

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Guilherme Pinheiro da Silva

**ESTUDO SOBRE A OCORRÊNCIA NATURAL DE
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS NO PLANETA VÊNUS**

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

Guilherme Pinheiro da Silva

**ESTUDO SOBRE A OCORRÊNCIA NATURAL DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS NO
PLANETA VÊNUS**

Trabalho de Conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Paulo Augusto Netz

Orientador

Prof. Dr. Silvio Renato Dahmen

Co-orientador

Porto Alegre

2021

FOLHA DE APROVAÇÃO

Guilherme Pinheiro da Silva

ESTUDO SOBRE A OCORRÊNCIA NATURAL DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS NO PLANETA VÊNUS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

Porto Alegre, maio de 2021.

Guilherme Pinheiro da Silva – Aluno

Dr. Paulo Augusto Netz – Orientador

Dr. Silvio Renato Dahmen – Co-orientador

Dra. Cristiane Pontes de Oliveira – COMGRAD/QUI

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos professores Paulo Netz e Silvio Dahmen por terem aceitado o convite de orientar o meu TCC. Foi uma realização pessoal e acadêmica ter a possibilidade de trabalhar com dois dos melhores professores que tive na UFRGS, e cientistas que admiro bastante.

Agradeço às professoras Tânia Salgado e Marly Jacobi por terem sido as orientadoras mais importantes de bolsas que fiz durante a minha graduação, me proporcionando oportunidades de aprendizado em diferentes áreas da Química. Às colegas de curso e amigas, Esthéfani Guedes e Cristina Missagia, que me acompanharam em várias disciplinas e também em momentos que foram além da UFRGS.

E por fim, agradeço a todos os amigos, colegas e professores que contribuíram de forma positiva para a minha formação como Bacharel em Química.

It's a

Minor Earth, major Sky

(a-ha)

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estimar a altitude máxima de ocorrência natural do fluido supercrítico da mistura atmosférica do planeta Vênus, composta por 96,5% CO_2 e 3,5% N_2 . Para isso, foram realizadas estimativas a partir de um modelo de gases ideais, utilizando a Lei de Dalton, e de um modelo de gases reais, utilizando o valor de pressão crítica experimental da mistura $\text{CO}_2\text{-N}_2$, encontrado na literatura recente. Utilizando dois conjuntos de dados atmosféricos distintos (VIRA e VEGA-2), a altitude máxima foi estimada por ajustes “Altitude versus Pressão”, bem como por uma expressão derivada de uma equação barométrica, onde, em ambos os casos, a altitude máxima encontrada é função da pressão necessária para a mistura atingir o estado supercrítico. Os resultados numéricos do limite de ocorrência do ar supercrítico em Vênus, a partir de um ajuste “Altitude versus Pressão” derivado do conjunto de dados VEGA-2, foram de 3,265 km considerando uma mistura pseudopura (Regra de Kay), 2,413 km considerando uma mistura ideal (Lei de Dalton) e 0,5 km considerando uma mistura real (pressão crítica experimental). O valor de 0,5 km deve ser considerado como o limite verdadeiro, porém são necessários mais estudos experimentais para determinação das constantes críticas de diferentes proporções de mistura $\text{CO}_2\text{-N}_2$, bem como uma determinação precisa da composição da mistura atmosférica de Vênus existente nos primeiros 10 km de altitude, pois uma mudança na composição atmosférica influenciará de forma direta na pressão crítica da mistura, e conseqüentemente, na altitude máxima do fluido supercrítico na atmosfera venusiana.

Palavras-chave: fluido supercrítico, dióxido de carbono supercrítico, Vênus, equação barométrica, astroquímica, química atmosférica

ABSTRACT

This work aimed to estimate the maximum altitude height of the natural occurrence of the supercritical fluid of Venus' atmospheric mixture, composed by 96.5% carbon dioxide and 3.5% nitrogen. Estimates were made using the ideal gas model by Dalton's Law and from a real gas model, using the experimental critical pressure value of the CO₂-N₂ mixture, found in recent literature. Using two different sets of atmospheric data (VIRA and VEGA-2), the maximum altitude was estimated by "Height versus Pressure" fittings, as well as by an expression derived from a barometric equation, where, in both cases, the maximum altitude found is a function of the pressure required for the mixture to reach the supercritical state. The final numerical results on the limit of natural occurrence of Venus' supercritical air were given by the "Height versus Pressure" fit derived from the VEGA-2 data set. When considering a pseudo-pure mixture (Kay's Rule), the maximum height is 3.265 km; when considering an ideal mixture (Dalton's Law), it's 2.413 km; and when considering a real mixture by using the experimental critical pressure, the limit is 0.5 km. The 0.5 km value should be considered as the real limit, but further experimental studies are very much needed, especially studies fixing the critical constants of different CO₂-N₂ mixtures and an accurate determination of the composition of Venus' atmospheric mixture in the first 10 km, as a change in the atmospheric composition will directly affect the critical pressure of the mixture, and consequently, the altitude range of the supercritical fluid in the atmosphere.

Keywords: supercritical fluid, supercritical carbon dioxide, Venus, barometric formula, astrochemistry, atmospheric chemistry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Planeta Vênus.....	17
Figura 2 – Vênus capturada pela <i>Parker Solar Probe</i>	22
Figura 3 – Composição das atmosferas de Vênus, Marte e Terra (inicial e atual).....	22
Figura 4 – Diagrama de fases do CO ₂	25
Figura 5 – Perfil VIRA de “Temperatura x Altitude” no intervalo de 0-100 km.....	31
Figura 6 – Perfil VIRA de “Altitude x Pressão” no intervalo de 0-100 km.....	33
Figura 7 – Perfil VIRA de “Altitude x Pressão” no intervalo de 0-4 km.....	33
Figura 8 – Perfil VEGA-2 de “Altitude x Pressão” no intervalo de 0-4 km.....	35
Figura 9 – Comparação do perfil barométrico gerado pela Equação 11 com os dados empíricos VIRA e VEGA-2.....	49
Figura 10 – Determinação da P _c da mistura 96,5% CO ₂ /3,5% N ₂	50
Figura 11 – Determinação da T _c da mistura 96,5% CO ₂ /3,5% N ₂	51
Figura 12 – Variação da altitude limite de fluido supercrítico de acordo com o aumento de CO ₂ na mistura gasosa ideal.....	54
Figura 13 – Perfil VIRA de “Temperatura x Pressão” no intervalo de 0-4 km.....	58
Figura 14 – Perfil VEGA-2 de “Temperatura x Pressão” no intervalo de 0-4 km.....	58
Figura 15 – Comportamento de pressão crítica versus % de CO ₂ para o sistema CO ₂ -CHF ₃	63
Figura 16 – Pressão crítica da mistura CO ₂ -N ₂ versus % de CO ₂	64
Figura 17 – Diagramas “Pressão crítica versus % de componente”.....	64
Figura 18 – Pressão crítica da mistura CO ₂ -N ₂ versus % de CO ₂ com a adição do ponto 100% N ₂	65
Figura 19 – Temperatura crítica da mistura CO ₂ -N ₂ versus % de CO ₂	67
Figura 20 – T _c da mistura CO ₂ -N ₂ versus % de CO ₂ com a adição do ponto 100% N ₂	67
Figura 21 – Gráfico comparativo da altitude limite para mistura 96,5% CO ₂ -3,5% N ₂ de acordo com o modelo de mistura de gases ideais (Lei de Dalton).....	70
Figura 22 – Gráfico comparativo da altitude limite para mistura 96,5% CO ₂ -3,5% N ₂ de acordo com os valores experimentais da mistura real.....	70
Figura 23 – Gráfico comparativo da altitude limite para mistura 96,5% CO ₂ -3,5% N ₂ de acordo com diferentes modelos (ideal, experimental e Regra de Kay).....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quadro comparativo de parâmetros dos planetas Vênus e Terra.....	18
Tabela 2 – Comparação de propriedades de gases, fluidos supercríticos e líquidos.....	26
Tabela 3 – Constantes críticas de algumas substâncias.....	27
Tabela 4 – Composições de mistura analisadas pela Lei de Dalton.....	37
Tabela 5 – Valores de gradiente vertical pela relação $\Delta T/\Delta h$ pelos modelos VIRA e VEGA-2.....	40
Tabela 6 – Constantes de Shomate para o CO_2 e N_2	41
Tabela 7 – Valores de C_p para uma atmosfera de CO_2 puro pelos modelos VIRA e VEGA-2 no intervalo 0-4 km.....	42
Tabela 8 – Valores de C_p para uma atmosfera de N_2 puro pelos modelos VIRA e VEGA-2 no intervalo 0-4 km.....	42
Tabela 9 – Valores de gradiente vertical pela relação g/C_p pelos modelos VIRA e VEGA-2.....	43
Tabela 10 – Comparação de valores de gradiente vertical L por diferentes modelos para o conjunto de dados VIRA.....	43
Tabela 11 – Comparação de valores de gradiente vertical L por diferentes modelos para o conjunto de dados VEGA-2.....	43
Tabela 12 – Modelagem barométrica VIRA-A para o intervalo 0-4 km de altitude.....	44
Tabela 13 – Modelagem barométrica VIRA-B para o intervalo 0-4 km de altitude.....	45
Tabela 14 – Modelagem barométrica VIRA-C para o intervalo 0-4 km de altitude.....	45
Tabela 15 – Modelagem barométrica VIRA-D para o intervalo 0-4 km de altitude.....	46
Tabela 16 – Modelagem barométrica VIRA-E para o intervalo 0-4 km de altitude.....	46
Tabela 17 – Modelagem barométrica VIRA-F para o intervalo 0-4 km de altitude.....	46
Tabela 18 – Modelagem barométrica VEGA2-A para o intervalo 0-4 km de altitude.....	47
Tabela 19 – Modelagem barométrica VEGA2-B para o intervalo 0-4 km de altitude.....	47
Tabela 20 – Modelagem barométrica VEGA2-C para o intervalo 0-4 km de altitude.....	48
Tabela 21 – Modelagem barométrica VEGA2-D para o intervalo 0-4 km de altitude.....	48
Tabela 22 – Modelagem barométrica VEGA2-E para o intervalo 0-4 km de altitude.....	48
Tabela 23 – Modelagem barométrica VEGA2-F para o intervalo 0-4 km de altitude.....	48
Tabela 24 – Constantes críticas de diferentes misturas de CO_2 e N_2	50

Tabela 25 – Estimativas de pressão total ambiente de diferentes misturas de CO ₂ /N ₂ pelo modelo da Lei de Dalton.....	53
Tabela 26 – Altitude máxima de fluido supercrítico pelos ajustes “Altitude versus Pressão” para os conjuntos de dados VIRA e VEGA-2 (modelo ideal).....	53
Tabela 27 – Condições limite de concentrações de CO ₂ na atmosfera de Vênus considerando uma mistura de gases ideais.....	55
Tabela 28 – Limites de altitude de fluidos supercríticos em composições gasosas hipotéticas.....	56
Tabela 29 – Pressão parcial dos componentes gasosos da atmosfera terrestre considerando a pressão total de superfície de Vênus.....	57
Tabela 30 – Verificação dos ajustes barométricos h(P) a partir dos dados VIRA e VEGA-2.....	59
Tabela 31 – Altitude máxima de fluido supercrítico pela equação barométrica para os conjuntos de dados VIRA e VEGA-2 (modelo ideal).....	60
Tabela 32 – Estimativa da massa molar da mistura atmosférica de Vênus pela equação barométrica simples no intervalo de 1-4 km.....	61
Tabela 33 – Estimativa da massa molar da mistura atmosférica de Vênus pela equação barométrica adiabática no intervalo de 1-4 km.....	62
Tabela 34 – Altitude máxima de fluido supercrítico pelos ajustes “Altitude versus Pressão” para os conjuntos de dados VIRA e VEGA-2 (valores experimentais e Regra de Kay).....	68
Tabela 35 – Altitude máxima de fluido supercrítico pela equação barométrica para os conjuntos de dados VIRA e VEGA-2 (valores experimentais e Regra de Kay).....	69

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AU: Unidade astronômica (*Astronomical Unit*)

CFC: Clorofluorcarboneto

Cp: Capacidade calorífica à pressão constante

ρ_c : Densidade crítica

g: Aceleração da gravidade

h: Altitude

L: Gradiente térmico vertical (*lapse rate*)

\bar{M} : Massa molar média

NASA: *National Aeronautics and Space Administration*

P: Pressão

Pc: Pressão crítica

PDS: *Planetary Data System*

ppb: partes por bilhão

ppm: partes por milhão

scCO₂: Dióxido de carbono supercrítico

scN₂: Nitrogênio supercrítico

SCF: Fluido supercrítico (*supercritical fluid*)

SFC: Cromatografia em fluido supercrítico (*Supercritical Fluid Chromatography*)

SFE: Extração com fluido supercrítico (*Supercritical Fluid Extraction*)

T: Temperatura

Tc: Temperatura crítica

Vc: Volume crítico

VIRA: *Venus International Reference Atmosphere*

x_i : Fração molar do componente i

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1 Vênus.....	17
3.1.1 Aspectos gerais.....	17
3.1.2 Atmosfera de Vênus.....	19
3.1.3 Explorações espaciais.....	20
3.1.4 Possibilidade de vida.....	22
3.2 Fluidos supercríticos.....	24
3.2.1 Descoberta e definição.....	24
3.2.2 Aplicações.....	27
3.2.3 Ocorrência natural de fluidos supercríticos.....	28
4 METODOLOGIA	30
4.1 Modelos atmosféricos.....	30
4.1.1 Modelo VIRA.....	30
4.1.1.1 Equação derivada do Modelo VIRA.....	32
4.1.2 Modelo VEGA-2.....	34
4.1.2.1 Equação derivada do Modelo VEGA-2.....	34
4.2 Lei de Dalton das Pressões Parciais.....	35
4.3 Lei Barométrica.....	37
4.3.1 Determinação de valores de gradiente vertical de temperatura.....	39
4.3.1.1 L pela relação $\Delta T/\Delta h$	40
4.3.1.2 L pela relação g/C_p	41
4.3.1.3 Comparação entre valores de gradiente vertical calculados.....	43
4.3.2 Testes de equações barométricas.....	44
4.3.2.1 Testes com os dados do Modelo VIRA.....	44
4.3.2.2 Testes com os dados do Modelo VEGA-2.....	47
4.4 Ponto crítico experimental da mistura CO_2-N_2	50
4.4.1 Determinação da pressão crítica experimental.....	50
4.4.2 Determinação da temperatura crítica experimental.....	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52

5.1 Existe N ₂ supercrítico na atmosfera de Vênus?.....	52
5.2 Determinação de altitudes limite pela Lei de Dalton.....	53
5.2.1 Estudo de condições limite.....	54
5.2.2 Estimativa da altitude máxima com outras composições atmosféricas.....	56
5.3 Lei Barométrica.....	57
5.3.1 Validação da modelagem de altitude.....	59
5.3.2 Determinação de altitudes limite pela Lei Barométrica.....	59
5.3.3 Estimativa da massa molar média.....	60
5.3.3.1 Estimativa da massa molar pela equação barométrica simples.....	61
5.3.3.2 Estimativa da massa molar pela equação barométrica adiabática.....	62
5.4 Ponto crítico experimental da mistura 96,5% CO ₂ -3,5% N ₂	63
5.4.1 Análise da pressão crítica experimental.....	63
5.4.1.1 Regra de Kay.....	66
5.4.2 Análise da temperatura crítica experimental.....	66
5.4.3 Determinação de altitudes limite pelos dados experimentais e Regra de Kay.....	68
5.5 Determinação da melhor estimativa para a altitude limite de fluido supercrítico.....	69
6 CONCLUSÃO.....	73
REFERÊNCIAS.....	76
ANEXOS.....	82
ANEXO A – Modelo VIRA da atmosfera profunda de Vênus.....	82
ANEXO B – Perfis de pressão e temperatura fornecidos pelo lander VEGA-2.....	84

1 INTRODUÇÃO

A diversidade físico-química existente em nosso Sistema Solar, bem como em todo o Universo, é praticamente incomensurável. Condições que são “fora do comum” sob o ponto de vista terrestre podem ser totalmente comuns em outros ambientes planetários.

Em especial, as condições de temperatura e pressão necessárias para uma substância atingir o estado supercrítico são pouco convencionais para os parâmetros de atmosfera terrestre, já que os requisitos para uma substância atingir seu ponto crítico na superfície terrestre somente podem ser obtidos com o uso de equipamentos que fornecem alta pressão e/ou alta temperatura.

Ainda assim, é possível imaginar que em alguns planetas do Sistema Solar (e provavelmente em milhares de exoplanetas espalhados pelo Espaço) as condições ambientais de temperatura, pressão e composição tornam a existência de fluidos supercríticos (SCF's) algo de ocorrência natural. Esta suposição é de fato verdadeira, e um exemplo pode ser encontrado em nosso planeta vizinho mais próximo, Vênus.

Na literatura, pouco se reporta sobre o aspecto astroquímico de fluidos supercríticos. A ocorrência natural de SCF's em atmosferas é algo que foi publicado pela primeira vez há cerca de 25 anos [1], onde foi relatada a existência de dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) no planeta Vênus, sendo o CO₂ o componente majoritário na atmosfera do planeta (96,5%), seguido de N₂ (3,5%) [2-6]. Staley (1970) [7] foi o primeiro a reportar que a temperatura e pressão de superfície de Vênus possuem valores acima das constantes críticas do CO₂, porém não escreveu de forma explícita que a atmosfera era composta por um fluido supercrítico, mas, ainda assim, o autor merece o devido crédito.

Contudo, um estudo aprofundado sobre o intervalo específico da ocorrência de fluidos supercríticos em Vênus ainda não foi realizado. Diversos autores chegam a relatar, quase sempre a título de curiosidade, que “em Vênus o CO₂ existe na forma de um fluido supercrítico” [6, 8-11], porém nunca informam qual o limite de ocorrência do dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) na atmosfera venusiana. Isso seria algo crucial a ser informado, já que a pressão atmosférica diminui com a altitude, e, em algum momento, a pressão ambiente seria inferior à pressão crítica, de forma que ocorreria uma mudança de fase e o fluido supercrítico passaria a ser um gás. A pergunta a ser feita e que nenhum autor ainda respondeu é: **Qual é a altitude máxima de ocorrência de fluido supercrítico na atmosfera de Vênus?**

Alguns artigos chegam a reportar que o N_2 também existe como um fluido supercrítico em Vênus [6, 10], o que é algo incorreto e que será discutido e justificado no decorrer deste trabalho. Mas, apesar de majoritário na composição atmosférica venusiana, o CO_2 está junto de uma pequena quantidade de N_2 , e a presença deste segundo gás faz com que o ar supercrítico de Vênus apresente uma pressão crítica diferente à do CO_2 puro, o que torna a estimativa da altitude máxima do ar supercrítico venusiano algo não trivial devido às interações intermoleculares de uma mistura gasosa real, principalmente sob um ambiente de alta pressão e temperatura.

O conhecimento da altitude de ocorrência do fluido supercrítico na atmosfera de Vênus traria uma nova informação que seria relevante, pois poderia auxiliar no planejamento de missões espaciais não tripuladas ao planeta, pois os equipamentos presentes em sondas, balões e *rovers* devem ser projetados para suportar a alta temperatura e pressão conforme descem na atmosfera em direção à superfície, mas, após passar por certa altitude, o ambiente em que estariam envoltos não seria composto de um gás extremamente quente, mas sim de um fluido supercrítico, que tem propriedades e características intermediárias entre um gás e um líquido. Por isso, saber a faixa de altitude onde ocorre a transição gás \rightarrow SCF na atmosfera venusiana é algo importante para aplicações práticas.

Algumas publicações citam que em Vênus existiria uma espécie de “oceano supercrítico” que recobriria todo o planeta, de forma análoga aos oceanos existentes na Terra [12, 13]. Isso reforça a necessidade de buscar determinar a altitude deste “oceano” na atmosfera de Vênus. Seria o “oceano” de Vênus tão profundo quanto os oceanos da Terra? Permanecendo na analogia, já que a média de profundidade dos oceanos terrestres é na ordem de 3,8 km [14, 15], o que poderia se esperar para Vênus?

De acordo com a literatura, fluidos supercríticos em ambientes planetários poderiam ter um papel extremamente relevante na “natureza” destes planetas. Por exemplo: seria possível considerar a possibilidade do desenvolvimento de formas de vida exóticas sob ambientes supercríticos. [16] Essa proposição é pelo fato de em reações catalisadas por enzimas em meios supercríticos, em especial $scCO_2$, ter sido observada uma maior estabilidade e seletividade no solvente supercrítico do que em água. Exemplos são reações catalisadas por lipases, termolisina, fosfatases, desidrogenases, oxidases, amilases e descarboxilases. [16, 17]

De acordo com Budisa e Schulze-Makuch (2014) [16], a maioria das reações com enzimas catalisadas em $scCO_2$ são reações hidrolíticas, que necessitam da presença de traços catalíticos de água. Mas isso não desqualifica o $scCO_2$ como um potencial solvente para vida,

pois, para quase todas as reações de oxirredução catalisadas por enzimas em água, é necessária a presença de quantidades catalíticas de metais. De fato, quase um terço de todas as enzimas conhecidas requerem um ou mais íon metálico para atividade catalítica em água.

A necessidade de traços inorgânicos para atividade enzimática para muitas enzimas na bioquímica terrestre certamente não desqualifica a água como um solvente de vida, da mesma forma que a necessidade de pequenas quantidades de água não desqualificaria o scCO₂ ou outro fluido supercrítico. [16] Com base nestas pesquisas, não seria irracional ao menos *considerar* a possibilidade de formação de formas de vida em ambientes planetários contendo fluidos supercríticos.

A importância de estudar atmosferas que possuam scCO₂ se estende além de Vênus, já que a maioria dos exoplanetas detectados até então são Super-Terras, com 10 ou mais massas terrestres. [16] Todos esses ambientes de alta pressão são locais onde se poderia esperar a presença de scCO₂ ou outros fluidos supercríticos.

O presente Trabalho de Conclusão de Curso irá realizar um estudo sobre a ocorrência natural de fluidos supercríticos no planeta Vênus, buscando determinar a altitude máxima da ocorrência do fluido supercrítico em sua atmosfera, dada à importância acadêmica e prática do assunto.

2 OBJETIVOS

Objetivo geral:

- Determinar o intervalo de altitude no qual ocorre a formação do fluido supercrítico da mistura CO₂ e N₂ no planeta Vênus.

Objetivos específicos:

- Investigar a ocorrência natural de fluidos supercríticos no planeta Vênus;
- Estudar aspectos físico-químicos de Vênus, como composição atmosférica, temperatura e pressão;
- Revisar conteúdos de físico-química, como princípios teóricos sobre fluidos supercríticos, equação barométrica, lei das pressões parciais, etc.;
- Buscar na literatura as informações das constantes críticas (T_c e P_c) dos gases presentes no planeta, bem como da constante crítica da mistura CO₂/N₂;
- Pesquisar dados empíricos coletados *in situ* de temperatura, pressão, densidade e gravidade em diferentes camadas atmosféricas do planeta;
- Correlacionar os dados teóricos de T_c e P_c dos gases investigados com a temperatura e pressão do planeta, identificando quais comportam-se como fluidos supercríticos naturalmente;
- Utilizar diferentes modelos de gases, como modelo dos gases ideais e modelo de gases reais e comparar os resultados;
- Propor modelos de misturas hipotéticas que teriam comportamento supercrítico na atmosfera venusiana;
- Encontrar uma expressão de “altitude em função da pressão” para a atmosfera de Vênus.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

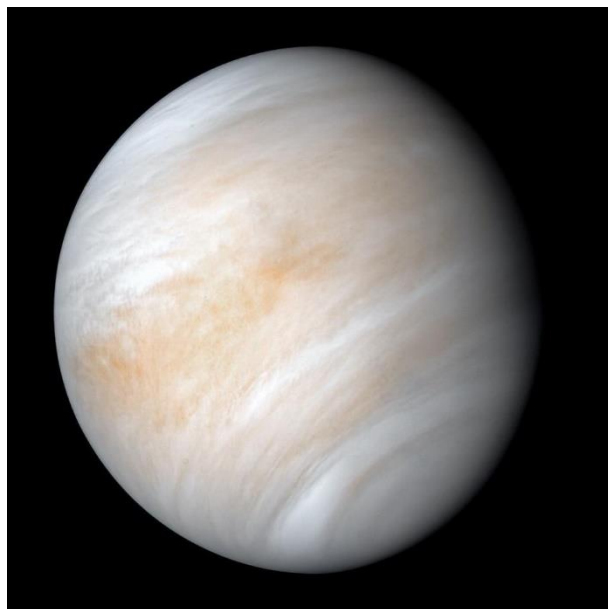
3.1 Vênus

3.1.1 Aspectos gerais

Vênus é o planeta mais próximo da Terra. Na antiguidade, pensava-se que Vênus era dois diferentes planetas: Héspero (estrela vespertina) e Eósforo (estrela d'alva ou estrela matutina). [18] Sendo um objeto brilhante no céu da manhã e noturno, Vênus foi interesse dos seres humanos por no mínimo um milênio, sendo um componente importante da astronomia pré-telescópica.

Em 1610, Galileu foi o primeiro a descobrir que Vênus possui fases assim como a Lua. Em 1761, Lomonosov, observando o trânsito de Vênus em torno do Sol, corretamente interpretou uma auréola cinza vista em torno do planeta como evidência de uma atmosfera. Trânsitos de Vênus foram usados para determinar um valor para a unidade astronômica (AU), e, portanto, a escala absoluta do Sistema Solar. [2, 19, 20] A Figura 1 exibe uma imagem de Vênus capturada pela sonda *Mariner 10* no ano de 1974.

Figura 1 – Planeta Vênus.



Créditos: NASA.

Muitas vezes, Vênus é citado como o planeta “irmão gêmeo” da Terra pelo fato destes planetas serem muito parecidos em tamanho, massa, densidade, área e volume. Entretanto, as similaridades terminam quando se consideram fatores como temperatura, pressão e

composição atmosférica: Vênus possui em sua superfície uma temperatura média de 735 K (462 °C), pressão de 92 bar (91 atm), e uma densa atmosfera composta de CO₂ (96,5%) e N₂ (3,5%), condições totalmente diferentes das encontradas na Terra e que tornariam a vida humana impossível de existir. [2, 5, 8, 9] Como disse Machado (2009): “Apesar de ter o gentil nome da mítica deusa do amor, na realidade a superfície de Vênus terá mais semelhanças com o inferno de Dante”. [21]

Ainda, Vênus é o segundo objeto natural mais brilhante no céu noturno, atrás apenas da Lua [18, 22]. Sua órbita em volta do Sol é a mais circular de todos os planetas do Sistema Solar, sendo quase um círculo perfeito; os demais planetas possuem órbitas mais elípticas ou ovais.

A Tabela 1 apresenta uma comparação de algumas características de Vênus e da Terra.

Tabela 1 – Quadro comparativo de parâmetros dos planetas Vênus e Terra.

Parâmetro	Vênus	Terra	Terra = 1,000
Massa	4,869 x 10 ²⁴ kg	5,974 x 10 ²⁴ kg	0,8150
Raio equatorial	6.051 km	6.371 km	0,9498
Área de superfície	4,60 x 10 ⁸ km ²	5,10 x 10 ⁸ km ²	0,9020
Volume	9,284 x 10 ¹¹ km ³	10,83 x 10 ¹¹ km ³	0,8572
Densidade média	5,243 g/cm ³	5,515 g/cm ³	0,9507
Distância do Sol	108.209.475 km	149.598.262 km	0,7233 AU
Gravidade equatorial na superfície	8,87 m/s ²	9,81 m/s ²	0,9041 g
Número de satélites naturais	0	1	
Excentricidade orbital	0,0068	0,0167	
Temperatura média de superfície	735 K	288 K	Δ = 447 K
Pressão atmosférica de superfície	92 bar	1 bar	
Composição e cobertura de nuvens	H ₂ SO ₄ (100%)	H ₂ O (50%)	
Composição atmosférica	CO ₂ (96,5%) N ₂ (3,5%)	N ₂ (78,10%)	
		O ₂ (20,95%)	
		Ar (0,92%)	
		CO ₂ (0,03%)	
Massa molar média do ar	43,45 g/mol	28,97 g/mol	
Gases estufa importantes	CO ₂ , SO ₂ , H ₂ O	CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , N ₂ O, CFC's	

Dados adaptados de Atmospheric Science [23], Encyclopedia of the Solar System [24], The Planetary Scientist's Companion [25], Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments [26] e NASA [27].

O longo período de rotação de Vênus (243 dias terrestres) em direção retrógrada traz duas consequências importantes ao planeta. A primeira é um achatamento negligenciável, o que torna seu formato praticamente esférico. A segunda consequência é a ausência de um campo magnético permanente, diferente de como ocorre na Terra e em Mercúrio. Ainda, a órbita de Vênus é levemente excêntrica, com a inclinação do seu eixo de rotação de apenas

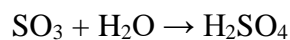
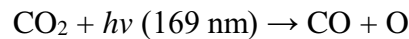
2,6°, o que faz com que Vênus não apresente nítidas estações como acontece na Terra e em Marte. [8, 18, 20]

3.1.2 Atmosfera de Vênus

Assim como a Terra, a atmosfera de Vênus é dividida em diferentes seções relativas a níveis de altitude. A parte mais densa da atmosfera venusiana é a troposfera, que inicia na superfície e se estende até a região de 65 km. A troposfera de Vênus contém 99% da atmosfera em massa, e 90% da massa atmosférica de Vênus está dentro dos primeiros 28 km acima da superfície. Ainda, a massa atmosférica de Vênus é cerca de 94 vezes à da Terra. [6, 21, 23, 26, 28]

A densa atmosfera que contém o gás estufa dióxido de carbono (CO₂) absorve calor, causando um efeito estufa fugitivo (*runaway greenhouse effect*), tornando Vênus mais quente que Mercúrio, apesar de Vênus estar quase duas vezes mais longe do Sol.

Acima da densa camada de dióxido de carbono, existem nuvens grossas de ácido sulfúrico (H₂SO₄), que é formado por reações fotoquímicas envolvendo o CO₂ e componentes traços da atmosfera como o dióxido de enxofre (SO₂). Como reações fotoquímicas são complexas, abaixo se apresenta uma simples proposta de etapas reacionais para a formação do H₂SO₄. [3, 8, 22, 29]



As nuvens de H₂SO₄ não fazem “chover” em Vênus pois as gotas de ácido evaporam na atmosfera baixa antes de atingir a superfície devido à alta temperatura na região de 15 km de altitude. Quando o ácido sulfúrico evapora, ele se decompõe de volta a H₂O, SO₃ e/ou SO₂. [18, 29] A mistura atmosférica carrega esses gases de volta para cima, aonde vão novamente reagir para formar H₂SO₄, em um ciclo.

As nuvens em Vênus criam um alto albedo, de forma que se o efeito estufa não fosse presente no planeta, a temperatura do planeta seria menor do que a da Terra, apesar de Vênus estar mais próximo ao Sol. [19] Ainda, o ácido sulfúrico é incolor nas regiões do azul e UV próximo, de forma que a coloração amarelada das nuvens deve ser causada por outro motivo. O mais provável é que seja a presença de enxofre elementar ou FeCl₃, mas compostos

amarelos são abundantes na natureza, e a identificação deste componente nas nuvens de Vênus permanece a ser feita. [2, 29]

A presença de CO_2 na atmosfera de Vênus foi detectada pela primeira vez no ano de 1932, a partir de análises em espectrômetros com placas fotográficas sensíveis ao infravermelho. Entretanto, novos dados da atmosfera venusiana puderam ser obtidos somente após metade da década de 1960, quando técnicas mais aprimoradas e o desenvolvimento da espectroscopia de Fourier possibilitaram a descoberta de pequenas quantidades de vapor de água e monóxido de carbono (CO), além de traços de HCl e HF. Estudos semelhantes para a detecção de componentes abaixo das nuvens de H_2SO_4 só foram possíveis a partir de 1983, com a descoberta de janelas espectrais específicas na região do infravermelho próximo. [29]

A atmosfera de Vênus é composta majoritariamente de CO_2 e N_2 . Outros gases na atmosfera estão presentes em quantidades traço em concentrações em partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb), apresentando grande variabilidade conforme a altitude. Exemplos de componentes traço presentes na atmosfera de Vênus são os gases SO_2 , Ar, H_2O , CO, He, Ne, HCl, HF, OCS, Kr, Xe, NO, O_2 , H_2S , SO_3 , CH_4 , H_2 e O_3 . [2-4, 8, 29]

A superfície de Vênus é basicamente isotérmica; ela retém uma temperatura constante não apenas durante os lados diurnos e noturnos, mas também entre o equador e os polos, onde as diferenças não excedem 1-2 K. [2, 29]

Uma observação interessante na atmosfera venusiana é a proporção de hidrogênio ^1H (prótio) em relação ao isótopo mais pesado, deutério (^2H ou D). A razão D/H em Vênus é 0,025, mais de cem vezes a da Terra (0,00016). Essa diminuição da quantidade de ^1H é devido à falta de um campo magnético permanente em Vênus, permitindo que o vento solar eroda a atmosfera do planeta, especialmente as partículas mais leves. [8, 19] Vênus ainda tem perda constante de água por dissociação e ionização por raios cósmicos, formando H^+ e O^+ , que escapam para o espaço permanentemente. [22, 29]

3.1.3 Explorações espaciais

Missões espaciais para o estudo de Vênus foram feitas de forma mais intensa nas décadas de 1960 e 1970. As primeiras missões foram dedicadas ao reconhecimento e confirmação da alta temperatura e pressão de superfície e medidas básicas de composição. [29]

Na década de 1960, observações do planeta feitas em radiotelescópio deram a evidência da sua temperatura de superfície muito alta. Mas esses dados foram recebidos com

ceticismo, e, como resultado, o design dos primeiros *landers* soviéticos enviados para o planeta (ex: *Venera 4*) consideraram a possibilidade de pouso num oceano aquoso em temperatura branda. [2]

Em 1962, o sobrevoo da missão americana *Mariner 2* fez de Vênus o primeiro planeta a ser explorado por uma espaçonave terrestre. A espaçonave observou Vênus de 34.883 km, determinando a temperatura de superfície como 468 °C e confirmou que o planeta não possui um campo magnético permanente. [20]

As primeiras medidas atmosféricas foram feitas em 1967, pela missão soviética *Venera 4*, que foi a primeira missão a realizar uma análise química do planeta. Verificou-se que a atmosfera de Vênus era composta majoritariamente de CO₂, uma pequena quantidade de N₂ e pouquíssima quantidade de O₂ e H₂O. Outro ato histórico ocorreu com a missão *Venera 7*, em 1970, que fez de Vênus o primeiro planeta a ter uma espaçonave terrestre pousada em seu solo. [4, 8]

Em 1975, o *lander* da missão *Venera 9* capturou as primeiras imagens da superfície de Vênus. Em 1985, as missões VEGA-1 e VEGA-2 soltaram sondas e balões atmosféricos em Vênus enquanto estavam a caminho para o cometa Halley. [29]

As opacas nuvens de ácido sulfúrico impedem a visualização direta da superfície do planeta na luz visível. O primeiro mapa de radar foi completado em 1980, após 18 meses de mapeamento pela missão americana *Pioneer Venus 1*. [18] Mas os primeiros mapas detalhados a geologia venusiana só foram obtidos com a missão americana *Magellan* entre 1990-1994, mapeando mais de 98% da superfície também pelo uso de tecnologias de imageamento por radar. [20]

Todos os dados composicionais *in situ* da atmosfera profunda de Vênus foram originados nas missões *Venera*, VEGA e *Pioneer Venus*. [4] A última dessas missões, VEGA-2, finalizou a sua tarefa em junho de 1985. Planos recentes para o envio de *rovers* ou de missões não tripuladas são um pouco complexos devido às extremas condições ambientais de alta temperatura e pressão presentes na superfície do planeta, de forma que as sondas e equipamentos precisam ser projetados para suportarem estas condições e garantir o funcionamento por um período prolongado.

A Figura 2 exhibe uma das mais recentes imagens de Vênus, capturada pela sonda *Parker Solar Probe* durante um trânsito por Vênus em julho de 2020, enquanto a sonda estava em caminho ao Sol.

Figura 2 – Vênus capturada pela *Parker Solar Probe*.

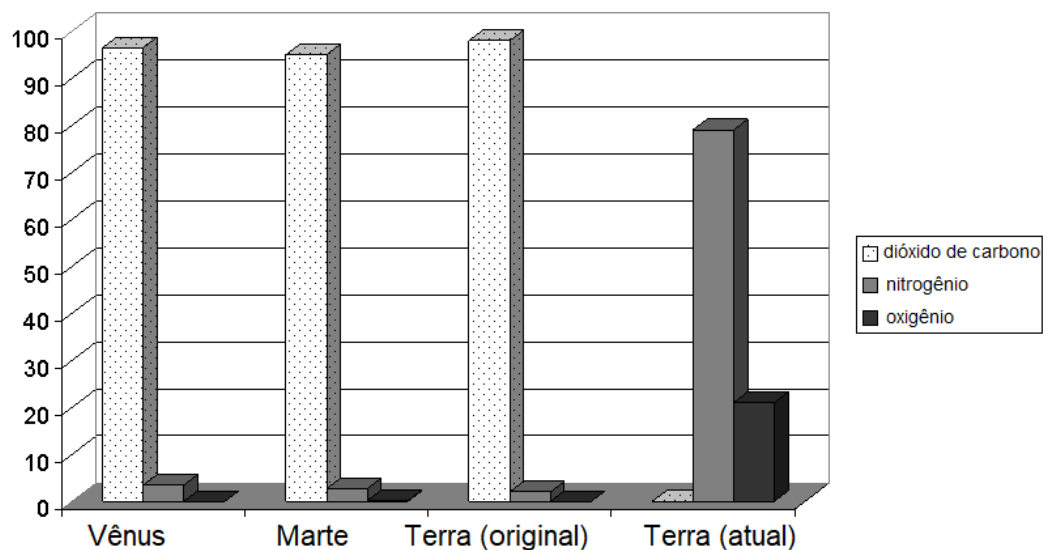


Créditos: NASA.

3.1.4 Possibilidade de vida

A Figura 3 ilustra o fato de que, nos primórdios do Sistema Solar, as atmosferas de Vênus, Terra e Marte eram basicamente iguais em composição, com o predomínio de CO_2 na composição original de todos os planetas, além dos gases N_2 e O_2 . Contudo, ao longo de bilhões de anos, a atmosfera da Terra se transformou, com o atual predomínio de N_2 e O_2 , ao passo de que as atmosferas de Vênus e Marte mantiveram aproximadamente a mesma composição predominante de CO_2 . [21, 30]

Figura 3 – Composição das atmosferas de Vênus, Marte e Terra (inicial e atual).



Adaptado de [31].

Levando em consideração que o CO₂ é um componente comum em diversas atmosferas planetárias do Sistema Solar, existe a possibilidade de que dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) ocorra naturalmente em uma variedade de outros ambientes planetários além de Vênus [16]. Schulze-Makuch e Irwin (2008) apontam a possibilidade da ocorrência de atividade biológica em ambientes planetários que possuam scCO₂.

Os autores relacionaram a atividade biológica em scCO₂ com a descoberta de acúmulos de CO₂ líquido no oceano subaquático da Terra. Dióxido de carbono líquido de baixa densidade foi encontrado preso entre uma camada de rochas e uma camada de CO₂ hidratado (CO₂·6 H₂O) [32, 33]. Como a densidade do CO₂ líquido aumenta com a profundidade (pois há aumento de pressão), o CO₂ líquido fica mais denso que a água marinha, o que abre possibilidades para a existência de muitos reservatórios de CO₂ supercrítico no fundo dos oceanos terrestres, já que a pressão ambiente seria superior à pressão crítica do CO₂ [34]. O que mais intriga os pesquisadores foi a detecção de 107 células/mL na interface CO₂/CO₂-hidratado, o que é interessante dada à potencial natureza hostil do gás carbônico, mas ainda assim algumas espécies terrestres conseguem se desenvolver em CO₂ e scCO₂. [33, 35]

Como Vênus anteriormente esteve localizado na zona habitável do Sistema Solar, Schulze-Makuch *et al.* [36, 37] propõem a existência de uma possível biosfera na superfície do planeta antes que o efeito estufa fizesse com que a presença de qualquer forma de vida na superfície fosse quase impossível. Georgiou e Deamer (2014) [38] sugerem que resquícios dessa biosfera possam estar preservados no CO₂ supercrítico existente na atmosfera atual do planeta.

Porém, Cockell (1999) e Landis (2003) propõem que os resquícios da biosfera possam ser encontrados na região entre 50-55 km acima da superfície do planeta, onde a temperatura varia entre 77 e 29 °C [39, 40]. Entretanto, nesse intervalo de altitude o ambiente possui as nuvens de H₂SO₄, de forma que, se existentes, os microrganismos e/ou flora presentes deveriam ser resistentes a ácido.

A pressão atmosférica e temperatura na faixa de 50-55 km de altitude é similar às condições encontradas na superfície terrestre, de forma que essa região atmosférica é a região mais parecida com a Terra em todo o Sistema Solar, mais ainda que a superfície de Marte. Dada à similaridade em pressão e temperatura, e o fato do ar atmosférico terrestre (79% N₂, 21% O₂) ser um *lifting gas* (possui menor densidade do que o ar atmosférico de Vênus), a atmosfera superior venusiana foi proposta como um local ideal para a construção de bases para exploração e colonização. [22, 41]

Organismos conhecidos como extremófilos existem na Terra, preferindo habitats extremos: termófilos e hipertermófilos sobrevivem em temperaturas atingindo acima do ponto de ebulição da água; acidófilos sobrevivem em condições de pH menores que 3; poliextremófilos sobrevivem a números variados de condições extremas [39]. A temperatura de superfície de Vênus vai muito além do alcance conhecido para extremófilos, mas o intervalo nas nuvens mencionado anteriormente pode sugerir que vida em Vênus talvez possa existir nessa região, da mesma forma que bactérias *Pseudomonas syringae* foram encontradas vivendo e se reproduzindo nas nuvens da Terra. [42, 43]

A possibilidade de vida em Vênus esteve sendo bastante discutida no mundo todo recentemente após um artigo na revista *Nature Astronomy* reportar a detecção de fosfina (PH_3) em concentração de ~20 ppb nas nuvens de Vênus [44], mas o anúncio foi bastante contestado pela comunidade científica [45-47], de forma que os autores posteriormente anunciaram que houve um erro no processamento dos dados captados. Segundo os autores, “a recalibração dos dados teve um impacto nas conclusões que podem ser inferidas”.

3.2 Fluidos supercríticos

3.2.1 Descoberta e definição

Em 1822, o físico e engenheiro francês Charles Cagniard de la Tour descobriu a existência de fluidos supercríticos enquanto realizava experimentos envolvendo descontinuidades do som. Preenchendo um digestor com diferentes líquidos (água, etanol, éter etílico e dissulfeto de carbono), sob alta temperatura, Cagniard de la Tour, dentre outras observações, identificou a não existência de menisco, uma das principais características de fluidos supercríticos. Além de observar que cada substância possui uma temperatura crítica distinta, ele ainda determinou a temperatura crítica da água como 362 °C, um valor relativamente muito próximo ao valor moderno de 374 °C, considerando que na época não existiam equipamentos para efetuar uma medição mais precisa. [48]

Cagniard de la Tour foi o pioneiro no estudo de fluidos supercríticos, e abriu caminho para diversos outros cientistas desenvolverem pesquisas sobre o assunto, dentre eles, Michael Faraday, Dmitri Mendeleev, Thomas Andrews e Johannes van der Waals, possibilitando chegar na definição de fluidos supercríticos utilizada atualmente.

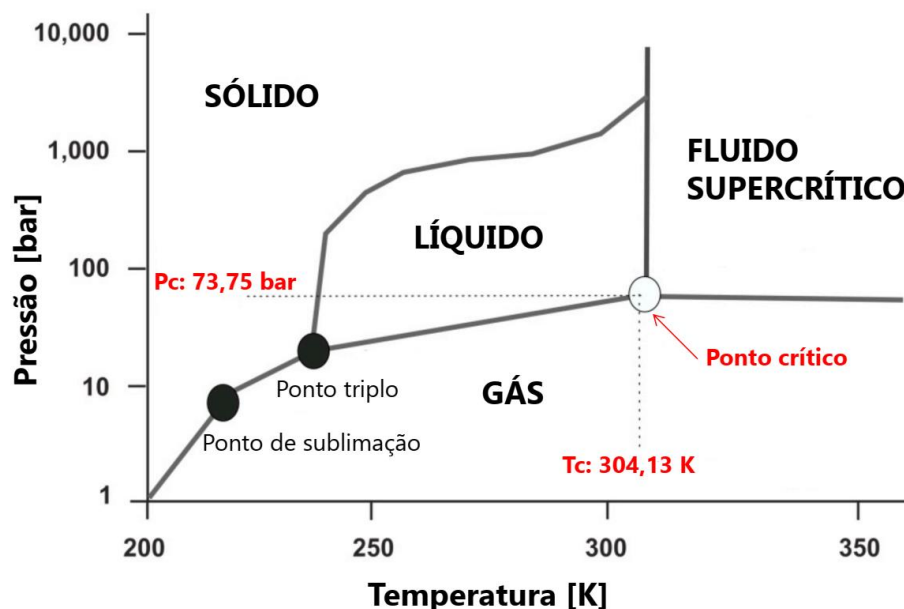
“No momento em que uma substância pura atinge uma temperatura T e pressão P específicas, de forma a estar acima do seu ponto crítico, podemos chamá-la de fluido supercrítico.”

O estado supercrítico é um estado da matéria interessante, pois não há distinção da fase líquida e da fase gasosa. A substância no estado supercrítico pode permear um sólido como um gás, e dissolvê-lo como um líquido. Além disso, perto do ponto crítico, pequenas mudanças de temperatura ou pressão resultam em uma brusca mudança na densidade da substância, além de mudar outras propriedades. [16]

Como exemplo, a água líquida, em condições normais de temperatura e pressão, é praticamente incompressível, possui baixo coeficiente de expansão térmica, alta constante dielétrica e é um excelente solvente para eletrólitos, além de possuir pH neutro. Porém, perto do ponto crítico, essas propriedades se transformam em quase que o oposto: a água se torna compressível, expansível, com baixa constante dielétrica, não solvente para eletrólitos, miscível a gases apolares e moléculas orgânicas, e seu pH apresenta caráter ácido. [14, 16, 49]

Na Figura 4 é apresentado um diagrama de fase “Pressão versus Temperatura” do dióxido de carbono (CO_2), no qual podem ser observados os estados sólido, líquido, gasoso e supercrítico. A curva de equilíbrio líquido-gás existe até chegar à temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c), atingindo o chamado ponto crítico.

Figura 4 – Diagrama de fases do CO_2 .



Adaptado de Budisa e Schulze-Makuch. [16]

Na proximidade do ponto crítico, as propriedades físicas do líquido e do vapor mudam drasticamente, com as duas fases se tornando cada vez mais similares. Atingido o ponto crítico, há a presença de uma única fase, um estado da matéria com propriedades intermediárias entre gases e líquidos, como pode ser visto na Tabela 2. O ponto triplo é o

ponto de coexistência das fases sólido, líquido e gás, e indica a menor temperatura na qual o líquido pode existir. Já o ponto crítico indica a maior temperatura na qual o líquido pode existir. [50]

Tabela 2 – Comparação de propriedades de gases, fluidos supercríticos e líquidos. [51]

	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade (μPa·s)	Difusividade (mm ² /s)
Gases	1	10	1-10
Fluidos supercríticos	100-1000	50-100	0,01-0,1
Líquidos	1000	500-1000	0,001

Estudos a partir de isotermas experimentais mostraram que, acima da temperatura crítica (T_c), não é mais possível liquefazer a substância por compressão. [50] Além da temperatura, para o estado supercrítico ser atingido é preciso que a substância esteja acima de uma pressão específica, que é a pressão crítica (P_c). A pressão crítica é a pressão de vapor da substância na temperatura crítica.

As coordenadas (T_c , P_c) em um diagrama de fase fornecem o ponto crítico, onde não há distinção entre líquido e vapor. [52, 53] O ponto crítico já foi chamado de “ponto de Caignard de la tour”, “ponto de ebulição absoluto”, “vaporisciência” e “estado Touriano” [48]. Há ainda parâmetros de densidade crítica (ρ_c) e volume crítico (V_c). As constantes críticas (T_c , P_c , V_c e ρ_c) são propriedades intensivas, ou seja, independem da quantidade e são únicas para cada substância.

Muitos gases comportam-se como fluidos supercríticos quando pressurizados. Por exemplo, cilindros com os gases N_2 , H_2 , O_2 , Ar e He, amplamente utilizados em laboratórios de pesquisa e indústrias, contêm essas substâncias no estado supercrítico quando submetidos a pressões superiores as suas respectivas pressões críticas.

Segundo Atkins [50], por vezes a temperatura crítica é usada para distinguir os termos *vapor* e *gás*. *Vapor* é a fase gasosa abaixo da temperatura crítica, de forma que ainda é possível liquefazer a substância por compressão. *Gás* é a fase da substância acima da temperatura crítica, de forma que não mais é possível mais liquefazê-la, sendo a substância chamada de “gás permanente”.

A Tabela 3 apresenta informações sobre as constantes críticas de algumas substâncias de interesse.

Tabela 3 – Constantes críticas de algumas substâncias.

Gás	Massa molar [g/mol]	Tc [K]	Pc [bar]	Vc [cm ³ /mol]	ρc [g/cm ³]
CO ₂	44,01	304,13	73,75	94	0,468 ^a
N ₂	28,01	126,21	33,90	90	0,313
O ₂	32,00	154,59	50,43	73	0,436
H ₂	2,02	32,97	12,93	65	0,0310
He	4,00	5,19	2,275	57	0,0696
Ar	39,95	150,87	48,98	75	0,531
H ₂ O	18,02	647,14	220,6	56	0,322
Ar atmosférico	28,96	132,50	37,86 ^b	92 ^c	0,316

Adaptado de CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85^a ed. [54], exceto:

^a Suehiro *et al.*, 1996. [55]

^b Lemmon *et al.*, 2000. [56]

^c Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7^a ed., 1999. [57]

3.2.2 Aplicações

As duas principais aplicações de fluidos supercríticos (SCF's) são nas áreas de cromatografia e extração. Fluidos supercríticos em geral são ótimos substitutos para solventes orgânicos, sendo considerados como uma tecnologia limpa, e estão cada vez mais sendo usados para diferentes aplicações. Em reações químicas, por exemplo, a utilização de um solvente supercrítico pode ser feita para melhorar o rendimento na obtenção de um isômero quiral específico, além de possuir grande benefício ambiental quando comparado o uso de solventes orgânicos convencionais.

As vantagens da extração com fluido supercrítico (SFE), quando comparada à extração com líquidos, é que a SFE é rápida devido à baixa viscosidade e alta difusividade que os fluidos supercríticos possuem. A extração ainda pode ser seletiva mudando a densidade do meio, e o material extraído é facilmente recuperado por uma simples despressurização, permitindo que o fluido retorne à fase gasosa e evapore, deixando pouco ou nenhum resíduo no extrato. Neste método também é possível extrair componentes com alto ponto de ebulição sob temperaturas relativamente baixas, sendo semelhante a uma extração por arraste a vapor.

O gás carbônico (CO₂) é o solvente supercrítico mais comumente usado, trazendo vantagens por ser atóxico, barato, não inflamável, quimicamente inerte e possuir constantes críticas acessíveis, de fácil aplicação industrial (Tc = 31 °C, Pc = 72,8 atm). É usado em grande escala para descafeinização de chás e cafés. [50, 16, 14]

Foi reportado que o CO₂ supercrítico possui propriedades antimicrobianas. [16, 58] Apesar de essa propriedade ter sido mostrada em várias aplicações, os mecanismos de inativação ainda não foram compreendidos, apesar dessa investigação perdurar por quase 70 anos.

A cromatografia em fluido supercrítico (SFC) pode ser usada em escala analítica, pois combina muitas vantagens da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e da cromatografia gasosa (GC). Pode ser usada para analitos não voláteis e termicamente lábeis (ao contrário da GC) e pode ser usada com um ionizador de chama universal (ao contrário da HPLC), além de produzir picos mais finos devido à rápida difusão. [50, 53] Contudo, na prática, as vantagens da SCF não foram suficientes para substituir os métodos com HPLC e GC, que ainda são amplamente usados. A exceção ocorre com poucos casos de separações enantioméricas quirais e análises de hidrocarbonetos de alta massa molecular.

O uso de fluidos supercríticos é uma alternativa moderna à incineração. [14] Demais aplicações utilizando SCF's são nas áreas de petroquímica, catálise homogênea e heterogênea, polímeros, ciência dos materiais, geração de energia, biotecnologia, microeletrônicos, cosméticos, alimentos, refrigeração e indústria farmacêutica. [14, 51-53, 59]

3.2.3 Ocorrência natural de fluidos supercríticos

A ocorrência natural de fluidos supercríticos no planeta Terra foi reportada relacionando-se a processos geotérmicos e hidrotérmicos, localizados em zonas de subducção e de transição do manto, todas abaixo da superfície terrestre. [16, 60-62]

Heřmanská *et al.* (2019) reportou a possibilidade da existência de fluidos supercríticos em torno de intrusões no poço IDDP-1, localizado na Islândia. Os autores propuseram a formação do SCF por condução térmica de fluidos geotérmicos subcríticos perto de uma intrusão magmática superficial. [63]

Em zonas de subducção, a transferência de massa de placas tectônicas subduzidas para o manto subjacente é mediada por uma fase móvel hidratada. Ainda não se sabe se essa fase móvel é constituída de um fluido aquoso, um silicato hidratado fluido ou um fluido supercrítico com composição intermediária. Em especial, fluidos supercríticos seriam agentes ideais para transporte químico e térmico em zonas de subducção, justamente por possuírem propriedades especiais, intermediárias entre gases e líquidos. [60]

Importante salientar que em sistemas binários ou multicomponentes (como silicato-H₂O/água), a definição do fluido supercrítico é um pouco diferente, baseando-se na

composição química e não somente no diagrama P-T. Por exemplo: o sistema silicato-H₂O/água é constituído de um silicato hidratado fundido e de um fluido aquoso, que são diferentes em composição e em densidade. Ao invés do ponto crítico estar fixo em P e T específica, ele se torna univariante. [60]

Resultados experimentais indicam que os fluidos supercríticos geotérmicos podem ter sido gerados em profundidades de 160 km, porém ainda há grandes discrepâncias entre diferentes estudos. A análise de SCF's nesse aspecto é realizada basicamente por espectroscopia *in situ*, contudo estudos de dinâmica molecular estão se tornando uma alternativa poderosa. [60] Segundo Heřmanská *et al.* (2019), a origem de fluidos supercríticos em sistemas geotérmicos vulcânicos ainda é pouco compreendida, e, para a utilização destes fluidos na produção de energia, será necessário a realização de pesquisas como o estudo das transformações químicas que acompanham a formação destes “recursos geotérmicos supercríticos”. [63]

Contudo, na região da superfície terrestre, a pressão ao nível do mar de aproximadamente 1 bar torna impossível a formação natural de nenhum fluido supercrítico, bem como nas camadas atmosféricas superiores, pois com o aumento da altitude, a pressão e temperatura se tornam cada vez menores. No interior terrestre essa relação é o oposto, com o aumento da pressão e temperatura com a profundidade.

Nos planetas Mercúrio e Marte, também é virtualmente impossível a ocorrência natural de algum fluido supercrítico em suas superfícies e camadas atmosféricas, devido a quase inexistente pressão atmosférica nestes planetas. Os planetas gigantes Júpiter e Saturno, junto com anãs marrons e alguns exoplanetas possuem regiões onde hidrogênio molecular está na forma supercrítica. [10, 62, 64, 65]

No planeta Vênus, as pressões encontradas na superfície até altitudes pouco acima de 40 km são altas o suficiente para possibilitar a existência de fluidos supercríticos de diversos compostos, inclusive da própria composição atmosférica do planeta, de forma que a ocorrência natural de fluidos supercríticos em Vênus é o tema de investigação deste TCC.

4 METODOLOGIA

No desenvolvimento deste trabalho, do ponto de vista termodinâmico, a atmosfera baixa de Vênus na faixa de 0-4 km foi considerada como um sistema isolado, ou seja, considerou-se que o intervalo atmosférico não troca matéria ou energia com a vizinhança, que seriam as camadas atmosféricas superiores e os eventos de superfície que poderiam liberar gases para a atmosfera.

Desconsiderou-se a existência de variação temporal (ciclos diurnos e noturnos), horizontal e vertical de composição, temperatura e pressão. A literatura embasa essas suposições para uma superfície isotérmica nos lados diurnos e noturnos [2, 29] e de pequenos contrastes horizontais de composição na atmosfera baixa de Vênus [3].

4.1 Modelos atmosféricos

Neste trabalho serão utilizados dois conjuntos de dados atmosféricos distintos para o desenvolvimento da Metodologia, que serão chamados de “Modelo VIRA” e “Modelo VEGA-2”.

Será considerada a composição de 96,5% CO₂ e 3,5% N₂ como sendo a composição fixa da mistura atmosférica de Vênus, a não ser quando forem estudados modelos variando essas concentrações. Ainda, será considerada a pressão de superfície como sendo 92,10 bar e a temperatura de superfície como 735,3 K por esses serem os parâmetros mais difundidos em livros e artigos científicos, que são parâmetros apresentados pelo modelo VIRA.

Apesar da pressão de superfície medida pelo modelo VEGA-2 apresentar uma diferença de ~3,1 bar no valor da pressão de superfície, e este modelo ser mais confiável que o VIRA, como será discutido posteriormente, ainda assim serão considerados os parâmetros VIRA como o padrão para atmosfera de Vênus.

Os componentes-traço presentes na atmosfera do planeta tem impacto desprezível nos cálculos devido à sua pequeníssima concentração na mistura atmosférica (na ordem de ppm e ppb), de forma que não serão considerados. [3, 4, 9]

4.1.1 Modelo VIRA

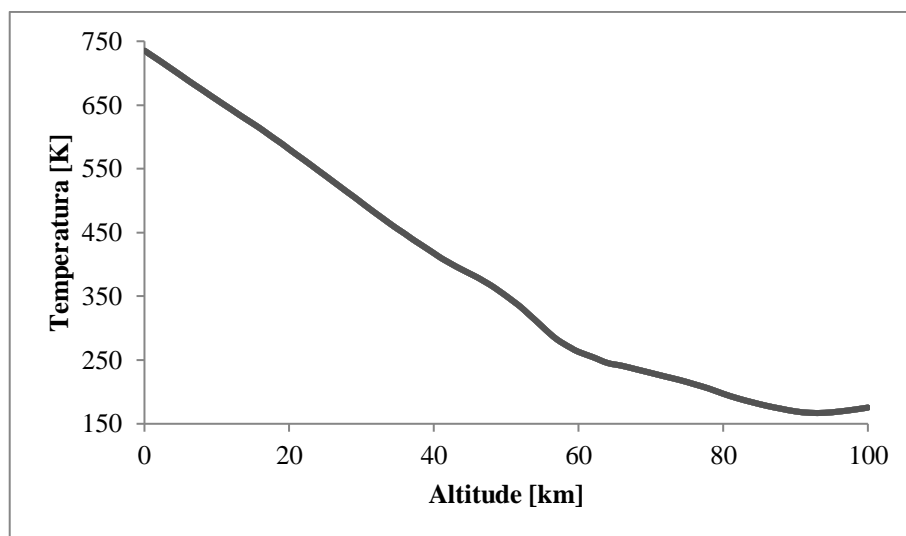
No ano de 1985 foi publicada uma compilação feita entre 1982-1983 por diversos cientistas ao redor do mundo que estudavam separadamente em seus grupos de pesquisa as primeiras informações que estavam sendo recebidas, na época, sobre a atmosfera de Vênus através das missões *Venera 10*, *12* e *13* e *Pioneer Venus*. Como resultado dessas explorações,

um grande conjunto de dados foi obtido. Os dados relativos à atmosfera foram classificados e reunidos no *Venus International Reference Atmosphere* (VIRA). [5, 66]

O VIRA é o modelo mais conhecido e utilizado da atmosfera de Vênus, provavelmente pelo fato de diversos parâmetros, como temperatura, pressão, densidade, fator de compressibilidade, gradiente vertical de temperatura e aceleração da gravidade serem facilmente obtidos de forma tabelada para cada quilômetro no intervalo de 0-100 km de altitude da atmosfera venusiana.

Com isso, é possível a obtenção de diversos perfis, como temperatura x pressão, pressão x altitude, gravidade x altitude e assim por diante. O Anexo A apresenta uma reprodução integral dos dados contidos no artigo de Seiff *et al.* (1985) [5] utilizados neste trabalho. A Figura 5 apresenta um exemplo de perfil que pode ser criado utilizando os dados do Anexo A.

Figura 5 – Perfil VIRA de “Temperatura x Altitude” no intervalo de 0-100 km.



O modelo da atmosfera em intervalos de altitude abaixo de 40 km foi construído com base em medidas feitas por módulos descendentes das missões *Venera 10*, *Venera 12* e *Pioneer Venus*. Porém, abaixo de 12 km, apenas as medidas feitas por *Venera 10* estavam disponíveis, e o modelo desse intervalo foi baseado somente neste único perfil, já que os sensores de temperatura nas sondas *Pioneer Venus* falharam abaixo de 12 km. [66, 67] Porém, as sondas *Venera* tinham grandes incertezas. [6]

O modelo VIRA apresenta alguns problemas, principalmente relacionados à precisão dos dados obtidos. Em primeiro lugar, os parâmetros são informados a cada intervalo de **um** quilômetro até 60 km altitude, o que é um intervalo muito grande. Acima de 60 km, os

intervalos são ainda maiores, de dois quilômetros. Mas isso por si só não seria grande problema se os dados fossem extremamente precisos e confiáveis, o que não é o caso.

O modelo VIRA na realidade extrapolou a temperatura de superfície de Vênus abaixo de 12 km de altitude ao usar o gradiente térmico vertical (*adiabatic lapse rate*) calculado por Seiff *et al.* (1980) [68]. Todas as temperaturas reportadas para as sondas *Pioneer* abaixo de 12 km são imprecisas, já que foram extrapoladas com base no perfil adiabático. [69, 70]

4.1.1.1 Equação derivada do Modelo VIRA

Neste trabalho, a relação mais importante a ser utilizada é o perfil “Altitude x Pressão”, já que a pressão é o principal fator para a determinação da altitude máxima da ocorrência do ar supercrítico na atmosfera de Vênus, conforme será discutido posteriormente. Ainda, o intervalo de estudo será até poucos quilômetros acima da superfície, o que é interessante já que o comportamento deste perfil em intervalos de altitude mais estreitos tende a ser linear, com ajustes tendo uma boa correlação de R^2 .

A Figura 6 apresenta uma visualização do perfil “Altitude x Pressão” no intervalo de 0-100 km para o modelo VIRA. Obviamente se conclui que não seria adequado trabalhar com uma função derivada deste grande intervalo pela observação de um comportamento distinto em diferentes faixas de altitude, de forma que utilizar o ajuste apresentado na Figura 7 seria muito mais coerente, já que se tem um ótimo R^2 e, a princípio, o ajuste explica de forma realista o comportamento “Altitude x Pressão” nos primeiros quatro quilômetros acima da superfície de Vênus, que é o intervalo de interesse para o estudo.

Contudo, gráficos como o da Figura 6, que analisam um ou mais parâmetros em um grande intervalo de altitude são importantes para análises qualitativas do comportamento geral desse(s) parâmetro(s).

Figura 6 – Perfil VIRA de “Altitude x Pressão” no intervalo de 0-100 km.

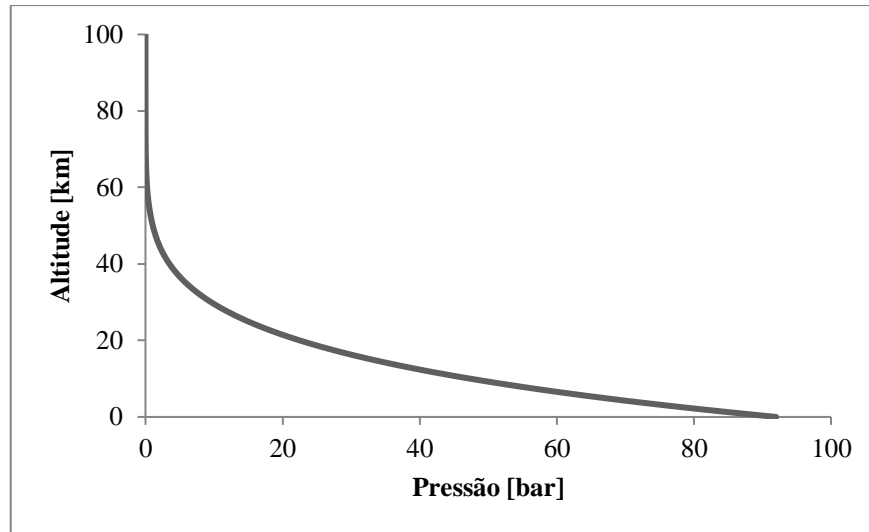
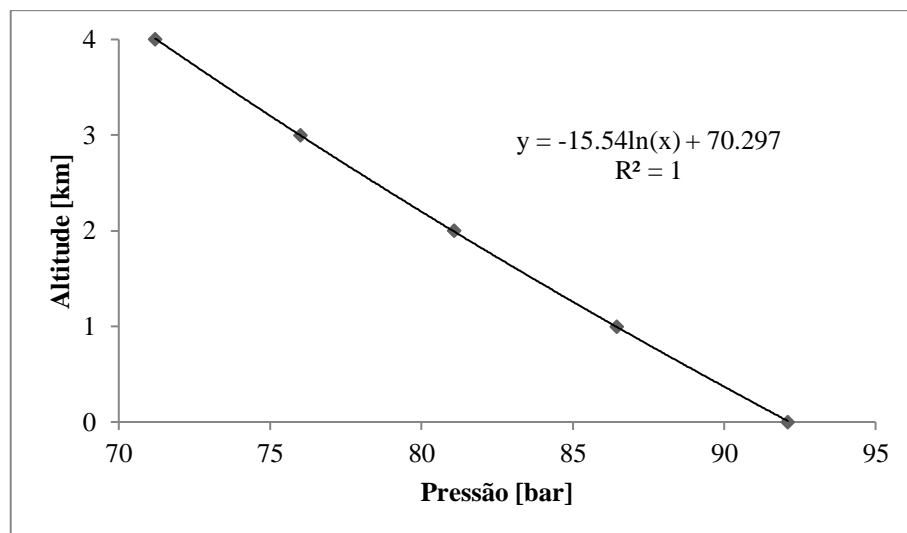


Figura 7 – Perfil VIRA de “Altitude x Pressão” no intervalo de 0-4 km.



O ajuste matemático que será utilizado para a determinação da altitude h [km] em relação à pressão P [bar] pelo Modelo VIRA no intervalo de 0-4 km de altitude é apresentado na Equação 1. Os dados numéricos para a sua construção podem ser encontrados no Anexo A.

$$h = -15,54 \ln(P) + 70,297 \quad (1)$$

4.1.2 Modelo VEGA-2

Em 1985, veículos de pouso e balões atmosféricos foram entregues a Vênus durante as missões VEGA-1 e VEGA-2. O perfil de temperatura/pressão nos primeiros 12 km de altitude foi obtido pela primeira vez com precisão suficiente pelo módulo de pouso VEGA-2, já que todos os módulos de descida da *Pioneer Venus* foram desligados na altitude de 12 km e nenhuma medida das missões *Venera* pode ser considerada precisa o suficiente. [66] Pelo fato dos dados VEGA-2 terem sido obtidos no ano de publicação do artigo VIRA, essas informações empíricas não puderam ser inclusas no compilado.

Mas, ao contrário do modelo VIRA, os dados da missão VEGA-2 não são muito conhecidos e divulgados, provavelmente porque até o ano de 2020 estas informações não eram tão fáceis de serem obtidas, de forma que eram passadas entre pesquisadores através de solicitação em particular. Porém, com a publicação recente destes dados no repositório online PDS (*Planetary Data System*) da NASA [71], agora é possível a utilização destes dados por um maior número de pesquisadores de forma muito mais fácil.

Os dados da missão VEGA-2 são extremamente precisos, ao contrário dos dados VIRA. Isso se deve por alguns motivos. O primeiro é pelo fato desses dados não serem um “modelo” como o VIRA, e sim serem dados brutos coletados *in situ*. Em segundo lugar, não foi feita uma extrapolação dos dados abaixo de 12 km como ocorreu no VIRA, de forma que os dados VEGA-2 são os únicos que fornecem dados reais da atmosfera de Vênus abaixo de 12 km. [69, 70] E, por fim, cada informação foi mensurada em uma distância média de 63 metros no intervalo de 0-4 km (o que pelo VIRA, cada nova informação é informada para cada um quilômetro).

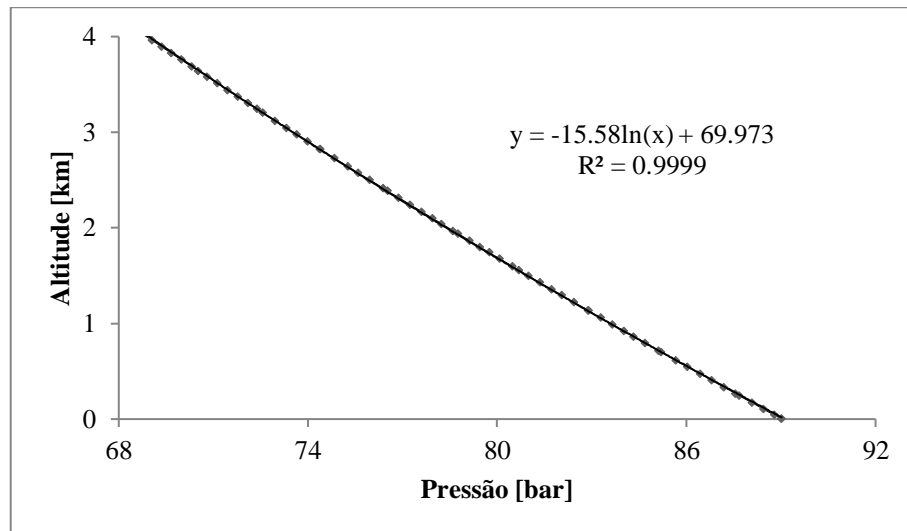
Durante a captação dos dados VEGA-2 foram utilizados dois sensores, o que aumenta a confiança e credibilidade das informações, já que as informações dos diferentes sensores corroboram entre si. Uma tabela contendo o conjunto de dados VEGA-2 de altitude, temperatura e pressão pode ser encontrada no Anexo B.

4.1.2.1 Equação derivada do Modelo VEGA-2

A Figura 8 exibe o perfil VEGA-2 de “Altitude x Pressão” no intervalo 0-4 km. Visualmente, é possível observar que o número de pontos experimentais coletados para esse pequeno intervalo de altitude possui uma quantidade muito maior do que os pontos experimentais do modelo VIRA (Figura 7). Ao todo, foram utilizados 66 pontos para a

construção do ajuste, entre o intervalo numérico de 0,00032-4,03174 km (Anexo B). Em comparação, o modelo VIRA fornece somente 5 pontos entre 0-4 km.

Figura 8 – Perfil VEGA-2 de “Altitude x Pressão” no intervalo de 0-4 km.



O ajuste matemático que será utilizado para a determinação da altitude h [km] em relação à pressão P [bar] pelo Modelo VEGA-2 no intervalo aproximado de 0-4 km de altitude é apresentado na Equação 2. Os dados numéricos para a sua construção podem ser encontrados no Anexo B.

$$h = -15,58\ln(P) + 69,973 \quad (2)$$

4.2 Lei de Dalton das Pressões Parciais

Uma abordagem inicial que pode ser usada para determinar uma altitude limite para a ocorrência do ar supercrítico na atmosfera de Vênus é a Lei de Dalton, ligada diretamente a um modelo de gás ideal.

Para um sistema contendo dois ou mais gases, a pressão total do sistema seria a soma da pressão que cada gás exerceria se estivesse ocupando o volume do recipiente sozinho. [72] No caso da atmosfera venusiana, a fração molar do dióxido de carbono é $x_{\text{CO}_2} = 0,965$ e a do nitrogênio é $x_{\text{N}_2} = 0,035$, tanto em mol como em volume.

Aplicando a Lei de Dalton para uma pressão P da atmosfera, ou seja, a pressão total existente em uma altitude h , tem-se:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{N}_2} \quad (3)$$

Isto pode ficar numericamente evidente tomando a pressão média de superfície em Vênus, que é 92,10 bar. A pressão parcial exercida pelo CO₂ é: 92,10 x 0,965 = 88,88 bar e a pressão parcial exercida pelo N₂ é: 92,10 x 0,035 = 3,22 bar. A soma destas duas pressões parciais é a pressão total de superfície.

Com isso, é possível observar que a 0 km de altitude, a pressão total do CO₂ é superior à sua pressão crítica (P_c = 73,75 bar), de forma que este gás está em estado supercrítico na superfície de Vênus. A questão é justamente determinar o limite máximo da ocorrência de dióxido de carbono supercrítico (scCO₂), ou melhor, da mistura scCO₂ + N₂ gasoso. Isso pode ser feito por diferentes abordagens, e começaremos com a abordagem da Lei de Dalton.

Pela Lei de Dalton, a pressão parcial de um componente (CO₂ ou N₂) seria a pressão total multiplicada pela sua fração molar.

$$P_{\text{componente}} = P_{\text{total}} * x_{\text{componente}} \quad (4)$$

A seguinte relação também é válida:

$$P_{\text{total}} = \frac{P_{\text{componente}}}{x_{\text{componente}}} \quad (5)$$

Assumindo a P_{componente} como sendo a sua pressão *crítica*, é possível encontrar o valor de pressão total ambiente que seria necessário para o componente estar no estado supercrítico levando em consideração a sua fração molar na mistura. E tendo o valor da pressão total, pode-se aplicar nas Equações 1 e 2 para a determinação da altitude máxima de ocorrência de ar supercrítico pelos modelos VIRA e VEGA-2, respectivamente.

Contudo, esse valor é derivado da pressão de uma mistura de gases ideais, um modelo que é válido em condições de baixa pressão, o que não é o caso da superfície e atmosfera baixa de Vênus. Por este motivo, serão abordados dois outros modelos para a determinação da altitude máxima do ar supercrítico em Vênus.

Além da composição definida de 96,5% CO₂ e 3,5 % N₂, serão estimadas outras composições atmosféricas ideais variando a concentração de CO₂ e N₂, e também considerando a presença de uma composição diferente, como o ar atmosférico terrestre e atmosferas compostas por somente N₂, Ar e O₂. A Tabela 4 exhibe as misturas gasosas que serão estudadas.

Tabela 4 – Composições de mistura analisadas pela Lei de Dalton.

Mistura gasosa	% CO ₂	% N ₂	% Ar	% O ₂
	100	0	--	--
	97	3	--	--
	96,5	3,5	--	--
CO ₂ /N ₂	95	5	--	--
	90	10	--	--
	85	15	--	--
	80	20	--	--
N ₂	--	100	--	--
Ar	--	--	100	--
O ₂	--	--	--	100
Ar atmosférico [57]	0,03	78,1	0,92	20,95

A variação da composição de CO₂/N₂ é especialmente interessante, já que existem debates sobre a possibilidade do teor de nitrogênio existente nos primeiros quilômetros da atmosfera ser menor que 3,5% devido a um gradiente vertical de N₂ [6, 69, 73], de forma que seria válido também considerar misturas de 97% e 100% CO₂. Condições limite também serão estudadas, avaliando os efeitos de diferentes quantidades de CO₂ e N₂ na mistura pelo modelo de gases ideais.

4.3 Lei Barométrica

A Lei Barométrica ou Lei das Atmosferas é uma lei isotérmica que modela a variação da pressão ou densidade do ar com a altitude. Esses dois parâmetros diminuem exponencialmente com a altitude, e isso é válido tanto para a atmosfera terrestre quando para a atmosfera de Vênus.

Apesar da derivação de um modelo de gases ideais, a Lei Barométrica consegue modelar de forma satisfatória os primeiros quilômetros da atmosfera venusiana, como será visto posteriormente. A fórmula principal da equação barométrica para a pressão é apresentada na Equação 6.

$$P(h) = P_0 e^{\frac{-M g_0 h}{R T_0}} \quad (6)$$

Onde:

- P(h) = pressão na altitude h;
- P₀ = pressão atmosférica da superfície;
- M = Massa molar do ar atmosférico de Vênus = 0,04345 kg/mol;
- g₀ = aceleração da gravidade na superfície de Vênus = 8,869 m/s²;
- h = altitude em interesse [m];
- T₀ = temperatura da superfície [K];
- R = constante universal dos gases = 8,314 J/mol.K = kg.m²/K.mol.s².

Pelo fato da equação barométrica conter a variável altitude (h), ao se retrabalhar a expressão é possível estimar altitudes-limite com base em parâmetros de pressão e temperatura fixados, além de também ser possível realizar uma estimativa da massa molar da mistura atmosférica em relação à altitude.

Ainda, na Lei Barométrica os parâmetros de temperatura, massa molar e a aceleração da gravidade devem ser considerados como aproximadamente constantes, mas no caso de Vênus há pequenas variações de gravidade com a altitude, há discussões sobre a composição de mistura atmosférica em diferentes altitudes não ser fixa [6, 69, 73] e uma breve análise dos dados VIRA e VEGA-2 mostra que na atmosfera baixa de Vênus há uma brusca variação de temperatura com a altitude. Essas diferenças fazem que o perfil barométrico gerado pela Equação 6 não seja exatamente verossímil com o perfil empírico observado pelas sondas. Porém, algumas abordagens podem ser feitas para diminuir o erro entre o perfil barométrico e o empírico.

Optou-se por trabalhar com uma segunda equação barométrica, que considera o valor do gradiente de temperatura L (*lapse rate*; também chamado de gradiente vertical térmico ou gradiente adiabático). Na realidade, a Equação 6 só é válida se o valor do gradiente de temperatura for zero, o que não é o caso para a atmosfera de Vênus, nem para a terrestre. A título de curiosidade, o valor do gradiente vertical de temperatura da Terra é 9,8 K/km [23].

A expressão da segunda equação barométrica a ser utilizada é apresentada na Equação 7.

$$P(h) = P_0 \left[\frac{T_0}{T_0 + L_0 h} \right]^{\frac{g_0 M}{R L_0}} \quad (7)$$

Onde:

- $P(h)$ = pressão na altitude h ;
- P_0 = pressão atmosférica da superfície;
- L_0 = gradiente de temperatura na superfície [K/m];
- M = Massa molar do ar atmosférico de Vênus = 0,04345 kg/mol;
- g_0 = aceleração da gravidade na superfície de Vênus = 8,869 m/s²;
- h = altitude em interesse [m];
- T_0 = temperatura da superfície ou de um nível de referência com altitude adotada como zero [K];
- R = constante universal dos gases = 8,314 J/mol.K = kg.m²/K.mol.s².

A principal diferença entre as Equações 6 (equação barométrica simples) e 7 (equação barométrica adiabática) é a inclusão do parâmetro gradiente de temperatura L_0 .

Foram realizados testes para a determinação da melhor fórmula barométrica a ser utilizada, isto é, encontrar a equação que modela de forma mais correta a atmosfera venusiana entre 0-4 km ao apresentar o menor erro numérico entre o perfil barométrico gerado e os dados experimentais. Isto foi feito variando parâmetros como:

- Utilização da temperatura de superfície T_0 e da temperatura $T(h)$ em função da altitude;
- Utilização da pressão de superfície P_0 e da pressão $P(h)$ em função da altitude;
- Utilização da gravidade de superfície g_0 e da gravidade $g(h)$ em função da altitude;
- Utilização de diferentes valores de gradiente vertical de temperatura L_0 e $L(h)$.

Contudo, antes de realizar os testes de validação das equações barométricas, foi necessário realizar um estudo para a determinação e escolha do valor de L_0 a ser usado nas equações, o que será apresentado a seguir.

4.3.1 Determinação de valores de gradiente vertical de temperatura

Se um material passa por uma mudança no seu estado físico (ex.: mudança de pressão, volume, temperatura) sem nenhum calor ser adicionado ou retirado dele, essa mudança é dita adiabática. O gradiente vertical de temperatura L (*dry adiabatic lapse rate*) é a taxa de mudança de temperatura com a altitude de uma parcela de ar seco que se move em uma atmosfera. [23] Se a parcela de ar passa por uma transformação adiabática ($dq = 0$) e a atmosfera está em equilíbrio hidrostático, obtém-se:

$$L = - \left(\frac{dT}{dh} \right)_{\text{seco}} \approx - \left(\frac{T_2 - T_1}{h_2 - h_1} \right) \quad (8)$$

$$L = - \left(\frac{T_2 - T_1}{h_2 - h_1} \right) \approx \frac{g}{C_p} \quad (9)$$

Devido a uma parcela de ar se expandir ao subir na atmosfera, sua temperatura vai diminuir com a altitude, de forma que L é definido como uma quantidade positiva. [23] A relação $-\left(\frac{T_2 - T_1}{h_2 - h_1}\right)$ não é numericamente exata à $\frac{g}{C_p}$, apesar de essa igualdade ser relativamente comum na literatura pois é válida para gases ideais. [6, 23, 70] O artigo de Seiff *et al.* (1985) [5] trouxe valores de L para cada quilômetro atmosférico, mas esses valores diferem dos valores que seriam encontrados ao realizar o cálculo utilizando a Equação 8 ou 9, como será visto a seguir.

Dessa forma, para o desenvolvimento deste trabalho, foi necessário realizar uma análise preliminar de três modos distintos de obtenção do valor do gradiente de temperatura L , com uma posterior escolha dos valores mais adequados para cada modelo atmosférico. Isto foi necessário pois a Equação 7 requer um valor de L , e o conjunto de dados atmosféricos VEGA-2 difere do conjunto VIRA, de forma que não seria coerente utilizar o mesmo valor de L para ambos os conjuntos.

Os modelos testados são os da Equação 8 (variação da temperatura sobre a variação de altitude), Equação 9 (g/C_p) e o valor tabelado pelo Modelo VIRA (Anexo A). O valor de C_p (capacidade calorífica à pressão constante) para a mistura gasosa de Vênus foi estimado utilizando as respectivas Equações de Shomate para o CO_2 e N_2 levando em consideração às frações molares dos componentes na mistura gasosa.

4.3.1.1 L pela relação $\Delta T/\Delta h$

A Tabela 5 exhibe os valores da determinação do gradiente vertical L pela Equação 8 para os conjuntos de dados VIRA e VEGA-2, respectivamente. Observa-se que os valores de L calculados pelos dados VIRA são mais próximos do que os dados VEGA-2, que apresentaram grande variação, mas isso é devido ao fato dos dados VIRA terem sido ajustados para altitudes abaixo de 12 km, não correspondendo a um perfil real de temperatura. Isso torna os dados VEGA-2 mais representativos da atmosfera baixa de Vênus, o que explica a maior variação de L .

Tabela 5 – Valores de gradiente vertical pela relação $\Delta T/\Delta h$ pelos modelos VIRA e VEGA-2.

Conjunto de dados	Altitude [km]	T [K]	T_2-T_1 [K]	h_2-h_1 [km]	L [K/km]
VIRA	0	735,3	--	--	--
	1	727,7	-7,6	1	7,60
	2	720,2	-7,5	1	7,50
	3	712,4	-7,8	1	7,80
	4	704,6	-7,8	1	7,80
VEGA-2	0,000	734,31	--	--	--
	1,060	726,09	-8,22	1,059	7,76
	2,040	716,82	-9,27	0,980	9,46
	3,045	708,18	-8,64	1,005	8,59
	4,032	698,23	-9,95	0,986	10,09

4.3.1.2 L pela relação g/Cp

O gradiente vertical L também pode ser estimado a partir da relação gravidade sobre capacidade calorífica a pressão constante (Cp). Os valores de gravidade em relação à altitude podem ser retirados da Tabela VIRA (Anexo A), porém a relação Cp(T) deve ser calculada para a mistura atmosférica de 96,5% CO₂ e 3,5% N₂.

O valor de Cp [J/mol.K] para um gás a uma determinada temperatura T pode ser encontrado pela Equação 10, conhecida como Equação de Shomate.

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \quad (10)$$

Os valores das constantes A, B, C, D e E variam com o intervalo de temperatura e com a natureza do gás. Importante salientar que a temperatura usada na Equação 10 é em Kelvin, mas seu valor é dividido por 1000. A Tabela 6 apresenta os valores das constantes para os gases CO₂ e N₂ [74, 75].

Tabela 6 – Constantes de Shomate para o CO₂ e N₂.

Gás	A	B	C	D	E	Intervalo de T [K]
CO ₂	24,99735	55,186960	-33,69137	7,948387	-0,136638	298-1200
N ₂	19,50583	19,887050	-8,598535	1,369784	0,527601	500-2000

A metodologia utilizada foi o cálculo dos respectivos valores de Cp do CO₂ e N₂ puros para cada camada atmosférica no intervalo de 0-4 km com os dados VIRA e VEGA-2. Obtidos os valores de Cp de cada componente puro nas altitudes, multiplica-se o valor de Cp pela respectiva fração molar, e após se soma os Cps dos componentes, dessa forma se obtendo o Cp ponderado da mistura.

A seguir, um exemplo aplicado na superfície de Vênus para o CO₂ a partir do os dados VEGA-2: a temperatura de superfície é 734,31 K, logo, $T = 734,31/1000 = 0,73431$ K. Aplicando este valor de T na Equação 10 com as respectivas constantes Shomate, o valor de Cp encontrado é 50,249 J/mol.K. Para a determinação do gradiente vertical em K/km, é necessário transformar a unidade para kJ/kg.K, dividindo o valor de Cp pela massa molar do CO₂ em kg/mol e após convertendo J para kJ. O novo valor numérico obtido é $C_{p\ CO_2, 0\ km} = 1,142$ kJ/kg.K. Realizando o mesmo procedimento para o N₂, $C_{p\ N_2, 0\ km} = 0,704$ kJ/kg.K. Então, o Cp ponderado na superfície é: $(1,142 \times 0,965 + 0,704 \times 0,035) = 1,127$ kJ/kg.K. E, na superfície, o valor da gravidade é $g_0 = 8,869$ m/s². Logo, $L_{0\ km} = 7,87$ K/km.

As Tabelas 7 e 8 apresentam os valores de C_p de ambos os gases calculados para os modelos VIRA e VEGA-2, respectivamente. O valor de C_p' é dado pelo valor de C_p vezes a fração molar de cada componente. A soma de C_p' do CO_2 e N_2 em cada nível atmosférico fornece o C_p ponderado da camada atmosférica.

Tabela 7 – Valores de C_p para uma atmosfera de CO_2 puro pelos modelos VIRA e VEGA-2 no intervalo 0-4 km.

Conjunto de dados	Altitude [km]	T [K]	C_p [kJ/kg.K]	C_p' [kJ/kg.K]
VIRA	0	735,3	1,142	1,102
	1	727,7	1,139	1,099
	2	720,2	1,136	1,096
	3	712,4	1,132	1,092
	4	704,6	1,128	1,089
VEGA-2	0	734,31	1,142	1,102
	1,060	726,09	1,138	1,098
	2,040	716,82	1,134	1,094
	3,045	708,18	1,130	1,090
	4,032	698,23	1,125	1,086

Tabela 8 – Valores de C_p para uma atmosfera de N_2 puro pelos modelos VIRA e VEGA-2 no intervalo 0-4 km.

Conjunto de dados	Altitude [km]	T [K]	C_p [kJ/kg.K]	C_p' [kJ/kg.K]
VIRA	0	735,3	0,704	0,02464
	1	727,7	0,703	0,02461
	2	720,2	0,702	0,02457
	3	712,4	0,701	0,02454
	4	704,6	0,700	0,02450
VEGA-2	0	734,31	0,704	0,02464
	1,060	726,09	0,703	0,02461
	2,040	716,82	0,702	0,02457
	3,045	708,18	0,700	0,02450
	4,032	698,23	0,699	0,02447

Com base nos valores de C_p apresentados nas Tabelas 7 e 8, o gradiente vertical L de cada camada atmosférica pode ser calculado a partir do C_p ponderado através da Equação 9, considerando g como $g(h)$. A Tabela 9 exhibe os valores de L calculados para ambos os modelos, bem como o erro percentual quando comparado aos valores de gradiente vertical encontrados na Tabela VIRA (Anexo A). O erro percentual médio foi em torno de 2,3%.

Tabela 9 – Valores de gradiente vertical pela relação g/C_p pelos modelos VIRA e VEGA-2.

Conjunto de dados	Altitude [km]	$g(h)$ [m/s ²]	C_p ponderado [kJ/kg.K]	L [K/km]	Erro %
VIRA	0	8,869	1,127	7,87	2,35%
	1	8,867	1,124	7,89	2,45%
	2	8,864	1,120	7,91	2,32%
	3	8,861	1,117	7,93	2,29%
	4	8,858	1,113	7,96	2,26%
VEGA-2	0	8,869	1,126	7,87	2,31%
	1,060	8,867	1,123	7,90	2,39%
	2,040	8,864	1,119	7,92	2,19%
	3,045	8,861	1,115	7,95	2,13%
	4,032	8,858	1,111	7,98	2,01%

4.3.1.3 Comparação entre valores de gradiente vertical calculados

As Tabelas 10 e 11 apresentam uma comparação entre os valores de gradiente vertical calculados por diferentes métodos para os dois conjuntos de dados atmosféricos. Em geral se observa que, para ambos os modelos, não houve concordância entre os valores de gradiente vertical.

Tabela 10 – Comparação de valores de gradiente vertical L por diferentes modelos para o conjunto de dados VIRA.

Altitude [km]	VIRA	g/C_p	$\Delta T/\Delta h$
0	8,06	7,87	--
1	8,09	7,89	7,60
2	8,10	7,91	7,50
3	8,12	7,93	7,80
4	8,14	7,96	7,80

Tabela 11 – Comparação de valores de gradiente vertical L por diferentes modelos para o conjunto de dados VEGA-2.

Altitude [km]	VIRA	g/C_p	$\Delta T/\Delta h$
0,000	8,06	7,87	--
1,060	8,09	7,90	7,76
2,040	8,10	7,92	9,46
3,045	8,12	7,95	8,59
4,032	8,14	7,98	10,09

Os valores de L calculados para o modelo VIRA pela relação g/C_p e $\Delta T/\Delta h$ não são os mesmos encontrados no artigo de Seiff *et al.* (1985) [5], de forma que em cálculos barométricos utilizando dados VIRA é preferível utilizar os valores de L tabelados do artigo, já que os dados são derivados do mesmo.

Os valores de gradiente vertical calculados para o modelo VEGA-2 apresentaram maior diferença entre cada método, principalmente os valores calculados pela relação $\Delta T/\Delta h$, de forma que para este conjunto de dados é preferível utilizar valores de L dados pela relação g/C_p , já que esses valores são derivados de uma equação que considerou uma mistura atmosférica de 96,5% CO_2 e 3,5% N_2 .

4.3.2 Testes de equações barométricas

Os dados atmosféricos fornecidos pelos conjuntos VIRA e VEGA-2 foram utilizados para a determinação do melhor modelo de equação barométrica a ser utilizado, de forma que o resultado mais consistente entre os dois modelos será escolhido para utilização.

4.3.2.1 Testes com os dados do Modelo VIRA

Os testes com o Modelo VIRA utilizaram os valores de gradiente de temperatura, temperatura, pressão e gravidade informados na Tabela VIRA (Anexo A).

a) VIRA-A: Equação Barométrica Simples

Os resultados deste teste são apresentados na Tabela 12. Foram utilizados os parâmetros exatamente como a Equação 6 sugere. Verificou-se que o erro aumenta conforme a altitude, sendo que em 4 km o erro em módulo é em cerca de 0,5%.

Tabela 12 – Modelagem barométrica VIRA-A para o intervalo 0-4 km de altitude.

Altitude [km]	P real [bar]	P(h) [bar]	Erro [bar]	Erro %
0	92,10	92,10	0,00	0,00%
1	86,45	86,47	-0,02	-0,03%
2	81,09	81,19	-0,10	-0,12%
3	76,01	76,23	-0,22	-0,29%
4	71,20	71,57	-0,37	-0,53%

b) VIRA-B: Equação Barométrica Adiabática

Os resultados deste teste são apresentados na Tabela 13. Dos modelos testados, esse foi o que apresentou o maior valor de erro para a altitude de 4 km, superior a 1%. O teste com essa equação barométrica, que considera o valor de L_0 fixo da superfície de 0,00806 K/m

informado pela Tabela VIRA, mostrou maior discrepância do que o teste anterior, que não considera o valor de L_0 , apesar de teoricamente essa equação ser mais precisa, já que o gradiente de temperatura em Vênus não é zero, ou seja, a atmosfera não é isotérmica.

Isto pode ser um indicativo de que os dados experimentais do modelo VIRA não são totalmente confiáveis, o que aumentaria o erro. De fato isto é verdade, já que os dados atmosféricos abaixo de 12 km foram todos extrapolados. Esse maior erro também pode indicar que o mais adequado seria utilizar $P(h)$ e $T(h)$ devido à alta variação de P e T com a altitude.

Tabela 13 – Modelagem barométrica VIRA-B para o intervalo 0-4 km de altitude.

Altitude [km]	P real [bar]	P(h) [bar]	Erro [bar]	Erro %
0	92,10	92,10	0,00	0,00%
1	86,45	86,50	-0,05	-0,06%
2	81,09	81,30	-0,21	-0,26%
3	76,01	76,46	-0,45	-0,59%
4	71,20	71,96	-0,76	-1,07%

c) VIRA-C: Equação Barométrica Simples Refinada

Os resultados deste teste são apresentados na Tabela 14. Neste teste variaram-se os parâmetros de temperatura e gravidade, utilizando-se $T(h)$ e $g(h)$ da altitude em estudo ao invés de T_0 e g_0 . Os resultados apresentaram erros em valores positivos, tendo em geral um erro menor do que a equação barométrica do teste VIRA-B e um erro maior do que o teste VIRA-A.

Tabela 14 – Modelagem barométrica VIRA-C para o intervalo 0-4 km de altitude.

Altitude [km]	P real [bar]	P(h) [bar]	Erro [bar]	Erro %
0	92,10	92,10	0,00	0,00%
1	86,45	86,42	0,03	0,03%
2	81,09	80,98	0,11	0,14%
3	76,01	75,78	0,23	0,30%
4	71,20	70,81	0,39	0,55%

d) VIRA-D: Equação Barométrica Adiabática Refinada

Os resultados deste teste são apresentados na Tabela 15. Os parâmetros utilizados foram $T(h)$, $L(h)$ e $g(h)$ da camada atmosférica de estudo. Verifica-se que o erro obtido é muito pequeno, de forma que, dos modelos testados até então, esse é o que apresentou um melhor ajuste.

Tabela 15 – Modelagem barométrica VIRA-D para o intervalo 0-4 km de altitude.

Altitude [km]	P real [bar]	P(h) [bar]	Erro [bar]	Erro %
0	92,10	92,10	0,00	0,00%
1	86,45	86,45	0,00	0,00%
2	81,09	81,10	-0,01	-0,01%
3	76,01	76,03	-0,02	-0,03%
4	71,20	71,23	-0,03	-0,04%

e) VIRA-E: Equação Barométrica Adiabática Refinada

Os resultados deste teste são apresentados na Tabela 16. O teste VIRA-E apresentou um resultado numérico ainda melhor do que o teste VIRA-D, com um erro muito pequeno após os parâmetros de temperatura, gradiente de temperatura e gravidade terem sido refinados. Na expressão, utilizaram-se os valores de L_0 e g_0 da superfície fixos para todas as camadas atmosféricas de estudo, variando somente o valor da temperatura ao se utilizar $T(h)$.

Tabela 16 – Modelagem barométrica VIRA-E para o intervalo 0-4 km de altitude.

Altitude [km]	P real [bar]	P(h) [bar]	Erro [bar]	Erro %
0	92,10	92,10	0,00	0,00%
1	86,45	86,45	0,00	0,00%
2	81,09	81,09	0,00	0,00%
3	76,01	76,01	0,00	-0,01%
4	71,20	71,21	-0,01	-0,01%

f) VIRA-F: Equação Barométrica Adiabática Refinada

Os resultados deste teste são apresentados na Tabela 17. Foram utilizados os valores de gradiente de temperatura e gravidade médios das camadas atmosféricas entre 0-4 km com o valor local de temperatura $T(h)$. Contudo, o resultado numérico foi inferior ao teste VIRA-E, de forma que esse modelo não se mostrou tão satisfatório quanto o anterior.

Tabela 17 – Modelagem barométrica VIRA-F para o intervalo 0-4 km de altitude.

Altitude [km]	P real [bar]	P(h) [bar]	Erro [bar]	Erro %
0	92,10	92,10	0,00	0,00%
1	86,45	86,45	0,00	0,00%
2	81,09	81,10	-0,01	-0,01%
3	76,01	76,02	-0,01	-0,02%
4	71,20	71,22	-0,02	-0,02%

Com base nos resultados das cinco modelagens apresentadas nas Tabelas 12-17, pelo Modelo VIRA, a melhor equação barométrica é a derivada do teste **VIRA-E**, onde foram utilizados os valores de L_0 e g_0 de superfície para todas as altitudes e utilizada a $T(h)$ específica de cada camada atmosférica em estudo.

4.3.2.2 Testes com os dados do Modelo VEGA-2

As modelagens com os dados do Modelo VEGA-2 foram feitas de forma análoga às do Modelo VIRA, inclusive com a variação dos mesmos parâmetros em cada fase de testes. As diferenças foram, além da utilização de um diferente conjunto de dados atmosféricos, para o Modelo VEGA-2 também se utilizou valores de L_0 específicos para esse conjunto, conforme foi discutido na Seção 4.3.1.3. Os valores de $g(h)$ foram retirados da Tabela VIRA.

Os resultados numéricos para cada modelagem são apresentados entre as Tabelas 18-23. Na maioria dos casos se observa que os ajustes com os dados VEGA-2 apresentaram erros maiores do que os ajustes feitos com os dados VIRA, e isso pode se dar ao fato dos dados VEGA-2 serem realmente dados brutos/experimentais, já que os dados VIRA são derivados de uma extrapolação, de forma que artificialmente possuem uma maior correlação.

a) VEGA2-A: Equação Barométrica Simples

Tabela 18 – Modelagem barométrica VEGA2-A para o intervalo 0-4 km de altitude.

Altitude [km]	P real [bar]	P(h) [bar]	Erro [bar]	Erro %
0,000	89,025	89,023	0,002	0,00%
1,060	83,288	83,265	0,023	0,03%
2,040	78,243	78,270	-0,027	-0,03%
3,045	73,319	73,456	-0,137	-0,19%
4,032	68,728	69,022	-0,294	-0,43%

b) VEGA2-B: Equação Barométrica Adiabática

Tabela 19 – Modelagem barométrica VEGA2-B para o intervalo 0-4 km de altitude.

Altitude [km]	P real [bar]	P(h) [bar]	Erro [bar]	Erro %
0,000	89,025	89,023	0,002	0,00%
1,060	83,288	83,297	-0,009	-0,01%
2,040	78,243	78,378	-0,135	-0,17%
3,045	73,319	73,682	-0,363	-0,50%
4,032	68,728	69,392	-0,664	-0,97%

c) VEGA2-C: Equação Barométrica Simples Refinada

Tabela 20 – Modelagem barométrica VEGA2-C para o intervalo 0-4 km de altitude.

Altitude [km]	P real [bar]	P(h) [bar]	Erro [bar]	Erro %
0,000	89,025	89,023	0,002	0,00%
1,060	83,288	83,203	0,085	0,10%
2,040	78,243	78,030	0,213	0,27%
3,045	73,319	72,950	0,369	0,50%
4,032	68,728	68,143	0,585	0,85%

d) VEGA2-D: Equação Barométrica Adiabática Refinada

Tabela 21 – Modelagem barométrica VEGA2-D para o intervalo 0-4 km de altitude.

Altitude [km]	P real [bar]	P(h) [bar]	Erro [bar]	Erro %
0,000	89,025	89,023	0,002	0,00%
1,060	83,288	83,236	0,052	0,06%
2,040	78,243	78,144	0,099	0,13%
3,045	73,319	73,194	0,125	0,17%
4,032	68,728	68,551	0,177	0,26%

e) VEGA2-E: Equação Barométrica Adiabática Refinada

Tabela 22 – Modelagem barométrica VEGA2-E para o intervalo 0-4 km de altitude.

Altitude [km]	P real [bar]	P(h) [bar]	Erro [bar]	Erro %
0,000	89,025	89,023	0,002	0,00%
1,060	83,288	83,234	0,054	0,06%
2,040	78,243	78,138	0,105	0,13%
3,045	73,319	73,178	0,141	0,19%
4,032	68,728	68,524	0,204	0,30%

f) VEGA2-F: Equação Barométrica Adiabática Refinada

Tabela 23 – Modelagem barométrica VEGA2-F para o intervalo 0-4 km de altitude.

Altitude [km]	P real [bar]	P(h) [bar]	Erro [bar]	Erro %
0,000	89,025	89,023	0,002	0,00%
1,060	83,288	83,238	0,050	0,06%
2,040	78,243	78,145	0,098	0,13%
3,045	73,319	73,188	0,131	0,18%
4,032	68,728	68,537	0,191	0,28%

Das modelagens com o conjunto de dados VEGA-2, o teste que apresentou menor erro foi o VEGA2-D, porém o resultado com o teste VEGA2-E também se mostrou satisfatório, além de ser mais simples de sempre trabalhar com a mesma gravidade g_0 e o mesmo gradiente de temperatura de superfície L_0 em todas as altitudes, sendo a única variável $T(h)$.

Com base nesta escolha, define-se a equação barométrica de trabalho como sendo:

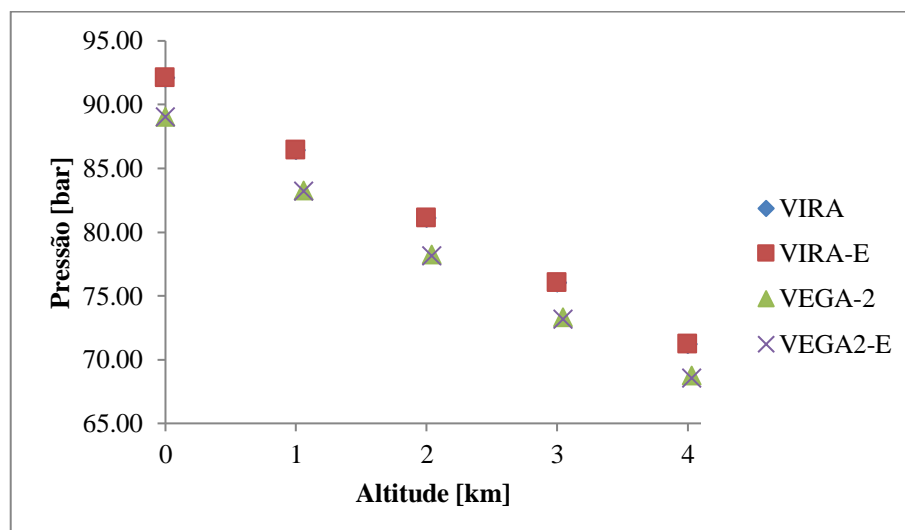
$$P(h) = P_0 \left[\frac{T(h)}{T(h) + L_0 h} \right]^{\frac{g_0 M}{R L_0}} \quad (11)$$

Onde:

- $P(h)$ = pressão na altitude h ;
- P_0 = pressão atmosférica da superfície;
- L_0 = gradiente de temperatura na superfície [K/m]; VIRA = 0,00806, VEGA-2 = 0,007873;
- M = Massa molar do ar atmosférico de Vênus = 0,04345 kg/mol;
- g_0 = aceleração da gravidade na superfície de Vênus = 8,869 m/s²;
- h = altitude em interesse [m];
- $T(h)$ = temperatura em função da altitude h [K];
- R = constante universal dos gases = 8,314 J/mol.K = kg.m²/K.mol.s².

Os dados dos ajustes barométricos contidos nas Tabelas 16 (VIRA) e 22 (VEGA-2) foram utilizados para plotar a Figura 9, onde também se incluiu os valores empíricos de cada conjunto de dados. As Tabelas 16 e 22 mostram numericamente que os valores de $P(h)$ gerados pela Equação 11 são muito próximos aos valores reais de cada conjunto de dados, e graficamente isso também se observa de forma nítida, o que indica que a Equação 11 pode ser utilizada para o estudo do perfil atmosférico de Vênus entre 0-4 km de altitude.

Figura 9 – Comparação do perfil barométrico gerado pela Equação 11 com os dados empíricos VIRA e VEGA-2.



4.4 Ponto crítico experimental da mistura CO₂-N₂

Em um trabalho recente, Lebonnois *et al.* (2020) [69] forneceram uma tabela com dados experimentais das constantes críticas de algumas misturas de CO₂-N₂. Esses dados a princípio podem ser uma informação valiosa para o desenvolvimento deste trabalho, pois com o valor experimental da pressão crítica da mistura atmosférica de Vênus será possível a obtenção de uma estimativa mais correta da altitude limite de ocorrência do ar supercrítico.

Ainda assim, esses dados serão levemente trabalhados para a determinação da pressão e temperatura críticas específicas da composição 96,5% CO₂-3,5% N₂, já que essa medida não foi publicada pelos autores. A Tabela 24 apresenta os dados publicados que serão utilizados.

Tabela 24 – Constantes críticas de diferentes misturas de CO₂ e N₂.

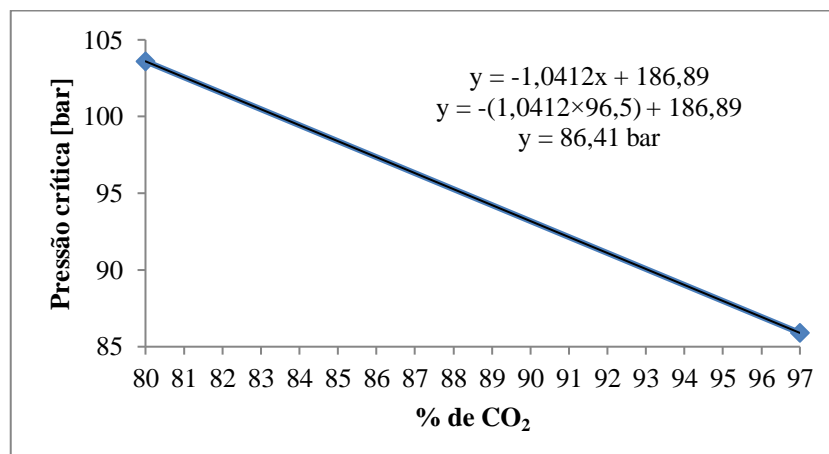
Composição	Pressão crítica [bar]	Temperatura crítica [K]
CO ₂ puro	73,75	304,1
97% CO ₂ , 3% N ₂	85,9	301,9
80% CO ₂ , 20% N ₂	103,6	284,3
50% CO ₂ , 50% N ₂	98	264

Adaptado de Lebonnois *et al.* (2020) [69]

4.4.1 Determinação da pressão crítica experimental

O intervalo de composição 80-97% de CO₂ contém o ponto de 96,5%, de forma que uma interpolação linear deste intervalo com os dados de Pc da Tabela 24 fornece uma estimativa da pressão crítica da composição desejada. A Figura 10 mostra a interpolação que resultou no valor numérico de Pc = 86,41 bar para a concentração de 96,5% de CO₂.

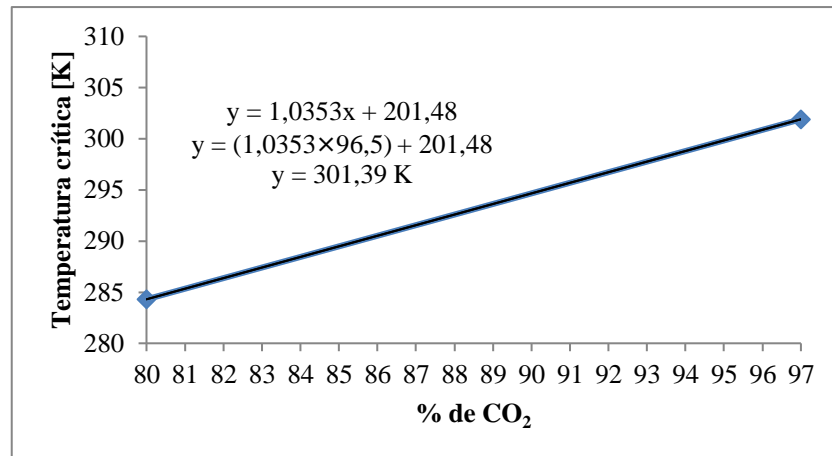
Figura 10 – Determinação da Pc da mistura 96,5% CO₂/3,5% N₂.



4.4.2 Determinação da temperatura crítica experimental

A temperatura crítica para uma concentração de 96,5% de CO₂ foi calculada da mesma maneira que a pressão crítica, realizando uma interpolação dos dados de T_c de 80 e 97% CO₂. O valor encontrado foi de T_c = 301,39 K. A interpolação pode ser observada na Figura 11.

Figura 11 – Determinação da T_c da mistura 96,5% CO₂/3,5% N₂.



Dados experimentais de Lebonnois *et al.* (2020) [69]

Desta forma, são obtidos os valores de P_c e T_c experimentais da mistura atmosférica de Vênus, e com isso se tem uma abordagem para estimar a altitude máxima de ocorrência de ar supercrítico em Vênus baseada em um modelo de gases reais. Uma discussão mais aprofundada destas constantes críticas será feita na Seção 5.4.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Existe N₂ supercrítico na atmosfera de Vênus?

Ao contrário do que alguns autores publicaram em artigos científicos [6, 10], o nitrogênio **não** está no estado supercrítico na mistura atmosférica venusiana. Esse é provavelmente um erro devido às condições ambientes de alta temperatura e pressão (735,3 K, 92,10 bar), que são acima da constante crítica do N₂ (126,21 K, 33,90 bar), e isso em um primeiro momento torna fácil a presunção de que o N₂ também seria um fluido supercrítico em Vênus assim como o CO₂ é.

Porém, como discutido anteriormente no exemplo da pressão parcial na superfície pela Lei de Dalton (Seção 4.2), a pressão efetiva que o N₂ sente (3,22 bar) é menos de 10% da sua pressão crítica (33,90 bar), diferentemente do caso do CO₂, em que a sua pressão parcial efetiva (88,88 bar) é superior à sua pressão crítica de 73,75 bar.

Por estes motivos, na atmosfera baixa de Vênus o N₂ existe no estado gasoso dissolvido em CO₂ supercrítico. Mas a presença de uma pequena quantidade de N₂ gasoso em CO₂ supercrítico cria uma mistura com propriedades físico-químicas diferentes de um fluido supercrítico constituído apenas por CO₂. No caso de Vênus, apesar da proporção de CO₂ ser de 96,5%, os 3,5% de N₂ tem influência nas propriedades da mistura supercrítica.

Contudo, podemos fazer algumas estimativas interessantes considerando a Lei de Dalton. A primeira delas é estimar qual seria a pressão ambiente necessária para o N₂ estar em estado supercrítico pelo modelo ideal levando em consideração a sua fração molar de 0,035. Utilizando a Equação 5, encontra-se:

$$P_{\text{total}} = \frac{P_{C, N_2}}{x_{N_2}} = \frac{33,9}{0,035} = 968,6 \text{ bar}$$

Obviamente uma pressão de 968,6 bar seria fisicamente impossível de ser encontrada na superfície de Vênus, pelo menos nas condições planetárias atuais. Isso evidencia a não existência de scN₂ na atmosfera de Vênus.

Como dito anteriormente, o N₂ gasoso dissolvido em scCO₂ torna a mistura um fluido próprio, já que na atmosfera venusiana, sob alta pressão e temperatura, esses gases se comportam como gases reais e há interações intermoleculares, de forma que o fluido composto de scCO₂ + N₂ (g) apresenta seu próprio ponto crítico.

5.2 Determinação de altitudes limite pela Lei de Dalton

Para a determinação da altitude limite de fluido supercrítico pela Lei de Dalton, estudaram-se diferentes concentrações de CO₂/N₂. Primeiramente, foi necessário calcular a pressão total ambiente necessária para o CO₂ atingir a sua pressão crítica levando em consideração a sua fração molar.

Partindo da Equação 5 e assumindo a P_{componente} como sendo a pressão crítica do CO₂, variou-se somente a sua fração molar. O mesmo foi feito para o nitrogênio, onde se estimou a pressão total necessária para o N₂ estar no estado supercrítico levando em consideração a sua fração molar, como visto na Seção 5.1. Os resultados são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Estimativas de pressão total ambiente de diferentes misturas de CO₂/N₂ pelo modelo da Lei de Dalton.

x CO ₂	x N ₂	P _{total scCO₂} [bar]	P _{total scN₂} [bar]
1,00	0,00	73,75	--
0,97	0,03	76,03	1130
0,965	0,035	76,42	968,6
0,95	0,05	77,63	678
0,90	0,10	81,94	339
0,85	0,15	86,76	226
0,80	0,20	92,19	169,5

Pelo modelo da Lei de Dalton, a pressão total ambiente para o CO₂ estar no estado supercrítico na composição atmosférica de 96,5% CO₂ é 76,42 bar. Para outras concentrações de CO₂ inferiores a 96,5%, a pressão total ambiente necessária aumenta, já que a fração molar de CO₂ na mistura diminui.

A altitude máxima de fluido supercrítico (N₂ (g) + scCO₂) pela Lei de Dalton foi calculada como base na pressão total necessária para CO₂ estar na forma supercrítica, aplicando esse valor nos ajustes “Altitude versus Pressão” das Equações 1 (Modelo VIRA) e 2 (Modelo VEGA-2). A Tabela 26 apresenta os resultados numéricos.

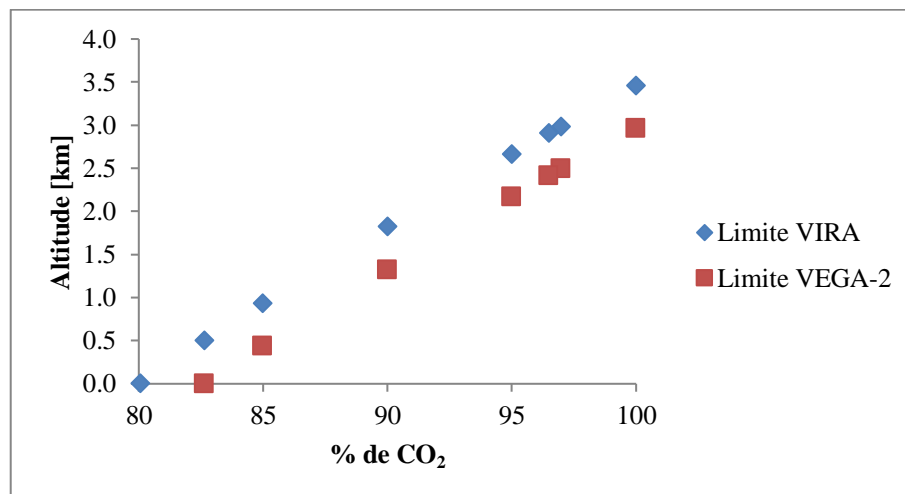
Tabela 26 – Altitude máxima de fluido supercrítico pelos ajustes “Altitude versus Pressão” para os conjuntos de dados VIRA e VEGA-2 (modelo ideal).

x CO ₂	h _{máx} VIRA [km]	h _{máx} VEGA-2 [km]	Δ VIRA – VEGA-2 [km]
1,00	3,464	2,968	0,496
0,97	2,991	2,494	0,497
0,965	2,911	2,413	0,498
0,95	2,667	2,169	0,498
0,90	1,827	1,327	0,500
0,85	0,939	0,436	0,503
0,80	-0,003	-0,508	0,505

Verifica-se que os dois ajustes matemáticos apresentam uma diferença de cerca de 0,5 km nos resultados, sendo a altitude máxima dada pelo Modelo VEGA-2 sempre menor que a altitude do Modelo VIRA. Isso é pelo fato dos conjuntos de dados empíricos serem diferentes, já que a pressão de superfície medida pelas sondas VEGA-2 é de ~89 bar, possuindo uma diferença de ~3 bar do Modelo VIRA. Essa diferença tem um impacto significativo entre os resultados de cada modelo. Mas, como mencionado anteriormente, os dados VEGA-2 são muito mais precisos e confiáveis do que os dados VIRA.

A Figura 12 apresenta graficamente a variação da altitude máxima de fluido supercrítico na atmosfera venusiana em função da fração molar de CO₂ pelo Modelo da Lei de Dalton. É possível observar que, pelo modelo ideal, quanto maior o percentual de CO₂ na mistura, maior é a altitude máxima de dióxido de carbono supercrítico na atmosfera, sendo que a composição de 96,5% CO₂/3,5 % N₂ teria uma altitude de scCO₂ de 2.911 m pelo Modelo VIRA e 2.413 m pelo Modelo VEGA-2, conforme pode ser verificado na Tabela 26.

Figura 12 – Variação da altitude limite de fluido supercrítico de acordo com o aumento de CO₂ na mistura gasosa ideal.



5.2.1 Estudo de condições limite

Para o Modelo da Lei de Dalton, a concentração de ~80% de CO₂ é um ponto interessante na Figura 12, pois a altitude limite nessa concentração seria próxima a zero. Numericamente, é possível encontrar a concentração de CO₂ mínima na mistura para que sua pressão parcial seja igual à sua pressão crítica, e essas duas pressões necessitarem uma pressão total de superfície de 92,10 bar, que é a pressão de superfície dada no Modelo VIRA.

Rearranjando a Equação 4 e considerando $P_{\text{componente}} = P_c \text{ CO}_2$:

$$x_{\text{componente}} = \frac{P_c \text{ CO}_2}{P_{\text{total}}} = \frac{73,75}{92,10} = 0,80076$$

Uma concentração de mistura CO_2/N_2 que possua menos de 80,076% de CO_2 não torna mais possível a formação de scCO_2 pela Lei de Dalton, já que a pressão total necessária é superior à pressão atmosférica efetiva existente em Vênus. Se fosse considerado o Modelo VEGA-2 (pressão de superfície = 89,025 bar), a quantidade mínima de CO_2 para o gás estar supercrítico na mistura pelo modelo ideal seria um pouco maior, de aproximadamente 82,84%.

Em todos os casos, acima dessas concentrações mínimas, e pelo modelo de gases ideais, o CO_2 sempre consegue obter uma pressão parcial superior à sua pressão crítica. Porém, como pode ser visto na Tabela 27, a concentração mínima pelo modelo VIRA (80,076 %) dá uma altitude limite de 0,012 km de existência de scCO_2 (e pelo modelo VEGA-2 a altitude já seria “negativa” com essa concentração), de forma que é possível explorar concentrações em condições limite onde a altitude seria próxima a zero em ambos os conjuntos de dados.

Tabela 27 – Condições limite de concentrações de CO_2 na atmosfera de Vênus considerando uma mistura de gases ideais.

$x \text{ CO}_2$	$h_{\text{máx}} \text{ VIRA}$ [km]	$h_{\text{máx}} \text{ VEGA-2}$ [km]	$\Delta \text{ VIRA} - \text{VEGA-2}$ [km]	$P_{\text{total}} \text{ scCO}_2$ [bar]	$P_{\text{total}} \text{ scN}_2$ [bar]
0,80076	0,012	-0,493	0,505	92,10	170,15
0,80015	0,000	-0,505	0,505	92,17	169,63
0,82650	0,503	0,000	0,503	89,23	195,39
0,68510	-2,413	-2,924	0,511	107,648	107,653
0,63192	-3,668	-4,183	0,515	116,71	92,10

Comentários gerais:

- 80,015% de CO_2 é a concentração mínima necessária para o CO_2 conseguir estar supercrítico pelo ajuste “h x P” do modelo VIRA, já que acima dessa concentração a altitude de scCO_2 seria superior a 0 km;
- 82,650% de CO_2 é a concentração mínima necessária para o CO_2 estar supercrítico pelo modelo VEGA-2 na condição de pressão de superfície do modelo. Ainda, com 82,65% de CO_2 ele estaria supercrítico tanto pelo Modelo VEGA-2 quanto pelo Modelo VIRA, dessa forma sendo essa a concentração mínima de CO_2 válida para ambos os modelos testados;

- 68,510% de CO₂ é uma condição limite na qual a pressão total ambiente (teórica) possibilitaria a formação de ambos os compostos no estado supercrítico pelo modelo dos gases ideais. A pressão total de superfície deveria ser 107,66 bar e a concentração de CO₂ deveria ser no máximo 68,51%. Como essa pressão não é observada na atmosfera de Vênus ou em sua superfície, há um reforço de que não é possível ambos os gases estarem supercríticos em Vênus pelo modelo de gás ideal;
- Com uma concentração de 63,192% de CO₂, ou melhor, com uma concentração mínima de 36,808% de N₂, seria fisicamente possível a formação de scN₂ na atmosfera venusiana, já que pela relação P_c/xN_2 a pressão total ambiente seria a P de superfície (92,10 bar, dados VIRA). Nessa condição o CO₂ estaria no estado gasoso, já que sua pressão parcial seria ~58,2 bar, abaixo de sua pressão crítica. Curiosamente, nessa condição de mistura ocorreria o inverso do que existe na atmosfera de Vênus atualmente, tendo CO₂ gasoso dissolvido em scN₂.

Uma tendência observada por estas estimativas é que quanto menor a concentração de CO₂ na mistura, menor é a pressão total necessária para a formação de scN₂ pela Lei de Dalton. Pois, ao se aumentar a proporção de xN₂, diminui-se a pressão ambiente necessária para o gás atingir a sua pressão crítica.

5.2.2 Estimativa da altitude máxima com outras composições atmosféricas

A Tabela 28 apresenta estimativas da altitude limite de fluidos supercríticos na atmosfera venusiana se a mesma fosse composta por outros gases atmosféricos, como Nitrogênio, Argônio, Oxigênio e o ar atmosférico terrestre.

Tabela 28 – Limites de altitude de fluidos supercríticos em composições gasosas hipotéticas.

Gás	$h_{\text{máx}}$ VIRA [km]	$h_{\text{máx}}$ VEGA-2 [km]	Δ VIRA – VEGA-2 [km]
N ₂	15,543	15,078	0,465
Ar	9,510	9,030	0,480
O ₂	9,371	8,890	0,481
Ar atmosférico	13,826	13,357	0,470

Observa-se que, se a atmosfera de Vênus fosse composta por outros gases, o intervalo de ar supercrítico seria muito maior do que o estimado para a mistura CO₂/N₂. Isso é pelo fato das pressões críticas destes outros gases serem menores que a pressão crítica do CO₂, e no perfil atmosférico de Vênus, menores pressões são encontradas em altitudes maiores.

Importante salientar que uma estimativa mais precisa para o limite atmosférico teórico de ocorrência supercrítica dos gases-exemplo deveria ser feita com outra equação de ajuste no intervalo entre 8-16 km, já que os intervalos dessas pressões críticas não estão no intervalo dos ajustes feitos nas Equações 1 e 2, porém as altitudes da Tabela 28 servem somente como algo ilustrativo.

Ainda, se fosse considerado o modelo ideal da Lei de Dalton para a mistura do ar atmosférico terrestre, somente o componente N₂ seria supercrítico, já que somente a sua pressão parcial seria superior à sua pressão crítica, conforme pode ser visto na Tabela 29. Os valores são encontrados a partir da Equação 4. Contudo, assim como a mistura atmosférica de Vênus, o ar atmosférico terrestre apresenta sua própria constante crítica, que de certa forma, é similar a uma média ponderada das constantes críticas dos gases individuais em relação à fração molar dos componentes, como será discutido posteriormente na Seção 5.4.1.1.

Tabela 29 – Pressão parcial dos componentes gasosos da atmosfera terrestre considerando a pressão total de superfície de Vênus.

	Fração molar	Pressão parcial	Pc
CO ₂	0,0003	0,03	73,75
N ₂	0,7810	71,93	33,90
Ar	0,0092	0,85	48,98
O ₂	0,2095	19,29	50,43
Soma	1,0000	92,10	

5.3 Lei Barométrica

A equação barométrica é particularmente interessante para a determinação da altitude de ocorrência de fluido supercrítico, já que a altitude limite pode ser dada diretamente ao se modificar a estrutura da expressão barométrica, não necessitando utilizar uma equação de ajuste “Altitude versus Pressão”.

Ao retrabalhar a Equação 11, obtém-se a Equação 12, que fornece a altitude em função da pressão pelo método barométrico.

$$h(P) = \frac{T(P)}{L_0} \left[\left(\frac{P_0}{P} \right)^{\frac{R L_0}{g_0 M}} - 1 \right] \quad (12)$$

Constantes fixas:

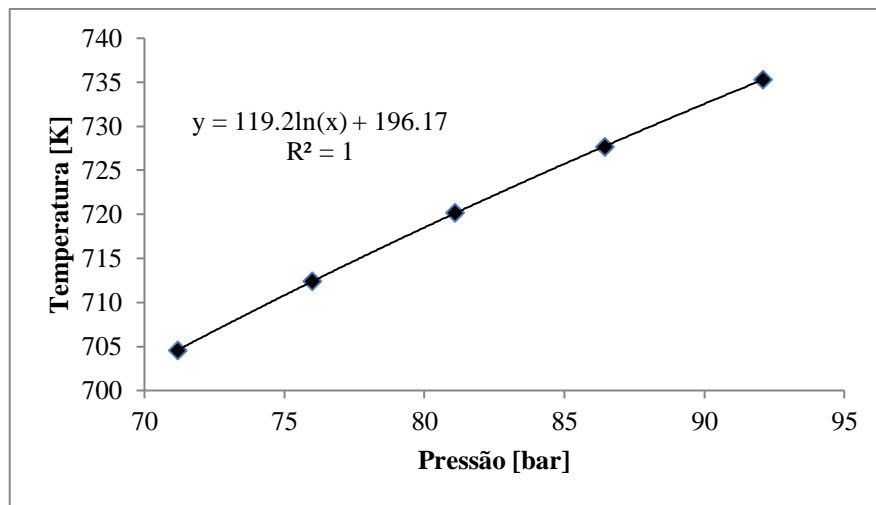
- g_0 = aceleração da gravidade na superfície de Vênus = 8,869 m/s²;
- R = constante universal dos gases perfeitos = 8,314 J/mol.K = kg.m²/K.mol.s²;
- M = Massa molar do ar de Vênus = 0,04345 kg/mol;
- P_0 = pressão na superfície [bar];
- L_0 = gradiente de temperatura da superfície [K/m]; VIRA = 0,00806, VEGA-2 = 0,007873.

Variáveis:

- P = pressão em interesse, no caso a pressão total para a P_c ser atingida [bar];
- $T(P)$ = temperatura [K] em função da pressão P .

Ajustes de “Temperatura versus Pressão” dos conjuntos de dados atmosféricos VIRA e VEGA-2, necessários para determinar $T(P)$ para uso na Equação 12, são apresentados nas Figuras 13 e 14.

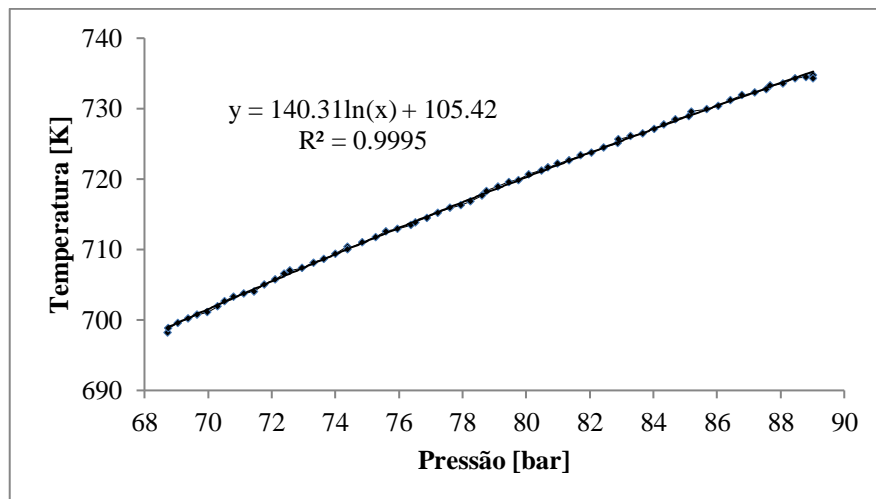
Figura 13 – Perfil VIRA de “Temperatura x Pressão” no intervalo de 0-4 km.



A Equação 13 fornece o ajuste “Temperatura versus Pressão” no intervalo de 0-4 km para o conjunto de dados VIRA. Os valores numéricos para sua construção constam no Anexo A.

$$T = 119,2 \ln(P) + 196,17 \quad (13)$$

Figura 14 – Perfil VEGA-2 de “Temperatura x Pressão” no intervalo de 0-4 km.



A Equação 14 fornece o ajuste “Temperatura versus Pressão” no intervalo aproximado de 0-4 km para o conjunto de dados VEGA-2. Os valores para sua construção constam no Anexo B, entre o intervalo numérico de 0,00032-4,03174 km.

$$T = 140,31 \ln(P) + 105,42 \quad (14)$$

5.3.1 Validação da modelagem de altitude

De forma similar ao procedimento realizado na Seção 4.3.2, realizou-se uma avaliação de ajustes $h(P)$ calculados através da Equação 12 para verificar se a equação pode ser utilizada na determinação de altitudes limite no intervalo de 0-4 km.

A validação numérica do ajuste é apresentada na Tabela 30, O erro médio do conjunto de dados VEGA-2 no intervalo é de 1,07%, o que é um valor aceitável, já que o máximo de diferença de “altitude fitada - altitude real” do intervalo foi de 46,8 metros, o que confirma a possibilidade de ser feita uma estimativa da altitude máxima de ar supercrítico pela Equação 12 com um baixo erro. Os valores de erro para o conjunto de dados VIRA foram mais baixos, mas isso é pelo fato dos dados informados pelo Modelo VIRA abaixo de 12 km serem na verdade um ajuste derivado de uma equação barométrica [5].

Tabela 30 – Verificação dos ajustes barométricos $h(P)$ a partir dos dados VIRA e VEGA-2.

VIRA				VEGA-2			
$h(P)$	h empírica [m]	Erro [m]	Erro %	$h(P)$	h empírica [m]	Erro [m]	Erro %
999,43	1000	0,57	0,06%	1049,43	1059,67	10,24	0,97%
2000,30	2000	-0,30	-0,02%	2018,58	2039,84	21,26	1,04%
3000,99	3000	-0,99	-0,03%	3015,01	3045,33	30,32	1,00%
4001,49	4000	-1,49	-0,04%	3984,94	4031,74	46,80	1,16%

5.3.2 Determinação de altitudes limite pela Lei Barométrica

Com a validação do uso da Equação 12, realizou-se o cálculo do limite de ocorrência de fluidos supercríticos em Vênus, considerando misturas ideais CO_2/N_2 . Ao se aplicar a pressão total ambiente calculada previamente pela Lei de Dalton nos respectivos ajustes das Equações 13 e 14, se encontram valores de $T(P)$. Após, utiliza-se a Equação 12 com os parâmetros adequados. A Tabela 31 apresenta os valores de altitude máxima calculados para diferentes composições de mistura.

Tabela 31 – Altitude máxima de fluido supercrítico pela equação barométrica para os conjuntos de dados VIRA e VEGA-2 (modelo ideal).

x CO ₂	P _{total scCO₂} [bar]	h _{máx} Barométrica VIRA [km]	h _{máx} Barométrica VEGA-2 [km]	Δ VIRA – VEGA-2 [km]
1,00	73,75	3,464	2,925	0,539
0,97	76,03	2,997	2,460	0,537
0,965	76,42	2,917	2,381	0,536
0,95	77,63	2,676	2,140	0,536
0,90	81,94	1,837	1,303	0,534
0,85	86,76	0,942	0,407	0,535
0,80	92,19	-0,015	-0,556	0,541

Novamente se observa que a diferença de altitude máxima entre cada conjunto de dados foi de cerca de 0,5 km. Para a composição de 96,5% CO₂, a altitude limite calculada com os dados do Modelo VIRA é de 2.917 m, e com os dados do Modelo VEGA-2, a altitude é de 2.381 m. Ambos os valores são levemente diferentes dos encontrados anteriormente pelas funções de ajuste “Altitude x Pressão” (Tabela 26), porém os dois ajustes concordam que, pelo modelo ideal, a altitude máxima de fluido supercrítico seria entre 2,4-2,9 km acima da superfície.

5.3.3 Estimativa da massa molar média

Ao retrabalhar a equação barométrica, além de uma expressão $h(P)$ também é possível se obter uma expressão que permite estimar a massa molar da mistura do ar de Vênus. Esta abordagem pode contribuir para as discussões recentes da existência de um gradiente vertical de mistura CO₂/N₂ [6, 69, 73]. Contudo, neste TCC será feita uma análise simples com o intuito de ilustrar essa metodologia; em trabalhos futuros os dados deverão ser mais precisos e a escolha de variáveis deverá ser feita com mais cuidado, como por exemplo, utilizar uma equação barométrica que considere variação de gravidade e temperatura. [76]

Antes de calcular a massa molar da mistura de ar, parte-se dos seguintes pressupostos:

- Uma massa molar mais próxima de 44,01 g/mol indica uma maior presença de CO₂ na mistura, já que essa é a massa limite de uma mistura atmosférica de 100% CO₂;
- Uma massa molar próxima de 43,45 g/mol indica uma proporção próxima de 96,5% CO₂/3,5% N₂ na mistura, o que se considera como a mistura “real” em Vênus;
- Massas de mistura abaixo de 43,45 g/mol indicam maior presença de N₂ na mistura, já que sua massa molar é menor do que a do CO₂;

- Uma massa acima de 44,01 g/mol indicaria a presença de outros gases mais pesados, o que não é virtualmente observado na atmosfera venusiana, indicando que há um problema com a equação e variáveis utilizadas.

De acordo com estudos recentes [6, 69, 73], com o aumento da altitude haveria um leve aumento da proporção de N₂ na mistura, o que ocasionaria uma diminuição na massa molar da mistura gasosa.

5.3.3.1 Estimativa da massa molar pela equação barométrica simples

A partir da Equação 6, pode-se isolar a variável da massa molar (\bar{M}) e obter a Equação 15.

$$\bar{M} = -\frac{R T_0}{h g} \ln \frac{P}{P_0} \quad (15)$$

Para estimar a massa molar, usaram-se os dados empíricos dos modelos VIRA e VEGA-2, e em todas as altitudes foi considerado o valor de g como sendo $g_0 = 8,869 \text{ m/s}^2$. Os resultados numéricos são exibidos na Tabela 32.

Tabela 32 – Estimativa da massa molar da mistura atmosférica de Vênus pela equação barométrica simples no intervalo de 1-4 km.

Altitude [km]	\bar{M} VIRA [g/mol]	\bar{M} VEGA-2 [g/mol]
~1	43,88	43,27
~2	44,12	43,57
~3	44,35	43,87
~4	43,64	44,18

Observa-se na Tabela 32 que a massa molar da mistura parece aumentar com a altitude para ambos os conjuntos de dados, de forma que isso significaria uma maior quantidade de N₂ nas camadas inferiores, porém essa análise é apenas ilustrativa, pois como dito anteriormente, a Equação 15 não é exatamente válida no caso da atmosfera venusiana.

Contudo, a estimativa do conjunto de dados de VEGA-2 é mais coerente do que a do VIRA, tendo em vista que todos os dados VIRA foram extrapolados no intervalo abaixo de 12 km. A tendência observada foi de uma diminuição de N₂ com a altitude, sendo que em cerca de 1 km se teria a maior quantidade de N₂ do intervalo analisado; em aproximadamente 2 km de altitude a proporção de mistura seria próxima a 96,5 CO₂/3,5 N₂ e em ~4 km ar seria totalmente de CO₂.

Apesar de incertezas, em geral observa-se que a massa molar da mistura de Vênus pode ser estimada por uma expressão derivada da equação barométrica simples com um erro máximo de 2,1% para o intervalo estimado (1-4 km).

5.3.3.2 Estimativa da massa molar pela equação barométrica adiabática

A partir da Equação 7, pode-se isolar a variável da massa molar e obter a Equação 16.

$$\bar{M} = \frac{R L(h)}{g(h)} \frac{\log \frac{P(h)}{P_0}}{\log \left[\frac{T(h)}{T(h) + L(h)h} \right]} \quad (16)$$

Para a estimativa da massa molar, novamente foram testados os dados empíricos dos modelos VIRA e VEGA-2, com valores de $L(h) = L_0$ referentes a cada modelo (VIRA = 0,00806 K/m; VEGA-2 = 0,007873 K/m) Os resultados numéricos de \bar{M} são exibidos na Tabela 33.

Tabela 33 – Estimativa da massa molar da mistura atmosférica de Vênus pela equação barométrica adiabática no intervalo de 1-4 km.

Altitude [km]	\bar{M} VIRA [g/mol]	\bar{M} VEGA-2 [g/mol]
~1	43,44	43,04
~2	43,48	43,03
~3	43,51	43,07
~4	43,53	43,02

Observa-se na Tabela 33 que os valores de massa molar estimados pela Equação 16 são inferiores aos valores estimados pela Equação 15 (Tabela 32). Quando comparado com o valor de massa molar estabelecido como “padrão”, o erro máximo obtido para as estimativas VEGA-2 foi de 0,98%.

Apesar de ser outra abordagem ilustrativa, nesse exemplo é válido realizar uma avaliação mais profunda dos valores obtidos. A massa molar da mistura estimada pelos dados VEGA-2 apresentou pouca variação e uma tendência geral de diminuir com a altitude, o que significaria um aumento da proporção de N_2 , confirmando estudos de outros autores sobre um aumento do teor de nitrogênio com a altitude [6, 69, 73].

Os valores de \bar{M} inferidos pela Equação 16 são todos inferiores a 43,45 g/mol, o que indicaria uma proporção de N_2 na mistura superior a 3,5%. Como a variação de massa molar apresentou-se em poucas casas decimais, as estimativas VEGA-2 apresentadas na Tabela 33

se mostraram mais coerentes do que as estimativas da Tabela 32, que foram variações maiores de massa molar.

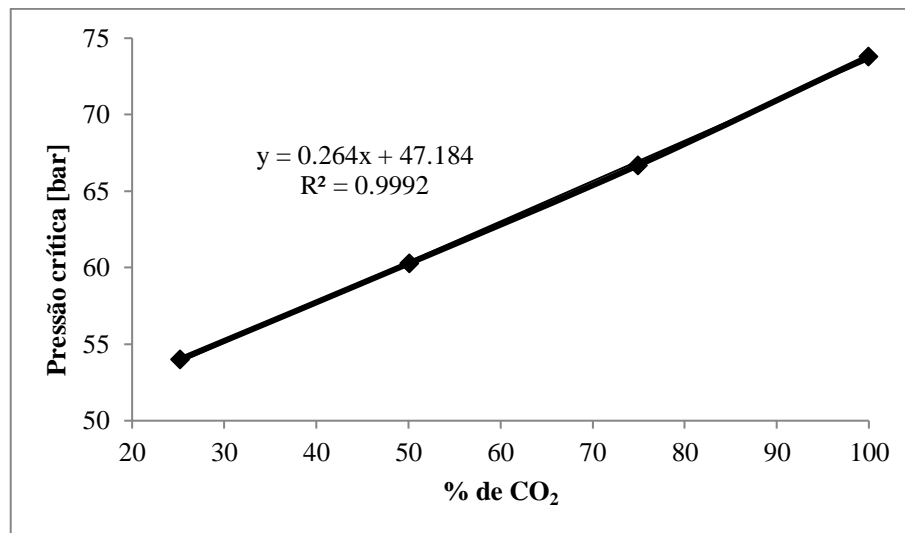
Não foi realizado um maior refinamento para a estimativa da massa molar de mistura, pois isto foge do escopo desse trabalho. Mas um estudo futuro poderia investigar numericamente a variação de massa molar utilizando todos os pontos empíricos de altitude fornecidos pelo conjunto VEGA-2 após encontrar uma expressão barométrica de \bar{M} adequada e que envolva variações de gravidade e temperatura com a altitude.

5.4 Ponto crítico experimental da mistura 96,5% CO₂–3,5% N₂

5.4.1 Análise da pressão crítica experimental

Suehiro *et al.* (1996) [55] estudaram a variação da P_c , T_c e ρ_c de um sistema CO₂–CHF₃ com diferentes frações molares de CO₂ na mistura, e foi observada uma tendência linear de aumento da pressão crítica com o aumento de CO₂, de forma similar ao que foi estudado para um modelo de gás ideal na Seção 5.2. Esse comportamento linear pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 – Comportamento de pressão crítica versus % de CO₂ para o sistema CO₂–CHF₃.

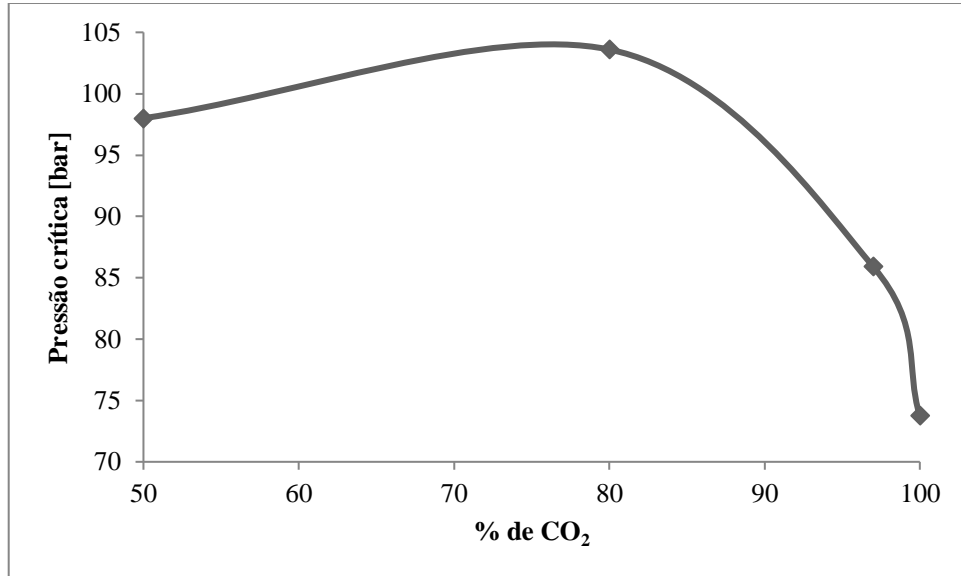


Dados experimentais de Suehiro *et al.*, 1996. [55]

A Figura 16 apresenta um gráfico dos pontos experimentais publicados por Lebonnois *et al.* (2020) [69]. O comportamento da mistura CO₂–N₂ reportado pelos autores é comum para alguns outros sistemas encontrados na literatura, como etano–n-heptano, etano–benzeno, metano–H₂S [77] e metano–propano [78], como pode ser visto na Figura 17. Ou seja, para

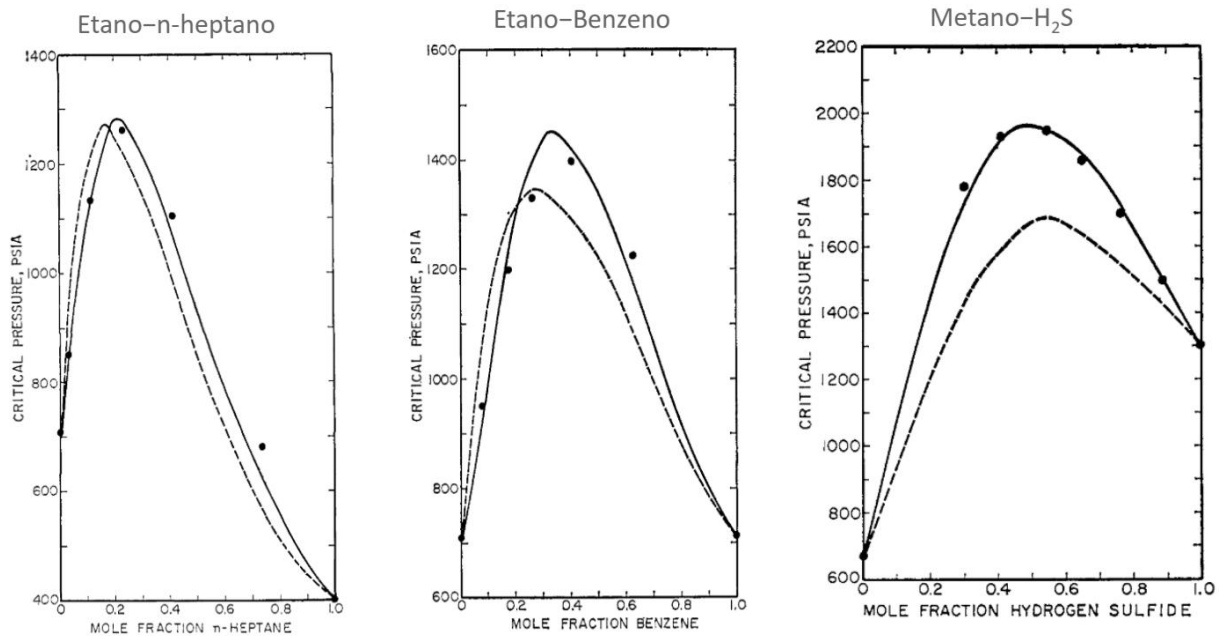
alguns sistemas, a mistura em certas composições apresentará pressão crítica superior à de seus componentes puros devido aos efeitos de interações intermoleculares de gases reais.

Figura 16 – Pressão crítica da mistura CO₂-N₂ versus % de CO₂.



Dados experimentais de Lebonnois *et al.* (2020) [69]

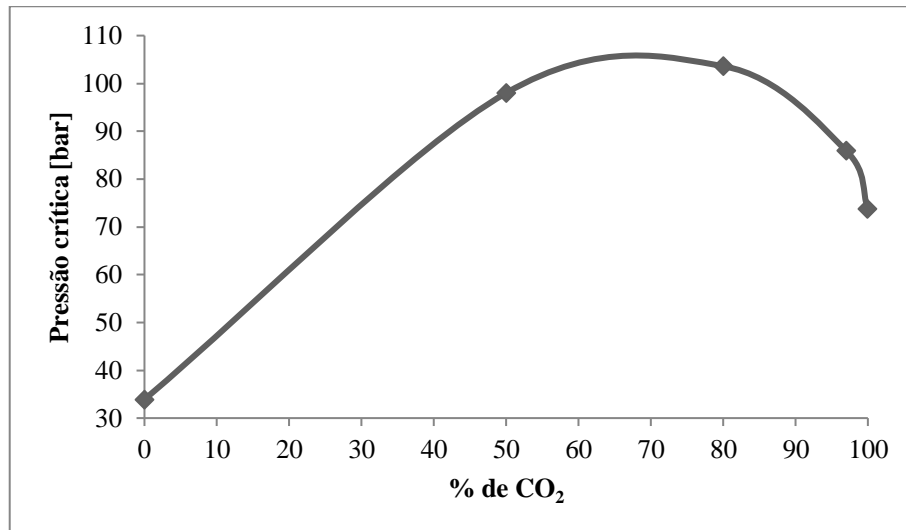
Figura 17 – Diagramas “Pressão crítica versus % de componente”.



Adaptado de Spear *et al.* (1969). [77]

Na Figura 18 pode ser visualizada a adição do ponto “zero” de CO₂ (ou seja, a pressão crítica conhecida do N₂ puro), que não foi acrescentada pelos autores no artigo original. Isso amplia a visualização do comportamento experimental da variação da pressão crítica da mistura com a adição de CO₂.

Figura 18 – Pressão crítica da mistura CO₂–N₂ versus % de CO₂ com a adição do ponto 100% N₂.



Dados experimentais de Lebonnois *et al.* (2020) [69]

Pelo comportamento do gráfico da Figura 18, no intervalo entre 60-70% de CO₂ pode-se assumir que há um máximo de pressão crítica, mas não há pontos experimentais entre 50 e 80% para poder esclarecer e confirmar o máximo de Pc nessa região. Para confirmar os dados dos sistemas CO₂–N₂ reportados por Lebonnois *et al.* (2020), sugere-se a realização de mais estudos experimentais, idealmente com a medição com um intervalo mais amplo de frações molares de CO₂, como um aumento de 10% em 10%, por exemplo.

A análise da curva experimental mostra que, entre 80 e 97% de CO₂, o valor de pressão crítica diminui conforme a concentração de CO₂ aumenta, de forma que a Pc de 96,5% seria levemente maior que a Pc de 97%. A expectativa inicial seria, além de uma tendência linear [55], de que a pressão crítica da mistura fosse muito próxima à do CO₂, já que esse componente é dominante na mistura atmosférica venusiana. Se a tendência linear fosse válida para a mistura CO₂–N₂, os resultados experimentais de gases reais seriam muito próximos dos valores de gases ideais considerados até então.

5.4.1.1 Regra de Kay

Uma abordagem para prever o comportamento P-V-T de uma mistura gasosa é tratá-la como uma substância *pseudopura*. Um método que pode ser usado é a Regra de Kay, que envolve pressão e temperatura *pseudocríticas* da mistura, que são obtidas pelas P_c e T_c dos componentes puros que compõem a mistura. [79] A Regra de Kay é análoga à Lei de Dalton, como pode ser visto na Equação 17 com um exemplo aplicado.

Como exemplo, a pressão crítica tabelada da mistura atmosférica terrestre (78,10% N_2 , 20,95% O_2 , 0,92% Ar, 0,03% CO_2) é 37,86 bar [57]. Se fôssemos aplicar as frações molares dos componentes e suas respectivas pressões críticas como uma forma de determinar a pressão crítica da mistura, se utilizaria:

$$P_{c \text{ mistura}} = x_{N_2} P_{c N_2} + x_{O_2} P_{c O_2} + x_{Ar} P_{c Ar} + x_{CO_2} P_{c CO_2} \quad (17)$$

Substituindo pelas frações molares e os valores de P_c informados na Tabela 3:

$$P_{c \text{ mistura}} = 0,781 \times 33,9 + 0,2095 \times 50,43 + 0,0092 \times 48,98 + 0,0003 \times 73,75$$

$$P_{c \text{ mistura}} = 37,51 \text{ bar}$$

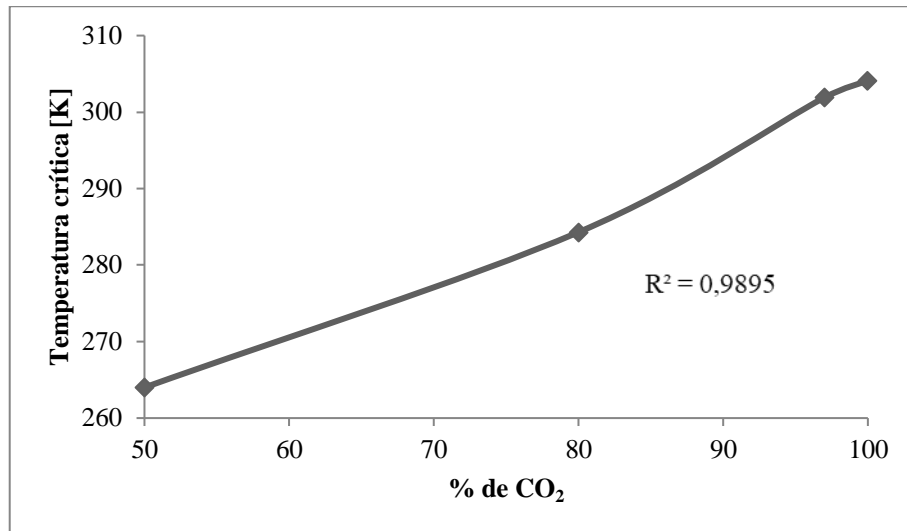
De acordo com a literatura, o resultado obtido pela Regra de Kay tem cerca de 10% de desvio e é válido para um grande intervalo de temperaturas e pressões [79]. Mas no exemplo do ar atmosférico terrestre, esse erro foi somente 0,92%.

Como estimativa, se fôssemos calcular a pressão crítica da mistura de Vênus pela Regra de Kay, seria encontrado um valor de 72,36 bar, o que tem um erro de 16,26% do valor experimental interpolado dos dados de Lebonnois *et al.* (2020), o que pede ainda mais uma revisão e/ou confirmação das constantes críticas das misturas CO_2/N_2 publicadas pelos autores.

5.4.2 Análise da temperatura crítica experimental

O comportamento da temperatura crítica com o aumento de CO_2 foi um pouco diferente do observado com a pressão crítica. A Figura 19 exhibe uma curva dos dados publicados pelos autores.

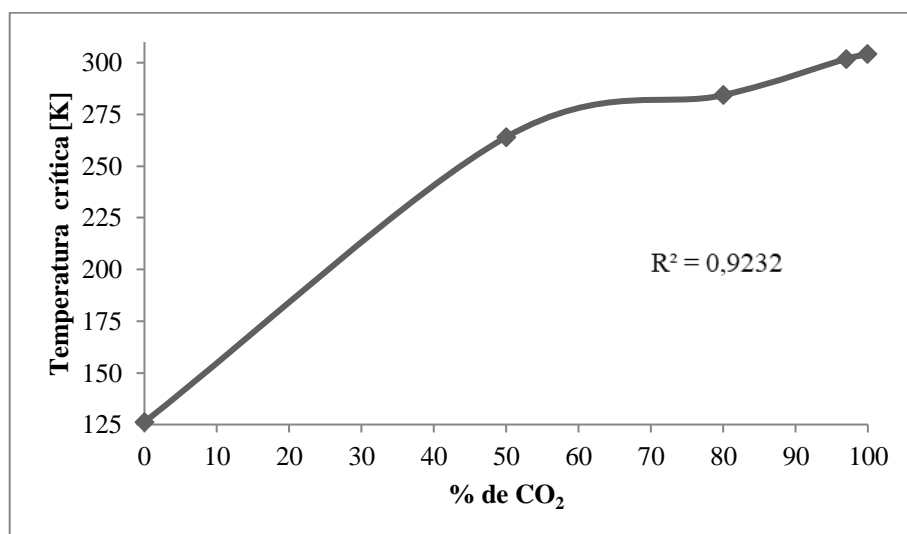
Figura 19 – Temperatura crítica da mistura CO₂–N₂ versus % de CO₂.



Dados experimentais de Lebonnois *et al.* (2020) [69]

A Figura 20 mostra a adição do ponto de concentração zero de CO₂ (Tc do N₂ puro), que evidencia a tendência de aumento de temperatura crítica com o aumento da concentração de CO₂. O gráfico da Figura 20 ainda mostra algo de forma melhor que a curva de pressão (Figura 18): entre 50-80% de CO₂ há uma inconsistência nos dados experimentais, de forma que com a remoção do ponto de 50%, o R² passaria de 0,9232 a 0,9928, e com a remoção dos dois pontos de 50 e 80%, o R² chegaria a 0,9998, de forma que a Tc da mistura tende a aumentar linearmente com uma maior quantidade de CO₂ na mistura.

Figura 20 – Tc da mistura CO₂–N₂ versus % de CO₂ com a adição do ponto 100% N₂.



Dados experimentais de Lebonnois *et al.* (2020) [69]

De forma análoga à P_c , podemos verificar pela Regra de Kay se a temperatura crítica da mistura atmosférica terrestre, ao ser calculada com base nas frações molares dos componentes e suas respectivas temperaturas críticas, se aproxima da T_c da mistura atmosférica experimental, e com isso comparar a validade da T_c atmosférica de Vênus interpolada com base nos dados experimentais.

$$T_{c \text{ mistura}} = x_{N_2} T_{c N_2} + x_{O_2} T_{c O_2} + x_{Ar} T_{c Ar} + x_{CO_2} T_{c CO_2} \quad (18)$$

Substituindo pelas frações molares e os valores de T_c informados na Tabela 3:

$$T_{c \text{ mistura}} = 0,781 \times 126,21 + 0,2095 \times 154,59 + 0,0092 \times 150,87 + 0,0003 \times 304,13$$

$$T_{c \text{ mistura}} = 132,44 \text{ K}$$

O valor tabelado para a T_c do ar atmosférico é 132,50 K [57], de forma que o erro dessa estimativa foi de 0,04%. Realizando o mesmo procedimento para a mistura atmosférica de Vênus, encontra-se $T_c = 297,90$ K. Esse valor é muito coerente em comparação com o valor interpolado com base nos dados experimentais (301,39 K), com um erro de 1,16%, que é muito menor quando comparado ao erro da pressão crítica.

5.4.3 Determinação de altitudes limite pelos dados experimentais e Regra de Kay

Com base nos valores de P_c para a mistura 96,5% $CO_2/3,5 N_2$ determinados experimentalmente ($P_c = 86,41$ bar) e pela Regra de Kay ($P_c = 72,36$ bar), utilizou-se os respectivos ajustes “Altitude versus Pressão” (Equações 1 e 2) para estabelecer a altitude máxima para os conjuntos de dados atmosféricos VIRA e VEGA-2. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 – Altitude máxima de fluido supercrítico pelos ajustes “Altitude versus Pressão” para os conjuntos de dados VIRA e VEGA-2 (valores experimentais e Regra de Kay).

Modelo	P_c [bar]	$h_{máx}$ VIRA [km]	$h_{máx}$ VEGA-2 [km]	Δ VIRA - VEGA-2 [km]
Experimental 100% CO_2	73,75	3,464	2,968	0,496
Experimental 97% $CO_2/3\% N_2$	85,90	1,095	0,592	0,503
Experimental 96,5% $CO_2/3,5\% N_2$	86,41	1,003	0,500	0,503
Regra de Kay 96,5% $CO_2/3,5\% N_2$	72,36	3,760	3,265	0,495

Novamente, observa-se uma diferença de cerca de 0,5 km entre cada conjunto de dados. Contudo, a diferença entre os modelos VIRA e VEGA-2 é notória ao se aplicar o valor de P_c experimental nos ajustes: a altitude máxima dada pelo Modelo VIRA é duas vezes a

altitude do Modelo VEGA-2. Como se sabe, os valores atmosféricos informados pelo conjunto VEGA-2 são mais precisos e confiáveis que os dados VIRA. Dessa forma, a altitude máxima de ocorrência de ar supercrítico para a mistura real é somente 0,5 km, quase 2 km a menos do que a altitude dada para a mesma mistura considerando um comportamento ideal (Tabela 26).

Se a Regra de Kay fosse válida para a mistura atmosférica de Vênus da mesma forma que é válida para a mistura atmosférica terrestre, a altitude máxima de ar supercrítico seria superior a 3000 m, uma altitude maior do que seria encontrada para uma mistura ideal de 96,5 CO₂/3,5 N₂ ou mesmo de CO₂ puro. Logo, os resultados da Tabela 34 fornecem as maiores e menores estimativas para a altitude máxima de ocorrência de fluidos supercríticos na atmosfera de Vênus.

A Tabela 35 exhibe as estimativas de altitude máxima para as mesmas misturas, dessa vez calculadas pela expressão $h(P)$ derivada da equação barométrica adiabática (Equação 12). Os resultados obtidos são muito similares ao discutido anteriormente, com a altitude máxima dos dados VIRA sendo cerca de duas vezes superior à altitude máxima dos dados VEGA-2.

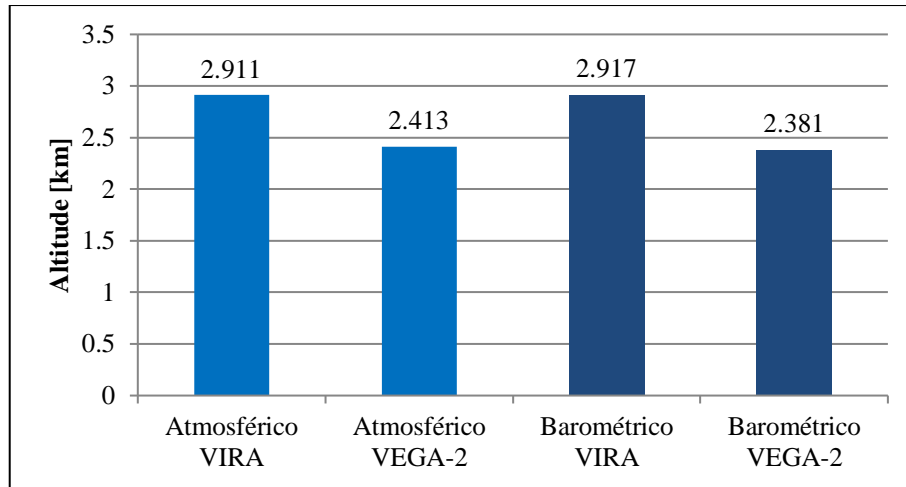
Tabela 35 – Altitude máxima de fluido supercrítico pela equação barométrica para os conjuntos de dados VIRA e VEGA-2 (valores experimentais e Regra de Kay).

Modelo	Pc [bar]	$h_{\text{máx}}$ Barométrico VIRA [km]	$h_{\text{máx}}$ Barométrico VEGA-2 [km]	Δ VIRA - VEGA-2 [km]
Experimental 100% CO ₂	73,75	3,464	2,925	0,539
Experimental 97% CO ₂ /3% N ₂	85,90	1,100	0,565	0,535
Experimental 96,5% CO ₂ /3,5% N ₂	86,41	1,007	0,471	0,536
Regra de Kay 96,5% CO ₂ /3,5% N ₂	72,36	3,755	3,214	0,541

5.5 Determinação da melhor estimativa para a altitude limite de fluido supercrítico

A Figura 21 apresenta um gráfico comparativo da altitude limite de ar supercrítico com os valores calculados pelas equações de ajuste atmosférico “Altitude x Pressão” e altitude barométrica $h(P)$ para uma mistura atmosférica de 96,5% CO₂/3,5% N₂ para os conjuntos de dados VIRA e VEGA-2.

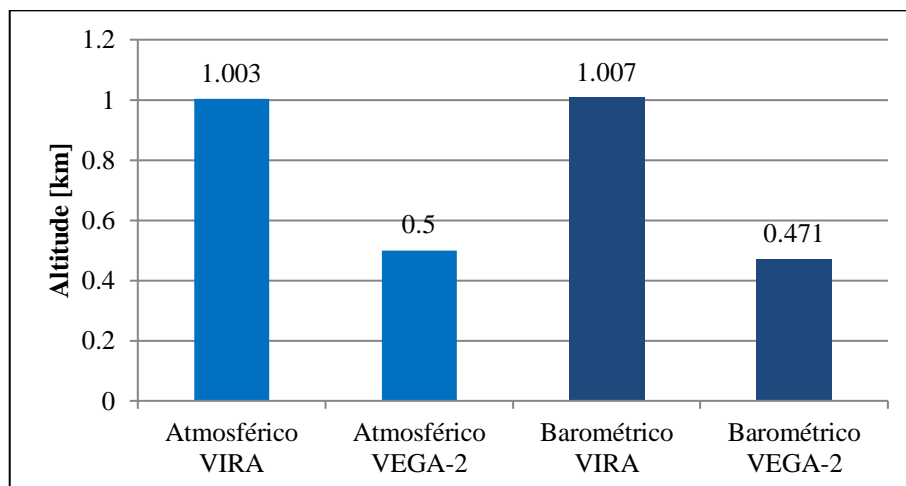
Figura 21 – Gráfico comparativo da altitude limite para mistura 96,5% CO₂–3,5% N₂ de acordo com o modelo de mistura de gases ideais (Lei de Dalton).



Observa-se que não há muita diferença entre as altitudes máximas dadas pelos ajustes atmosféricos $h \times P$ e pelo ajuste barométrico $h(P)$. Considerando a mistura CO₂/N₂ como uma mistura ideal, os intervalos de altitude máxima seriam na faixa de 2,4 a 2,9 km, dependendo do conjunto de dados utilizado.

A Figura 22 apresenta os resultados de altitude máxima calculados para a mesma composição de mistura atmosférica, porém utilizando os valores de pressão crítica experimental aplicada nas mesmas equações utilizadas anteriormente. Com os valores de P_c experimental, as altitudes de ocorrência de ar supercrítico para a mistura real são muito menores do que as altitudes dadas pelo modelo ideal. Nesse caso, o limite de altitude de ocorrência do ar supercrítico varia entre ~0,5 e 1 km de altitude, dependendo do conjunto de dados utilizado.

Figura 22 – Gráfico comparativo da altitude limite para mistura 96,5% CO₂–3,5% N₂ de acordo com os valores experimentais da mistura real.



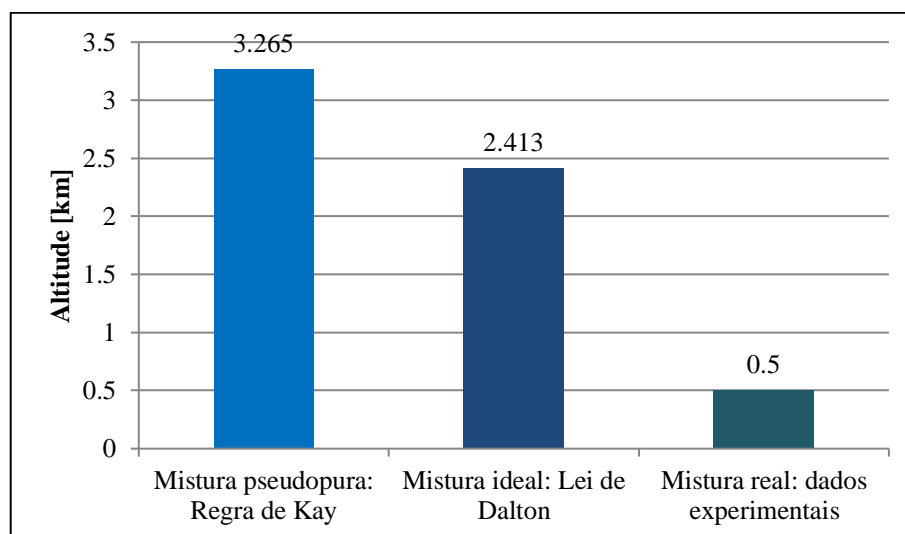
Para uma comparação final, optou-se por trabalhar somente com a equação de ajuste atmosférico “Altitude versus Pressão” derivada dos dados VEGA-2 (Equação 2) pelos seguintes motivos:

1. Escolheu-se o conjunto de dados VEGA-2 por este ser o único que possui dados empíricos reais para altitudes abaixo de 12 km;
2. Escolheu-se o ajuste “Altitude versus Pressão” pela simplicidade de se trabalhar com essa equação, pois ao contrário da fórmula barométrica, não é necessário incluir variáveis como temperatura, gravidade, massa molar e gradiente vertical.

Como a temperatura crítica da mistura real é 301,39 K, a temperatura ambiente não precisou ser considerada durante o desenvolvimento deste trabalho, pois nesse caso a temperatura não limita a ocorrência do ar supercrítico, já que a faixa atmosférica que contém a T_c da mistura é somente acima de 50 km de altitude em ambos os conjuntos de dados atmosféricos VIRA e VEGA-2. Dessa forma, a pressão ambiente é a condição limitante de ocorrência do fluido supercrítico em Vênus.

A Figura 23 exibe um gráfico comparativo dos valores de altitude máxima dados pelo ajuste da Equação 2 com os dados VEGA-2 considerando três modelos de mistura 96,5% CO_2 /3,5% N_2 : mistura ideal (Lei de Dalton), mistura real (P_c experimental) e mistura pseudopura (Regra de Kay).

Figura 23 – Gráfico comparativo da altitude limite para mistura 96,5% CO_2 –3,5% N_2 de acordo com diferentes modelos (ideal, experimental e Regra de Kay).



Como mencionado anteriormente, se a pressão crítica fosse uma média ponderada das frações molares com as respectivas pressões críticas (Regra de Kay), o intervalo de altitude de ocorrência de fluido supercrítico seria superior a todos os outros modelos estudados, sendo na faixa de 3,3 km de altitude. Já o modelo de gases ideais dá um intervalo de ocorrência de cerca de 2,4 km.

Porém, com base nos dados de pressão crítica experimental da mistura, o limite de ocorrência ar supercrítico em Vênus seria limitado a somente 0,5 km de altitude. Esse valor pode ser aceitável se houver a confirmação de que a P_c experimental para uma mistura 96,5% CO_2 /3,5% N_2 realmente é 86,41 bar, e isso pede mais experimentos em laboratório para determinar constantes críticas de misturas CO_2/N_2 .

Se os valores das constantes críticas experimentais informados por Lebonnois *et al.* (2020) [69] forem errôneos e o comportamento da mistura se assemelhar à de uma mistura CO_2/CHF_3 (Figura 15), o valor de P_c experimental para a mistura CO_2/N_2 seria inferior a 86.41 bar, o que aumentaria o limite de ocorrência do ar supercrítico na atmosfera de Vênus para uma altitude entre 2,4-3,3 km, que seria intermediária aos modelos ideal e da Regra de Kay.

Ainda, se a composição de mistura atmosférica for diferente de 96,5% CO_2 /3,5% N_2 , o valor da P_c da mistura será diferente do valor considerado nos cálculos realizados até então. Dessa forma, é necessário mais experimentos *in situ* para uma determinação moderna da composição atmosférica de Vênus, principalmente no intervalo de 0-10 km de altitude, pois conforme discussões recentes, pode ser possível que exista um gradiente vertical de composição de mistura. Isso afetaria diretamente o intervalo de ocorrência de fluido supercrítico na atmosfera venusiana, pois conforme visto anteriormente, diferentes composições de mistura tem efeito direto na altitude máxima do SCF.

Mas, com base no valor de P_c experimental informado até o momento, e considerando a composição amplamente divulgada na literatura de 96,5% CO_2 /3,5% N_2 como a composição da mistura atmosférica de Vênus, a conclusão é de que a atmosfera de fluido supercrítico em Vênus ocorre somente até 0,5 km acima da superfície. Após essa altitude, a mistura de CO_2/N_2 passa por uma transição de fase, deixando de ser supercrítica e se tornando uma mistura gasosa, já que nessa altitude a mistura dos dois gases reais está em um nível atmosférico onde a pressão ambiente é inferior à pressão crítica da mistura.

6 CONCLUSÃO

Esse trabalho apresentou, pela primeira vez na literatura científica, uma estimativa numérica da altitude da ocorrência natural de fluidos supercríticos na atmosfera do planeta Vênus.

Foi determinado que o melhor modelo para estabelecer a altitude limite do ar supercrítico em Vênus é um ajuste derivado do conjunto de dados VEGA-2, no intervalo de 0-4 km de altitude, apresentado na Equação 2. Os dados fornecidos pelo modelo VIRA não devem ser considerados para estudos precisos sobre a atmosfera de Vênus, pois estes dados não incluem informações reais para altitudes abaixo de 12 km, além de que os dados VEGA-2 informam com precisão uma quantidade muito maior de pontos experimentais relativos à altitude do que os dados do modelo VIRA.

A equação barométrica também se mostrou válida para determinar a altitude limite do ar supercrítico de Vênus, porém seu uso pode ser mais interessante para, futuramente, ser realizada uma estimativa da composição da massa molar da mistura atmosférica venusiana, após certo refino das variáveis e inclusão de parâmetros na equação que consideram a variação de temperatura e gravidade. Utilizando as informações empíricas fornecidas pelo conjunto de dados VEGA-2 em uma expressão de massa molar derivada da equação barométrica, pode ser construído um perfil de “massa molar versus altitude”, e com isso, estimar o percentual de CO_2 e N_2 na mistura.

O fator limitante da altitude máxima do fluido supercrítico na atmosfera venusiana é a pressão, mais especificamente, a pressão ambiente necessária para a mistura 96,5% CO_2 /3,5% N_2 atingir a sua pressão crítica.

A pressão crítica foi calculada por diferentes modelos, e as altitudes limite encontradas para cada modelo foram de 3,265 km considerando uma mistura pseudopura (Regra de Kay), 2,413 km considerando uma mistura ideal (Lei de Dalton) e 0,5 km considerando uma mistura real (pressão crítica experimental). O valor de 0,5 km deve ser considerado como o limite verdadeiro, pois se utilizou dados experimentais reportados na literatura recente para a pressão crítica da mistura 96,5% CO_2 /3,5% N_2 .

A metodologia desenvolvida neste trabalho continua válida caso novas informações sejam reportadas, como um valor de pressão crítica da mistura real CO_2/N_2 diferente do considerado, ou uma proporção de mistura atmosférica em Vênus diferente de 96,5% CO_2 /3,5% N_2 .

Para isso, seria ideal se, em próximas missões espaciais enviadas à Vênus, a composição atmosférica fosse medida com precisão nos primeiros 10 km de altitude, pois, confirmada a existência de um gradiente vertical de composição da mistura atmosférica, se afetaria diretamente o limite de altitude máxima estabelecido para o ar supercrítico, pois a pressão crítica da mistura CO_2/N_2 seria modificada em diferentes níveis atmosféricos.

Como missões espaciais são extremamente complexas para se planejar, outra recomendação talvez mais “fácil” e rápida de ser realizada seriam estudos experimentais para corroborar os resultados publicados por Lebonnois *et al.* [69] sobre os pontos críticos de diferentes composições de mistura CO_2/N_2 . Seria ideal se o ponto crítico fosse determinado para várias misturas com proporções de misturas separadas por um incremento de, no mínimo, 5%, ou seja, misturas 5% $\text{CO}_2/95\%$ N_2 , 10% $\text{CO}_2/90\%$ N_2 e assim por diante. Dessa forma seria possível verificar e/ou confirmar o aspecto da curva “Pressão crítica da mistura versus % de CO_2 ” apresentado na Figura 18, mas com a adição de muitos outros pontos experimentais.

Ainda, se futuramente for reportada a variação da composição da mistura com a altitude, ou mesmo se for determinada uma composição fixa, mas diferente de 96,5% $\text{CO}_2/3,5\%$ N_2 , já se teriam disponíveis dados experimentais suficientes de “variação da pressão crítica com o percentual de CO_2 ” para ser realizada uma simples extrapolação para a determinação da pressão crítica na nova composição desejada. Além disso, o estudo dos pontos críticos da mistura CO_2/N_2 seria algo que agregaria conhecimento para pesquisas acadêmicas e indústrias que utilizam fluidos supercríticos como meio de extração, cromatografia, geração de energia e em inúmeras outras aplicações.

Uma forma experimental de confirmar a faixa de transição da mistura gasosa a fluido supercrítico na atmosfera venusiana seria pela medição da opalescência crítica em diferentes altitudes. Poderia ser visualizada uma espécie de névoa pouco antes do desaparecimento do menisco que caracteriza a existência do estado supercrítico. Esse fenômeno é devido às flutuações de densidade antes de se chegar ao estado supercrítico, que se tornam num tamanho comparável ao comprimento de onda da luz. A luz é espalhada e faz com que a substância apareça turva. Ainda, a opalescência não diminui à medida que se aproxima do ponto crítico. [80]

Estudos aprofundados sobre a existência de fluidos supercríticos nos planetas gigantes gasosos (Júpiter e Saturno) e gigantes gelados (Urano e Netuno) ainda não foram realizados, de forma que este tópico em geral se apresenta como um bom assunto para ser explorado em trabalhos acadêmicos, já que há breves relatos da existência camadas supercríticas nos planetas gasosos do nosso Sistema Solar [10, 62, 64].

O intenso efeito estufa existente em Vênus torna o planeta um ambiente onde seu ar atmosférico se comporta como um fluido supercrítico de forma natural, até certo limite. Vênus é o planeta vizinho mais próximo da Terra e já é um exemplo deste fenômeno peculiar, o que nos leva a pensar sobre quantos outros planetas espalhados pelo Universo que também possuem fluidos supercríticos em sua atmosfera e, se, talvez, da mesma forma que a vida na Terra se desenvolveu em um oceano líquido, formas de vidas exóticas também puderam se desenvolver e possam existir em ambientes supercríticos.

REFERÊNCIAS

- [1] Bougher, S.W.; Hunten, D.M.; Phillips, R.J. *Venus II: Geology, Geophysics, Atmosphere, and Solar Wind Environment*. Tucson: University of Arizona Press, 1997.
- [2] Basilevsky, A.T.; Head, J.W. The surface of Venus. *Reports on Progress in Physics* 66, 1699–1734, 2003. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/66/10/R04>
- [3] Marcq, E.; Mills, F.P.; Parkinson, C.D.; Vandaele, A.C. Composition and Chemistry of the Neutral Atmosphere of Venus. *Space Science Reviews* 214, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11214-017-0438-5>
- [4] Johnson, N.M.; Oliveira, M.R.R. Venus Atmospheric Composition In Situ Data: A Compilation. *Earth and Space Science*, 6(7), 1299–1318, 2019. <https://doi.org/10.1029/2018EA000536>
- [5] Seiff, A., Schofield, J.T., Kliore, A.J., Taylor, F.W., Limaye, S.S., Revercomb, H.E., Sromovsky, L.A., Kerzhanovich, V.V., Moroz, V.I., Marov, M.Ya. Models of the structure of the atmosphere of Venus from the surface to 100 kilometers altitude. *Advances in Space Research* 5(11), 3–58, 1985. [https://doi.org/10.1016/0273-1177\(85\)90197-8](https://doi.org/10.1016/0273-1177(85)90197-8)
- [6] Lebonnois, S., Schubert, G. The deep atmosphere of Venus and the possible role of density-driven separation of CO₂ and N₂. *Nature Geoscience* 10, 473–477, 2017. <https://doi.org/10.1038/ngeo2971>
- [7] Staley, D.O. The Adiabatic Lapse Rate in the Venus Atmosphere. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 219–223, 1970. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1970\)027%3C0219:TALRIT%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1970)027%3C0219:TALRIT%3E2.0.CO;2)
- [8] Rehder, D. *Chemistry in Space: From Interstellar Matter to the Origin of Life*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [9] Morellina, S.; Bellancor, J.; Cutts, J. Global thermodynamic, transport-property and dynamic characteristics of the Venus lower atmosphere below the cloud layer. *Icarus* 350, 113761, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2020.113761>
- [10] Cordier, D., Bonhommeau, D.A., Port, S., Chevrier, V., Lebonnois, S., García-Sánchez, F. The Physical Origin of the Venus Low Atmosphere Chemical Gradient. *The Astrophysical Journal* 880(82), 8pp, 2019. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ab27bd>
- [11] Cockrell, C.J.; Dicks, O.; Wang, L.; Trachenko, K.; Soper, A.K.; Brazhkin, V.V.; Marinakis, S. Experimental and modelling evidence for structural crossover in supercritical CO₂. arXiv:2002.00302v1 [cond-mat.other], 2020.
- [12] Choi, C.Q. "Venus Gets Weirder: CO₂ Oceans May Have Covered Surface". 2014. Disponível em: <<https://www.space.com/28112-venus-weird-superfluid-oceans.html>>. Acesso em 03 mai 21.
- [13] Smith, K.N. "These are the strangest oceans in our galaxy". 2017. Disponível em: <<https://astronomy.com/news/2017/04/the-strangest-oceans-in-our-galaxy>>. Acesso em: 03 mai 21.
- [14] Baird, C.; Cann, M. *Environmental Chemistry*, 5th ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2012.
- [15] Segar, D.A. *Introduction to Ocean Sciences*, 4th ed., 2nd digital edition, ver 4.10, 2018.

- [16] Budisa, N.; Schulze-Makuch, D. Supercritical Carbon Dioxide and Its Potential as a Life-Sustaining Solvent in a Planetary Environment. *Life* 4(3), 331-340, 2014. <https://doi.org/10.3390/life4030331>
- [17] Matsuda, T. Recent progress in biocatalysis using supercritical carbon dioxide. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 115(3), 233-241, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2012.10.002>
- [18] Karttunen, H.; Kröger, P.; Oja, H.; Poutanen, M.; Donner, K.J. *Fundamental Astronomy*, 6th ed. Berlin: Springer, 2017.
- [19] Keeton, C. *Principles of Astrophysics: Using Gravity and Stellar Physics to Explore the Cosmos*. New York: Springer, 2014.
- [20] Smrekar, S.E.; Stofan, E.R.; Mueller, N. Chapter 15 - Venus: Surface and Interior. *Encyclopedia of the Solar System*, 3rd ed., pp. 323-341. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- [21] Machado, P.M.B.C.M. Caracterização da Circulação da Atmosfera de Vénus por Velocimetria Doppler. Dissertação de Mestrado. Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.
- [22] Taylor, F.W.; Svedhem, H.; Head, J.W. Venus: The Atmosphere, Climate, Surface, Interior and Near-Space Environment of an Earth-Like Planet. *Space Science Reviews* 214, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11214-018-0467-8>
- [23] Wallace, J.M., Hobbs, P.V. *Atmospheric Science: An Introductory Survey*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2006.
- [24] Spohn, T.; Breuer, D.; Johnson, T.V. *Encyclopedia of the Solar System*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- [25] Lodders, K.; Fegley Jr., B. *The Planetary Scientist's Companion*. New York: Oxford University Press, 1998.
- [26] Gornitz, V. *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*. Dordrecht: Springer, 2009.
- [27] NASA: National Aeronautics and Space Administration. “By the Numbers: Venus”. Disponível em: <<https://solarsystem.nasa.gov/planets/venus/by-the-numbers/>>. Acesso em: 14 abr 21.
- [28] Chaisson, E.; McMillan, S. *Astronomy Today*, 8th ed, 2014. San Francisco: Pearson Education.
- [29] Taylor, F.W.; Hunten, D.M. Chapter 14 - Venus: Atmosphere. *Encyclopedia of the Solar System*, 3rd ed., pp. 305-322. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- [30] Rauf, K.M.; Hossieni, H.; Majeed, D.; Ibrahim, R. Comparing the Atmospheric Compositions of All Planets and Giant Moons in Solar System. *Journal of Astrobiology & Outreach* 3(3), 2015. <https://doi.org/10.4172/2332-2519.1000136>
- [31] “Atmosphere of Venus”. Wikipedia. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Atmosphere_of_Venus>. Acesso em: 02 jul 20.
- [32] Schulze-Makuch, D.; Irwin, L.N. *Life in the Universe: Expectations and Constraints*, 2nd ed. Springer, 2008.

- [33] Inagaki, F.; Kuypers, M.M.M.; Tsunogai, U. et al. Microbial community in a sediment-hosted CO₂ lake of the southern Okinawa Trough hydrothermal system. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103(38), 14164–14169, 2006. <https://doi.org/10.1073/pnas.0606083103>
- [34] House, K.Z.; Schrag, D.P.; Harvey, C.F.; Lackner, K.S. Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103(33), 12291–12295, 2006. <https://doi.org/10.1073/pnas.0605318103>
- [35] Nealson, K. Lakes of liquid CO₂ in the deep sea. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103(38), 13903–13904, 2006. <https://doi.org/10.1073/pnas.0606709103>
- [36] Schulze-Makuch, D.; Grinspoon, D.H.; Abbas, O.; Irwin, L.N.; Bullock, M.A. A Sulfur-Based Survival Strategy for Putative Phototrophic Life in the Venusian Atmosphere. *Astrobiology* 4(1), 11–18, 2004. <https://doi.org/10.1089/153110704773600203>
- [37] Schulze-Makuch, D.; Irwin, L.N.; Fairén, A.G. Drastic environmental change and its effects on a planetary biosphere. *Icarus* 225(1), 775–780, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.05.001>
- [38] Georgiou, C.D.; Deamer, D.W. Lipids as Universal Biomarkers of Extraterrestrial Life. *Astrobiology* 14(6), 541-549, 2014. <http://doi.org/10.1089/ast.2013.1134>
- [39] Cockell, C.S. Life on Venus. *Planetary and Space Science* 47(12), 1487-1501, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-0633\(99\)00036-7](https://doi.org/10.1016/S0032-0633(99)00036-7)
- [40] Landis, G.A. *Astrobiology: The Case for Venus*. NASA/TM—2003-212310, 2003.
- [41] Landis, G.A. Colonization of Venus. *AIP Conference Proceedings* 654, 1193-1198, 2003. <https://doi.org/10.1063/1.1541418>
- [42] Jousse, C.; Dalle, C.; Canet, I.; Lagrée, M.; Traïkia, M.; Lyan, B.; Mendes, C.; Sancelme, M.; Amato, P.; Delort, A.-M. Metabolomic study of the response to cold shock in a strain of *Pseudomonas syringae* isolated from cloud water. *Metabolomics* 14:11, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11306-017-1295-7>
- [43] Everts, S. Bacteria In Clouds. *C&EN Chemical & Engineering News* 86(15), pp. 40-42, 2008.
- [44] Greaves, J.S.; Richards, A.M.S.; Bains, W. et al. Phosphine gas in the cloud decks of Venus. *Nature Astronomy* 2020. <https://doi.org/10.1038/s41550-020-1174-4>
- [45] Snellen, I.A.G.; Guzman-Ramirez, L.; Hogerheijde, M.R.; Hygate, A.P.S.; Van Der Tak, F.F.S. Re-analysis of the 267 GHz ALMA observations of Venus: No statistically significant detection of phosphine. *Astronomy and Astrophysics* 644, L2, 2020. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202039717>
- [46] Villanueva, G.L.; Cordiner, M.; Irwin, P. et al. No phosphine in the atmosphere of Venus. arXiv:2010.14305v2 [astro-ph.EP], 2020.
- [47] Voosen, P. Potential signs of life on Venus are fading fast. *Science* 370(6520), 1021, 2020. <https://doi.org/10.1126/science.370.6520.1021>
- [48] Berche, B.; Henkel, M.; Kenna, R. Fenômenos críticos: 150 anos desde Cagniard de la Tour. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 31(2), 2602, 2009. <https://doi.org/10.1590/S1806-11172009000200015>

- [49] Santos, V.M.L. Estruturas e Propriedades de Fluidos Supercríticos e Líquidos Iônicos. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
- [50] Atkins, P.; Paula, J. Elements of Physical Chemistry, 5th ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2009.
- [51] “Supercritical fluid”. Wikipedia. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid>. Acesso em: 11 jan 21.
- [52] Netz, P.A.; Ortega, G.G. Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas. Porto Alegre: Artmed, 2002.
- [53] Williams, J.R.; Clifford, A.A. Supercritical Fluid Methods and Protocols. Totawa: Humana Press, pp. 1–16, 2000.
- [54] Lide, D.R. (Ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version, 85th ed. Boca Raton: CRC Press, 2005. <http://www.hbcpnetbase.com>
- [55] Suehiro, Y., Nakajima, M., Yamada, K., Uematsu, M. Critical parameters of $\{x\text{CO}_2 + (1 - x)\text{CHF}_3\}$ for $x = (1.0000, 0.7496, 0.5013, \text{ and } 0.2522)$. Journal of Chemical Thermodynamics 28(10), 1153–1164, 1996. <https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0101>
- [56] Perry, R.H., Green, D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.
- [57] Lemmon, E.W., Jacobsen, R.T., Penoncello, S.G., Friend, D. G. Thermodynamic Properties of Air and Mixtures of Nitrogen, Argon, and Oxygen From 60 to 2000 K at Pressures to 2000 MPa. Journal of Physical and Chemical Reference Data 29(3), 331–385, 2000. <https://doi.org/10.1063/1.1285884>
- [58] Cinquemani, C; Boyle, C; Bach, E.; Schollmeyer, E. Inactivation of microbes using compressed carbon dioxide—An environmentally sound disinfection process for medical fabrics. The Journal of Supercritical Fluids 42(3), 392-397, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.11.001>
- [59] Karol, P.J. The Legacy of Carbon Dioxide: Past and Present Impacts. Boca Raton: CRC Press, 2019.
- [60] Ni, H.; Zhang, L.; Xiong, X.; Mao, Z.; Wang, J. Supercritical fluids at subduction zones: Evidence, formation condition, and physicochemical properties. Earth-Science Reviews 167, 62-71, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.02.006>
- [61] Sun, W.; Yoshino, T.; Sakamoto, N.; Yurimoto, H. Supercritical fluid in the mantle transition zone deduced from H–D interdiffusion of wadsleyite. Earth and Planetary Science Letters 484, 309-317, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.12.032>
- [62] Bert-Manoz, R.B. L'état supercritique en sciences de la Terre. Planet Terre, 2014. Disponível em: < <https://planet-terre.ens-lyon.fr/ressource/fluide-supercritique.xml>>. Acesso em: 19 abr 21.
- [63] Heřmanská, M.; Stefánsson, A.; Scott, S. Supercritical fluids around magmatic intrusions: IDDP-1 at Krafla, Iceland. Geothermics 78, 101-110, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2018.11.002>
- [64] Trachenko, K.; Brazhkin, V.V.; Bolmatov, D. Dynamic transition of supercritical hydrogen: Defining the boundary between interior and atmosphere in gas giants. Physical Review E 89(3), 032126, 2014. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.89.032126>

- [65] Acuña, L.; Deleuil, M.; Mousis, O.; Marcq, E.; Levesque, M.; Aguiçhine, A. Characterisation of the hydrospheres of TRAPPIST-1 planets. *Astronomy & Astrophysics* 647, A53, 2021. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202039885>
- [66] Zasova, L.V.; Moroz, V.I.; Linkin, V.M.; Khatuntsev, I.V.; Maiorov, B.S. Structure of the Venusian Atmosphere from Surface up to 100 km. *Cosmic Research* 44(4), 364-383, 2006. <https://doi.org/10.1134/S0010952506040095>
- [67] Moroz, V.I.; Zasova, L.V. VIRI-2: A review of inputs for updating The Venus International Reference Atmosphere. *Advances in Space Research* 19(8), 1191-1201, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(97\)00270-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(97)00270-6)
- [68] Seiff, A.; Kirk, D.B.; Young, R.E.; Blanchard, R.C.; Findlay, J.T.; Kelly, G.M.; Sommer, S.C. Measurements of thermal structure and thermal contrasts in the atmosphere of Venus and related dynamical observations: Results From the four Pioneer Venus Probes. *Journal of Geophysical Research* 85(A13), 7903-7933, 1980. <https://doi.org/10.1029/JA085iA13p07903>
- [69] Lebonnois, S., Schubert, G., Kremic, T., Nakley, L.M., Phillips, K.G., Bellan, J., Cordier, D. An experimental study of the mixing of CO₂ and N₂ under conditions found at the surface of Venus. *Icarus* 338(1), 113550, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2019.113550>
- [70] Dutt, A.; Limaye, S.S. Adiabatic Lapse Rate and Static Stability in the Venus Atmosphere calculated from Real Gas Mixture Models. arXiv:1806.06835v1 [astro-ph.EP], 2018.
- [71] Lorenz, R.D., Crisp, D., Huber, L. Vega 1 and Vega 2 Balloon and Lander Archive, VEGA1/VEGA2-V-2/3-VENUS-1.0, NASA Planetary Data System, 2020. Disponível em: <https://pds-atmospheres.nmsu.edu/PDS/data/vega_5001/data/vg2lr.dat>. Acesso em: 01 fev 2021.
- [72] Pilla, L. Físico-química I: Termodinâmica química e equilíbrio químico, 2a ed. Porto Alegre: Ed. UFRGS, 2010.
- [73] Peplowski, P.N.; Lawrence, D.J.; Wilson, J.T. Chemically distinct regions of Venus's atmosphere revealed by measured N₂ concentrations. *Nature Astronomy* 4, 947-950, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41550-020-1079-2>
- [74] Chase, M.W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1-1951. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Units=SI&Mask=1&Type=JANAFG&Plot=on#JANAFG>>. Acesso em: 01 mar 2021.
- [75] Chase, M.W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1-1951. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7727379&Units=SI&Mask=1&Type=JANAFG&Table=on#JANAFG>>. Acesso em: 01 mar 2021.
- [76] Bottecchia, O.L. A fórmula barométrica como instrumento de ensino em química. *Química Nova* 32(7), 1965-1970, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700047>
- [77] Spear, R.R.; Robinson, R.L.; Chao, K.C. Critical states of mixtures and equations of state. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 8(1), 2-8, 1969. <https://doi.org/10.1021/i160029a002>

[78] Kiselev, S.B., Rainwater, J.C. Extended law of corresponding states and thermodynamic properties of binary mixtures in and beyond the critical region. *Fluid Phase Equilibria* 141(1–2), 129–154, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00207-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00207-0)

[79] Çengel, Y.A., Boles, M.A. *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 8th ed. New York: McGraw-Hill Education, 2015.

[80] “Critical opalescence”. Wikipedia. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Critical_opalescence>. Acesso em: 25 abr 21.

ANEXO A – Modelo VIRA da atmosfera profunda de Vênus

Dados brutos retirados das Tabelas 1-1 e 1-2(a) de Seiff *et al.* (1985). [5]

h	T	P	ρ	z	L	g
0	735,3	92,10	64,79	1,0100	8,06	8,869
1	727,7	86,45	61,56	1,0083	8,09	8,867
2	720,2	81,09	58,45	1,0065	8,10	8,864
3	712,4	76,01	55,47	1,0050	8,12	8,861
4	704,6	71,2	52,62	1,0034	8,14	8,858
5	696,8	66,65	49,87	1,0022	8,17	8,855
6	688,8	62,35	47,24	1,0010	8,19	8,852
7	681,1	58,28	44,71	1,0000	8,21	8,849
8	673,6	54,44	42,26	0,9990	8,24	8,846
9	665,8	50,81	39,95	0,9981	8,26	8,843
10	658,2	47,39	37,72	0,9973	8,28	8,840
11	650,6	44,16	35,58	0,9966	8,30	8,837
12	643,2	41,12	33,54	0,9958	8,32	8,834
13	635,5	38,26	31,60	0,9954	8,34	8,831
14	628,1	35,57	29,74	0,9949	8,36	8,829
15	620,8	33,04	27,95	0,9947	8,39	8,826
16	613,3	30,66	26,27	0,9944	8,41	8,823
17	605,2	28,43	24,68	0,9942	8,44	8,820
18	597,1	26,33	23,18	0,9939	8,46	8,817
19	589,3	24,36	21,74	0,9937	8,49	8,814
20	580,7	22,52	20,39	0,9935	8,52	8,811
21	572,4	20,79	19,11	0,9933	8,55	8,808
22	564,3	19,17	17,88	0,9931	8,58	8,805
23	556,0	17,66	16,71	0,9930	8,60	8,802
24	547,5	16,25	15,62	0,9929	8,64	8,800
25	539,2	14,93	14,57	0,9929	8,67	8,797
26	530,7	13,70	13,59	0,9928	8,70	8,794
27	522,3	12,56	12,65	0,9928	8,74	8,791
28	513,8	11,49	11,77	0,9928	8,77	8,788
29	505,6	10,50	10,93	0,9929	8,80	8,785
30	496,9	9,581	10,15	0,9929	8,84	8,782
31	488,3	8,729	9,406	0,9930	8,87	8,779
32	479,9	7,940	8,704	0,9931	8,91	8,776
33	471,7	7,211	8,041	0,9932	8,95	8,774
34	463,4	6,537	7,420	0,9933	9,00	8,771
35	455,5	5,917	6,831	0,9935	9,04	8,768
36	448,0	5,346	6,274	0,9937	9,08	8,765
37	439,9	4,822	5,762	0,9939	9,12	8,762
38	432,5	4,342	5,276	0,9941	9,17	8,759
39	425,1	3,903	4,823	0,9944	9,22	8,756
40	417,6	3,501	4,404	0,9946	9,26	8,753
41	410,0	3,135	4,015	0,9949	9,31	8,750

h	T	P	ρ	z	L	g
42	403,5	2,802	3,646	0,9951	9,35	8,748
43	397,1	2,499	3,303	0,9954	9,40	8,745
44	391,2	2,226	2,985	0,9957	9,44	8,742
45	385,4	1,979	2,693	0,9960	9,48	8,739
46	379,7	1,756	2,426	0,9962	9,52	8,736
47	373,1	1,556	2,186	0,9964	9,57	8,733
48	366,4	1,375	1,967	0,9966	9,62	8,730
49	358,6	1,213	1,769	0,9988	9,68	8,728
50	350,5	1,066	1,594	0,9970	9,76	8,725
51	342,0	0,9347	1,432	0,9971	9,83	8,722
52	333,3	0,8167	1,284	0,9972	9,91	8,719
53	323,0	0,7109	1,153	0,9973	10,01	8,716
54	312,8	0,6160	1,032	0,9974	10,13	8,713
55	302,3	0,5314	0,9207	0,9975	10,25	8,710
56	291,8	0,4559	0,8183	0,9976	10,38	8,708
57	282,5	0,3891	0,7212	0,9978	10,50	8,705
58	275,2	0,3306	0,6289	0,9979	10,59	8,702
59	268,7	0,2796	0,5448	0,9981	10,67	8,699
60	262,8	0,2357	0,4694	0,9982	10,75	8,696
62	254,5	0,1659	0,3411	0,9986	10,85	8,690
64	245,4	0,1156	0,2443	0,9989	10,98	8,684
66	241,0	0,0797	0,1729	0,9993	11,04	8,679
68	235,4	0,05447	0,1210	0,9994	11,11	8,673
70	229,8	0,0369	0,08393	0,9995	11,19	8,667
72	224,1	0,02476	0,05775	0,9996	11,25	8,662
74	218,6	0,01645	0,03933	0,9997		8,656
76	212,1	0,01081	0,02663	0,9998		8,650
78	205,3	0,007011	0,01784			8,645
80	197,1	0,004476	0,01186			8,639
82	189,9	0,002808	0,007725			8,634
84	183,8	0,001733	0,004926			8,628
86	178,2	0,001053	0,003088			8,622
88	173,6	0,0006312	0,001898			8,617
90	169,4	0,0003736	0,001151			8,611
92	167,2	0,0002191	0,0006836			8,605
94	167,2	0,0001281	0,0003995			8,600
96	169,2	0,00007519	0,0002314			8,594
98	172,0	0,0000445	0,0001347			8,589
100	175,4	0,0000266	0,0000789			8,583

Onde: h = altitude [km]; T = temperatura [K]; P = pressão [bar]; ρ = densidade [kg/m³]; z = fator de compressibilidade; L = gradiente de temperatura (lapse rate) [K/km]; g = aceleração da gravidade [m/s²].

ANEXO B – Perfis de pressão e temperatura fornecidos pelo lander VEGA-2

Dados selecionados e tratados do conteúdo bruto do arquivo “vg2lr.dat” do site PDS (Planetary Data System). [71]

Altitude [km]	Temperatura [K]	Pressão [bar]
0,00032	734,31	89,025
0,00035	734,75	89,025
0,04042	734,47	88,802
0,10335	734,34	88,454
0,17101	733,57	88,080
0,24382	733,31	87,679
0,26580	732,81	87,559
0,33399	732,28	87,185
0,40556	731,93	86,795
0,47260	731,26	86,430
0,54482	730,39	86,038
0,61209	729,91	85,675
0,70085	729,62	85,197
0,71547	728,95	85,119
0,79399	728,52	84,698
0,86212	727,76	84,335
0,91973	727,16	84,029
0,98825	726,46	83,665
1,05967	726,09	83,288
1,13155	725,67	82,910
1,13580	725,12	82,887
1,22129	724,48	82,439
1,29524	723,76	82,053
1,35908	723,38	81,720
1,42931	722,71	81,356
1,49977	722,18	80,992
1,55844	721,67	80,690
1,59914	721,25	80,481
1,67607	720,69	80,086
1,74131	719,87	79,753
1,80067	719,63	79,451
1,86634	718,96	79,118
1,93836	718,36	78,754
1,96752	717,65	78,607
2,03984	716,82	78,243
2,10003	716,31	77,941
2,16643	715,91	77,609
2,24170	715,26	77,234
2,31361	714,50	76,877
2,38578	713,90	76,520
2,41373	713,47	76,382
2,50092	712,93	75,953

Altitude [km]	Temperatura [K]	Pressão [bar]
2,57379	712,60	75,597
2,63935	711,80	75,277
2,72777	711,01	74,847
2,82255	710,08	74,388
2,82406	710,41	74,381
2,90410	709,40	73,996
2,97823	708,64	73,640
3,04533	708,18	73,319
3,12000	707,38	72,964
3,20320	707,02	72,569
3,24079	706,56	72,391
3,30174	705,77	72,104
3,37037	705,08	71,779
3,44002	704,06	71,450
3,50951	703,74	71,130
3,57906	703,29	70,807
3,64108	702,70	70,519
3,68745	701,91	70,305
3,75758	701,13	69,981
3,82819	700,75	69,657
3,89097	700,20	69,369
3,96207	699,57	69,045
4,02528	698,85	68,758
4,03174	698,23	68,728
4,11945	697,46	68,331
4,18310	697,02	68,044
4,25768	696,61	67,709
4,33929	695,99	67,343
4,44064	694,44	66,892
4,44240	695,10	66,884
4,55464	693,89	66,387
4,64797	693,29	65,976
4,71001	692,68	65,703
4,79355	691,72	65,338
4,89731	690,51	64,887
4,89891	691,13	64,880
5,00320	689,88	64,429
5,07708	689,16	64,111
5,15124	688,51	63,793
5,23668	687,82	63,428
5,32164	686,75	63,067
5,33487	687,35	63,011
5,44631	685,98	62,540
5,52552	685,20	62,207
5,59333	684,74	61,924
5,67294	684,13	61,592
5,76497	683,39	61,210

Altitude [km]	Temperatura [K]	Pressão [bar]
5,77459	682,87	61,170
5,89065	682,14	60,691
5,98352	681,67	60,311
6,05306	681,21	60,027
6,17101	680,33	59,548
6,19293	679,50	59,000
6,28729	678,47	59,079
6,37014	678,14	58,746
6,45340	677,47	58,413
6,61390	676,14	57,718
6,62873	676,85	57,777
6,65472	675,53	57,616
6,77935	674,98	57,126
6,84810	674,40	56,858
6,94572	673,66	56,478
7,07242	673,07	55,989
7,08480	672,28	55,941
7,18340	671,39	55,563
7,26811	670,85	55,239
7,35351	670,32	54,915
7,45361	669,57	54,537
7,52502	668,86	54,268
7,56697	668,45	54,111
7,66857	667,72	53,732
7,76208	666,46	53,384
7,90147	666,13	52,870
8,00643	665,21	52,486
8,07562	664,82	52,234
8,19966	664,16	51,785
8,28806	663,41	51,466
8,43188	662,64	50,952
8,48456	661,88	50,765
8,51898	661,55	50,643
8,70211	660,80	49,998
8,79315	659,87	49,680
8,92221	659,11	49,232
8,99554	658,61	48,979
9,06886	657,98	48,727
9,19882	656,87	48,283
9,29132	656,23	47,969
9,42269	655,55	47,526
9,47787	654,88	47,341
9,57187	654,25	47,027
9,68575	653,43	46,650
9,78095	652,77	46,336
9,93617	652,13	45,823
9,95300	651,54	45,773

Altitude [km]	Temperatura [K]	Pressão [bar]
10,04966	650,62	45,459
10,16708	649,78	45,081
10,24466	649,33	44,832
10,38373	648,87	44,389
10,40131	648,46	44,334
10,52092	647,09	43,956
10,62729	646,56	43,622
10,73599	645,81	43,284
10,88814	644,24	42,814
10,89090	644,98	42,805
11,02141	643,60	42,405
11,13270	642,71	42,066
11,23508	641,89	41,757
11,35783	641,08	41,389
11,37803	640,39	41,328
11,51526	639,78	40,920
11,60642	638,75	40,650
11,74551	637,85	40,242
11,83462	636,67	39,982
11,83794	637,22	39,972
11,99956	635,87	39,505
12,11786	635,00	39,166
12,24229	634,03	38,811
12,31695	633,35	38,600
12,44465	632,66	38,241
12,54678	631,71	37,956
12,67629	630,96	37,596
12,80695	630,64	37,237
12,83038	629,76	37,173
12,98952	628,84	36,740
13,12271	628,23	36,381
13,25666	627,18	36,023
13,30859	626,57	35,885
13,38863	625,86	35,673
13,52517	625,40	35,314
13,63445	624,69	35,029
13,77318	623,91	34,670
13,79801	623,32	34,606
13,97034	622,51	34,165
14,11961	621,73	33,787
14,26668	620,18	33,418
14,27074	620,90	33,408
14,45032	619,48	32,962
14,60430	619,00	32,585
14,69583	618,19	32,362
14,78790	617,19	32,139
14,91292	616,21	31,838

Altitude [km]	Temperatura [K]	Pressão [bar]
15,03899	615,55	31,538
15,16567	614,57	31,238
15,26051	614,06	31,015
15,32282	613,34	30,870
15,48565	613,06	30,492
15,61665	612,42	30,191
15,78282	611,58	29,814
15,81272	611,15	29,746
16,01071	610,45	29,303
16,10741	609,71	29,080
16,23888	608,73	28,799
16,30215	608,02	28,660
16,43518	606,82	28,371
16,56893	606,47	28,082
16,69937	604,80	27,803
16,74058	605,22	27,716
16,87092	603,99	27,440
16,97257	603,07	27,227
17,14774	602,20	26,862
17,21479	601,27	26,724
17,35583	600,17	26,435
17,46065	599,41	26,221
17,60399	598,39	25,932
17,67294	597,51	25,794
17,78030	596,03	25,580
17,92589	595,02	25,292
18,07339	594,15	25,003
18,10636	593,00	24,938
18,26690	592,32	24,627
18,38781	591,21	24,395
18,55288	589,58	24,081
18,63288	588,26	23,930
18,71369	587,28	23,778
18,88208	586,55	23,464
19,00778	585,82	23,232
19,13455	584,85	23,000
19,26286	583,59	22,767
19,39169	582,32	22,535
19,56790	581,91	22,221
19,65342	580,94	22,071
19,78621	579,60	21,838
19,91961	578,52	21,606
20,10217	577,68	21,292
20,19074	576,58	21,141
20,28027	575,55	20,990
20,41809	574,59	20,758
20,60680	573,53	20,444

Altitude [km]	Temperatura [K]	Pressão [bar]
20,69831	572,47	20,294
20,83823	571,36	20,065
20,95478	570,25	19,876
21,07853	569,13	19,677
21,21094	568,44	19,466
21,34390	567,13	19,256
21,47035	566,21	19,058
21,59916	564,89	18,858
21,72910	563,97	18,658
21,85951	562,86	18,459
21,98317	561,72	18,272
22,12396	560,89	18,061
22,25056	559,78	17,873
22,37895	558,75	17,684
22,50849	557,74	17,495
22,64683	556,46	17,295
22,78647	555,41	17,095
22,92040	554,35	16,905
23,05485	553,06	16,716
23,19053	551,89	16,527
23,32824	550,90	16,337
23,46585	549,98	16,149
23,59658	548,43	15,972
23,74797	547,42	15,769
23,88206	546,30	15,591
24,02663	545,33	15,401
24,16262	544,01	15,224
24,29990	542,79	15,047
24,44008	541,74	14,868
24,58167	540,46	14,689
24,72466	539,03	14,510
24,86906	537,76	14,331
25,01416	536,80	14,153
25,16080	535,47	13,975
25,31143	534,07	13,794
25,45103	532,90	13,628
25,61420	531,75	13,431
25,75784	530,63	13,269
25,90205	529,34	13,103
26,06012	527,97	12,923
26,21015	526,66	12,754
26,36004	525,44	12,587
26,51249	524,23	12,419
26,66573	522,83	12,252
26,82066	521,54	12,085
26,97928	520,30	11,916
27,13978	519,02	11,747

Altitude [km]	Temperatura [K]	Pressão [bar]
27,27610	517,59	11,605
27,45183	516,17	11,424
27,60510	514,86	11,268
27,75818	513,75	11,114
27,91503	512,23	10,958
28,08800	510,78	10,788
28,24879	509,50	10,632
28,39779	508,27	10,489
28,56341	506,92	10,332
28,74296	505,51	10,164
28,89772	504,08	10,021
29,06966	502,36	9,864
29,23043	501,10	9,719
29,40903	499,48	9,560
29,57171	498,06	9,417
29,73757	496,46	9,273
29,92081	494,98	9,116
30,08999	493,64	8,973
30,26386	492,24	8,828
30,45601	490,79	8,670
30,63621	489,28	8,524
30,80002	487,75	8,393
30,98256	486,27	8,249
31,16645	484,69	8,106
31,33982	482,97	7,973
31,53151	481,34	7,828
31,70998	480,04	7,695
31,90747	478,23	7,550
32,10941	476,47	7,404
32,29484	475,08	7,272
32,50184	473,54	7,127
32,67579	471,94	7,007
32,86995	470,33	6,875
33,04918	468,76	6,755
33,25244	466,97	6,621
33,45746	465,24	6,488
33,66444	463,68	6,356
33,85410	462,09	6,237
34,04512	460,16	6,119
34,26399	458,48	5,986
34,46673	457,02	5,865
34,69721	455,41	5,730
34,90414	453,59	5,611
35,11655	452,04	5,491
35,35841	450,39	5,357
35,55525	448,61	5,250
35,77987	446,69	5,130

Altitude [km]	Temperatura [K]	Pressão [bar]
36,01086	445,02	5,009
36,19157	443,41	4,916
36,43109	441,61	4,795
36,67371	439,99	4,675
36,92374	437,99	4,554
37,15151	435,97	4,446
37,38381	433,89	4,338
37,61658	432,19	4,232
37,83160	430,40	4,136
38,07164	428,41	4,031
38,32393	426,33	3,923
38,58195	424,10	3,815
38,81886	422,19	3,718
39,08635	420,17	3,611
39,32165	418,24	3,519
39,60455	416,23	3,411
39,90062	414,24	3,301
40,15753	412,25	3,208
40,42362	410,18	3,114
40,69365	408,28	3,021
40,93474	406,71	2,940
41,22516	405,08	2,843
41,56295	404,11	2,738
41,83028	403,22	2,650
42,15309	401,84	2,500
42,35693	400,37	2,501
42,67973	398,89	2,410
43,00632	397,40	2,321
43,34418	395,20	2,232
43,67785	393,23	2,147
44,06518	391,60	2,052
44,37829	390,28	1,978
44,69797	389,14	1,903
45,03824	387,38	1,830
45,39091	384,83	1,755
45,75192	382,89	1,681
46,12723	380,70	1,607
46,47460	377,70	1,541
46,75131	374,68	1,490
46,92296	372,80	1,459
47,09188	371,31	1,429
47,26363	369,64	1,399
47,43247	368,23	1,370
47,61030	366,73	1,340
47,79749	365,10	1,309
47,98834	363,56	1,278
48,15124	361,79	1,252

Altitude [km]	Temperatura [K]	Pressão [bar]
48,35562	360,41	1,220
48,51836	358,61	1,195
48,71050	356,82	1,166
48,91353	355,59	1,136
49,10720	354,09	1,108
49,27633	352,26	1,084
49,49927	350,43	1,053
49,69780	348,37	1,026
49,87015	346,29	1,003
50,10745	344,25	0,972
50,31093	342,15	0,945
50,51899	340,17	0,920
50,71528	338,15	0,896
50,99205	335,94	0,863
51,15515	333,76	0,844
51,42771	331,76	0,813
51,55351	329,68	0,799
51,81012	327,47	0,771
52,05522	325,31	0,745
52,26794	322,89	0,723
52,49567	320,64	0,700
52,69870	318,42	0,680
52,90612	316,18	0,660
53,16192	314,12	0,636
53,42575	311,66	0,612
53,65173	309,11	0,592
53,87168	306,74	0,573
54,09759	304,45	0,554
54,30472	301,89	0,537
54,56771	299,47	0,516
54,83939	296,87	0,495
55,12042	294,22	0,474
55,38318	291,25	0,455
55,63966	288,27	0,437
55,93462	286,13	0,417
56,22654	284,63	0,398
56,48222	283,08	0,382
56,83208	280,82	0,361
57,16372	278,15	0,342
57,47362	275,74	0,325
57,79738	273,44	0,308
58,11598	271,13	0,292
58,42861	268,83	0,277
58,77830	266,53	0,261
59,14705	264,17	0,245
59,46215	261,81	0,232
59,87151	259,88	0,216

Altitude [km]	Temperatura [K]	Pressão [bar]
60,30945	257,99	0,200
60,68914	256,39	0,187
61,06217	255,10	0,175
61,52953	254,72	0,161
61,92687	255,87	0,150
62,35735	258,16	0,139
62,92000	262,80	0,126