor dependência com a fração molar de CO_2, em todas as temperaturas estudadas, do que o sistema CO_2+IL estudado por Chirico et *al.*[145], reescreveu-se a constante de Henry de modo a que o seu comportamento matemático se adequasse ao equilíbrio de fases em estudo.

Deste modo, a equação que permite melhores resultado é descrita como

$$p = k_{H_{CO2}} m_{CO_2} e^{\beta_0 x_{CO_2} + \beta_1 x_{CO_2} T + \beta_2 x_{CO_2}^2 + \beta_3 x_{CO_2}^2 T} \qquad \text{Eq. 9}$$

sendo, $k_{H_{CO2}} = e^{\alpha_0 + \frac{\alpha_1}{T} + \alpha_2 \, ln(T)}$ Eq.10

e em que os parâmetros α_i e β_i que melhor permitem uma boa descrição do sistema em estudo estão tabelados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Parâmetros de ajuste da correlação proposta, para o sistema CO_2+H_2O.

α0	α1	α2	α3	β0	β1	β2
106,56378	-0,26310	-2797,21235	7,86681	199,54542	-11496,17272	-28,09101

No desenvolvimento da correlação teve-se a preocupação de que o termo que descreve a constante de Henry também se ajustasse ao valor da constante de Henry obtida

experimentalmente, reconhecendo de antemão que este critério acarretaria alguma incerteza à correlação.

Contudo, contrariamente ao proposto por Chirico et *al.*[145] a constante de Henry aqui considerada engloba não só o termo descrito pela Eq. 8 mas todos os termos descritos na Eq. 9 com exceção da molalidade do gás. Deste modo, a constante de Henry será descrita como

$$k_{H,CO_2} = e^{\alpha_0+\frac{\alpha_1}{T}+\alpha_2\, ln(T)} e^{\beta_0 x_{CO_2}+\beta_1 x_{CO_2} T+\beta_2 x_{CO_2}^2+\beta_3 x_{CO_2}^2 T} \qquad \text{Eq. 11}$$

e em que a correlação proposta toma a forma

$$p = k_{H_{CO2}} m_{CO_2} \qquad \text{Eq. 12}$$

A correlação proposta permite um ajuste aos dados experimentais com uma *%AAD* de 2,55% para a pressão, e 7,16% para a constante de Henry (Tabela C. 1).

Como descrito na Figura 3.3 a correlação proposta descreve bem os dados experimentais, para composições molares de CO_2 até 0,02 e na gama de temperaturas entre 283-363 K.

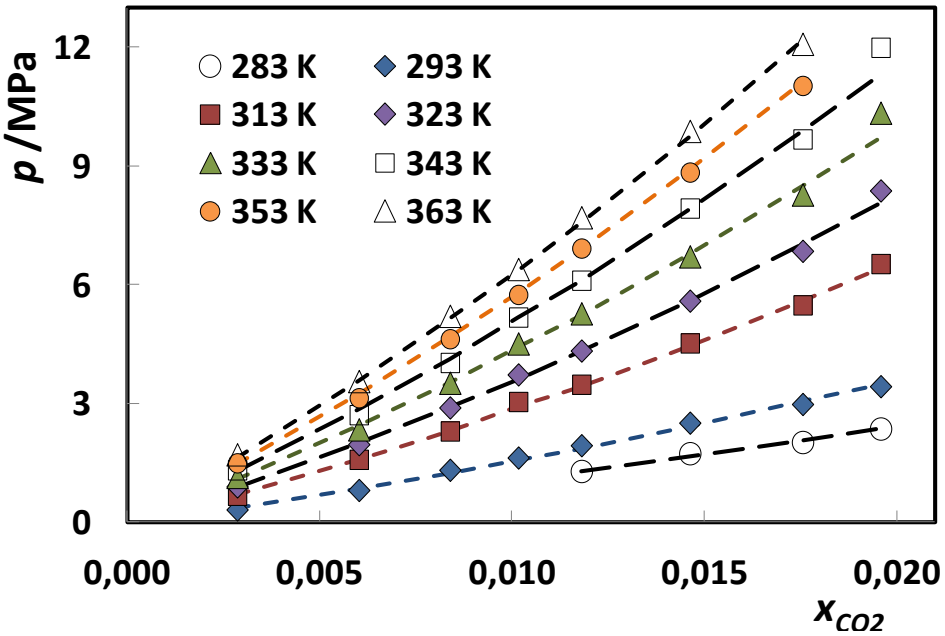

Figura 3.3. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+H_2O. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas a tracejado correspondem à correlação proposta na Eq. 9.

De modo a avaliar a aplicabilidade da correlação para composições e pressões superiores às investigadas experimentalmente, e estabelecer assim os limites desta, a correlação foi usada de modo preditivo para descrever os dados da literatura. Como descrito na Figura 3.4, a correlação proposta é capaz de descrever os dados experimentais para frações

molares de CO_2 até 0,02, independentemente da temperatura e da pressão, com uma %AAD de 8,13%.

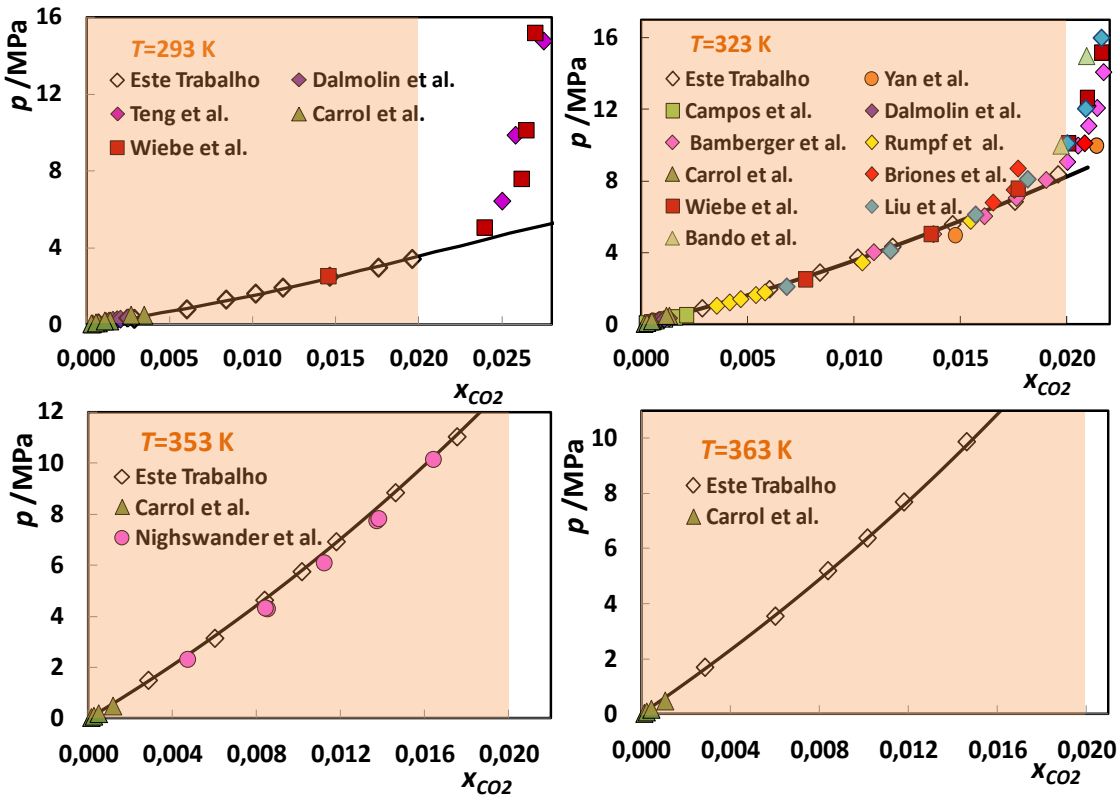

Figura 3.4. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+H_2O. As linhas representam a correlação proposta, as zonas sombreadas delimitam a área de validade da correlação, e os símbolos vazios e cheios correspondem aos dados experimentais e da literatura, respetivamente.[1-7, 16, 17, 85, 91]

3.4. Modelação do sistema CO_2+H_2O+NaCl

Visto que a correlação proposta no ponto anterior é capaz de descrever o sistema CO_2+H_2O adequadamente e tendo em consideração que a adição de sal ao sistema binário leva a um aumento, bem definido, da pressão de equilíbrio, considerou-se estender a correlação descrita pela Eq. 12 para o sistema ternário, sob a premissa de que na ausência de sal esta se reduzisse à equação original. Desta forma era necessário adicionar um novo termo à constante de Henry capaz de descrever o efeito do sal na pressão de equilíbrio.

Uma vez que os dados experimentais deste trabalho cobrem uma gama pequena de frações molares de CO_2 (0,006, 0,012, 0,016) e de molalidades de sal (0,25, 0,5, 1 e 2 mol.kg^{-1}) usaram-se, juntamente com os nossos, os dados da literatura para obter o melhor ajuste possível, garantindo assim a aplicabilidade da correlação numa maior gama de composições e pressões.

Para determinar o melhor termo que permitisse descrever o efeito do sal na solubilidade do CO_2 em água investigaram-se vários efeitos. Numa primeira etapa determinaram-se e investigaram-se as constantes de Henry, descritas em termos da molalidade do sal, em função da temperatura e da molalidade do CO_2 (Figura 3.5), verificou-se que estas apresentam um comportamento linear, como descrito na Figura 3.6, que pode ser descrito da seguinte forma

$$H_{12} = k_A . m_{Sal} + k_B \qquad \text{Eq. 13}$$

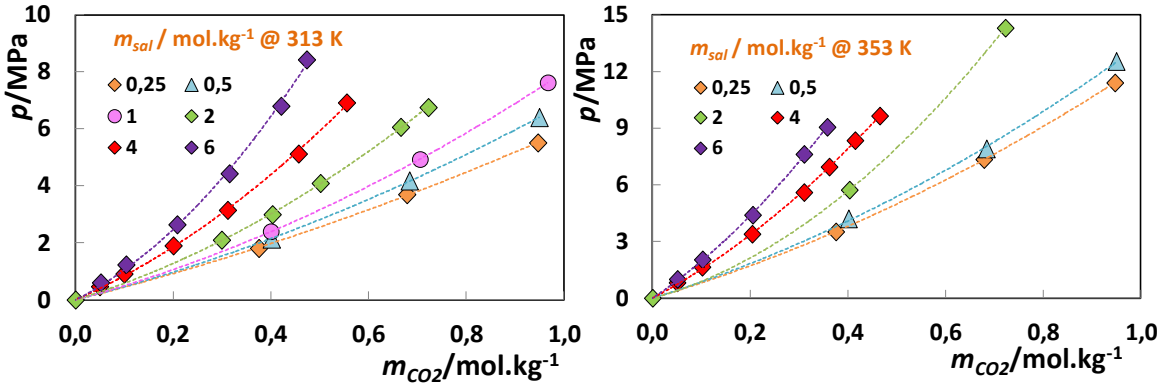

Figura 3.5. Constante de Henry em função de m_{CO2} para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl para diferentes molalidades de sal.

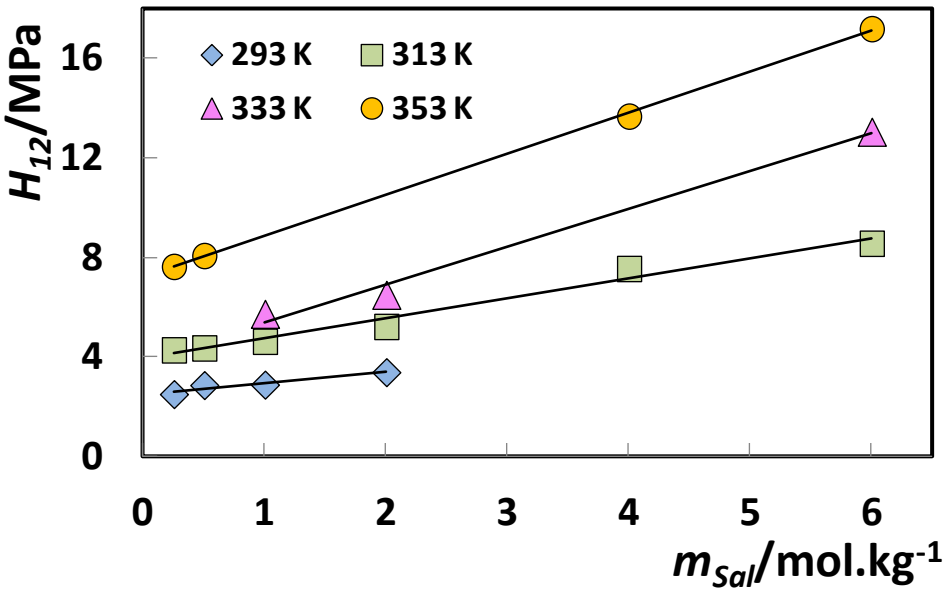

Figura 3.6. Representação gráfica da constante de Henry em função de m_{Sal} para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl para diferentes temperaturas.

Num segundo passo investigou-se, Figura 3.7, a dependência da constante de Henry com a temperatura, avaliando também a dependência das constantes k_A e k_B descritas na

Eq. 13 com a temperatura. Desta análise verificou-se que tanto k_A como k_B apresentam um comportamento exponencial que pode ser descrito como

$$k_A = k_1 e^{k_2 T} \qquad \text{Eq. 14}$$

$$k_B = k_3 e^{k_4 T} \qquad \text{Eq. 15}$$

Uma vez compreendido o efeito do sal na constante de Henry e a sua dependência com a molalidade do CO_2 e com a temperatura pode-se reescrever a Eq. 13 como

$$H_{12} = \left(k_1 e^{k_2 T} m_{sal} + k_3 e^{k_4 T}\right) \qquad \text{Eq. 16}$$

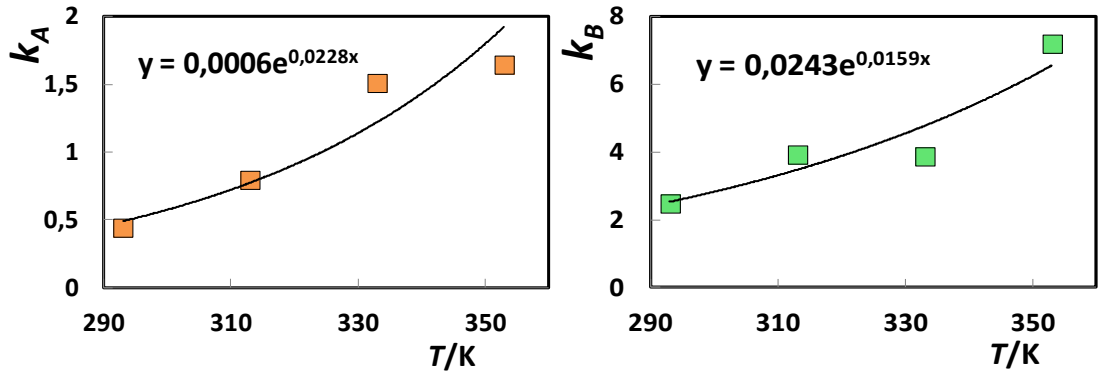

Figura 3.7. Representação gráfica das constantes k_A e k_B em função da temperatura para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl.

Para descrever o efeito do sal na solubilidade de CO_2 em H_2O decidiu-se incorporar o termo descrito pela Eq. 16 na correlação proposta para o sistema binário, Eq. 12. Contudo, era necessário avaliar qual a melhor forma de incorporar este efeito. A primeira hipótese passou por somar este termo à constante de Henry da correlação inicial, Eq. 11, reescrevendo-se a expressão da Eq. 12 da seguinte forma

$$p = \left(k_{H,CO_2} + H_{12}\right) m_{CO_2} \qquad \text{Eq. 17}$$

Este ajuste aos dados experimentais e a respetiva determinação dos parâmetros k_i(i=1, 2, 3 e 4) (Tabela 3.3) resultou num desvio médio absoluto na pressão de 23,27%, como descrito na Figura 3.8.

Esta nova correlação embora respeitasse a premissa assumida inicialmente, com um incremento na pressão de equilíbrio de 1E-5 quando a molalidade do sal é 0, apresentava além de um desvio relativamente elevado uma incapacidade de descrever o efeito do sal na pressão de equilíbrio, como descrito na Figura 3.8.

Assim, testou-se uma segunda hipótese, que passou por multiplicar o termo descrito na Eq.16 na constante de Henry do modelo proposto para o sistema CO_2+H_2O. Deste modo a correlação descrita pela Eq. 12 toma a seguinte forma

$$p = (k_{H,CO_2} H_{12}) m_{CO_2} \qquad \text{Eq. 18}$$

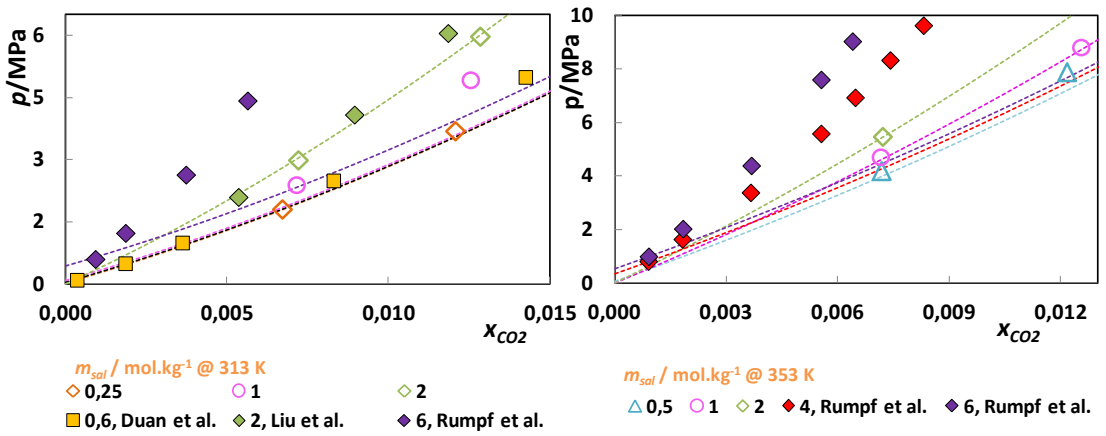

Figura 3.8. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl. As linhas correspondem à correlação proposta e os símbolos aos dados experimentais.[73, 91, 94]

O ajuste aos dados experimentais e a respetiva determinação dos parâmetros k_i(*i*=1, 2, 3 e 4), (Tabela 3.3), resultou num desvio absoluto médio na pressão de 5,52%. Ao contrário da primeira hipótese a correlação proposta é agora capaz de descrever corretamente o efeito do sal na pressão de equilíbrio, como descrito pelas linhas a tracejado da Figura 3.9.

Com o intuito de melhorar a descrição dos dados experimentais adicionou-se um novo termo a constante de Henry, transformando a correlação na seguinte forma

$$p = (k_{H,CO_2} H_{12}{}^{b}) m_{CO_2} \qquad \text{Eq. 19}$$

O ajuste aos dados experimentais e a determinação dos parâmetros k_i(*i*=1, 2, 3 e 4) e *b* para esta hipótese, (Tabela 3.3), resultou numa ligeira melhoria da descrição dos dados, apresentando uma %*AAD* de 3,22%.

Embora que os dados experimentais sejam bem descritos usando esta terceira hipótese, Figura 3.9, a premissa assumida inicialmente não é respeitada, com o termo inerente ao sal a tomar o valor de 1,08 quando a molalidade do sal é 0. Deste modo esta hipótese foi descartada.

Da análise aos valores de K_i obtidos do ajuste usando a Eq. 18 verificou-se que k_3 tinha um valor muito próximo de 1. Deste modo, com objetivo de simplificar a equação e reduzir o número de parâmetros avaliou-se o efeito de reescrever a expressão descrita pela Eq. 16 sem

o parâmetro k_3, na qualidade do ajuste da correlação. Sem o parâmetro k_3 a correlação reduz-se a

$$p = \left[e^{\alpha_0+\frac{\alpha_1}{T}+\alpha_2 \ln(T)} e^{\beta_0 x_{CO_2}+\beta_1 x_{CO_2}T+\beta_2 x_{CO_2}^2+\beta_3 x_{CO_2}^2 T}\left(k_1 e^{(k_2.T)} m_{Sal} + e^{(k_4 T)}\right)\right] m_{CO_2} \qquad \text{Eq. 20}$$

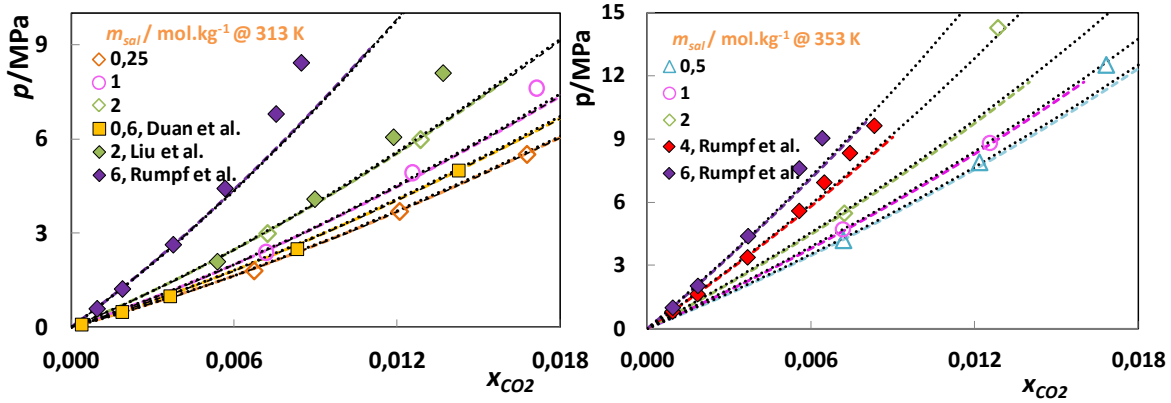

Figura 3.9. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl. As linhas a tracejado e a ponteado correspondem ao ajuste da correlação descrita pelas Eqs. 18 e 19, respetivamente. Os símbolos representam os dados experimentais.

Tabela 3.3. Parâmetros de ajuste das várias correlações propostas, K^*, para o sistema CO_2+H_2O+NaCl.

	$k_{H,CO_2} + H_{12}$	$k_{H,CO_2} H_{12}$	$k_{H,CO_2} (H_{12})^b$	$k_{H,CO_2} H_{12}$
α0		106,56378		
α1		-0,26310		
α2		-2797,21235		
α3		7,86681		
β0		199,54542		
β1		-11496,17272		
β2		-28,09101		
K1	0,01591	6,21631	6,40984	6,75827
K2	0,00480	-0,00964	-0,00950	-0,00988
K3	0,14718	0,99313	0,97224	
K4	-0,04276	-0,00006	0,00003	-0,00009
b			0,95110	
$\Delta p_{médio}$ / MPa	**0,53**	**0,05**	**0,07**	**0,05**
%AAD	**23,27**	**5,52**	**3,22**	**5,52**

Verifica-se ainda que para este sistema que a correlação é válida para pressões até 8 MPa, temperaturas até 413 K, frações molares de CO_2 até 0,015 e molalidades de sal até 6 mol.kg^{-1}.

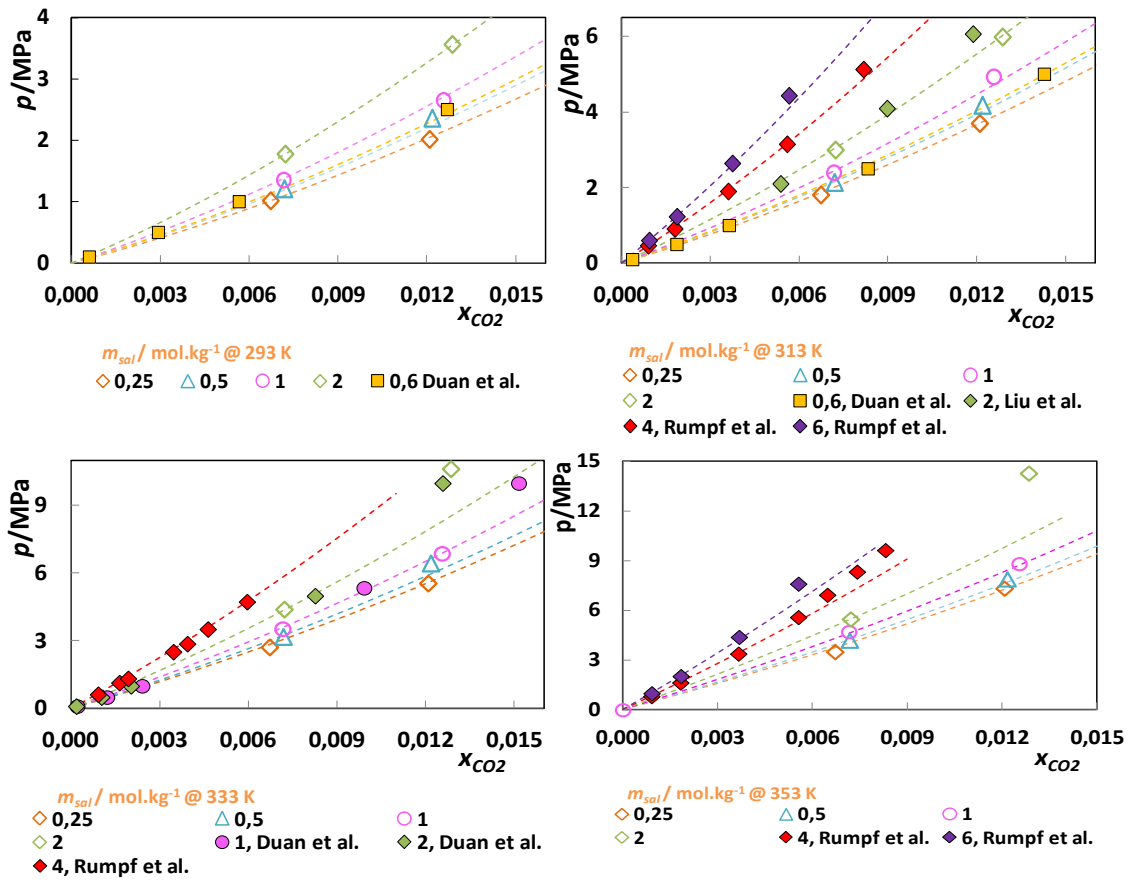

Figura 3.10. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl. Os símbolos correspondem aos dados experimentais [73, 91, 94, 118] e as linhas à correlação proposta.

Uma vez que se introduziu um novo termo à correlação proposta para o sistema binário, mesmo tendo em conta que este novo termo toma um valor de aproximadamente 1 (0,975) quando a molalidade do sal é zero, é necessário avaliar o seu impacto no ajuste aos dados experimentais do sistema binário CO_2+H_2O. Como seria de esperar, a correlação proposta é capaz de ajustar corretamente os dados experimentais sem perda de precisão, como descrito na Figura 3.11, com uma %*AAD* de 2,73% valor muito próximo do obtido quando usado a correlação na sua forma original (Eq. 9).

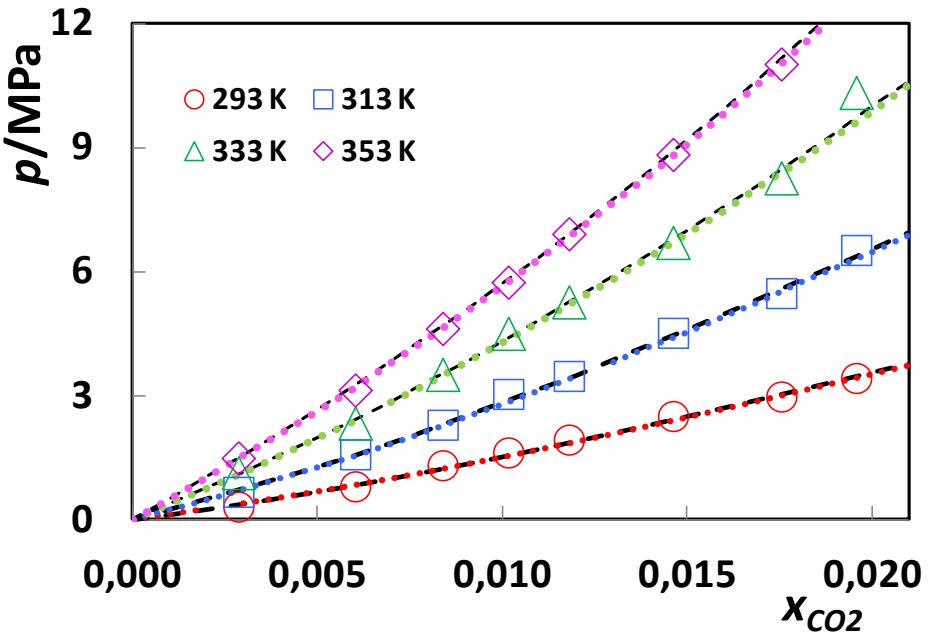

Figura 3.11. Diagrama *pTx* para o sistema binário CO_2+H_2O. As linhas a preto correspondem à correlação proposta, Eq. 9, e os pontos a cores à correlação proposta na sua forma final, Eq. 20.

3.5. Extensão da correlação proposta para outros sistemas salinos

O estudo do equilíbrio de fases de sistemas como o CO_2+água / salmoura tem uma forte relevância para o uso e armazenamento de CO_2 na indústria petrolífera. [127] Não obstante do seu elevado interesse, a disponibilidade de dados experimentais, especialmente abrangendo sistemas com salmouras, é escasso e extremamente limitado na gama de pressões, composições e temperaturas.

Embora, como descrito nos tópicos anteriores, o sistema CO_2+H_2O+NaCl se encontre bem descrito na literatura o mesmo não é verdade para outros sistemas salinos. Sistemas como:

CO_2+H_2O+$NaNO_3$ está apenas descritos por Kiepe et *al.*[10] e Rumpf e Maurer [146] na gama de temperaturas de 313 a 433 K, pressões de 0,6 a 10 MPa, molalidades de sal de 2 a 4 mol.kg^{-1} e frações molares de CO_2 de 0,001 a 0,030;

CO_2+H_2O+KNO_3 está apenas descrito pelo trabalho de Kiepe et *al.*[10] na gama de temperaturas de 313 a 373, pressões de 0,6 a 10 MPa, molalidades de sal de 1 mol.kg^{-1} e frações molares de CO_2 de 0,001 a 0,025;

CO_2+H_2O+$CaCl_2$ está apenas descrito pelo trabalho de Liu et *al.*[94] e Prutton e Savage [98] na gama de temperaturas de 318 K, pressões de 2 a 16 MPa, molalidades de sal de 2 mol.kg^{-1} e frações molares de CO2 de 0,005 a 0,016;

CO_2+H_2O+Na_2SO_4 está apenas descritos pelos trabalhos de Yasunishi e Yoshida [130] e Bermejo et *al.*[11] na gama de temperaturas de 288 a 368 K, pressões de 0,1 a 14 MPa, molalidades de sal de 0,25 a 6 mol.kg^{-1}e frações molares de CO_2 de 0,007 a 0,012;

CO_2+H_2O+KCl está apenas descritos pelos trabalhos de Kiepe et *al.*[81], Yasunishi e Yoshida[130], Liu et *al.*[94], Markham e Kobe [102], El-Maghraby et *al.*[147], Shu-Xin et *al.*[148] e Kamps et *al.*[149] na gama de temperaturas de 273 a 353 K, pressões de 0,1 a 18 MPa, molalidades de sal de 0,1 a 4 mol.kg^{-1} e frações molares de CO_2 de 0,003 a 0,018;

Relevante é também o facto de além de ser reduzida a quantidade de dados, a maioria dos sistemas apresenta discrepâncias consideráveis entre autores.

3.5.1. Cloreto de potássio

À parte do número reduzido de dados e da reduzida gama de pressões, temperaturas e molalidades de sal para os quais dados experimentais estão disponíveis, verifica-se ainda que existem discrepâncias importantes entre os diferentes autores. Por exemplo, os dados experimentais de Kiepe et *al.*[81] e Kamps et *al.*[149], para a mesma temperatura e mesma molalidade de sal, 353 K e 4 mol.kg^{-1}, apresentam discrepâncias relevantes, como descrito na Figura 3.12.

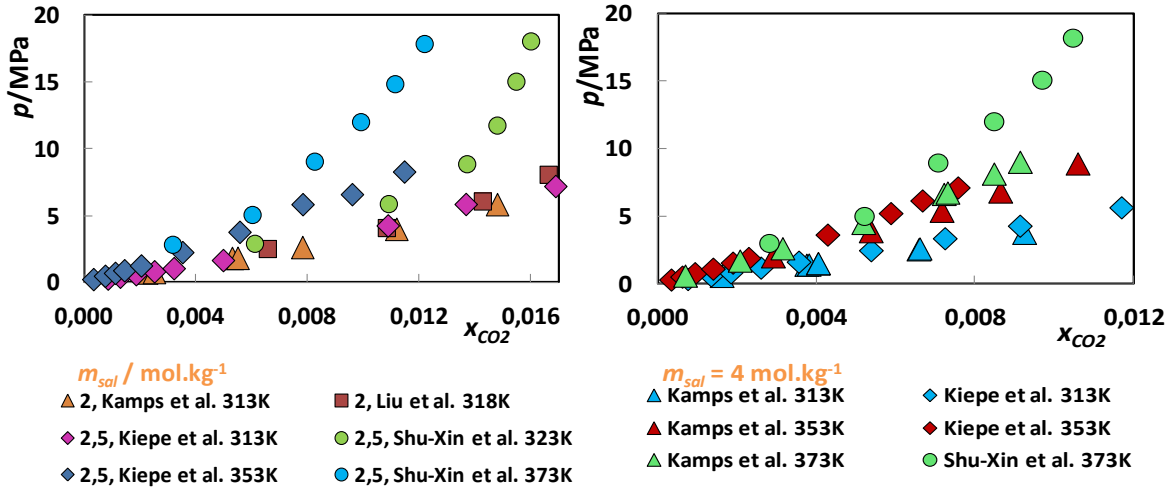

Figura 3.12. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+KCl. Os símbolos correspondem aos dados da literatura.[81, 127, 149]

Na mesma figura, verifica-se ainda para a molalidade de sal de 4 mol.kg^{-1}, e para a temperatura de 373 K, os dados reportados pelo Shu-Xin et *al.*[148] e Kamps et *al.*[149] apresentam não só comportamentos distintos como tendências opostas. Da análise aos dados experimentais, os dados de Kamps et *al.*[149] aparentam ser os dados que apresentam incoerências com os demais. Os dados experimentais de Shu-Xin et *al.*[148], Kiepe et *al.*[81] e Liu et *al.*[94] apresentam comportamentos coerentes e concordantes.

Como descrito na Figura 3.13 e Figura 3.14 verifica-se, para os dados reportados por Shu-Xin et *al.*[148], Kiepe et *al.*[81] e Liu et *al.*[94], que a correlação proposta consegue descrever corretamente os dados experimentais com uma %*AAD* de 4,51% e desvios absolutos médios

na pressão de 0,07 MPa. Como seria de esperar pelo modelo matemático inerente à correlação, esta permite apenas descrever o diagrama de fases na zona linear das pressões de equilíbrio. Devido à incoerência dos dados experimentais observada o ajuste da correlação proposta aos dados experimentais reportados por Kamps et *al.*[149] fez-se separadamente do ajuste feito aos dados de Shu-Xin et *al.*[148], Kiepe et *al.*[81] e Liu et *al.*[94], obtendo-se uma %*AAD* de 4,64% e um desvio absoluto médio na pressão de 0,14 MPa, usando os parâmetros representados na Tabela C. 2, como descrito na Figura 3.15.

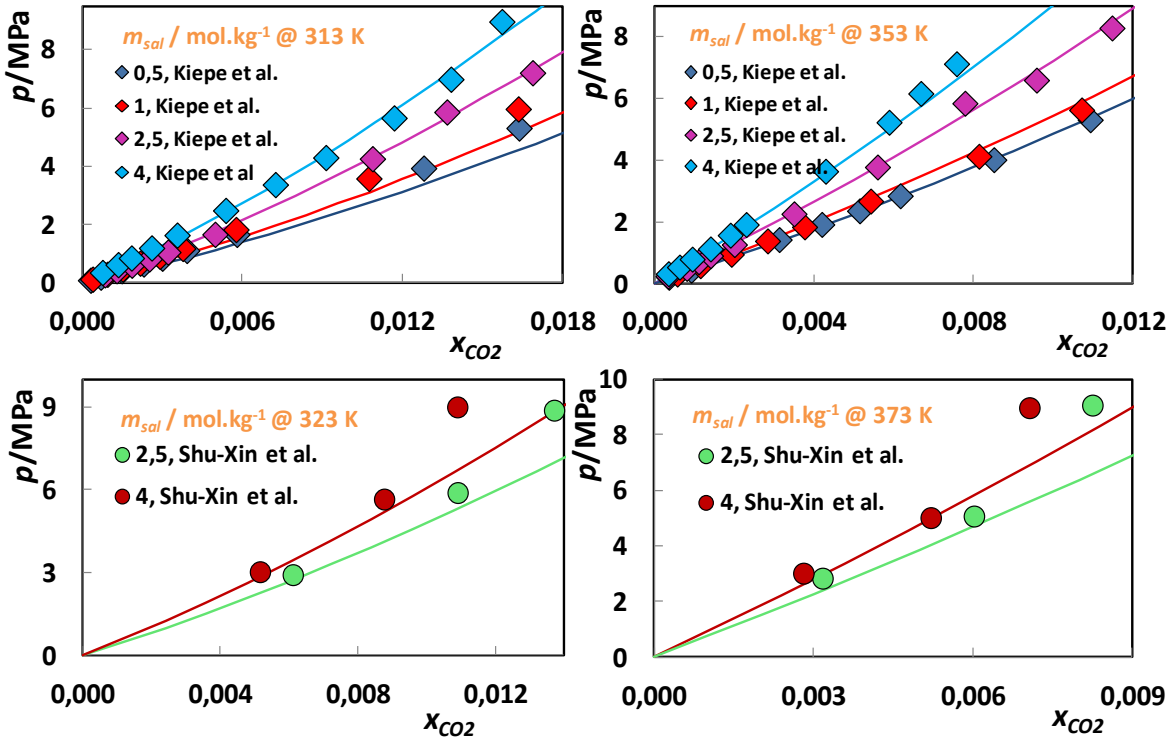

Figura 3.13. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+KCl. Os símbolos correspondem aos dados experimentais[81, 127] e as linhas à correlação proposta.

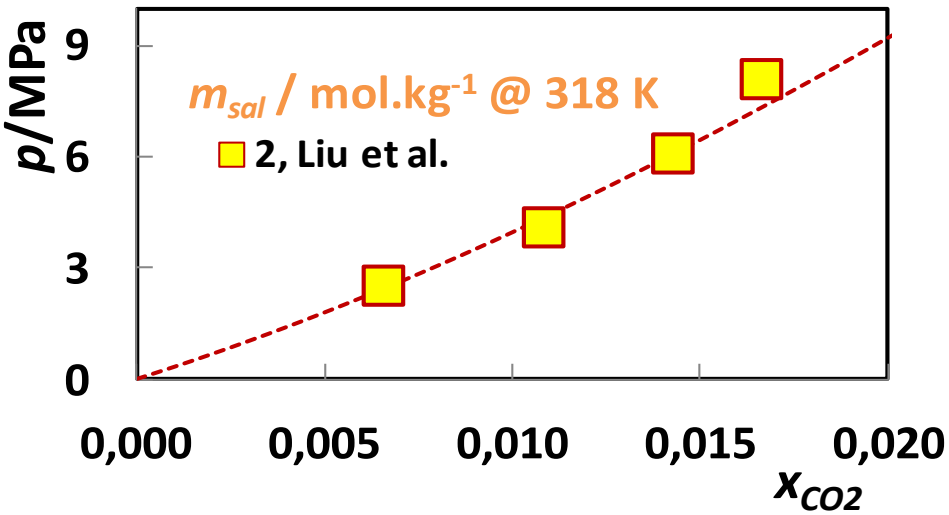

Figura 3.14. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+KCl. Os símbolos correspondem aos dados experimentais[94] e a linha a tracejado à correlação proposta.

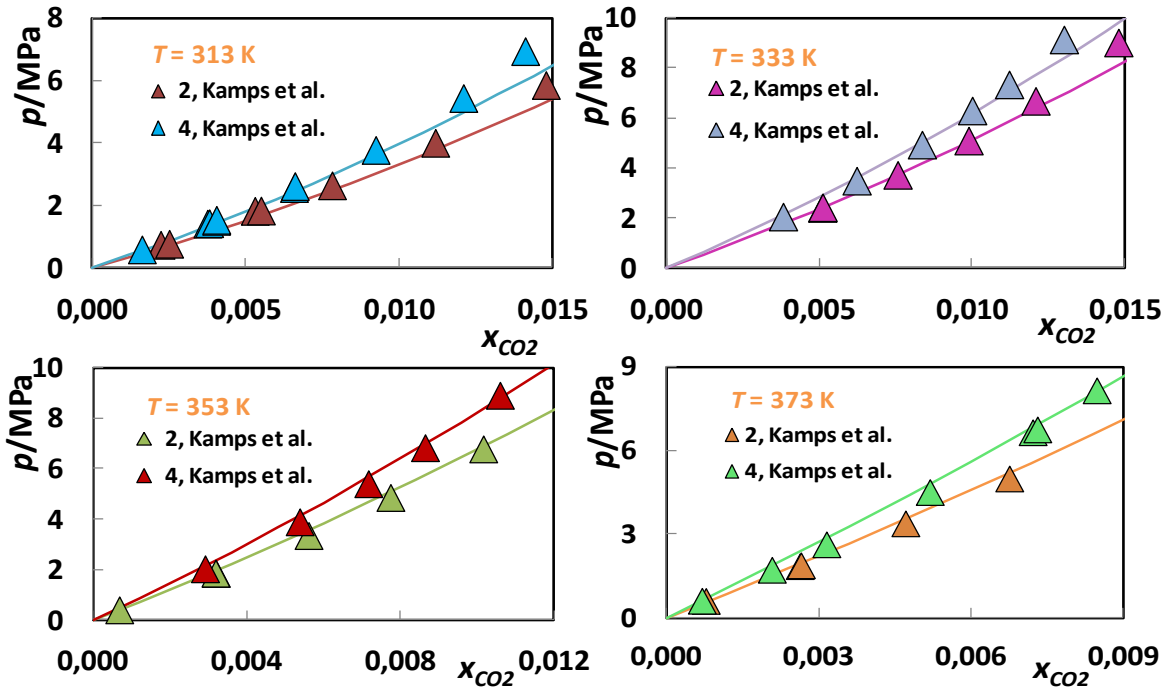

Figura 3.15. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+KCl. Os símbolos correspondem aos dados experimentais[149] e as linhas à correlação proposta.

3.5.2. Nitrato de sódio e Nitrato de potássio

Dados para os sistemas ternários CO_2+H_2O+KNO_3 e CO_2+H_2O+$NaNO_3$ são também escassos e limitados essencialmente ao artigo do Kiepe et *al.*[10]. Tendo em consideração que para o sistema com KNO_3 apenas temos disponíveis os dados reportados por este autor, verifica-se que estes apresentam um comportamento coerente com o que é previsto pela literatura, isto é, verifica-se um efeito *salting out* a aumentar com o aumento da temperatura, como descrito na Figura 3.16, com um desvio absoluto médio à pressão de 1,57 MPa.

Também para o sistema com o $NaNO_3$ reportados por Kiepe et *al.*[81] verifica-se que estes dados são concordantes com os dados reportados por Rumpf et *al.*[146], com desvios absolutos médios à pressão de 0,05 e 0,03 MPa para os dados de Kiepe et *al.*[81].e Rumpf et *al.*[146], respetivamente.

A correlação proposta foi estendida para estes sais, $NaNO_3$ e KNO_3. Porém, fez-se um ajuste único para os dados reportados por Kiepe et *al.*[10] e Rumpf et *al.*[146] relativo ao sistema com $NaNO_3$ onde obteve-se um desvio absoluto médio à pressão de 0,07 MPa, e outro ajuste aos dados de reportados por Kiepe et *al.*[10] para o sistema com KNO_3 em que se obteve um desvio absoluto médio à pressão de 1,57 MPa.

Este ajuste leva a obtenção de dois conjuntos de parâmetros, Tabela C. 2, para a correlação por cada sal e permite um bom ajuste aos dados experimentais, Figura 3.17 e Figura

3.18,com uma %AAD de 3,92 e 4,33% para os sistemas com $NaNO_3$ e KNO_3, respetivamente, na zona linear das pressões de equilíbrio.

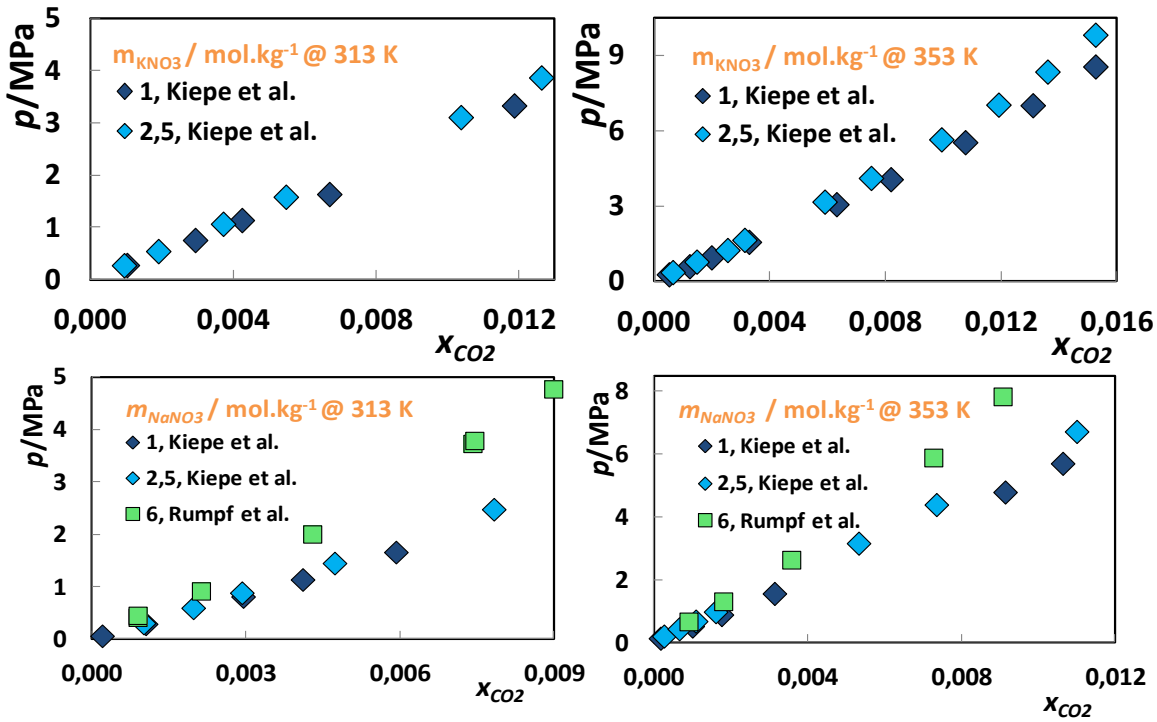

Figura 3.16. Diagrama *pTx* para os sistemas ternários CO_2+H_2O+KNO_3 e CO_2+H_2O+$NaNO_3$, respetivamente. Os símbolos representam os dados experimentais para os sistemas ternários em análise.[10, 146]

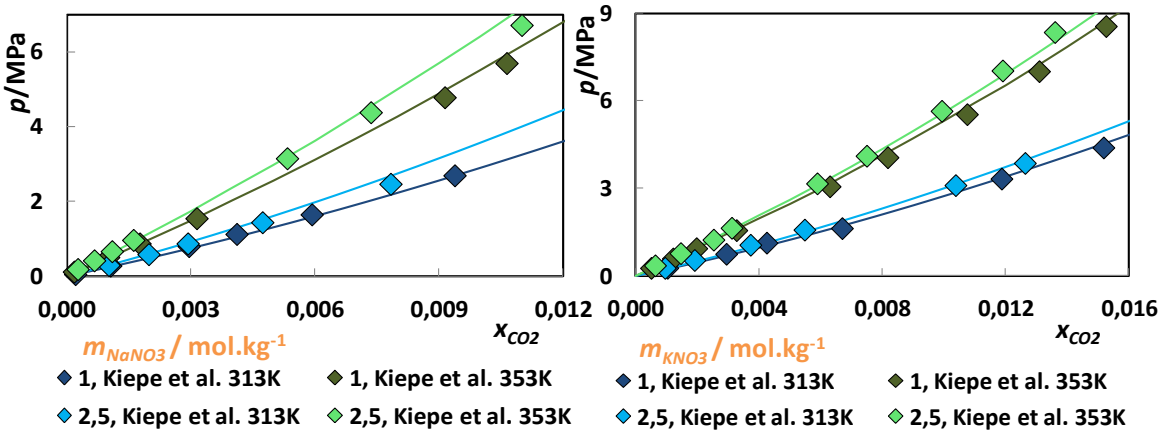

Figura 3.17. Diagrama *pTx* para os sistemas ternários CO_2+H_2O+$NaNO_3$ e CO_2+H_2O+KNO_3, respetivamente. As linhas representam à correlação proposta.[10]

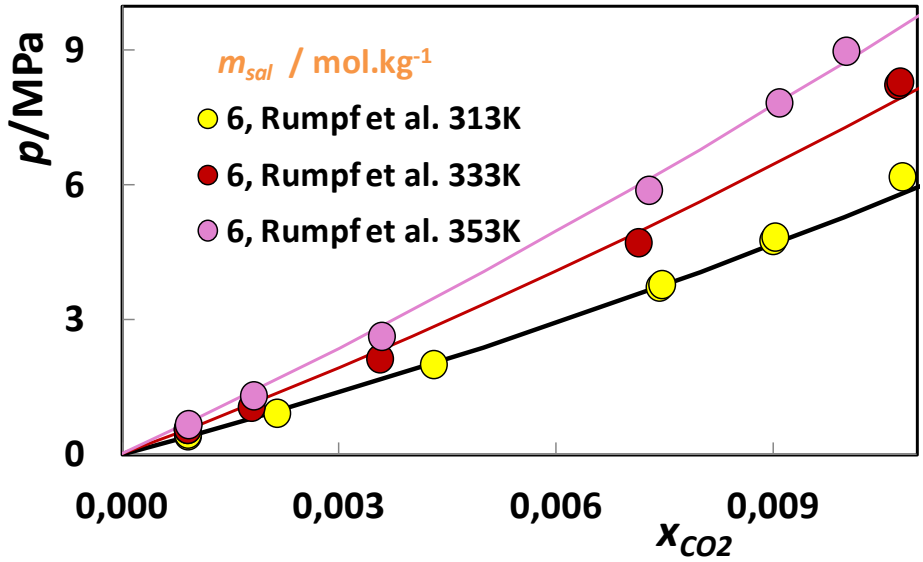

Figura 3.18. Diagrama *pTx* para o sistema ternário CO_2+H_2O+$NaNO_3$. Os símbolos correspondem aos dados experimentais[146] e as linhas à correlação proposta.

3.5.3. Cloreto de cálcio e Sulfato de sódio

No que diz respeito aos dados de Bermejo et *al*.[11] para o sistema CO_2+H_2O+Na_2SO_4 e os de Liu et *al*.[94] para o sistema CO_2+H_2O+$CaCl_2$, pode-se dizer que a correlação proposta permite um bom ajuste aos dados experimentais disponíveis, como se pode verificar pela Figura 3.19, com %*AAD* na pressão de 4,06 e 11,34%, respetivamente. Os parâmetros ajustados para estes sais estão listados na Tabela C. 2.

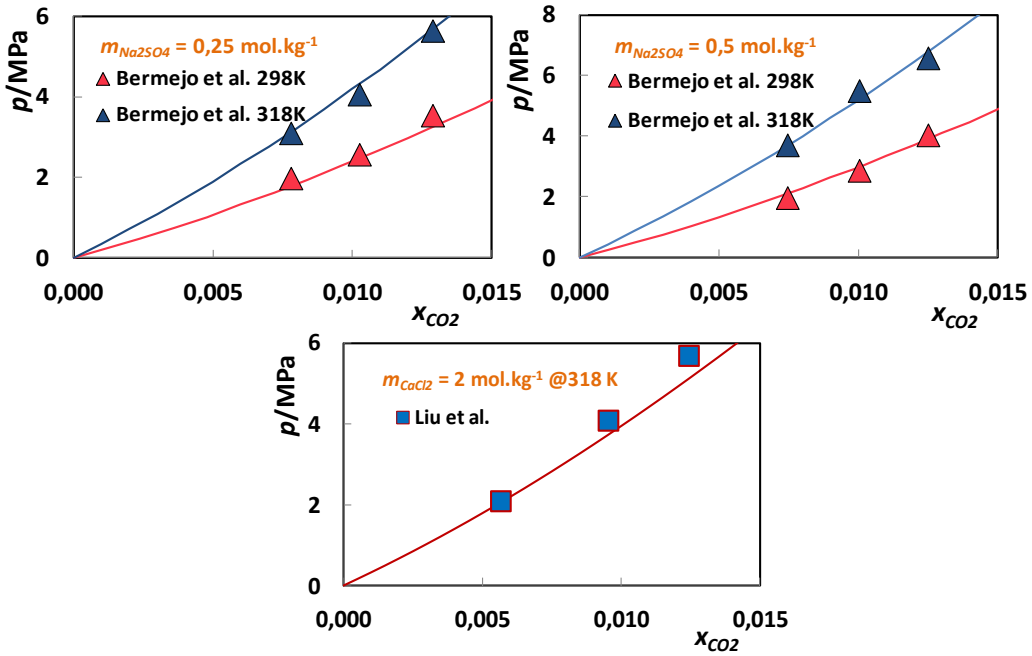

Figura 3.19. Diagrama *pTx* para os sistemas ternários CO_2+H_2O+Na_2SO_4 e CO_2+H_2O+$CaCl_2$, respetivamente. Os símbolos representam aos dados da literatura [11, 94] e as linhas a cheio correspondem ao ajuste da correlação proposta.

3.5.4. Avaliação do efeito dos sais na solubilidade de CO_2 em H_2O

Relativamente ao efeito dos sais, observa-se que o NaCl tem um efeito maior na solubilidade do CO_2 na água. O sistema com o KCl apresenta maior solubilidade de CO_2 e consequentemente menor pressão de equilíbrio do que o sistema com o NaCl, por outras palavras, o NaCl tem um efeito *salting-out* mais forte que o KCl, como se pode visualizar na Figura 3.20. Segundo Boström e Ninham [150] este efeito deve-se ao catião K^+ apresentar um raio maior (2,69 Å) do que o Na^+ (1,99 Å) logo, uma hidratação menor. Consequentemente, em solução aquosa o KCl tem um limite de saturação menor, e pode ser verificado pela menor energia livre de solvatação do NaCl (-183,9 kcal.mol^{-1}) face à do KCl (-163,9 kcal.mol^{-1}).

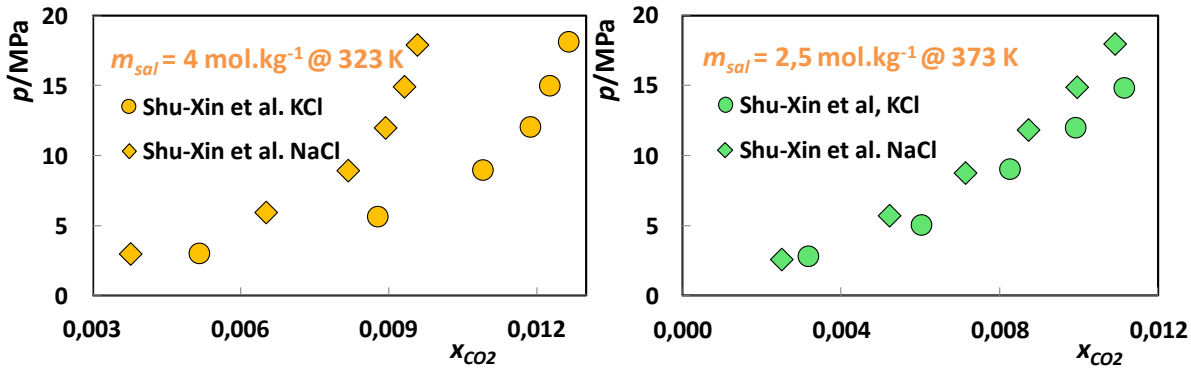

Figura 3.20. Diagrama *pTx* comparativo para os sistemas CO_2+H_2O+KCl e CO_2+H_2O+NaCl à diferentes temperaturas e molalidades de sal, respetivamente. Os símbolos correspondem aos dados da literatura.[127]

Avaliando o efeito dos outros saís aqui estudados nomeadamente o Na_2SO_4, o $CaCl_2$, o $NaNO_3$ e o KNO_3, pudemos observar que o sistema com o Na_2SO_4 apresenta um efeito *salting-out* mais forte do que o NaCl e os restantes sais, como descrito na Figura 3.21. Por outro lado, verifica-se que o KCl apresenta maior solubilidade de CO_2 e uma menor pressão de equilíbrio do que o sistema com o $CaCl_2$, ou seja, o $CaCl_2$ tem um efeito *salting-out* mais pronunciado do que o sistema com o KCl. Não obstante a isto, para os sistemas com o $NaNO_3$ e o KNO_3 observa-se um efeito *salting-out* menor, em comparação o sistema com o KCl. E por fim, verifica-se que o sistema com o $NaNO_3$ tem um *salting-out* maior do que o sistema com KNO_3.

Em suma, verifica-se que o efeito *salting-out* que estes sais têm na solubilidade de CO_2 em água segue a sequência, Na_2SO_4 > NaCl > $CaCl_2$ > KCl > $NaNO_3$ > KNO_3.

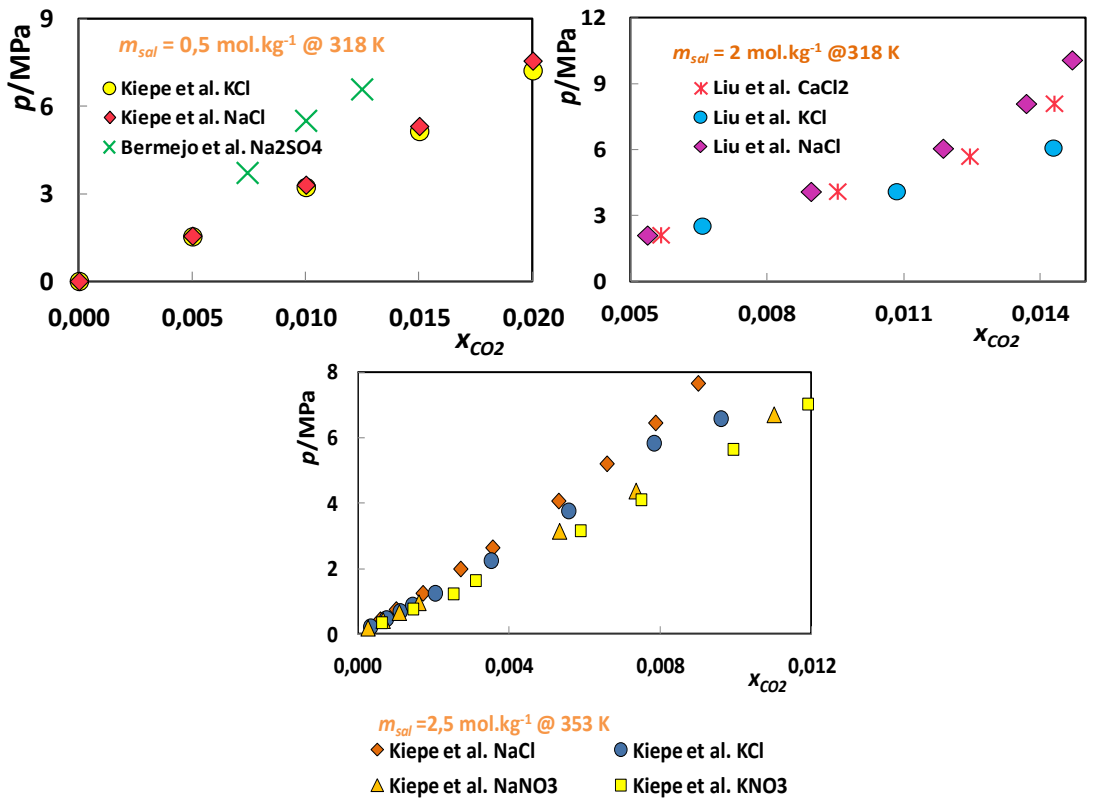

Figura 3.21. Diagrama *pTx* comparativo para os sistemas com Na_2SO_4, NaCl, $CaCl_2$, KCl, $NaNO_3$ e KNO_3 a diferentes temperaturas e molalidade sal, respetivamente. Os símbolos correspondem aos dados da literatura.[10, 11, 81, 94]

4. Conclusões

O estudo da solubilidade do CO_2, em água pura e em salmouras, tem recebido cada vez mais destaque nos últimos anos devido à grande influência que este tem em diversos processos desenvolvidos na indústria petrolífera. Apesar disso, para este tipo de estudo, ainda se tem verificado uma enorme falta de dados experimentais de qualidade na literatura, acerca do equilíbrio de fases dos sistemas de CO_2+H_2O+Sais; dados que permitam descrever o diagrama de fases em função de temperaturas e pressões e altas molalidades de sal.

Nesta dissertação o estudo da solubilidade do CO_2 em água pura (temperaturas entre 283 e 363 K, pressões entre 0,3 e 12 MPa e frações molares de CO_2 entre 0,003 e 0,020) e da solubilidade do CO_2 em H_2O+NaCl para (temperaturas entre 293 e 353 K, pressões entre 1 e 14 MPa frações molares de CO_2 de 0,006, a 0,016 e molalidade de sal de 0,25 a 2 $mol.kg^{-1}$,) foi medido de modo a validar a célula e a metodologia usada. Esta validação permitirá no futuro entender o estudo do equilíbrio de fases do CO_2 em soluções salinas para sais que atualmente se encontram mal descritos na literatura.

Como comumente descrito na literatura, a pressão de equilíbrio dos sistemas estudados tem uma forte dependência com a temperatura, concentração de CO_2 e sal. Observa-se um aumento da pressão de equilíbrio com o aumento da temperatura, da concentração de CO_2 e da concentração de sal, além disso, verifica-se um aumento gradual para frações molares de CO_2 inferiores a 0,02 mas exponencial para concentrações superiores. Verifica-se ainda que o sal tem um efeito de *Salting out*, ou seja, a adição do sal leva a um aumento da pressão de equilíbrio ou diminuição da solubilidade.

Várias correlações foram estudadas para correlacionar os dados experimentais tanto do sistema binário como do sistema ternário. Inicialmente optou-se pelo modelo de Teng et *al.*[2] pela sua simplicidade, fácil aplicação e por apresentar um número reduzido de parâmetros de ajuste. Embora o modelo tenha sido capaz de descrever bem os dados experimentais obtidos nesta tese para o sistema CO_2+H_2O, numa gama reduzida de composições de CO_2, o mesmo não se verificou quando se estendeu a sua capacidade preditiva para os dados disponíveis na literatura. Mas, o facto de esta depender de uma *EoS* para o cálculo do coeficiente de fugacidade do CO_2 torna a sua aplicabilidade mais complexa. Por estes motivos esta correlação foi descartada.

Deste modo optou-se pela correlação proposta por Chirico et *al*.[145] para descrever a pressão de equilíbrio, primeiramente do sistema binário CO_2+H_2O, e posteriormente dos sistemas ternários CO_2+H_2O+NaCl e outros sais, cujos dados estão disponíveis na literatura.

Uma vez que a pressão de equilíbrio deste sistema apresenta uma menor dependência com a fração molar de CO_2, em todas as temperaturas estudadas, do que o sistema estudado por Chirico et *al*.[145], para desenvolver a correlação, reescreveu-se esta de modo a que o seu comportamento matemático se adequasse ao equilíbrio de fases em estudo. A correlação foi então ajustada e os seus parâmetros determinados, apenas com os dados experimentais do sistema binário CO_2+H_2O determinados neste trabalho. Em seguida, a capacidade preditiva da correlação foi avaliada face aos dados disponíveis na literatura e os seus limites de aplicabilidade determinados.

Verificou-se que a correlação proposta é capaz de descrever corretamente, com uma %*AAD* na pressão de 2,55% o sistema CO_2+H_2O para frações molares de CO_2 até 0,02 e temperaturas de 283 a 363 K.

Numa segunda fase, estendeu-se a correlação proposta para o sistema ternário CO_2+H_2O+NaCl, sob a premissa de que na ausência de sal esta se reduzisse à equação original. Tendo em conta que a adição de sal ao sistema binário leva a um aumento, bem definido, da pressão de equilíbrio, adicionámos um novo termo na constante de Henry capaz de descrever o efeito do sal na pressão de equilíbrio. Este novo termo é apenas dependente da temperatura e da molalidade de sal e permite uma boa correlação dos dados experimentais com uma %*AAD* na pressão de 5,52%.

A correlação foi ainda estendida para outros sais, como KCl, $NaNO_3$, KNO_3, Na_2SO_4 e o $CaCl_2$ apresentando uma %*AAD* na pressão inferior a 11,34%.

Não obstante a falta de dados experimentais na literatura relativos à solubilidade do CO_2 nestes sais, limitou o estudo e obrigou que no caso de dados discordantes entre vários autores a correlação fosse aplicada a cada conjunto, demonstrando no entanto a flexibilidade da correlação.

5. Trabalho futuro

Como proposta de trabalhos futuros, começarei por apresentar algumas sugestões que penso serem bastante pertinentes e que poderão ser feitas e dar continuidade ao estudo deste tipo de sistemas relatados ao longo desta dissertação.

Assim passo a citar: - Ampliar a descrição dos diagramas de fase dos sistemas avaliados, principalmente os sistemas ternários; - Estender o estudo da solubilidade do CO_2 nos sistemas aquosos com diferentes sais, sobretudo aqueles que estão maioritariamente presentes na água do mar, tais como o NaCl, KCl, $CaCl_2$, entre outros; - Verificar a aplicabilidade da correlação proposta para estes sistemas.

Referências Bibliográficas

1. Dalmolin, I., Skovroinski, E., Biasi, A., Corazza, M. L., Dariva, C., Oliveira, J. V., *Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water.* Fluid Phase Equilibria, 245 (**2006**) 193-200.
2. Teng, H., Yamasaki, A., Chun, M. K., Lee, H., *Solubility of liquid CO2 in water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa and densities of the corresponding aqueous solutions.* The Journal of Chemical Thermodynamics, 29 (**1997**) 1301-1310.
3. Carroll, J. J., Slupsky, J. D., Mather, A. E., *The solubility of carbon dioxide in water at low pressure.* J. Phys. Chem. Ref. Data, 20 (**1991**) 1201-1209.
4. Wiebe, V. L. G. a. R., *The Solubility in Water of Carbon Dioxide at 50, 75 and 100 °C, at Pressures to 700 Atmospheres.* Journal of the American Chemical Society, 1939, 61 (2) (**1939**) 315–318.
5. Wiebe, V. L. G. a. R., *The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40 Cº and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical Phenomena.* Journal of the American Chemical Society, 1940, 62 (4) (**1940**) 815–817
6. Campos, C. E. P. S., Villardi, H. G. D. A., Pessoa, F. L. P., Uller, A. M. C., *Solubility of Carbon Dioxide in Water and Hexadecane: Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling.* Journal of Chemical & Engineering Data, 54 (**2009**) 2881-2886.
7. Bamberger, A., Sieder, G., Maurer, G., *High-pressure (vapor-liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide-water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K.* The Journal of Supercritical Fluids, 17 (**2000**) 97-110.
8. Valtz, A., Chapoy, A., Coquelet, C., Paricaud, P., Richon, D., *Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K.* Fluid Phase Equilibria, 226 (**2004**) 333-344.
9. Duan, Z., Sun, R., *An improved model calculating CO2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar.* Chemical Geology, 193 (**2003**) 257-271.
10. Kiepe, J., Horstmann, S., Fischer, K., Gmehling, J., *Experimental determination and prediction of gas solubility data for CO2-H2O mixtures containing NaNO3 or KNO3.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 42 (**2003**) 3851-3856.
11. Bermejo, M. D., Martín, A., Florusse, L. J., Peters, C. J., Cocero, M. J., *The influence of Na2SO4 on the CO2 solubility in water at high pressure.* Fluid Phase Equilibria, 238 (**2005**) 220-228.
12. Portier, S., Rochelle, C., *Modelling CO2 solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 °C and from 1 to 300 bar: Application to the Utsira Formation at Sleipner.* Chemical Geology, 217 (**2005**) 187-199.
13. Matouš, J., Šobr, J., Novak, J., Pick, J., *Solubility of carbon dioxide in water at pressures up to 40 atm.* Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 34 (**1969**) 3982-3985.
14. Li, Y.-H., Tsui, T.-F., *The Solubility of CO2 in Water and Sea Water.* J. Geophys. Res., 76 (**1971**) 4203-4207.
15. Rumpf, B., Maurer, G., *An experimental and theoretical investigation on the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of strong electrolytes.* Berichte der Bunsengesellschaft fuer physikalische chemie, 97 (**1993**) 85-97.

16. Briones, J. A., Mullins, J. C., Thies, M. C., Kim, B. U., *Ternary phase equilibria for Acetic Acid-Water mixtures with Supercritical Carbon-Dioxide.* Fluid Phase Equilibria, 36 (**1987**) 235-246.
17. Nighswander, J. A., Kalogerakis, N., Mehrotra, A. K., *Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt. % sodium chloride solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200 ºC.* Journal of Chemical & Engineering Data, 34 (**1989**) 355-360.
18. Ventura, S. P. M., Pauly, J., Daridon, J. L., Marrucho, I. M., Dias, A. M. A., Coutinho, J. A. P., *High-Pressure Solubility Data of Methane in Aniline and Aqueous Aniline Systems.* Journal of Chemical & Engineering Data, 52 (**2007**) 1100-1102.
19. Pauly, J., Coutinho, J., Daridon, J.-L., *High pressure phase equilibria in methane-waxy systems: 1. Methane-heptadecane.* Fluid Phase Equilibria, 255 (**2007**) 193-199.
20. Vitu, S., Jaubert, J.-N., Pauly, J., Daridon, J.-L., Barth, D., *Phase equilibria measurements of CO2-methyl cyclopentane and CO2-isopropyl cyclohexane binary mixtures at elevated pressures.* The Journal of Supercritical Fluids, 44 (**2008**) 155-163.
21. Alves, D. A. d. P., *Sequestro e Armazenamento de CO2 – Aplicação da tecnologia em Portugal*, in *Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO)*2008, Universidade de Aveiro.
22. Rubin, E. S., Mantripragada, H., Marks, A., Versteeg, P., Kitchin, J., *The outlook for improved carbon capture technology.* Progress in Energy and Combustion Science, 38 (**2012**) 630-671.
23. IEA, *Energy technology perspectives 2010* in *scenarios and strategies to 2050*, I.E.A. OECD, Editor 2010, IEA PUBLICATIONS: Paris. p. 72.
24. Costa, I. V. L. d., *Análise do Potencial Técnico do Sequestro Geológico de CO2 no Setor Petróleo no Brasil*, Fevereiro de 2009, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
25. Bachu, S., Adams, J. J., *Sequestration of CO2 in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO2 in solution.* Energy Conversion and Management, 44 (**2003**) 3151-3175.
26. IEA, *Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*, 2011, Cambridge University Press: United Kingdom and New York, NY, USA.
27. Martins, V. F. B., *Purificação de biogás usando líquidos iónicos como absorvente*, in *Departamento de Química* 2012, Universidade de Aveiro.
28. Ferronato, M., Gambolati, G., Janna, C., Teatini, P., *Geomechanical issues of anthropogenic CO2 sequestration in exploited gas fields.* Energy Conversion and Management, 51 (**2010**) 1918-1928.
29. Ametistova, L., Twidell, J., Briden, J., *The sequestration switch: removing industrial CO2 by direct ocean absorption.* Science of The Total Environment, 289 (**2002**) 213-223.
30. Torralba-Calleja, E., Skinner, J., Gutiérrez-Tauste, D., *CO2 Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods.* Journal of Chemistry, 2013 (**2013**) 16.
31. Li, L., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y., *A review of research progress on CO2 capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences.* Fuel, 108 (**2013**) 112-130.
32. Ha-Duong, M., Keith, D., *Carbon storage: the economic efficiency of storing CO2 in leaky reservoirs.* Clean Technologies and Environmental Policy, 5 (**2003**) 181-189.
33. Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M., Meyer, L., *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*2005: Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
34. Herzog, H. J., *Scaling up carbon dioxide capture and storage: From megatons to gigatons.* Energy Economics, 33 (**2011**) 597-604.
35. Pires, J. C. M., Martins, F. G., Alvim-Ferraz, M. C. M., Simões, M., *Recent developments on carbon capture and storage: An overview.* Chemical Engineering Research and Design, 89 (**2011**) 1446-1460.

36. Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., Srivastava, R. D., *Advances in CO2 capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2 (**2008**) 9-20.
37. Wang, Y., Xu, Y., Zhang, K., *Investigation of CO2 storage capacity in open saline aquifers with numerical models.* Procedia Engineering, 31 (**2012**) 886-892.
38. Bandara, U. C., Tartakovsky, A. M., Palmer, B. J., *Pore-scale study of capillary trapping mechanism during CO2 injection in geological formations.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 5 (**2011**) 1566-1577.
39. Klara, S. M., Srivastava, R. D., McIlvried, H. G., *Integrated collaborative technology development program for CO2 sequestration in geologic formations—United States Department of Energy R&D.* Energy Conversion and Management, 44 (**2003**) 2699-2712.
40. Adewole, J. K., Ahmad, A. L., Ismail, S., Leo, C. P., *Current challenges in membrane separation of CO2 from natural gas: A review.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 17 (**2013**) 46-65.
41. Olajire, A. A., *CO2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review.* Energy, 35 (**2010**) 2610-2628.
42. Chen, W.-H., Chen, S.-M., Hung, C.-I., *Carbon dioxide capture by single droplet using Selexol, Rectisol and water as absorbents: A theoretical approach.* Applied Energy, 111 (**2013**) 731-741.
43. Middleton, R. S., Kuby, M. J., Wei, R., Keating, G. N., Pawar, R. J., *A dynamic model for optimally phasing in CO2 capture and storage infrastructure.* Environmental Modelling & Software, 37 (**2012**) 193-205.
44. Page, S. C., Williamson, A. G., Mason, I. G., *Carbon capture and storage: Fundamental thermodynamics and current technology.* Energy Policy, 37 (**2009**) 3314-3324.
45. Knapp, T., Mookerjee, R., *Population growth and global CO2 emissions: A secular perspective.* Energy Policy, 24 (**1996**) 31-37.
46. Spigarelli, B. P., Kawatra, S. K., *Opportunities and challenges in carbon dioxide capture.* Journal of CO2 Utilization, 1 (**2013**) 69-87.
47. Damen, K., Troost, M. v., Faaij, A., Turkenburg, W., *A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO2 capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies.* Progress in Energy and Combustion Science, 32 (**2006**) 215-246.
48. Ferreira, A. R. M., *Modelação da Solubilidade do Dióxido de Carbono com a Equação de Eestado Cubic Plus Association*, in *Departamento de Química* 2009, Universidade de Aveiro.
49. Kaggerud, K. H., Bolland, O., Gundersen, T., *Chemical and process integration: Synergies in co-production of power and chemicals from natural gas with CO2 capture.* Applied Thermal Engineering, 26 (**2006**) 1345-1352.
50. Gibbins, J., Chalmers, H., *Carbon capture and storage.* Energy Policy, 36 (**2008**) 4317-4322.
51. Antony T. Buller, O. K. G. d. K., *Carbon dioxide capture, storage and utilization.* (**April 2004**.
52. IPCC, *Carbon Dioxide Capture and Storage*, in *IPCC Special Report Carbon Dioxide Capture and Storage* 2005. p. 442.
53. Parra, D. P., *Desenvolvimento de um sensor de fibra óptica para determinar mudanças de fase do dióxido de carbono (CO_2)*, in *Departamento de Engenharia Mecânica*2010, PUC - Rio.
54. Bobicki, E. R., Liu, Q., Xu, Z., Zeng, H., *Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes.* Progress in Energy and Combustion Science, 38 (**2012**) 302-320.

55. Bachu, S., Bonijoly, D., Bradshaw, J., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N. P., Mathiassen, O. M., *CO2 storage capacity estimation: Methodology and gaps.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 1 (**2007**) 430-443.
56. Haszeldine, R. S., *Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be?* Science, 325 (**2009**) 1647-1652.
57. Stevens, S. H., Kuuskraa, V. A., Gale, J., *Sequestration of CO2 in depleted oil & gas fields: Global capacity, costs, and barriers*. Greenhouse Gas Control Technologies, ed. D.J. Williams, et al.2001, East Melbourne: C S I R O. 278-283.
58. Gaspar Ravagnani, A. T. F. S., Ligero, E. L., Suslick, S. B., *CO2 sequestration through enhanced oil recovery in a mature oil field.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 65 (**2009**) 129-138.
59. Walter, L., Binning, P. J., Oladyshkin, S., Flemisch, B., Class, H., *Brine migration resulting from CO2 injection into saline aquifers – An approach to risk estimation including various levels of uncertainty.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 9 (**2012**) 495-506.
60. Hamelinck, C. N., Faaij, A. P. C., Turkenburg, W. C., van Bergen, F., Pagnier, H. J. M., Barzandji, O. H. M., Wolf, K., Ruijg, G. J., *CO2 enhanced coalbed methane production in the Netherlands.* Energy, 27 (**2002**) 647-674.
61. Li, Z., Dong, M., Li, S., Huang, S., *CO2 sequestration in depleted oil and gas reservoirs—caprock characterization and storage capacity.* Energy Conversion and Management, 47 (**2006**) 1372-1382.
62. Hussen, C., Amin, R., Madden, G., Evans, B., *Reservoir simulation for enhanced gas recovery: An economic evaluation.* Journal of Natural Gas Science and Engineering, 5 (**2012**) 42-50.
63. Nghiem, L., Yang, C., Shrivastava, V., Kohse, B., Hassam, M., Card, C., *Risk mitigation through the optimization of residual gas and solubility trapping for CO2 storage in saline aquifers.* Energy Procedia, 1 (**2009**) 3015-3022.
64. Benson, S. M., Cole, D. R., *CO2 Sequestration in Deep Sedimentary Formations.* Elements, 4 (**2008**) 325-331.
65. De Silva, P. N. K., Ranjith, P. G., *A study of methodologies for CO2 storage capacity estimation of saline aquifers.* Fuel, 93 (**2012**) 13-27.
66. Suekane, T., Nobuso, T., Hirai, S., Kiyota, M., *Geological storage of carbon dioxide by residual gas and solubility trapping.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2 (**2008**) 58-64.
67. Allen, D. E., Strazisar, B. R., Soong, Y., Hedges, S. W., *Modeling carbon dioxide sequestration in saline aquifers: Significance of elevated pressures and salinities.* Fuel Processing Technology, 86 (**2005**) 1569-1580.
68. Xu, T., Apps, J. A., Pruess, K., Yamamoto, H., *Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO2 with H2S and SO2 in a sandstone formation.* Chemical Geology, 242 (**2007**) 319-346.
69. Soong, Y., Goodman, A. L., McCarthy-Jones, J. R., Baltrus, J. P., *Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO2 with brine.* Energy Conversion and Management, 45 (**2004**) 1845-1859.
70. Holloway, S., *Underground sequestration of carbon dioxide—a viable greenhouse gas mitigation option.* Energy, 30 (**2005**) 2318-2333.
71. Darwish, N. A., Hilal, N., *A simple model for the prediction of CO2 solubility in H2O-NaCl system at geological sequestration conditions.* Desalination, 260 (**2010**) 114 -118.
72. Spycher, N., Pruess, K., *CO2-H2O mixtures in the geological sequestration of CO2. II. Partitioning in chloride brines at 12–100 °C and up to 600 bar.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 69 (**2005**) 3309-3320.

73. Duan, Z., Sun, R., Zhu, C., Chou, I. M., *An improved model for the calculation of CO2 solubility in aqueous solutions containing Na+, K+, Ca2+, Mg2+, Cl−, and SO42−.* Marine Chemistry, 98 (**2006**) 131-139.
74. Duan, Z., Moller, N., Weare, J. H., *A high temperature equation of state for the H2O-CaCl2 and H2O-MgCl2 systems.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 70 (**2006**) 3765-3777.
75. Kim, S., Kim, Y., Park, B. H., Lee, J. H., Kang, J. W., *Measurement and correlation of solubility of water in carbon dioxide-rich phase.* Fluid Phase Equilibria, 328 (**2012**) 9-12.
76. Tabasinejad, F., Moore, R. G., Mehta, S. A., Van Fraassen, K. C., Barzin, Y., Rushing, J. A., Newsham, K. E., *Water Solubility in Supercritical Methane, Nitrogen, and Carbon Dioxide: Measurement and Modeling from 422 to 483 K and Pressures from 3.6 to 134 MPa.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (**2011**) 4029-4041.
77. Hassanzadeh, H., Pooladi-Darvish, M., Elsharkawy, A. M., Keith, D. W., Leonenko, Y., *Predicting PVT data for CO2–brine mixtures for black-oil simulation of CO2 geological storage.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2 (**2008**) 65-77.
78. Bahadori, A., Vuthaluru, H. B., Mokhatab, S., *New correlations predict aqueous solubility and density of carbon dioxide.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 3 (**2009**) 474-480.
79. Mao, S., Duan, Z., Hu, J., Zhang, D., *A model for single-phase PVTx properties of CO2–CH4–C2H6–N2–H2O–NaCl fluid mixtures from 273 to 1273 K and from 1 to 5000 bar.* Chemical Geology, 275 (**2010**) 148-160.
80. Harvey, A. H., Prausnitz, J. M., *Thermodynamics of high-pressure aqueous systems containing gases and salts.* AIChE Journal, 35 (**1989**) 635-644.
81. Kiepe, J., Horstmann, S., Fischer, K., Gmehling, J., *Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO2 - H2O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 10 MPa.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 41 (**2002**) 4393-4398.
82. Austegard, A., Solbraa, E., De Koeijer, G., Mølnvik, M. J., *Thermodynamic Models for Calculating Mutual Solubilities in CO2-H2O-CH4 Mixtures.* Chemical Engineering Research and Design, 84 (**2006**) 781-794.
83. Duan, Z., Møller, N., Weare, J. H., *Equations of state for the NaCl-H2O-CH4 system and the NaCl-H2O-CO2-CH4 system: Phase equilibria and volumetric properties above 573 K.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 67 (**2003**) 671-680.
84. Zuo, Y.-X., Guo, T.-M., *Extension of the Patel—Teja equation of state to the prediction of the solubility of natural gas in formation water.* Chemical Engineering Science, 46 (**1991**) 3251-3258.
85. Yan, W., Huang, S., Stenby, E. H., *Measurement and modeling of CO2 solubility in NaCl brine and CO2–saturated NaCl brine density.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 5 (**2011**) 1460-1477.
86. Al-Anezi, K., Somerfield, C., Mee, D., Hilal, N., *Parameters affecting the solubility of carbon dioxide in seawater at the conditions encountered in MSF desalination plants.* Desalination, 222 (**2008**) 548-571.
87. Li, Y.-K., Nghiem, L. X., *Phase equilibria of oil, gas and water/brine mixtures from a cubic equation of state and henry's law.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, 64 (**1986**) 486-496.
88. Diamond, L. W., Akinfiev, N. N., *Solubility of CO2 in water from −1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling.* Fluid Phase Equilibria, 208 (**2003**) 265-290.
89. Chapoy, A., Mohammadi, A. H., Chareton, A., Tohidi, B., Richon, D., *Measurement and Modeling of Gas Solubility and Literature Review of the Properties for the Carbon Dioxide−Water System.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 43 (**2004**) 1794-1802.

90. Sako, T., Sugeta, T., Nakazawa, N., Okubo, T., Sato, M., Taguchi, T., Hiaki, T., *Phase Equilibrium Study of Extraction and Concentration of Furfural Produced in Reactor Using Supercritical Carbon Dioxide.* Journal of Chemical Engineering of Japan, 24 (**1991**) 449-455.
91. Rumpf, B., Nicolaisen, H., Öcal, C., Maurer, G., *Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation.* Journal of Solution Chemistry, 23 (**1994**) 431-448.
92. Li, Z., Dong, M., Li, S., Dai, L., *Densities and Solubilities for Binary Systems of Carbon Dioxide - Water and Carbon Dioxide - Brine at 59 °C and Pressures to 29 MPa.* Journal of Chemical & Engineering Data, 49 (**2004**) 1026-1031.
93. Savary, V., Berger, G., Dubois, M., Lacharpagne, J.-C., Pages, A., Thibeau, S., Lescanne, M., *The solubility of CO2-H2S mixtures in water and 2,0 M NaCl at 120 °C and pressures up to 35,0 MPa.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 10 (**2012**) 123-133.
94. Liu, Y., Hou, M., Yang, G., Han, B., *Solubility of CO2 in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl2 and their mixed salts at different temperatures and pressures.* The Journal of Supercritical Fluids, 56 (**2011**) 125-129.
95. Ferrentino, G., Barletta, D., Balaban, M. O., Ferrari, G., Poletto, M., *Measurement and prediction of CO2 solubility in sodium phosphate monobasic solutions for food treatment with high pressure carbon dioxide.* The Journal of Supercritical Fluids, 52 (**2010**) 142-150.
96. Qin, J., Rosenbauer, R. J., Duan, Z., *Experimental Measurements of Vapor–Liquid Equilibria of the H2O - CO2 - CH4 Ternary System.* Journal of Chemical & Engineering Data, 53 (**2008**) 1246-1249.
97. Wiebe, R., *The Binary System Carbon Dioxide-Water under Pressure.* Chemical Reviews, 29 (**1941**) 475-481.
98. Prutton, C. F., Savage, R. L., *The Solubility of Carbon Dioxide in Calcium Chloride-Water Solutions at 75, 100, 120 °C and High Pressures1.* Journal of the American Chemical Society, 67 (**1945**) 1550-1554.
99. Morrison, T., Billett, F., *730. The salting-out of non-electrolytes. Part II. The effect of variation in non-electrolyte.* Journal of the Chemical Society (Resumed), (**1952**) 3819-3822.
100. King, M. B., Mubarak, A., Kim, J. D., Bott, T. R., *The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxides.* The Journal of Supercritical Fluids, 5 (**1992**) 296-302.
101. Tödheide, K., Franck, E. U., *Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid–Wasser bis zu Drucken von 3500 bar.* Zeitschrift für Physikalische Chemie, 37 (**1963**) 387-401.
102. Markham, A. E., Kobe, K. A., *The Solubility of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Aqueous Salt Solutions.* Journal of the American Chemical Society, 63 (**1941**) 449-454.
103. Teng, H., Yamasaki, A., *Pressure-mole fraction phase diagrams for CO2-pure water system under temperatures and pressures corresponding to ocean waters at depth to 3000 M.* Chemical Engineering Communications, 189 (**2002**) 1485-1497.
104. Bartholomé, E., Friz, H., *Löslichkeit von Kohlendioxyd in Wasser bei höheren Drucken.* Chemie Ingenieur Technik, 28 (**1956**) 706-708.
105. Houghton, G., McLean, A. M., Ritchie, P. D., *Compressibility, fugacity, and water-solubility of carbon dioxide in the region 0–36 atm. and 0–100°C.* Chemical Engineering Science, 6 (**1957**) 132-137.
106. Harned, H. S., Davis, R., *The Ionization Constant of Carbonic Acid in Water and the Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Salt Solutions from 0 to 50 °C.* Journal of the American Chemical Society, 65 (**1943**) 2030-2037.
107. Takenouchi, S., Kennedy, G. C., *The binary system CO2 - H2O at high temperatures and pressures.* American Journal of Science, 262 (**1964**) 1055-1074.

108. Takenouchi, S., Kennedy, G. C., *The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures.* American Journal of Science, 263 (**1965**) 445-454.
109. Zawisza, A., Malesinska, B., *Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2-5 MPa and at temperatures up to 473 K.* Journal of Chemical & Engineering Data, 26 (**1981**) 388-391.
110. Dhima, A., de Hemptinne, J.-C., Moracchini, G., *Solubility of light hydrocarbons and their mixtures in pure water under high pressure.* Fluid Phase Equilibria, 145 (**1998**) 129-150.
111. Crovetto, R., *Evaluation of Solubility Data of the System CO2 - H2O from 273 K to the Critical Point of Water.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, 20 (**1991**) 575-589.
112. Spycher, N., Pruess, K., Ennis-King, J., *CO2-H2O mixtures in the geological sequestration of CO2. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 °C and up to 600 bar.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 67 (**2003**) 3015-3031.
113. Servio, P., Englezos, P., *Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate.* Fluid Phase Equilibria, 190 (**2001**) 127-134.
114. Anderson, G. K., *Solubility of Carbon Dioxide in Water under Incipient Clathrate Formation Conditions.* Journal of Chemical & Engineering Data, 47 (**2002**) 219-222.
115. Gillespie, P., Wilson, G., *GPA Research Report RR-48 Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria: Water-Methane, Water-Carbon Dioxide, Water-Hydrogen Sulfide, Water-n-Pentane, Water-Methane-n-Pentane.* Gas Processors Association: Tulsa, OK, (**1982**) 1-79.
116. D'Souza, R., Patrick, J. R., Teja, A. S., *High pressure phase equilibria in the carbon dioxide - n-Hexadecane and carbon dioxide — water systems.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, 66 (**1988**) 319-323.
117. Dohrn, R., Bünz, A. P., Devlieghere, F., Thelen, D., *Experimental measurements of phase equilibria for ternary and quaternary systems of glucose, water, CO2 and ethanol with a novel apparatus.* Fluid Phase Equilibria, 83 (**1993**) 149-158.
118. Bando, S., Takemura, F., Nishio, M., Hihara, E., Akai, M., *Solubility of CO2 in Aqueous Solutions of NaCl at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa.* Journal of Chemical & Engineering Data, 48 (**2003**) 576-579.
119. Hu, J., Duan, Z., Zhu, C., Chou, I. M., *PVTx properties of the CO2–H2O and CO2–H2O–NaCl systems below 647 K: Assessment of experimental data and thermodynamic models.* Chemical Geology, 238 (**2007**) 249-267.
120. Yang, S. O., Yang, I. M., Kim, Y. S., Lee, C. S., *Measurement and prediction of phase equilibria for water-CO2 in hydrate forming conditions.* Fluid Phase Equilibria, 175 (**2000**) 75-89.
121. Seitz, J. C., Blencoe, J. G., *The CO2-H2O system. I. Experimental determination of volumetric properties at 400 °C, 10 –100 MPa.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 63 (**1999**) 1559-1569.
122. Sabirzyanov, A., Il'in, A., Akhunov, A., Gumerov, F., *Solubility of water in Supercritical carbon dioxide.* High temperature, 40 (**2002**) 203-206.
123. Vorholz, J., Harismiadis, V. I., Rumpf, B., Panagiotopoulos, A. Z., Maurer, G., *Vapor-liquid equilibrium of water, carbon dioxide, and the binary system, water-carbon dioxide, from molecular simulation.* Fluid Phase Equilibria, 170 (**2000**) 203-234.
124. Marin, C., Patroescu, C., *Modelling solubility of CO2 into pure water and electrolites aqueous solutions.* Revista De Chimie, 57 (**2006**) 669-674.
125. El-Maghraby, R., Pentland, C., Iglauer, S., Blunt, M., *A fast method to equilibrate carbon dioxide with brine at high pressure and elevated temperature including solubility measurements.* The Journal of Supercritical Fluids, 62 (**2011**) 55-59.

126. Nicolaisen, H., *Phase Equilibria in Aqueous Electrolyte Solutions* 1994, Technical University of Denmark. Department of Chemical Engineering
186.
127. Hou, S.-X., Maitland, G. C., Trusler, J. P. M., *Phase equilibria of (CO2-H2O-NaCl) and (CO2-H2O-KCl): Measurements and modeling.* The Journal of Supercritical Fluids, 78 (**2013**) 78-88.
128. Mao, S., Zhang, D., Li, Y., Liu, N., *An improved model for calculating CO2 solubility in aqueous NaCl solutions and the application to CO2–H2O–NaCl fluid inclusions.* Chemical Geology, 347 (**2013**) 43-58.
129. Dubessy, J., Tarantola, A., Sterpenich, J., *Modélisation des équilibres liquide-vapeur dans les systèmes H2O-CO2-NaCl et H2O-H2S-NaCl jusqu' 270 °C.* Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 60 (**2005**) 339-355.
130. Yasunishi, A., Yoshida, F., *Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions.* Journal of Chemical & Engineering Data, 24 (**1979**) 11-14.
131. Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., Kito, S., Ito, K., *Salting-out parameters of gas solubility in aqueous solutions.* Journal of Chemical Engineering of Japan, 3 (**1970**) 18-24.
132. Ellis, A. J., Golding, R. M., *The solubility of carbon dioxide above 100 degrees C in water and in sodium chloride solutions.* American Journal of Science, 261 (**1963**) 47-60.
133. Sørensen, H., Pedersen, K. S., Christensen, P. L., *Modeling of gas solubility in brine.* Organic Geochemistry, 33 (**2002**) 635-642.
134. Ji, X., Tan, S. P., Adidharma, H., Radosz, M., *SAFT1-RPM Approximation Extended to Phase Equilibria and Densities of CO2−H2O and CO2−H2O−NaCl Systems.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 44 (**2005**) 8419-8427.
135. Carvalho, P. J., Álvarez, V. H., Machado, J. J. B., Pauly, J., Daridon, J. L., Marrucho, I. M., Aznar, M., Coutinho, J. A. P., *High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids.* The Journal of Supercritical Fluids, 48 (**2009**) 99-107.
136. Carvalho, P. J., Ferreira, A. R., Oliveira, M. B., Besnard, M., Cabaço, M. I., Coutinho, J. A. P., *High Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide in Carbon Disulfide and Carbon Tetrachloride.* Journal of Chemical & Engineering Data, (**2011**.
137. Carvalho, P. J. M., *Treatment of natural gas streams with ionic liquids*, in *Departamento de Química* 2011, Universidade de Aveiro.
138. Carvalho, P. J., Coutinho, J. A. P., *The polarity effect upon the methane solubility in ionic liquids: a contribution for the design of ionic liquids for enhanced CO2/CH4 and H2S/CH4 selectivities.* Energy Environ. Sci., 4 (**2011**) 4614-4619.
139. Carvalho, P. J., Coutinho, J. o. A. P., *On the Nonideality of CO2 Solutions in Ionic Liquids and Other Low Volatile Solvents.* The Journal of Physical Chemistry Letters, 1 (**2010**) 774-780.
140. Coutinho, J. A. P., Carvalho, P. J., Oliveira, N. M. C., *Predictive methods for the estimation of thermophysical properties of ionic liquids.* RSC Advances, 2 (**2012**) 7322-7346.
141. Pereira, L. M. C., *Captura de Poluentes de Correntes Pós-combustão com Líquidos Iónicos*, in *Departamento de Química* 2012, Universidade de Aveiro.
142. Li, H., Jakobsen, J. P., Wilhelmsen, Ø., Yan, J., *PVTxy properties of CO2 mixtures relevant for CO2 capture, transport and storage: Review of available experimental data and theoretical models.* Applied Energy, 88 (**2011**) 3567-3579.
143. Søreide, I., Whitson, C. H., *Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO2, N2, and H2 S with pure water and NaCl brine.* Fluid Phase Equilibria, 77 (**1992**) 217-240.
144. Kumełan, J., Pérez-Salado Kamps, Á., Tuma, D., Maurer, G., *Solubility of CO2 in the ionic liquid [hmim][Tf2N].* The Journal of Chemical Thermodynamics, 38 (**2006**) 1396-1401.

145. Chirico, R. D., Diky, V., Magee, J. W., Frenkel, M., Marsh, K. N., *Thermodynamic and thermophysical properties of the reference ionic liquid: 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl)sulfonyl amide (Including mixtures). PART 2. Critical Evaluation and Recommended Property alues (IUPAC Technical Report).* Pure and Applied Chemistry, 81 (**2009**) 791-828.
146. Rumpf, B., Xia, J., Maurer, G., *An experimental investigation of the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions containing sodium nitrate or ammonium nitrate at temperatures from 313 K to 433 K and pressures up to 10 MPa.* The Journal of Chemical Thermodynamics, 29 (**1997**) 1101-1111.
147. El-Maghraby, R. M., Pentland, C. H., Iglauer, S., Blunt, M. J., *A fast method to equilibrate carbon dioxide with brine at high pressure and elevated temperature including solubility measurements.* The Journal of Supercritical Fluids, 62 (**2012**) 55-59.
148. Hou, S.-X., Maitland, G., Trusler, J. P. M., *Phase Equilibria of (CO2 - H2O - NaCl) and (CO2 - H2O - KCl): Measurements and Modeling.* The Journal of Supercritical Fluids, 78 (**2013**) 78-88.
149. Pérez-Salado Kamps, Á., Meyer, E., Rumpf, B., Maurer, G., *Solubility of CO2 in Aqueous Solutions of KCl and in Aqueous Solutions of K2CO3.* Journal of Chemical & Engineering Data, 52 (**2007**) 817-832.
150. Boström, M., Ninham, B. W., *Contributions from Dispersion and Born Self-Free Energies to the Solvation Energies of Salt Solutions.* The Journal of Physical Chemistry B, 108 (**2004**) 12593-12595.

Apêndice

Apêndice A – Esquema representativo da célula de alta pressão

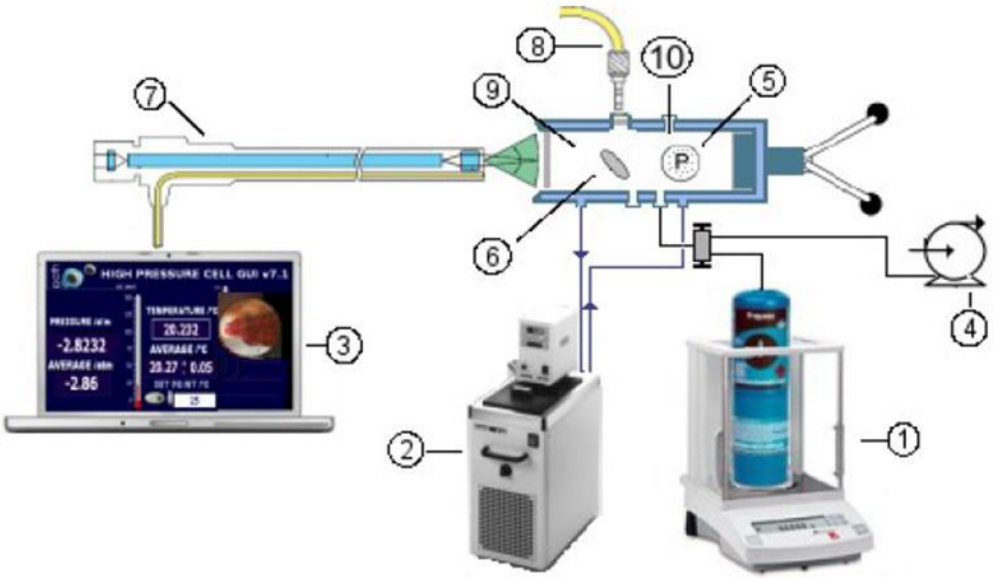

Figura A. 1.Esquema da célula de alta pressão: 1- Balança analítica (Sartorius LA200P), 2- Banho termorregulado (Julabo MC), 3- Computador onde se recebe as imagens obtidas pela câmara de vídeo, 4- Bomba de vácuo, 5- Sensor de pressão, 6- Barra magnética, 7- Câmara de vídeo, 8- Fibra ótica, 9- Volume variável do interior da célula, 10- Termómetro.[88]

Apêndice B – Dados experimentais para os sistemas CO_2+H_2O e CO_2+H_2O+NaCl.

Tabela B. 1. Dados experimentais ELV para o sistema CO_2+H_2O.

x_{CO2}	T/K	p/MPa	x_{CO2}	T/K	p/MPa	x_{CO2}	T/K	p/MPa
0,003	293,18	0,313	0,006	293,33	0,805	0,008	293,17	1,115
	303,28	0,518		303,54	1,190		303,24	1,546
	313,17	0,672		313,58	1,580		313,40	1,996
	323,15	0,896		323,39	1,963		323,52	2,490
	332,88	1,136		333,74	2,337		333,39	3,015
	343,25	1,314		343,17	2,708		343,12	3,527
	353,42	1,491		353,17	3,136		353,48	4,027
	363,04	1,706		363,15	3,557		363,42	4,606
x_{CO2}	T/K	p/MPa	x_{CO2}	T/K	p/MPa	x_{CO2}	T/K	p/MPa
0,010	293,29	1,625	0,012	283,55	1,285	0,015	283,41	1,734
	303,87	2,300		293,13	1,936		293,13	2,506
	313,87	3,041		303,20	2,675		303,28	3,491
	322,97	3,725		313,16	3,477		313,19	4,521
	333,62	4,508		323,19	4,328		322,94	5,589
	343,65	5,175		333,12	5,269		333,19	6,708
	352,99	5,746		343,06	6,106		343,29	7,929
	362,98	6,389		353,00	6,918		353,31	8,838
				363,19	7,696		363,11	9,878

x_{CO2}	T/K	p/MPa	x_{CO2}	T/K	p/MPa		
	283,24	2,017		283,35	2,358	$m_{água}$ /g	$m_{gás}$ / g
	293,48	2,978		293,27	3,427		0,087
	303,08	4,076		303,42	4,867		0,184
	313,3	5,482		313,37	6,526		0,257
0,018	323,17	6,848	0,02	323,24	8,374	12,442	0,312
	333,2	8,271		333,06	10,339		0,363
	343,18	9,675		342,96	11,991		0,451
	352,91	11,027		353,00	*		0,543
	363,12	12,079		363,00	*		0,607

*** Valores acima da pressão máxima de operação do sensor (p_{max}= 16 MPa).**

Tabela B. 2. Dados experimentais ELV para o sistema CO_2+H_2O+NaCl.

x_{CO2}	T/K	p/MPa	x_{CO2}	T/K	p/MPa	x_{CO2}	T/K	p/MPa	x_{CO2}	T/K	p/MPa
$m_{g/s}$	0,25 mol_{CO2}/kg_{NaCl}		$m_{g/s}$	0,5 mol_{CO2}/kg_{NaCl}		$m_{g/s}$	1 mol_{CO2}/kg_{NaCl}		$m_{g/s}$	2 mol_{CO2}/kg_{NaCl}	
0,0067	293,37	1,02	0,0070	293,08	1,21	0,0069	293,20	1,35	0,0067	293,34	1,78
	313,28	1,81		313,18	2,14		313,10	2,40		313,19	3,00
	333,31	2,73		333,24	3,19		332,92	3,54		333,19	4,41
	353,22	3,51		353,12	4,20		353,23	4,72		353,14	5,48
0,0120	293,42	2,01	0,0119	293,38	2,36	0,0121	293,33	2,65	0,0119	293,17	3,76
	313,07	3,70		313,20	4,18		313,35	4,93		313,19	6,75
	333,06	5,56		333,12	6,45		333,17	7,58		333,03	10,64
	352,95	7,34		353,05	7,90		352,97	8,82		353,16	14,29
0,0166	293,3	2,94	0,0165	293,17	3,34	0,0165	293,28	3,95	0,0166	293,27	10,59
	313,21	5,51		313,36	6,40		313,30	7,62		313,00	*
	333,03	8,81		333,18	9,75		332,88	12,25		333,00	*
	352,91	11,39		353,18	12,53		353,00	*		353,00	*

Apêndice C – Parâmetros da correlação proposta para os sistemas CO_2+Sais e cálculo da constante de Henry para o sistema CO_2+H_2O.

Tabela C. 1. Constante da lei de Henry calculada para o sistema CO_2+H_2O.

T/K	$H_{12,\,calc}$ /MPa	$H_{12,\,pred}$ /MPa
	***%AAD_H₁₂* = 7,16**	
283,39	1,79	1,42
293,25	2,31	2,13
303,36	3,27	3,04
313,38	4,37	4,09
323,20	5,23	5,25
333,28	6,19	6,50
343,21	7,12	7,72
353,18	8,73	9,42
363,14	10,08	9,95

Tabela C. 2. Parâmetros de ajuste da correlação proposta, para o sistema CO_2+Sais.

Sistema	K1	K2	K4	Δp_{med} / Mpa	*% AAD*
CO_2+H_2O+NaCl	6,75827	-0,00988	-0,00009	0,05	**5,53**
CO_2+H_2O+KCl ***Kiepe et al., Shu-Xin et al. e Liu et al.***	0,783968	-0,003744	-0,000837	0,07	**4,51**
Kamps et al.	0,067112	0,001806	-0,000210	0,14	**4,64**
CO_2+H_2O+$NaNO_3$ ***Kiepe et al. e Rumpf et al.***	3,923547	-0,010205	-0,000439	0,07	**3,92**
CO_2+H_2O+KNO_3	9,025542	-0,014398	-0,000439	1,57	**4,33**
CO_2+H_2O+$CaCl_2$	0,807620	-0,011914	0,000915	0,19	**11,34**
CO_2+H_2O+Na_2SO_4	1,582806	-0,000696	-0,000015	0,11	**4,06**