



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA QUÍMICA

SAMANTA BARRETO PINHEIRO

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMODINÂMICO DE PETRÓLEOS DE
CAMPOS MADUROS DO RECÔNCAVO BAIANO**

SALVADOR-2014

P654 Pinheiro, Samanta Barreto.

Caracterização e estudo termodinâmico de petróleos de campos maduros do Recôncavo Baiano / Samanta Barreto Pinheiro. – Salvador, 2014.

93 f.: il. color.

Orientador: Prof. Silvana Mattedi.

Co-orientador: Prof. Luiz Carlos dos Santos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2014.

1. Petróleo. 2. Equilíbrio sólido-líquido. 3. Termodinâmica. 4. Caracterização. I. Mattedi, Silvana. II. Santos, Luiz Carlos dos. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 665.543

Samanta Barreto Pinheiro

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMODINÂMICO DE PETRÓLEOS DE
CAMPOS MADUROS DO RECÔNCAVO BAIANO**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal da Bahia.

Orientadora: Prof. Silvana Mattedi, D.Sc.

Co-orientador: Prof. Luiz Carlos Lobato dos Santos, D.Sc.

Salvador, 2014

AGRADECIMENTOS

À professora Silvana Mattedi pela orientação, pela sabedoria e pelo apoio imprescindível para a realização deste trabalho.

Ao professor Luiz Carlos Lobato pela co-orientação, dedicação e contribuição científica.

Aos meus pais, Terezinha e Edilson por sempre me apoiarem em todas as decisões e me incentivar ao estudo durante toda a minha vida e às minhas irmãs Simone e Sabrina por estarem ao meu lado nos momentos de distração.

Ao meu marido pelo apoio nas horas mais difíceis, pela compreensão e pelo incentivo.

À Petrobras, que fez esse estudo ser possível, fornecendo as amostras utilizadas.

Ao pessoal do Laboratório de Termodinâmica que me acompanharam nos momentos finais dos experimentos, sempre disponíveis para ajudar e com muita boa vontade.

Ao LAPEG pela paciência junto aos problemas que passamos e pela eficiência e profissionalismo.

Ao pessoal do Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) e Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), que me ensinaram metodologia de análise de com muita atenção e me proporcionaram a oportunidade de realizar a análise em suas dependências, sempre me ajudando prontamente.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, pelo conhecimento adquirido.

RESUMO

O escoamento do petróleo é um assunto de grande importância para a indústria petrolífera. No seu transporte, o petróleo deve estar no estado líquido para garantir o fácil escoamento durante todas as etapas da produção. Apesar do estado ideal ser líquido, normalmente esse possui uma fase sólida devido à precipitação de componentes parafínicos, esse fenômeno é denominado de cristalização. Um dos principais desafios do escoamento é evitar a cristalização conhecendo melhor as características do petróleo do recôncavo baiano. A temperatura em que as parafinas cristalizam é Temperatura do Início de Aparecimento de Cristais (TIAC) e é uma das principais propriedades para conhecer o escoamento do petróleo além da viscosidade, °API, composição, ponto de fluidez, quantidade de saturados, aromáticos e compostos que contém nitrogênio, enxofre e oxigênio e a porcentagem de cera no petróleo. Nesse trabalho, as propriedades foram analisadas em laboratório para conhecer um perfil médio de comportamento dos petróleos de campos maduros do recôncavo baiano, confirmando a sua dificuldade de escoar. Então, com essas informações foram realizados o cálculo da TIAC e também da quantidade de cera presente no petróleo numa certa temperatura através do equilíbrio termodinâmico da mistura. Para o cálculo deste equilíbrio foram utilizados a equação base (Smith et al., 1996) para equilíbrio sólido-líquido e para os coeficientes de atividade foram escolhidos os modelos de Won, utilizando a teoria de soluções regulares, o modelo de Flory de volume livre, UNIFAC, UNIFAC modificado, UNIQUAC modificado e Wilson modificado, que são os modelos mais utilizados na literatura para equilíbrio sólido-líquido de petróleo. Realizando uma comparação dos resultados obtidos para TIAC, a combinação de modelos que melhor representou o equilíbrio de fases foi UNIFAC-UNIQUAC modificado para o líquido e sólido, respectivamente, com um desvio relativo médio de 5,24%.

ABSTRACT

Crude oil transport is a subject of great matter in petroleum industries. Through transportation, the crude oil must be in liquid state to guarantee an easy flow through all stages of oil production. Despite of its ideal state is liquid, it usually has a solid phase due to the precipitation of its components, this phenomenon is commonly called crystallization. One of the major challenge of the flow is to avoid the crystallization by knowing better the characteristic of the oil from “recôncavo baiano” region. The temperatures in which paraffin precipitates or crystallizes is the Wax Appearance Temperature (WAT) and it is one of the most important properties to crude oil flowage besides viscosity, °API, chromatography composition, pour point, quantity of saturate, aromatic and compounds containing nitrogen, sulfur and oxygen and the percentage of wax in the oil. These properties were analyzed at laboratory to obtain an average profile of the crude oils from mature oil field behavior, confirming the difficulty to flow. Then this information was used to WAT calculation also for the amount of wax in oil obtained at a certain temperature through thermodynamic equilibrium of the mixture. For equilibrium calculation it was used a basic equation (Smith, et al., 1996) to solid-liquid equilibrium and for activity coefficient calculation it was chosen the models of Won, using the regular solution theory, the Flory Free Volume, UNIFAC, modified UNIFAC, modified UNIQUAC and modified Wilson, they are the most used models for crude oil solid-liquid equilibrium in literature. Performing a comparison of the results obtained for WAT, the model combination that gave better representation of the solid-liquid equilibrium was UNIFAC and modified UNIQUAC for liquid and solid, respectively, presenting an average deviation of 5,24%.

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas e Gregas:

T – temperatura

P – pressão

μ – potencial químico

f – fugacidade de um composto puro

\hat{f} – fugacidade de um composto em mistura

θ – constante de integração

γ – coeficiente de atividade

R – constante universal dos gases

x – fração molar

Ψ – relação das fugacidades do sólido e do líquido

T^f – temperatura de fusão

H_R – entalpia de reação

C_P – capacidade calorífica a pressão constante

ΔC_P – variação de capacidade calorífica a pressão constante

μ – viscosidade aparente

$^{\circ}API$ – grau API (*American Petroleum Institute*)

η_0 – viscosidade dinâmica

v – volume molar

δ – parâmetro de solubilidade

$\bar{\delta}$ – parâmetro de solubilidade médio

φ – frações volumétricas do componente

MW – massa molar

d_{25}^L – densidade a 25°C

C_n – número de carbonos

ΔH – variação de entalpia

V_W – volume de van der Waals

Z – número de coordenação

q – parâmetro de volume (modelos UNIFAC/UNIQUAC)

r – parâmetro de área (modelos UNIFAC/UNIQUAC)

θ – fração dos parâmetros q (modelos UNIFAC/UNIQUAC)

ϕ – fração dos parâmetros r (modelos UNIFAC/UNIQUAC)

τ – parâmetro empírico (modelo UNIQUAC)

λ – parâmetro de energia de iteração (modelos UNIQUAC e Wilson)

Λ – parâmetro empírico (modelo Wilson)

F – número de mols iniciais

S – número de mols de sólido

L – número de mols de líquido

z – fração molar inicial

K^{SL} – constante de equilíbrio sólido-líquido

ρ – massa específica à 60°F

SAT – saturados

ARO – aromáticos

NSO – compostos que contem nitrogênio, enxofre e oxigênio

A , B e C – parâmetros da equação de viscosidade

Subscritos:

i, j – componente de uma mistura

od – óleo morto

Sobrescritos:

0 – estado de referência

α e β – identificação de fases

ig – gás ideal

S – fase sólida

L – fase líquida

R – reação

fus – fusão

sub - sublimação

tr – transição

tot – total

vap – vaporização

exp – experimental

calc – calculado

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Modelo proposto para deposição da cera (Lira-Galeana, 1996)

Figura 4.1 - Cromatógrafo a gás

Figura 4.2 - Densímetro

Figura 4.3 - Viscosímetro

Figura 4.4 - Analisador de ponto de fluidez

Figura 4.5 - Cromatografia líquida em coluna aberta

Figura 4.6 - Frações de Saturados, Aromáticos e compostos NSO

Figura 4.7 - Mistura em agitação

Figura 4.8 - Banho termostático

Figura 4.9 - Filtração a vácuo com funil de bunchner

Figura 4.10 - Cera precipitada dissolvida em n-hexano

Figura 5.1 - Distribuição de compostos por número de carbono do petróleo 1

Figura 5.2 - Distribuição de compostos por número de carbono do petróleo 2

Figura 5.3 - Distribuição de compostos por número de carbono do petróleo 3

Figura 5.4 - Distribuição de compostos por número de carbono do petróleo 4

Figura 5.5 - Distribuição de compostos por número de carbono do petróleo 5

Figura 5.6 - Distribuição de compostos por número de carbono do petróleo 6

Figura 5.7 - Dados de densidade do petróleo 1

Figura 5.8 - Dados de densidade do petróleo 2

Figura 5.9 - Dados de densidade do petróleo 3

Figura 5.10 - Dados de densidade do petróleo 4

Figura 5.11 - Dados de densidade do petróleo 5

Figura 5.12 - Dados de densidade do petróleo 6

Figura 5.13 - Diagrama ternário mostrado por Tissot e Welte (1984) sobreposto nos resultados experimentais

Figura 6.1 - Composição do primeiro cristal do petróleo 1

Figura 6.2 - Composição do primeiro cristal do petróleo 2

Figura 6.3 - Composição do primeiro cristal do petróleo 3

Figura 6.4 - Composição do primeiro cristal do petróleo 4

Figura 6.5 - Composição do primeiro cristal do petróleo 5

Figura 6.6 - Composição do primeiro cristal do petróleo 6

Figura 6.7 - Composição do sólido do petróleo 1 utilizando o modelo de solução sólida

Figura 6.8 - Composição do sólido do petróleo 2 utilizando o modelo de solução sólida

Figura 6.9 - Composição do sólido do petróleo 3 utilizando o modelo de solução sólida

Figura 6.10 - Composição do sólido do petróleo 4 utilizando o modelo de solução sólida

Figura 6.11 - Composição do sólido do petróleo 6 utilizando o modelo de solução sólida

Figura 6.12 - Composição do sólido do petróleo 1 utilizando o modelo de multi-fases sólidas

Figura 6.13 - Composição do sólido do petróleo 2 utilizando o modelo de multi-fases sólidas

Figura 6.14 - Composição do sólido do petróleo 3 utilizando o modelo de multi-fases sólidas

Figura 6.15 - Composição do sólido do petróleo 4 utilizando o modelo de multi-fases sólidas

Figura 6.16 - Composição do sólido do petróleo 5 utilizando o modelo de multi-fases sólidas

Figura 6.17 - Composição do sólido do petróleo 6 utilizando o modelo de multi-fases sólidas

Figura B.1 - Apresentação gráfica do método de Newton

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Frações das amostras de petróleo

Tabela 5.2 - Dados e densidade e °API

Tabela 5.3 - Valores da TIAC

Tabela 5.4 - Valores de viscosidade numa taxa de cisalhamento de 100s^{-1}

Tabela 5.5 - Valores de ponto de fluidez

Tabela 5.6 - Porcentagem de Saturados, Aromáticos e compostos NSO

Tabela 5.7 - Porcentagem de cera precipitada a 253K

Tabela 6.1 - Desvios relativos referente a TIAC dos petróleos 1, 2 e 3

Tabela 6.2 - Desvios relativos referente a TIAC dos petróleos 4, 5 e 6

Tabela 6.3 - Desvios relativos referente ao percentual de cera dos petróleos 1, 2 e 3 com o método de solução sólida

Tabela 6.4 - Desvios relativos referente ao percentual de cera dos petróleos 4, 5 e 6 com o método de solução sólida

Tabela D.1 - Composição do 1º cristal da cera do petróleo 1

Tabela D.2 - Composição do 1º cristal da cera do petróleo 2

Tabela D.3 - Composição do 1º cristal da cera do petróleo 3

Tabela D.4 - Composição do 1º cristal da cera do petróleo 4

Tabela D.5 - Composição do 1º cristal da cera do petróleo 5

Tabela D.6 - Composição do 1º cristal da cera do petróleo 6

Tabela E.1 - Valores da TIAC em Kelvin dos petróleos 1, 2 e 3

Tabela E.2 - Valores da TIAC em Kelvin dos petróleos 4, 5 e 6

Tabela H.1 - Valores da % de cera dos petróleos 1, 2 e 3 utilizando o modelo de solução sólida

Tabela H.2 - Valores da % de cera dos petróleos 4, 5 e 6 utilizando o modelo de solução sólida

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. OBJETIVOS	16
1.1.1. OBJETIVOS GERAIS	16
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. HISTÓRIA DO PETRÓLEO	19
2.2. CONSTITUINTES DO PETRÓLEO	20
2.3. PARAFINA	22
2.4. EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	24
2.4.1. EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO	24
2.4.2. MODELOS APRESENTADOS NA LITERATURA PARA CÁLCULO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO	26
2.5. CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEO	31
3. MODELAGEM TERMODINÂMICA	36
3.1. MODELOS TERMODINÂMICOS TESTADOS	36
3.1.1. TEORIA DAS SOLUÇÕES REGULARES	36
3.1.2. MODELO DE FLORY DE VOLUME LIVRE	37
3.1.3. UNIFAC	38
3.1.4. UNIFAC MODIFICADO	38
3.1.5. UNIQUAC MODIFICADO	39
3.1.6. WILSON MODIFICADO	39
3.1.7. CÁLCULO DO FLASH BIFÁSICO	40
4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	42
4.1. METODOLOGIAS DE ANÁLISES	42
4.1.1. DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO	42
4.1.2. MASSA ESPECÍFICA E DENSIDADE API	43
4.1.3. TEMPERATURA DE INÍCIO DO APARECIMENTO DE CRISTAIS (TIAC)	43
4.1.4. VISCOSIDADE	44
4.1.5. PONTO DE FLUIDEZ	44

4.1.6. QUANTIDADE DE SATURADOS, AROMÁTICOS E COMPOSTOS NOS.....	45
4.1.7. PRECIPITAÇÃO DA CERA.....	47
5. RESULTADOS DOS ENSAIOS.....	50
5.1. DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO.....	50
5.2. MASSA ESPECÍFICA E DENSIDADE API.....	54
5.3. TEMPERATURA DO INÍCIO DE APARECIMENTO DE CRISTAIS (TIAC).....	55
5.4. VISCOSIDADE.....	58
5.5. PONTO DE FLUIDEZ.....	60
5.6. QUANTIDADE DE SATURADOS, AROMÁTICOS E COMPOSTOS NSO.....	61
5.7. QUANTIDADE DE CERA PRECIPITADA.....	63
6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	65
6.1. RESULTADOS DA TIAC.....	66
6.1.1. COMPOSIÇÃO DO PRIMEIRO CRISTAL FORMADO.....	72
6.2. RESULTADOS DA QUANTIDADE DE CERA.....	76
6.2.1. MODELO DE SOLUÇÃO SÓLIDA.....	76
6.3. RESULTADOS DA COMPOSIÇÃO DE CERA.....	80
7.1. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	85
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
APÊNDICE A: EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO.....	93
APÊNDICE B: CÁLCULO DO FLASH BIFÁSICO.....	94
APÊNDICE C: MÉTODO DE RACHFORD-RICE.....	96
APÊNDICE D: MÉTODO DE NEWTON.....	98
APÊNDICE E: PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS.....	100
APÊNDICE F: COMPOSIÇÃO DO PRIMEIRO CRISTAL DA CERA.....	101
APÊNDICE G: RESULTADOS DA TIAC.....	107
APÊNDICE H: RESULTADOS DA QUANTIDADE PERCENTUAL DE CERA.....	109

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O escoamento do petróleo é um assunto de grande importância para a indústria petrolífera. No seu transporte, o petróleo deve estar no estado líquido para garantir o fácil escoamento durante todas as etapas de produção. Apesar do seu estado ideal ser líquido, normalmente esse possui uma fase sólida devido à precipitação de seus componentes. Os hidrocarbonetos de alto peso molecular apresentam baixa temperatura de fusão, fazendo com que nessa temperatura ocorra a mudança de estado líquido para sólido, formando a parafina, que é a denominação dos hidrocarbonetos pesados saturados de cadeia alifática que precipitam.

Quando ocorre a formação de duas fases, ocorrem diversos problemas no escoamento como: aumento da viscosidade, perda da pressão devido atrito, obstrução da passagem de petróleo, aumento do custo energético com equipamentos, danificação de equipamentos como bombas e até impedimento da produção, por falhas em equipamentos (SOUTO et al., 2004). Então, quanto mais parafínico o petróleo, mais problemas desse tipo podem ocorrer, principalmente em lugares onde a variação diária da temperatura é grande. Esse problema também é comum em plataformas marítimas, pois a temperatura no fundo do mar é muito baixa, levando a precipitação de uma maior quantidade de hidrocarbonetos.

Esse trabalho foi realizado com dados de petróleos de campos maduros do recôncavo baiano, em que a precipitação de parafinas é um problema recorrente, pois há uma grande variação de temperatura durante o dia. Por exemplo, em Entre Rios, que é uma cidade do recôncavo baiano, pode-se observar uma variação de até 10°C entre a temperatura mínima e máxima do dia. Sendo assim, é comum encontrar plataformas terrestres em que a produção de petróleo é interrompida durante a noite. Isso ocorre devido à queda de temperatura, que faz com que o petróleo precipite tanta parafina, que o fluido passa a se comportar como um sólido, voltando a escoar apenas quando a temperatura volta a aumentar.

É essencial que se possa prever o comportamento do petróleo em campos de produção, pois sabendo que tipo de petróleo está sendo produzido e a

temperatura em que começa a aparecer a fase sólida pode-se tomar medidas preventivas evitando danos. Por isso, além da caracterização experimental do petróleo, a termodinâmica tem um papel essencial nessa predição, pois estuda o equilíbrio das fases líquida e sólida descrevendo as condições nas quais esse fenômeno acontece.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. OBJETIVOS GERAIS

Estudar petróleos de campos maduros do recôncavo baiano visando a predição da termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido e um entendimento do comportamento deste através de suas propriedades.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo faz-se necessário:

- 1) Realizar a caracterização experimental dos petróleos estudados;
- 2) Testar modelos termodinâmicos visando determinar qual combinação de modelo, que melhor descreve o comportamento da formação da fase sólida no fluido, sendo as propriedades mais importantes, a temperatura em que esta começa a se formar, a quantidade de sólido que aparece a certa temperatura e sua composição;

1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O capítulo 2 discute o estado da arte da literatura nas áreas de equilíbrio termodinâmico, técnicas experimentais utilizadas na caracterização de petróleo, modelos de coeficiente de atividade e equações e modelos utilizados para viscosidade.

O capítulo 3 apresenta os modelos para coeficiente de atividade escolhidos para o cálculo do equilíbrio deste trabalho, considerando os modelos mais utilizados na literatura. Além disso, também mostra a metodologia utilizada para a resolução do equilíbrio sólido-líquido.

No capítulo 4 apresenta-se a metodologia do trabalho realizado no laboratório, o método de utilização de equipamentos necessários para a caracterização dos petróleos.

No capítulo 5 está apresentado o resultado das caracterizações experimentais dos petróleos estudados junto com uma análise preliminar dos dados encontrados.

No capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados fornecidos pelo cálculo das propriedades do equilíbrio sólido-líquido em petróleos. Esses resultados, fornecidos com o emprego da modelagem termodinâmica, são apresentados e comparados aos valores reais dessas propriedades, que foram obtidas experimentalmente. Na discussão é analisada a adequação dos modelos/teorias apresentados para simular o comportamento de fases sólido-líquido das amostras apresentadas.

No capítulo 7 são apresentadas as conclusões do trabalho, que podem ser inferidas da análise dos resultados apresentados nos capítulos 6. Além disso, são feitas algumas recomendações para trabalhos futuros baseadas nessas conclusões.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. HISTÓRIA DO PETRÓLEO

O petróleo é utilizado pelo homem desde a antiguidade. O asfalto e betume tinham diversas aplicações, dentre elas assentamento de tijolo, calefação, pavimentação de estradas, embalsamar mortos, construção, decoração e até fins bélicos. O petróleo era retirado de exsudações naturais. Apenas em 1850, na Escócia, descobriu-se que o petróleo podia ser extraído do carvão e xisto betuminoso e criaram-se processos de refinação. O primeiro poço moderno foi perfurado em Bibiheybət, no Azerbaijão, no ano de 1846. O Azerbaijão foi o maior produtor de petróleo no século XIX e no final desse, sua produção era de mais da metade da produção mundial (MIR-BABAYEV, 2002).

Após a descoberta do poço do Coronel Drake em 1859 descobriu-se a que a destilação do petróleo resultava em produtos que substituíam o querosene obtido a partir do carvão e o óleo de baleia que era muito utilizado na iluminação. Em seguida, com a invenção dos motores a gasolina e a diesel, estes derivados adicionaram lucros expressivos à atividade (THOMAS, 2001).

A busca do petróleo levou a importantes descobertas nos Estados Unidos, Venezuela, Trindad, Argentina, Borneu e Oriente Médio. Até 1945 o maior produtor de petróleo era os Estados Unidos, mas já nos anos 50 os Estados Unidos detém a metade da produção mundial e um novo produtor começa a se destacar no hemisfério oriental. Na década de 60 existe uma abundância, que aliado aos preços baixos estimulou o consumo desenfreado e um destaque na produção de petróleo no Oriente Médio. Os anos 70 foram marcados por brutais elevações nos preços do petróleo, tornando econômicas, as grandes descobertas no Mar do Norte e no México. Outras descobertas foram feitas em países de 3º mundo e os Estados Unidos percebem que suas reservas estão esgotando, sendo obrigados a aprimorarem os métodos de pesquisa. Então, acontecem os grandes avanços tecnológicos para aquisição, processamento e interpretação dos dados sísmicos, como também nos processos de recuperação de petróleo das jazidas já conhecidas. Nos anos 80 e 90 os avanços tecnológicos reduzem os custos de exploração e produção, criando um novo ciclo econômico para a indústria petrolífera (THOMAS, 2001).

No Brasil, começou-se a procurar petróleo em 1892, quando aconteceu a primeira perfuração, que não resultou em nenhum achado. No ano de 1939 em Lobato, na Bahia, foi encontrado o primeiro poço com petróleo. Desde 1930 a questão da exploração e produção de petróleo foi largamente discutida, alguns defendiam o monopólio da União e outros defendiam a participação da iniciativa privada e durante esse período o Brasil ainda dependia de empresas privadas para todas as etapas, desde a extração até o refino. Mas, após a segunda guerra mundial o movimento a favor da nacionalização da produção petrolífera resultou na criação da Petrobras em 1953 e garantia o monopólio na extração de petróleo do subsolo. Após a crise petrolífera de 1973 a Petrobras modificou sua estratégia, que até então importava 90% do petróleo utilizado, e então começou a procurar petróleo em alto mar e em 1976 foi perfurado o primeiro poço da Bacia de Campos que rendeu 2/3 da produção nacional até 1990 e ultrapassando 90% em 2000 (QUINTAS E QUINTANS, 2009).

2.2. *CONSTITUINTES DO PETRÓLEO*

O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos). Ele é constituído de milhares de compostos químicos, e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastantes claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando grandes quantidades de gás. Além de hidrocarbonetos, outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contém outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio, chamados de impurezas (THOMAS, 2001).

Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos. Os hidrocarbonetos saturados formam o maior grupo, formados por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftenos). No petróleo são encontradas parafinas normais e ramificadas, que vão do metano até compostos com mais de 45 átomos de carbonos (THOMAS, 2001).

Segundo Tissot e Welte (1984) a composição global do petróleo pode ser definida pelo teor de:

- hidrocarbonetos saturados, que compreende alcanos de cadeia normal e ramificada (parafinicos) e cicloalcanos (naftênicos);
- hidrocarbonetos aromáticos, que incluem moléculas aromáticas puras, cicloalcano-aromáticos (naftenoaromáticos) e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre;
- resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos, de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Os asfaltenos são insolúveis em alcanos leves e, assim, precipitam com n-hexano. As resinas são mais solúveis, mas também são muito polares e fortemente retidas por sílica gel quando é realizada uma cromatografia líquida, por exemplo, a não ser que um solvente polar seja usado como fase móvel.

E Thomas (2001) mostrou a classificação do petróleo da seguinte forma:

- Classe Parafinica – 75% ou mais de parafinas;
- Classe Parafinica-Naftênica – De 50 a 70% de parafinas e mais que 20% de naftênicos;
- Classe Naftênica – Mais de 70% de naftênicos;
- Classe Aromática intermediária – Mais que 50% de hidrocarbonetos aromáticos;
- Classe Aromático-Naftênica – Mais que 35% de naftênicos;
- Classe Aromático Asfáltica – Mais que 35% de asfaltenos e resinas.

Na Tabela 2.1 encontra-se a composição química de um petróleo típico ainda segundo Thomas (2001):

Tabela 2.1: Composição típica de petróleo (Thomas, 2001)

Compostos	Quantidade em %
Parafinas normais	14
Parafinas ramificadas	16
Parafinas cíclicas (Naftênicas)	30
Aromáticos	30
Resinas e Asfaltenos	10

2.3. PARAFINA

Segundo Gao (2008) e Jamaluddin et al. (2001), as parafinas são compostos orgânicos de alto peso molecular e altamente saturadas. Elas são compostas somente por hidrogênio e carbono. A formação das parafinas depende significativamente da mudança da temperatura, é pouco influenciada pela pressão e outros parâmetros também podem influenciar a deposição da parafina como a composição do petróleo, tensões do fluido e a natureza da superfície de deposição.

A cristalização de parafinas pode ocorrer em dutos contendo petróleo bruto. Esta cristalização é causada principalmente por queda de temperatura, sendo, normalmente, as frações mais pesadas as primeiras a precipitar.

As moléculas de parafina permanecem em solução até atingir a parede do duto no processo de escoamento do petróleo. Nesse ponto, elas podem depositar sobre a superfície fria do duto. A temperatura em que as parafinas cristalizam é a *wax appearance temperature* (WAT) ou temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC). Portanto, a temperatura do fluido deve ser maior que a TIAC para se evitar a cristalização da parafina.

Na indústria do petróleo é de fundamental importância a capacidade de prever e controlar a deposição das parafinas. As deposições de parafina são barreiras que se formam nas paredes dos dutos que prejudicam o escoamento do petróleo pelas linhas de fluxo. Essa questão se torna mais importante em condições onde há uma grande variação de temperatura como em operações submarinas, em que o petróleo passa por temperaturas frias, e também locais onde a produção é em terra, que tem uma variação de temperatura durante o dia, como o recôncavo baiano.

As parafinas são estáveis nas condições do reservatório de petróleo porque a temperatura se encontra acima da TIAC da parafina. Portanto, em produções offshore e em tempo frio, a temperatura do fluido pode cair abaixo da TIAC o que pode levar sua deposição na linha de fluxo, indicando uma ameaça à produção de petróleo (GAO, 2008).

Os cristais de parafinas tornam o fluido inicialmente newtoniano em não newtoniano, o aumento da viscosidade aumenta a energia perdida pelo escoamento do fluido, diminuindo a capacidade do escoamento. Eles também reduzem a área da seção transversal do duto e aumentam a rugosidade da tubulação, o que resulta num aumento da queda de pressão. Se a temperatura cair abaixo do ponto de fluidez, a parafina pode restringir o escoamento de petróleo (LEONTARITIS,1998), pois o ponto de fluidez é a temperatura inicial em que o petróleo não consegue mais escoar apenas com o efeito da gravidade.

A formação de parafinas em dutos é um grande problema para a garantia de escoamento do petróleo em linhas de produção, pois causa diversos problemas, como citados anteriormente. Então, uma das primeiras preocupações é como evitar deposição de parafina durante o transporte de petróleo e gás através de quilômetros de oleodutos que atravessam águas quase congeladas.

O problema causado pela deposição de parafina durante a produção e transporte de petróleo parafínico tem recebido atenção crescente por parte da indústria. Devido ao alto custo dos projetos, uma modelagem adequada relacionada com a precipitação e deposição de parafina é necessária para facilitar a concepção e o desenvolvimento desses projetos, além de proporcionar operações seguras.

Deve-se realizar um estudo termodinâmico experimental para a determinação da deposição de ceras, os seus efeitos no sistema de produção de petróleo a partir da determinação da curva de aparecimento de cera (TIAC) e da quantidade de cera formada em diferentes condições de temperatura e pressão (ABDALLAH E EL-KHATIB, 2011). E então, junto com os dados experimentais desenvolver um modelo termodinâmico para calcular o equilíbrio entre o óleo e a cera durante o escoamento.

2.4. EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

O estudo do equilíbrio termodinâmico é muito importante para descrever o comportamento de fluidos que se encontram em equilíbrio. Vários fluidos podem apresentar em certas condições um ou mais fases, estabelecendo um equilíbrio de fases, onde parte do fluido estará em uma fase e outra parte em outra. A quantidade de substância em cada uma das fases pode ser calculada a partir de critérios de equilíbrio, que pode ser visto mais detalhadamente no Apêndice A.

2.4.1. EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

A base para representar o equilíbrio sólido-líquido é a isofugacidade:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^S \quad (2.1)$$

Em misturas reais, a não idealidade pode ser corrigida através da utilização dos coeficientes de atividade (γ) de cada componente em cada fase, conforme a equação (2.2):

$$x_i^L \gamma_i^L f_i^L = x_i^S \gamma_i^S f_i^S \quad (2.2)$$

Em que x_i^L e x_i^S são, respectivamente, fração molar do componente i na fase líquida e sólida. De forma equivalente tem-se:

$$x_i^L \gamma_i^L = x_i^S \gamma_i^S \psi_i \quad (2.3)$$

Onde,

$$\psi_i = f_i^S / f_i^L \quad (2.4)$$

Dessa forma, ψ_i é a relação das fugacidades a T e P do sistema e pode-se escrever de forma expandida como mostrado na Eq. (2.5), já que T_f , que é a temperatura de fusão, é a mesma para o mesmo componente i no equilíbrio sólido-líquido.

$$\psi_i = \frac{f_i^S(T,P)}{f_i^S(T_{fi},P)} \cdot \frac{f_i^L(T_{fi},P)}{f_i^L(T,P)} \quad (2.5)$$

Sabendo que (SMITH et al., 1996):

$$\frac{f_i(T,P)}{f_i(T_{fi},P)} = \exp \int_{T_{fusi}}^T -\frac{H_i^R}{RT^2} dT \quad (2.6)$$

Sendo H^R a entalpia de reação. Então,

$$\psi_i = \exp \int_{T_{fusi}}^T \frac{H_i^{R,L} - H_i^{R,S}}{RT^2} dT \quad (2.7)$$

Como $-(H_i^{R,S} - H_i^{R,L}) = -[(H_i^S - H_i^{gi}) - (H_i^L - H_i^{gi})] = H_i^L - H_i^S$, então:

$$\psi_i = \exp \int_{T_{fusi}}^T \frac{H_i^L - H_i^S}{RT^2} dT \quad (2.8)$$

Para o cálculo da integral, nota-se que para cada fase:

$$H_i(T) = H_i(T_{fusi}) + \int_{T_{fusi}}^T C_{Pi} dT \quad (2.9)$$

E que,

$$C_{Pi}(T) = C_{Pi}(T_{fi}) + \int_{T_{fusi}}^T \left(\frac{\partial C_{Pi}}{\partial T} \right)_p dT \quad (2.10)$$

Substituindo as equações (2.9) e (2.10) na equação (2.8):

$$\psi_i = \left\{ \frac{\Delta H_i^{fus}}{RT_{fusi}} \cdot \left(\frac{T - T_{fusi}}{T} \right) + \frac{\Delta C_{Pi}^{SL}}{R} \cdot \left[\ln \frac{T}{T_{fusi}} - \left(\frac{T - T_{fusi}}{T} \right) \right] + I \right\} \quad (2.11)$$

Sendo a integral I definida por:

$$I = \int_{T_{fusi}}^T \frac{1}{RT^2} \int_{T_{fusi}}^T \int_{T_{fusi}}^T \left[\frac{\partial(\Delta C_{Pi}^{SL})}{\partial T} \right]_p dT dT dT \quad (2.12)$$

Portanto,

$$x_i^L \gamma_i^L = x_i^S \gamma_i^S \exp \left\{ \frac{\Delta H_i^{fus}}{RT_{fusi}} \left(\frac{T - T_{fi}}{T} \right) + \frac{\Delta C_{Pi}^{SL}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_{fusi}} - \left(\frac{T - T_{fusi}}{T} \right) \right] + \int_{T_{fusi}}^T \frac{1}{RT^2} \int_{T_{fusi}}^T \int_{T_{fusi}}^T \left[\frac{\partial(\Delta C_{Pi}^{SL})}{\partial T} \right]_p dT dT dT \right\} \quad (2.13)$$

Esta equação fornece uma base formal para resolver problemas de equilíbrio sólido-líquido. Mas, existem dois tipos de modelagem termodinâmica da formação da cera. Um é o modelo de solução sólida, que assume que a precipitação forma uma solução sólida de todos os componentes e requer a determinação do coeficiente de atividade. O outro é o modelo de multi-fases sólidas, que considera a instabilidade da precipitação e separa as várias fases formadas por cada composto. Nesse último modelo, cada fase sólida é descrita como um componente puro que não se mistura com outros componentes (FIROOZABADI, 1999).

A equação (2.13) também pode ser descrita como a equação (2.14), em que a razão entre as composições foi traduzida como a constante de equilíbrio K_i e o último termo da soma é traduzido com um cálculo utilizando a entalpia de transição sólido líquido, assim como sua temperatura.

$$K_i^{SL} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_i^{fus}}{RT_i^{fus}} \left(\frac{T_i^{fus}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta H_i^{tr}}{RT_i^{tr}} \left(\frac{T_i^{tr}}{T} - 1 \right) + \frac{C_{p_i}}{R} \left(\ln \frac{T_i^{fus}}{T} - \frac{T_i^{fus}}{T} + 1 \right) \right] \quad (2.14)$$

2.4.2. *MODELOS APRESENTADOS NA LITERATURA PARA CÁLCULO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO*

Won (1986) apresentou um modelo termodinâmico para cálculo de equilíbrio com três fases, envolvendo gás, líquido e solução sólida, para misturas contendo tanto gases leves, como metano, quanto hidrocarbonetos com alto ponto de fusão. Utilizando a equação básica para equilíbrio, a equação (2.13), e desconsiderando o segundo e terceiro termos, foi utilizado uma modificação do modelo de solução regular para o cálculo do coeficiente de atividade. Esse modelo apresenta resultados que superestimam os valores da TIAC. Depois, Won (1989) modificou o modelo a fim de incluir a diferença entre as capacidades caloríficas das fases líquida e sólida.

Hansen et al. (1988) apresentaram um modelo termodinâmico que descreve o equilíbrio líquido-vapor utilizando a equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) e a parte sólida com a aproximação de solução sólida ideal. Também propuseram o uso da teoria de solução polimérica para descrever a não idealidade da fase líquida, mas os resultados do coeficiente de atividade usando essa aproximação não correspondem com a realidade.

Pedersen et al. (1991), avaliaram os modelos de Won (1986) e de Hansen et al. (1988) e observaram uma obtenção de valores de TIAC superestimados. Então, apresentaram uma modificação da solução regular aplicada para a fase sólida e líquida. Além disso, propriedades de fusão e capacidade calorífica para componentes puros foram ajustados para dados de precipitação de óleo do

Mar do Norte e as correlações dos parâmetros de solubilidade se tornaram função da quantidade de carbono dos componentes.

O modelo apresentado por Erickson et al. (1993) é uma modificação do primeiro modelo proposto por Won (1986) com solução sólida ideal que apresenta diferença de n-alcanos e isoalcanos nos cálculos, que requer uma análise mais detalhada da amostra. Para o cálculo da temperatura de fusão de alcanos não normais (iso-parafinas, aromáticos e naftênicos) foi utilizada uma equação em função do número de carbono. Este modelo tem limitações similares a Won (1986).

Coutinho et al. (1995) avaliaram os modelos com misturas de alcanos com diferenças de tamanho e obtiveram bons resultados utilizando o modelo de Flory e entrópico modificado, ambos com contribuição de volume livre.

Coutinho et al. (1996) ponderaram que a não idealidade dos líquidos aparece principalmente dos efeitos entrópicos. Os efeitos energéticos são tão pequenos que é comum considerá-los desprezíveis e como soluções atômicas. Por isso, a teoria da solução regular não seria um bom modelo para calcular o equilíbrio sólido-líquido de sistemas contendo esses compostos. No mesmo trabalho, os autores compararam modelos de composição local para mistura líquida de alcanos.

Coutinho (1998) mostrou um modelo termodinâmico que combina UNIFAC e o modelo de Flory de volume livre para descrever o comportamento do líquido e UNIQUAC para descrever o comportamento da fase sólida. A fase sólida foi considerada como sendo ortorrômbica e estimaram-se as energias de interação entre as moléculas, que são dados de entrada para o modelo UNIQUAC segundo uma modificação sugerida para o uso do UNIQUAC para fase sólida. Esse trabalho obteve bons resultados na previsão do comportamento das fases de misturas complexas de hidrocarbonetos tanto em solventes alifáticos como aromáticos.

Coutinho (1999) comparou versões dos modelos UNIQUAC, NRTL e Wilson, comprovando que UNIQUAC e NRTL preveem bem o equilíbrio de fases quando tem separação de fases sólidas, já que Wilson tem essa limitação.

Coutinho e Daridon (2001) testaram um novo modelo, considerando a fase líquida como ideal, onde são necessários apenas dados dos componentes puros, composição do fluido e a distribuição de n-alcanos e assim, é dispensável qualquer informação do solvente, que são todos os outros componentes que não n-alcanos. Nesse artigo, a maioria das distribuições de parafinas da maior parte dos óleos foram estimadas a partir de dados do teor total de parafinas, considerando o decaimento exponencial dos n-alcanos. O trabalho produziu excelentes resultados na predição de formação de cera em vários óleos de várias partes do mundo, mas em alguns óleos o modelo subestimou os valores de fração de sólido. Os valores encontrados pelo modelo muito abaixo dos experimentais podem ser atribuídos a imprecisões experimentais e óleos com cera microcristalina, que não é descrita pelo modelo.

Sofyan et al. (2003) desenvolveram uma modelagem utilizando uma abordagem separada, que utiliza diferentes modelos termodinâmicos calculando primeiramente o equilíbrio líquido-vapor e então o equilíbrio sólido-líquido. Para o equilíbrio líquido-vapor foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson com a modificação proposta por Gasem et al. (2001) na dependência da temperatura na função α .

Coutinho et al. (2006a) mostraram como o modelo proposto em 2001 poderia ser usado em conjunto com equações de estado para descrever a fase líquida durante a precipitação de parafinas, tanto para óleo morto quanto para óleo vivo. A modelagem utilizando da equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) no cálculo da fase líquida e os modelos de Wilson e UNIQUAC para representação da fase sólida não apresentaram grande diferença. Foi observado que a aglomeração de substâncias, utilizada para facilitar os cálculos, leva a um desenvolvimento de níveis na curva de precipitação, nos pontos onde a nova fase começa a formar. Depois de alguns cálculos, chegou-se a conclusão de que devido à simplicidade do modelo de Wilson, todo o restante do trabalho deveria ser feito utilizando esse equacionamento para a fase sólida. O modelo proposto mostrou boa concordância com a curva experimental de temperatura versus percentual mássico de parafinas

precipitadas, porém errou a localização do ponto de início de precipitação (TIAC).

No mesmo ano, Coutinho et. al. (2006b) voltaram a utilizar o modelo de Flory modificado para descrever a fase líquida e apresentaram uma nova versão do modelo UNIQUAC para representar as não idealidades da fase sólida, comparando o com o UNIQUAC modificado proposto em 1998 e com o modelo de Wilson. No artigo foram utilizados dados de fluidos sintéticos e mistura real de hidrocarbonetos e a nova modificação consistiu da utilização de parâmetros obtidos do modelo UNIFAC. No geral, o novo modelo promoveu uma melhora significativa de desempenho na predição dos dados de equilíbrio de parafinas em petróleo, inclusive para pressões elevadas, mas para dados de petróleo real a diferença entre os modelos UNIQUAC e UNIQUAC modificado foi muito pequena.

Esmaeilzadeh et al. (2006) investigaram a performance de vários modelos de coeficiente de atividade e acharam a combinação apropriada de modelos de coeficiente de atividade para a descrição das fases líquida e sólida na formação de cera. Para avaliação de 25 combinações de modelos, foram utilizados dados de misturas sintéticas de componentes alcanos de sistemas binários, ternários, quaternários e multi-componente. Foram utilizados os modelos de solução regular, UNIQUAC preditivo, Wilson preditivo e UNIFAC e para predição do comportamento do 1º sistema multi-componente a melhor combinação foi a de Wilson preditivo com UNIQUAC preditivo para sólido e líquido, respectivamente. Além disso, concluiu-se que o modelo de solução sólida é mais confiável do que o modelo multi-sólido, utilizando equações de estado, para sistemas contendo números consecutivos de carbono.

Chen et al. (2007) utilizaram a combinação da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) para descrever as fases líquida e vapor e UNIQUAC para descrever a fase sólida. Para isso o artigo apresenta novas correlações tanto para o cálculo da equação de SRK quanto para cálculo de parâmetros como entalpia de fusão e transição, fazendo uma separação de petróleos leves, médios e pesados. Os resultados foram comparados às predições obtidas por Leelavanichkul et al. (2004) utilizando o modelo de

solução regular e o modelo apresentado no artigo apresentou melhor comportamento na predição da curva de precipitação.

Lira-Galeana et al. (1996) propuseram o cálculo do equilíbrio sólido-líquido considerando a precipitação da cera em múltiplas fases sólidas, cada uma se comportando como um componente, como pode ser observado na Figura 1.1, com sua existência sendo determinada por considerações de estabilidade de fases. Neste artigo foi utilizada uma nova equação para o cálculo de temperatura de fusão para os componentes e equações de equilíbrio para descrever a fase líquida e gasosa. Com os resultados observaram que o material precipitado tem alto peso molecular com média de número de carbonos acima de 25 e comprovaram que o método é simples e preciso.

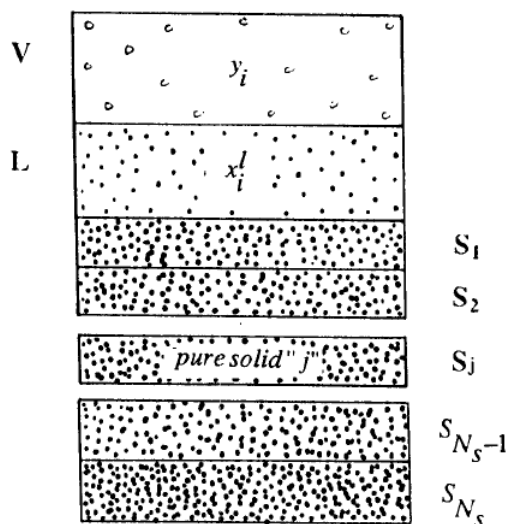


Figura 1.1- Modelo proposto para deposição da cera extraído de Lira-Galeana et al. (1996)

Vafaie-Sefti et al. (2000) desenvolveram um artigo propondo um novo algoritmo para predição da precipitação da cera, baseado no modelo de multi-fases sólidas utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976) para o cálculo das fases líquida e vapor. O objetivo do trabalho era observar o efeito da pressão na predição da TIAC e para isso foi necessário acrescentar a fase vapor. Os resultados mostraram um aumento da TIAC com o aumento da pressão e que um aumento na quantidade de componentes leves no óleo leva a um aumento da TIAC.

Escobar-Remolina (2006) utilizou uma combinação de solução ideal e sistemas multi-sólidos e balanço material. Para o cálculo das propriedades do petróleo como entalpia e temperatura de fusão e poder calorífico, utilizou-se uma média de outras correlações. No cálculo do equilíbrio de fases utilizou a equação de estado de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976) e considerou uma completa imiscibilidade para todas as espécies no estado sólido. Esse algoritmo apresentou resultados precisos, não fazendo distinção entre os componentes que precipitam e os que não precipitam, considerando a fase sólida ideal.

Diante de todas as modelagens estudadas decidiu-se realizar no presente trabalho uma comparação entre vários modelos apresentados, tanto para o cálculo da TIAC quanto para o cálculo do conteúdo de cera obtido a -20°C . E, além disso, faz-se uma comparação entre modelos para sistemas de fases multi-sólidas e aqueles considerando solução sólida, levando em conta a existência de apenas n-parafinas.

2.5. CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEO

A caracterização das frações do petróleo é uma técnica que, através de dados de laboratório podem-se calcular os parâmetros básicos necessários para se determinar as propriedades do fluido. Existem muitos métodos de caracterização sugeridos na literatura e eles divergem de acordo com o estudo a que é destinado.

Musser e Kilpatrick (1998) realizaram a análise experimental que determina o conteúdo de cera do petróleo utilizando o método de Burger et al. (1981), a cromatografia com eluição sequencial para separação dos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, a análise elementar, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de massas (MS), cromatografia de permeação em gel (GPC), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a ressonância magnética nuclear (RMN) para descobrir a que tipo de estruturas os carbonos e hidrogênios estão ligados.

Espada et al. (2010) apresentaram uma separação da cera através de dois métodos: uma modificação do método proposto por Burger et al. (1981) e uma

modificação do método proposto por Thanh et al. (1999) e estas foram analisadas por cromatografia gasosa. Os dois métodos não apresentaram diferença significativa nos resultados. Além disso, também realizaram a determinação da TIAC através da calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando a taxa de resfriamento constante de 3K/min, análise elementar para saber o conteúdo de carbono e hidrogênio, ressonância magnética nuclear (RMN) para descobrir a que tipo de estruturas os carbonos e hidrogênios estão ligados, e cromatografia de permeação em gel (GPC) para conhecer a massa molecular média da cera.

Alghanduri et al. (2010) realizaram os experimentos de caracterização da densidade e viscosidade de acordo com a ASTM D5002-99 e a ASTM D445-06 respectivamente. Para descobrir a TIAC foi utilizada a calorimetria exploratória diferencial (DSC) com taxas de resfriamento de 1 ou 3K/min e para o ponto de fluidez foi utilizado o método mostrado na ASTM D97-06. Também foi avaliado o conteúdo de cera através do método UOP 46-64 e então foi utilizada a cromatografia gasosa para conhecer a sua composição, análise elementar, ressonância magnética nuclear (RMN) para descobrir a que tipo de estruturas os carbonos estão ligados, uma análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para uma caracterização térmica da cera e difração de raios-X (XRD), que é utilizada para o conhecimento de informações da estrutura cristalina das ceras.

Martos et al. (2010) realizaram a análise experimental que determina o conteúdo de cera do petróleo utilizando a modificação do método de Burger et al. (1981), a ressonância magnética nuclear (RMN) para descobrir a quantidade de hidrogênios diferentes, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para uma caracterização térmica da cera e TIAC e a cromatografia gasosa (GC). Além disso, eles também realizaram uma cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (MS) para descobrir a quantidade de hopanos e esteranos que causam interferências em algumas análises.

Coto et al. (2011a) realizaram uma comparação para a análise de quantificação de cera, utilizando uma modificação do método de Burger et al. (1981) e precipitação fracionada, que consiste em filtrações consecutivas enquanto

reduz a temperatura. Também realizaram a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), separação de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) baseada na ASTM D2549-02, cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC) baseada na ASTM D-2887, ressonância magnética nuclear (RMN) para descobrir a que tipo de estruturas os hidrogênios estão ligados, cromatografia de permeação em gel (GPC), além da cromatografia de separação do petróleo aprisionado (CS), que é baseado numa modificação da eluição sequencial realizada por Musser e Kilpatrick (1998). Nas análises da cromatografia gasosa os resultados foram obtidos por dois métodos diferentes, o método A, que realizou a integração vale a vale do cromatograma e o método B, que realizou a integração desde a base do cromatograma. Os resultados mostraram que o método A subestimou o conteúdo de parafinas, que é superestimado pelo método B. Neste artigo foi mostrada uma correção para os resultados que obtiveram desvios acima e abaixo da quantidade de n-parafina, utilizando os resultados obtidos na cromatografia de separação do petróleo aprisionado e na ressonância magnética nuclear.

Coto et al. (2011b) realizaram análise de cromatografia gasosa (GC), análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), uma cromatografia gasosa (GC) acoplada a espectrometria de massas (MS), cromatografia de permeação em gel (GPC), quantificaram a cera precipitada a -20°C utilizando a modificação do método de Burger et al. (1981) e utilizaram a informação da análise da ressonância magnética nuclear (RMN) para determinar a quantidade de petróleo aprisionada na cera. Os autores também realizaram uma comparação de dois métodos para separar os compostos saturados do petróleo, um foi uma modificação da ASTM D2549 e o outra foi o procedimento de eluição proposto por Musser e Kilpatrick (1998). Essa separação é importante, pois permite uma distribuição de GC/DSC mais precisa, já que os sinais ficam mais intensos, sendo a melhor alternativa para predição da curva de precipitação da cera uma combinação dos métodos DSC e GC.

Oliveira et al. (2012) realizaram um procedimento para separar a porção parafínica do petróleo e então realizou a cromatografia gasosa de alta temperatura e uma destilação simulada de alta temperatura para caracterizar

as frações do petróleo. Também realizaram a determinação da TIAC através da calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando a taxa de resfriamento constante e análises reológicas de acordo com a ASTM D2196.

Nesse trabalho, escolheu-se o método modificado de Burger et al. (1981) em virtude da estrutura laboratorial existente para a obtenção da quantidade da cera precipitada a -20°C , de Coto et al. (2008). A cromatografia gasosa de alta performance é uma análise imprescindível que foi realizada de acordo com a norma ASTM D2887. Para a obtenção da TIAC, foram apresentados alguns métodos, sendo sempre presente a análise de DSC, que necessita uma rampa de aquecimento e resfriamento, mas o equipamento disponível não realizava resfriamento a uma taxa constante, não sendo possível a realização de tal experimento através de DSC. No entanto, foi descoberta uma metodologia desenvolvida pelo Laboratório de Petróleo e Gás (LAPEG) (LIMA,1998), utilizando o densímetro, que foi a técnica escolhida para a obtenção da TIAC. Também não se teve disponibilidade de realizar as análises com espectrometria de massas (MS), cromatografia de permeação em gel (GPC), ressonância magnética nuclear (RMN) por não ter os equipamentos específicos. Para a separação de saturados, aromáticos e compostos com nitrogênio, enxofre e oxigênio, foi realizado um procedimento já testado e validado pelo Laboratório de Estudos do Petróleo (NEA/UFBA), que é uma metodologia baseada na ASTM D2007. As análises de viscosidade foram realizadas baseadas na ASTM D2196, obtendo a viscosidade numa taxa de cisalhamento constante e utilizando um intervalo de 10°C para uma variação de temperatura de 30°C a 80°C e a análise de ponto de fluidez, baseada na ASTM D97.

CAPÍTULO 3 – **MODELAGEM TERMODINÂMICA**

3. MODELAGEM TERMODINÂMICA

3.1. MODELOS TERMODINÂMICOS TESTADOS

Através da termodinâmica do cálculo do equilíbrio da fase sólida e da fase líquida do petróleo é possível calcular o processo de precipitação de parafina. Para isso foram usados alguns modelos de cálculo de coeficiente de atividade, tanto para a parte líquida quanto para a parte sólida. A seguir serão descritos os modelos utilizados no trabalho.

É necessário observar que o valor do número de coordenação utilizados em alguns modelos modifica de acordo com a fase calculada. Por exemplo, para a fase líquida foi convencionado que o valor de Z é igual a 10 e para a fase sólida de petróleo, o valor mais utilizado é 6, devido a sua organização como estrutura cristalina ortorrômbica (COUTINHO et al., 1996).

3.1.1. TEORIA DAS SOLUÇÕES REGULARES

Won (1986) assumiu nulos o segundo e terceiro termo do lado direito da equação (2.13), e usou a teoria da solução regular para a não idealidade, o que significa que os coeficientes de atividade são determinados a partir dos parâmetros de solubilidade δ_i dos componentes individuais.

Os coeficientes de atividade podem ser calculados por:

$$\ln \gamma_i^L = \frac{V_i^L (\bar{\delta}_i^L - \delta_i^L)^2}{RT} \quad (3.1)$$

$$\ln \gamma_i^S = \frac{V_i^S (\bar{\delta}_i^S - \delta_i^S)^2}{RT} \quad (3.2)$$

Onde, $\bar{\delta}_i^L$ e $\bar{\delta}_i^S$ são os parâmetros de solubilidade médios de mistura, os quais podem ser expressos como:

$$\bar{\delta}^L = \sum \varphi_i^L \delta_i^L \quad (3.3)$$

$$\bar{\delta}^S = \sum \varphi_i^S \delta_i^S \quad (3.4)$$

Os termos, φ_i^L e φ_i^S são as frações volumétricas do componente i na fase líquida e sólida, respectivamente.

$$\varphi_i^L = \frac{x_i^L V_i^L}{\sum x_i^L V_i^L} \quad (3.5)$$

$$\varphi_i^S = \frac{x_i^S V_i^S}{\sum x_i^S V_i^S} \quad (3.6)$$

Onde, V_i é o volume molar, que pode ser calculado através das seguintes expressões, que contém $d_{i,25}^L$ que é a massa específica a 25°C e MW_i que representa a massa molecular.

$$V_i^L = V_i^S = V_i = \frac{MW_i}{d_{i,25}^L} \quad (3.7)$$

Para estimar a massa específica a 25°C, a correlação seguinte é utilizada por Pedersen et al. (1991)

$$d_{i,25}^L = 0,8155 + 0,6272 \cdot 10^{-4} \cdot MW_i - \frac{13,06}{MW_i} \quad (3.8)$$

Pedersen et al. (1991) também adotaram as seguinte correlações para o cálculo dos parâmetros de solubilidade para n-alcanos, onde C_{ni} representa o número de carbonos existentes na cadeia.

$$\delta_i^L = 7,41 + 0,5194 \cdot (\ln C_{ni} - \ln 7) \quad (3.9)$$

$$\delta_i^S = 8,5 + 5,763 \cdot (\ln C_{ni} - \ln 7) \quad (3.10)$$

E então, para o cálculo da constante de equilíbrio Won (1986) utiliza a seguinte expressão.

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \exp \left[\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{v_i}{RT} \left\{ (\bar{\delta} - \delta_i)_L^2 - (\bar{\delta} - \delta_i)_S^2 \right\} \right] \quad (3.11)$$

3.1.2. **MODELO DE FLORY DE VOLUME LIVRE**

O coeficiente de atividade pelo modelo de Flory de volume livre (COUTINHO et al. 1995) considera as diferenças de tamanho e as contribuições de volume livre, sendo calculado através das seguintes equações:

$$\gamma_i^L = \exp \left[\ln \left(\frac{\varphi_i^L}{x_i^L} \right) + 1 - \frac{\varphi_i^L}{x_i^L} \right] \quad (3.12)$$

$$\varphi_i^L = \frac{x_i^L \cdot (V_i^{1/3} - V_{w_i}^{1/3})^{3,3}}{\sum x_i^L \cdot (V_i^{1/3} - V_{w_i}^{1/3})^{3,3}} \quad (3.13)$$

Onde, o V_{w_i} é o volume de van der Waals de cada componente (BONDI, 1964).

3.1.3. UNIFAC

O método UNIFAC foi estabelecido através de trabalhos de Fredenslund et al (1975). A ideia básica do método é combinar o conceito de solução por contribuições de grupos para a parte residual, com o modelo UNIQUAC para a parte combinatorial (REID et al, 1988). Abaixo será mostrada apenas a parte combinatorial, pois quando se considera um sistema com apenas alcanos a parte residual é nula.

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{Z}{2} q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (3.14)$$

$$\theta_i = \frac{x_i^6 q_i}{\sum_j x_j^6 q_j} \quad (3.15)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (3.16)$$

Onde, r_i e q_i são parâmetros de área e volume e foram calculados como mostrado por Fredenslund et al. em 1975.

$$r_i = 0,6744 C_{ni} + 0,4534 \quad (3.17)$$

$$q_i = 0,54 C_{ni} + 0,616 \quad (3.18)$$

3.1.4. UNIFAC MODIFICADO

Já o UNIFAC modificado foi mostrado por Larsen et al. (1987) e utiliza as seguintes equações:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (3.19)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (3.20)$$

O parâmetro de volume, r_i foi calculado segundo a equação apresentada por Coutinho (1998):

$$r_i = 0,1 C_{ni} + 0,0672 \quad (3.21)$$

3.1.5. UNIQUAC MODIFICADO

O UNIQUAC modificado foi fruto de transformações para adaptar o modelo UNIQUAC, que foi desenvolvido para fase líquida, para ser utilizado na fase sólida e foi mostrado por Coutinho em 1998 da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^S = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i^S} \right) + 1 - \left(\frac{\phi_i}{x_i^S} \right) - \frac{Z}{2} q_i \left(\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \right) + q_i - q_i \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \quad (3.22)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (3.23)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (3.24)$$

Sendo r_i e q_i calculados utilizando uma nova definição de parâmetros estruturais apresentados por Coutinho em 2000.

$$r_i = 0,0148 C_{ni} + 0,00996 \quad (3.25)$$

$$q_i = 0,0185 C_{ni} + 0,0211 \quad (3.26)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{\lambda_{ji} - \lambda_{ii}}{q_i RT} \right) \quad (3.27)$$

Sendo, $\lambda_{ji} = \lambda_{ij}$, onde j é o n-alceno mais curto do par ij .

3.1.6. WILSON MODIFICADO

O modelo de Wilson (1964) desenvolveu um modelo onde apresentou o conceito de composição local. Ele hipotetizou que no interior de soluções líquidas existem concentrações locais que causariam a orientação não aleatória de algumas moléculas, sendo responsável pelo desvio de idealidade (SMITH et al., 1996). A equação abaixo foi demonstrada por Hiranuma (1974), que ajustou a equação de Wilson para a utilização em sistemas multicomponente.

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \quad (3.28)$$

$$\Lambda_{ij} = \exp \left[- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \quad (3.29)$$

Sendo, a energia de interação calculadas seguindo a equação (3.30) e considerando $\lambda_{ji} = \lambda_{ij}$, onde j é o n-alceno mais curto do par ij .

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{Z}(\Delta H_i^{\text{sub}} - RT) \quad (3.30)$$

3.1.7. CÁLCULO DO FLASH BIFÁSICO

Quando a temperatura está abaixo da TIAC, está assegurada a presença da fase líquida e da fase sólida, possibilitando o cálculo do flash bifásico sólido líquido. Com o cálculo do flash bifásico é obtida a composição e a distribuição de ambas as fases a determinadas condições. A modelagem do flash, utilizada para a separação de fases em equilíbrio em termos matemáticos, poderá vista com mais detalhe no Apêndice B.

Para se determinar a temperatura de início de aparecimento de cristal (TIAC), leva-se em conta as características mais importantes da mistura nesse instante (VAN NESS e ABBOTT, 1982):

- A massa do 1º cristal é desprezível perante a massa total da mistura de onde ele se forma. Ou, em termos de função molar da mistura que se solidifica a essa temperatura, sendo S o número de mols do sólido:

$$S = 0 \quad (3.31)$$

- A composição inicial da fase líquida não se altera por ocasião do aparecimento do primeiro cristal, visto que a massa do mesmo é desprezível e incapaz de causar alteração na composição da fase líquida. Em termos matemáticos:

$$x_i^L = z_i, i = 1...n \quad (3.32)$$

Para o cálculo da TIAC de uma mistura, as condições colocadas pelas equações (3.31) e (3.32) podem ser levados na equação (A.10) e assim ser resolvido o sistema de acordo com o método apresentado no Apêndice C. Para o cálculo das constantes de equilíbrio sólido-líquido é necessário avaliar, além dos coeficientes de atividade e composição molar, as propriedades dos componentes quando puros, que estão apresentadas no Apêndice E.

CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Para o desenvolvimento do modelo termodinâmico adequado para representar o comportamento do petróleo é necessária uma caracterização dos óleos escolhidos. De acordo com o que foi apresentado no tópico 2.6, as análises realizadas foram análises de cromatografia gasosa, densidade, viscosidade, temperatura do início de aparecimento de cristais (TIAC), ponto de fluidez, a quantidade de saturados, aromáticos e compostos NSO (nitrogênio, enxofre e oxigênio), a precipitação da cera e por fim a quantificação da cera presente no petróleo a 253,15K. São seis os petróleos utilizados e todos oriundos do recôncavo baiano devido a sua característica parafínica.

4.1. METODOLOGIAS DE ANÁLISES

4.1.1. DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO

Para a caracterização do óleo foi utilizado um cromatógrafo a gás Varian (CP-3800) com sistema de destilação simulada e detector de ionização de chama (FID) (Figura 4.1). A análise de cromatografia gasosa foi baseada na ASTM 2887-13. Usou-se uma coluna capilar CP-7572 com 10 metros de comprimento, 0,53 mm de diâmetro e 0,52 μm de espessura. A temperatura do injetor foi de 400°C, a do detector foi de 425°C e a vazão do gás de arraste (hélio) foi de 10 ml/min. A amostra foi dissolvida em CS_2 . O resultado apresentado é baseado no fluxo de gás e tem incerteza de 0,7 $\mu\text{ml/min}$.



Figura 4.1- Cromatógrafo a gás utilizado

4.1.2. MASSA ESPECÍFICA E DENSIDADE API

Foi utilizado o densímetro digital Anton Paar DMA 4500 (Figura 4.2) para levantar a curva de massa específica com o intervalo de temperatura de 60°C a 20°C. A massa específica a 60°F é expressa em °API, uma escala hidrométrica idealizada pelo *American Petroleum Institute* – API, para medição da qualidade do petróleo. O valor da massa específica tem uma incerteza de 0,00001g/cm³ e a temperatura de 0,02°C, o ensaio foi realizado de acordo com a ASTM D4052-11. A equação (4.1) é utilizada no seu cálculo com o valor da massa específica relativa em relação à água medidas na temperatura de 60°F.



Figura 4.2- Densímetro utilizado

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho(60^{\circ}F)} - 131,5 \quad (4.1)$$

4.1.3. TEMPERATURA DE INÍCIO DO APARECIMENTO DE CRISTAIS (TIAC)

A temperatura de início de aparecimentos de cristais foi obtida utilizando-se os dados do perfil de massa específica. Identifica-se o ponto no qual ocorre uma mudança brusca de comportamento da densidade ao variar a temperatura de 20°C a 60°C. Nesse ponto é identificada a Temperatura de Início de Aparecimento de Cristais com incerteza de 0,01°C. A metodologia desenvolvida e validada pelo Laboratório de Petróleo e Gás (LAPEG) está normatizada em relatório interno do LAPEG (LIMA, 1998).

4.1.4. VISCOSIDADE

Para a medida da viscosidade foi utilizado o reômetro Brookfield (DV-III), que atende a todas as exigências da norma ASTM D2196-10. Foram realizadas medidas de viscosidade de 80°C a 30°C, com intervalo de 10°C (Figura 4.3). Além disso, em cada temperatura, foi realizada uma curva com a variação de 20s⁻¹ a 120s⁻¹ da taxa de cisalhamento com um incremento de 20s⁻¹. O resultado da viscosidade tem uma incerteza de 4,7cp e o experimento foi realizado de acordo com a metodologia desenvolvida pelo LAPEG para análise reológica do petróleo.



Figura 4.3- Viscosímetro utilizado

4.1.5. PONTO DE FLUIDEZ

O ponto de fluidez foi medido num analisador de ponto de fluidez Herzog HCP 852 (Figura 4.4), seguindo a ASTM D97-12. A amostra foi aquecida até 60°C para garantir a dissolução da cera. Após esse procedimento, uma quantidade de 45 ml foi colocada dentro do recipiente do aparelho e resfriada até -15°C, a partir daí o instrumento utilizado para medida aquece a amostra de 3 em 3°C até o ponto onde o aparelho identifica que esta adquire fluidez. Este aparelho apresenta a temperatura do ponto de fluidez com uma incerteza de 3,0°C.



Figura 4.4- Analisador de ponto de fluidez utilizado

4.1.6. QUANTIDADE DE SATURADOS, AROMÁTICOS E COMPOSTOS NSO

Esta é uma análise de cromatografia líquida em coluna aberta e, primeiramente, deve-se fazer a ativação da sílica que será utilizada na coluna, colocando a sílica numa mufla a 550°C por 4 horas. A próxima etapa é a pesagem do material em recipientes previamente etiquetados, onde serão armazenadas as frações obtidas a partir da cromatografia. A quantidade de amostra necessária para esse experimento é de aproximadamente 0,02g, então deve-se pesar essa quantidade de petróleo em recipientes também previamente identificados. Para empacotar a coluna, o primeiro passo é colocar um pequeno pedaço de lã de vidro no fundo da mesma e a partir daí preenchê-la com 10 cm de sílica.

Então, para começar a cromatografia deve-se diluir a amostra em uma pequena quantidade de n-hexano e transferir para a coluna, depois adicionar 25ml de n-hexano aos poucos e com o balão para recolher os saturados. Quando restar 1 cm de solvente acima da camada de sílica começar a adicionar aos poucos 30ml da mistura 1 (4:1 de n-hexano:diclorometano), mas sem deixar a coluna secar, e trocar o balão para coletar a fração de aromáticos. Novamente, quando restar 1 cm de solvente acima da camada de

sílica começar a adicionar aos poucos 30ml da mistura 2 (4:1 de diclorometano:metanol), sem deixar a coluna secar, e trocar o balão para coletar a fração de compostos NSO.

Depois de finalizada a cromatografia, deixar os balões em atmosfera de nitrogênio para evaporar os solventes sem contaminação e então pesar as frações, apresentando resultado com incerteza de $\pm 0,0001\text{g}$. A Figura 4.5 apresenta o aparato experimental utilizado e a Figura 4.6 apresenta as frações separadas através do método apresentado, sendo a primeira a fração de parafinas, a segunda a fração de aromáticos e a terceira a fração de compostos com Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio. A metodologia validada pelo Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) foi baseada na ASTM-D2007-11 e está descrita no relatório interno "Separação de Saturados, Aromáticos e compostos polares" (REYES, 2012).



Figura 4.5- Cromatografia líquida em coluna aberta realizada

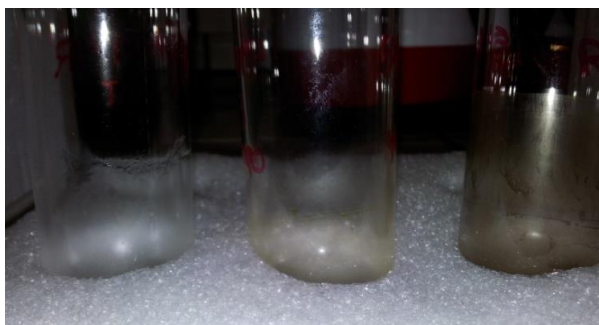


Figura 4.6- Frações de Saturados, Aromáticos e NOS obtidas

4.1.7. PRECIPITAÇÃO DA CERA

A precipitação da cera foi feita utilizando-se a técnica de Burger et al.(1981) modificada e apresentada em nos trabalhos de Coto et al. (2009), Espada et al. (2010) e Martos et al. (2010).

Inicialmente identifica-se e pesa-se o béquer onde a mistura será colocada e então adiciona-se 1g de petróleo e pesa-se novamente. Adiciona-se 7 ml de n-pentano e mistura-se por 30 minutos (Figura 4.7). Em seguida, adiciona-se 21 ml de acetona para formar uma mistura 3:1 de Acetona/N-pentano e coloca-se para resfriar num banho termostático a -20°C por 24h (Figura 4.8). Então, coloca-se o filtro, previamente pesado, no funil e molha-se com solvente 3:1 de acetona/n-pentano, previamente resfriado. Faz-se vácuo no recipiente para separar a fase sólida no funil de Buchner (Figura 4.9), coloca-se a mistura lentamente, utilizando-se uma vareta como guia, e ao finalizar lavar tudo com o solvente 3:1 de acetona/n-pentano. Em seguida, deve-se retirar o filtro com uma pinça, colocar no recipiente previamente pesado, dissolver o conteúdo com n-hexano resfriado e esperar o solvente evaporar (Figura 4.10). Por fim pesar novamente o recipiente com a fase sólida e diminuir do valor do recipiente que havia sido pesado previamente menos o valor da massa do filtro e obtém-se o resultado da massa com incerteza de $\pm 0,0001\text{g}$.



Figura 4.7 - Mistura em agitação



Figura 4.8- Banho Termostático 1 utilizado na precipitação da cera



Figura 4.9: Filtração a vácuo com funil de buchner



Figura 4.10: Cera precipitada dissolvida em n-hexano

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS DOS ENSAIOS

5. RESULTADOS DOS ENSAIOS

Os resultados obtidos no presente trabalho constam de distribuição de hidrocarbonetos por número de carbono, massa específica, °API, viscosidade, temperatura do início de aparecimento de cristais (TIAC), ponto de fluidez, a quantidade de saturados, aromáticos e compostos NSO (nitrogênio, enxofre e oxigênio) e quantificação da cera presente no petróleo a 253,15K para as seis amostras de petróleos utilizados.

5.1. DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO

As Figuras 5.1 a 5.6 mostram a caracterização das seis diferentes amostras de petróleo através de cromatografia com distribuição de compostos agrupados por número de carbono em relação ao percentual de sua quantidade.

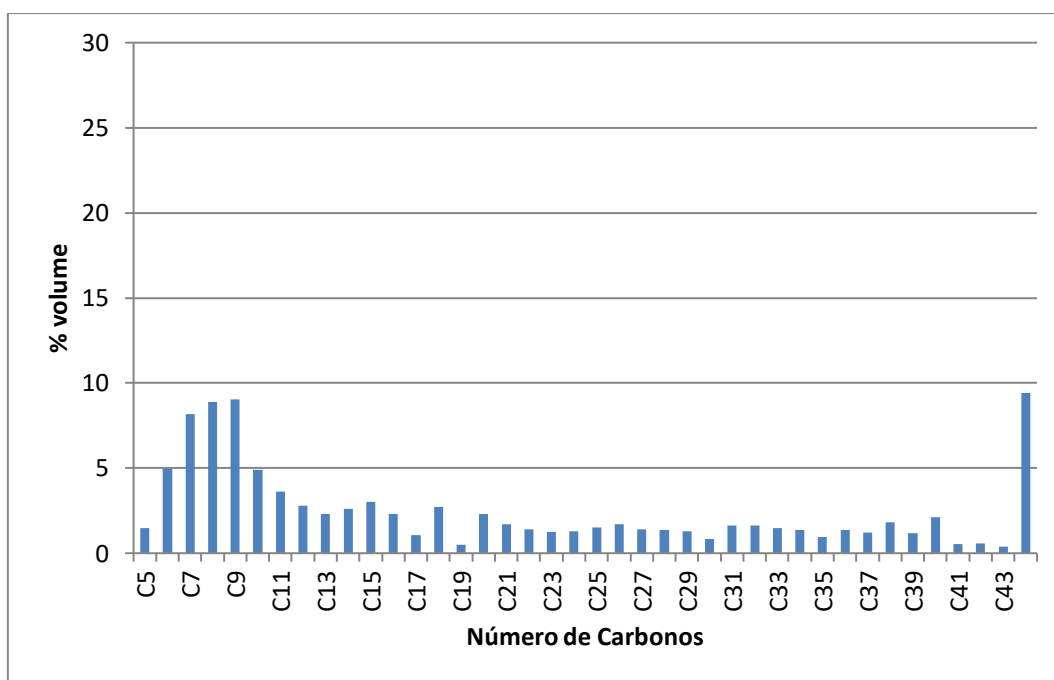


Figura 5.1- Distribuição de compostos por número de carbono do Petróleo 1

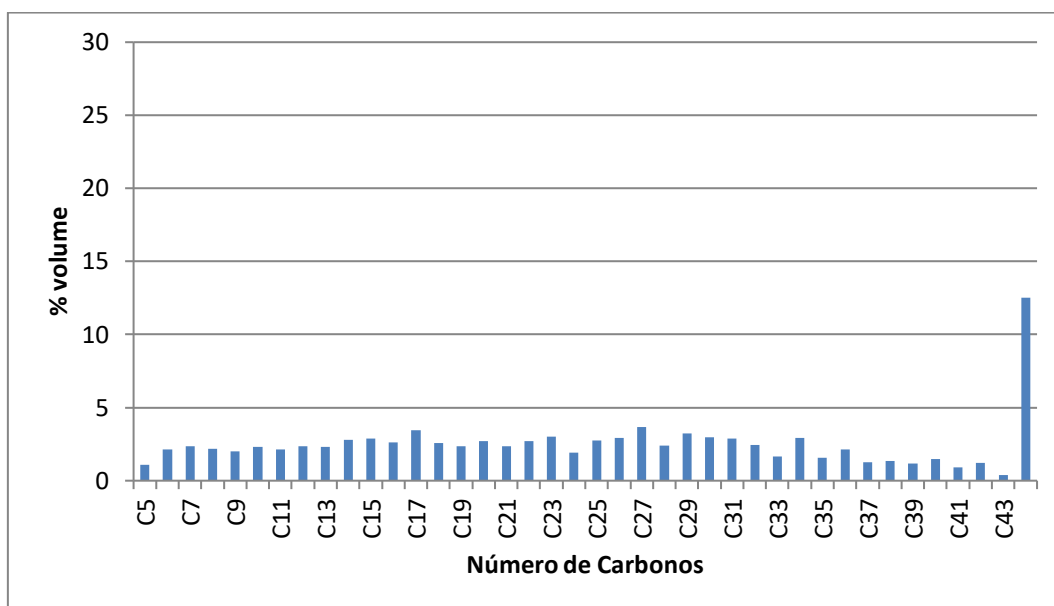


Figura 5.2- Distribuição de compostos por número de carbono do Petróleo 2

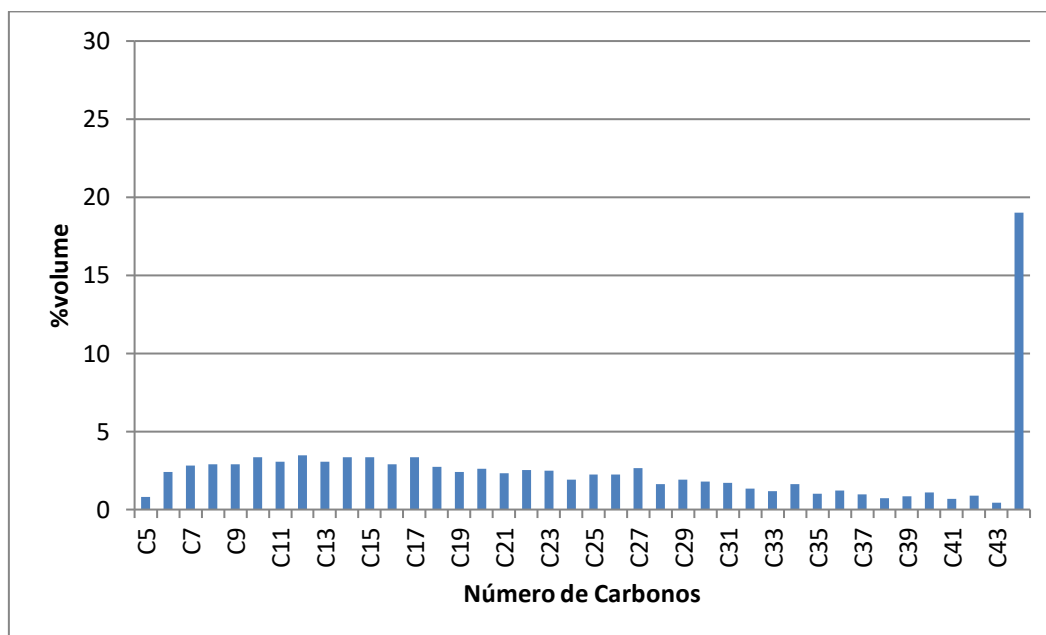


Figura 5.3- Distribuição de compostos por número de carbono do Petróleo 3

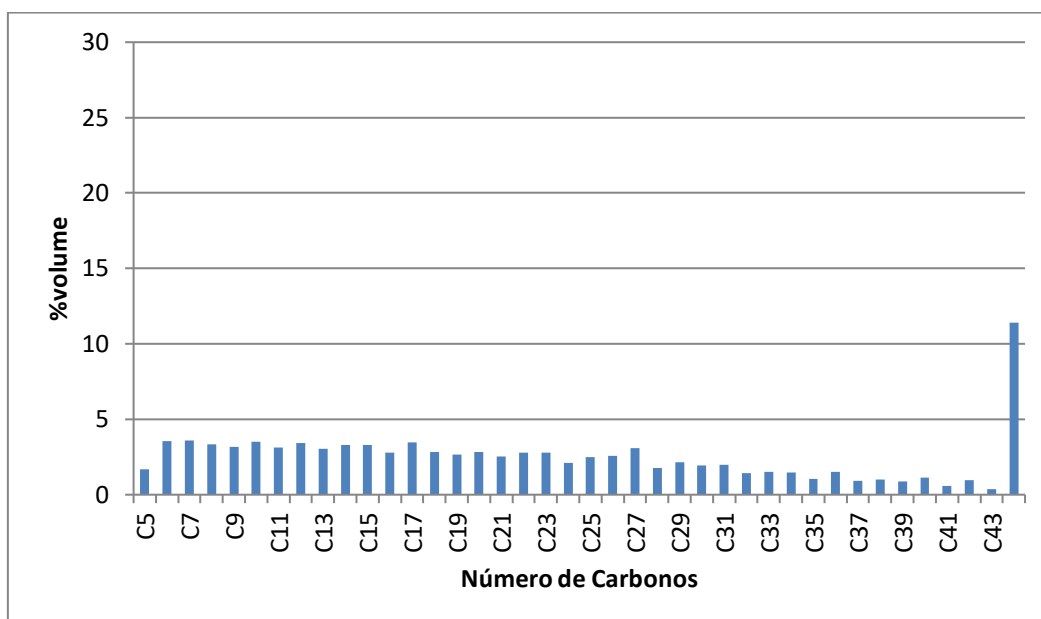


Figura 5.4- Distribuição de compostos por número de carbono do Petróleo 4

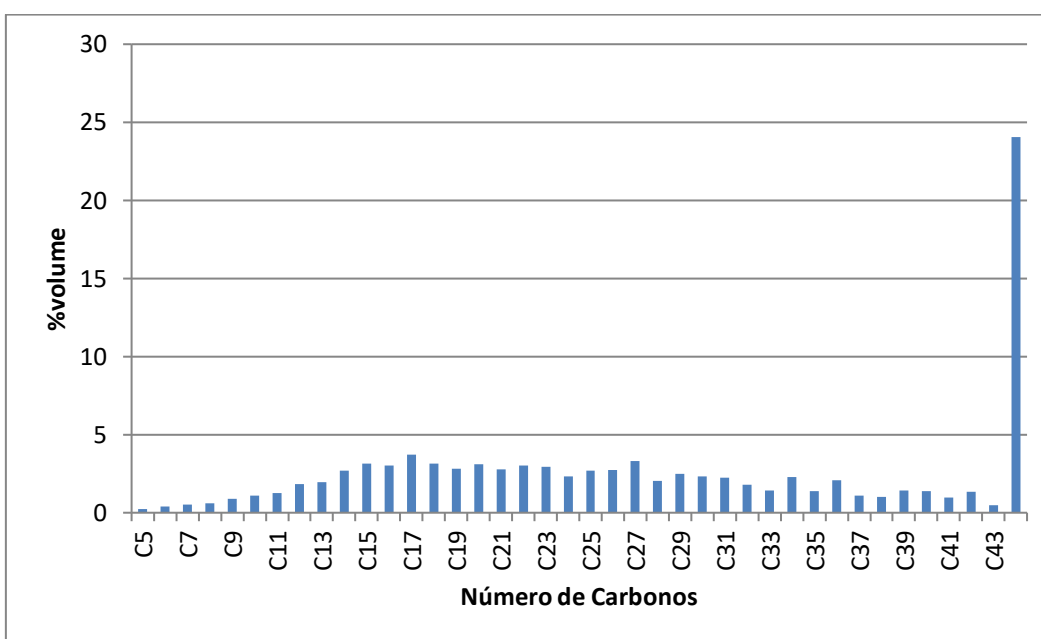


Figura 5.5- Distribuição de compostos por número de carbono do Petróleo 5

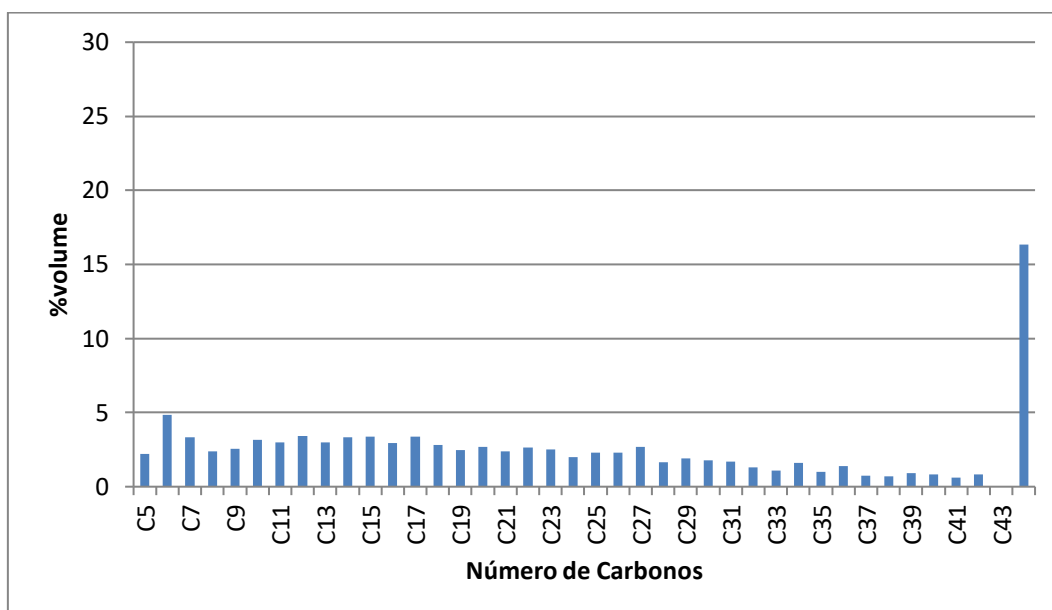


Figura 5.6- Distribuição de compostos por número de carbono do Petróleo 6

Observando os resultados da cromatografia pode-se observar que o petróleo 1 tem um perfil com mais hidrocarbonetos leves do que o restante das amostras. Já o petróleo 5 apresenta o maior teor de hidrocarbonetos com mais de 44 carbonos em sua cadeia, apresentando o menor percentual de compostos mais leves. Enquanto isso, os petróleos 2, 3, 4 e 6 apresentam perfis mais similares entre si.

A Tabela 5.1 apresenta os valores percentuais de cada fração de hidrocarbonetos das amostras de petróleo analisadas.

Tabela 5.1: Frações volumétricas das amostras de petróleo

	Petróleo 1 %volume	Petróleo 2 %volume	Petróleo 3 %volume	Petróleo 4 %volume	Petróleo 5 %volume	Petróleo 6 %volume
C5	1,49	1,07	0,81	1,67	0,24	2,22
C6	4,99	2,15	2,41	3,56	0,38	4,83
C7	8,17	2,34	2,80	3,58	0,53	3,35
C8	8,88	2,19	2,88	3,32	0,61	2,39
C9	9,04	2,02	2,91	3,16	0,87	2,56
C10	4,89	2,33	3,37	3,49	1,11	3,15
C11	3,62	2,15	3,08	3,13	1,26	2,99
C12	2,79	2,35	3,46	3,44	1,83	3,41
C13	2,31	2,30	3,06	3,05	1,94	2,99
C14	2,61	2,80	3,37	3,29	2,69	3,34
C15	3,03	2,90	3,35	3,30	3,14	3,38
C16	2,29	2,60	2,88	2,79	3,03	2,96
C17	1,06	3,45	3,35	3,46	3,71	3,36
C18	2,72	2,59	2,73	2,85	3,13	2,83
C19	0,50	2,37	2,41	2,64	2,80	2,46
C20	2,29	2,70	2,61	2,81	3,09	2,70
C21	1,69	2,37	2,33	2,55	2,76	2,39
C22	1,39	2,72	2,53	2,80	3,03	2,63
C23	1,26	3,03	2,48	2,79	2,92	2,51
C24	1,29	1,90	1,92	2,12	2,34	1,99
C25	1,51	2,77	2,24	2,50	2,71	2,30
C26	1,69	2,91	2,25	2,57	2,73	2,28
C27	1,39	3,69	2,66	3,07	3,31	2,69
C28	1,35	2,39	1,64	1,78	2,05	1,66
C29	1,29	3,22	1,93	2,13	2,49	1,89
C30	0,84	2,98	1,80	1,94	2,32	1,77
C31	1,62	2,87	1,72	2,00	2,23	1,68
C32	1,62	2,46	1,36	1,41	1,80	1,29
C33	1,49	1,64	1,16	1,51	1,44	1,07
C34	1,36	2,92	1,63	1,47	2,27	1,60
C35	0,95	1,55	1,02	1,04	1,37	0,98
C36	1,37	2,13	1,23	1,52	2,09	1,41
C37	1,20	1,25	0,97	0,91	1,11	0,73
C38	1,80	1,34	0,73	1,00	1,01	0,69
C39	1,19	1,16	0,85	0,89	1,43	0,90
C40	2,11	1,46	1,08	1,13	1,40	0,83
C41	0,53	0,92	0,68	0,58	0,97	0,63
C42	0,56	1,20	0,88	0,95	1,34	0,81
C43	0,40	0,37	0,44	0,38	0,48	0,00
C44+	9,42	12,54	19,02	11,41	24,04	16,36

5.2. MASSA ESPECÍFICA E DENSIDADE API

A Tabela 5.2 mostra os valores de massa específica e °API. A escala API, medida em graus, varia inversamente à massa específica, sendo que o ° API é utilizado como uma medida de qualidade do petróleo. Quanto mais alto o valor

desta medida, mais o petróleo é considerado de boa qualidade aumentando o seu valor no mercado.

Os petróleos analisados mostram-se, em geral, de boa qualidade pela maioria apresentar valores de °API acima de 31, que é considerado óleo leve (Classificação de acordo com a Portaria ANP nº9/2000). Já o petróleo 2 apresenta °API de 30,42, e é o único que se encaixa na categoria de óleo médio que vai de 22°API até 31°API.

O petróleo 1 apresenta o comportamento das frações de petróleo condizente com o valor de °API, pois é o petróleo que apresenta menor quantidade de componentes pesados e é o que apresenta maior °API. No entanto, o comportamento do °API não teve um relacionamento direto com a quantidade de componentes pesados, pois esse parâmetro vai depender muito dos tipos das moléculas presentes no petróleo e sua quantidade. Isso pode ser comprovado observando o valor do °API do petróleo 2, que foi o mais baixo valor encontrado, sendo que este apresenta a segunda menor quantidade de componentes pesados.

Em média as amostras trabalhadas apresentaram uma massa específica de 0,84344 g/cm³, de uma variação de 0,82062 g/cm³ a 0,87391 g/cm³, sendo que três dos seis petróleos apresentam o seu valor acima da média.

Tabela 5.2: Dados de Massa Específica e °API

Petróleo	Massa Específica (g/cm³)	Desvio Padrão	° API
1	0,82062	0,00001	40,93
2	0,87391	0,00005	30,42
3	0,84383	0,00003	36,19
4	0,83147	0,00002	38,68
5	0,86049	0,00003	32,94
6	0,83032	0,00003	38,92

5.3. TEMPERATURA DO INÍCIO DE APARECIMENTO DE CRISTAIS (TIAC)

Para o cálculo da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais utilizou-se o método descrito no item 4.1.3. Os resultados podem ser visto nas Figuras 5.7 a 5.12.

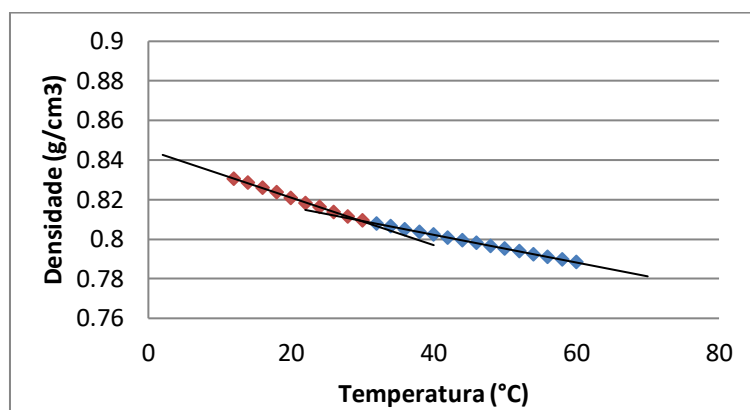


Figura 5.7- Dados de densidade do Petróleo 1

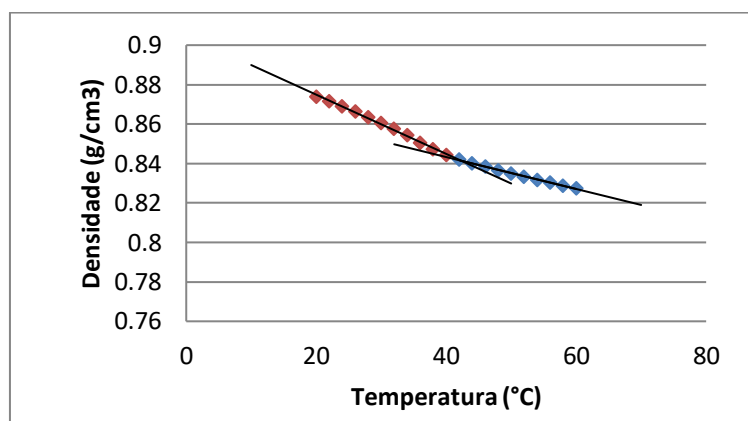


Figura 5.8- Dados de densidade do Petróleo 2

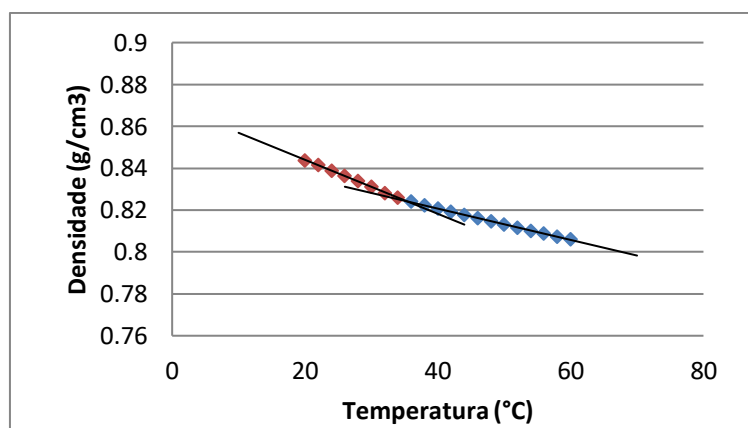


Figura 5.9- Dados de densidade do Petróleo 3

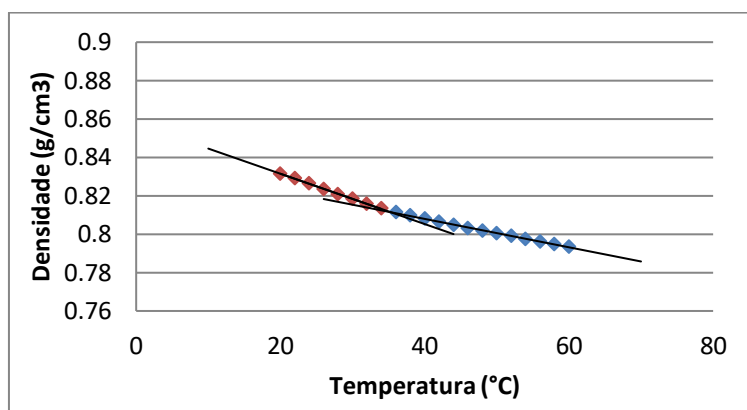


Figura 5.10- Dados de densidade do Petróleo 4

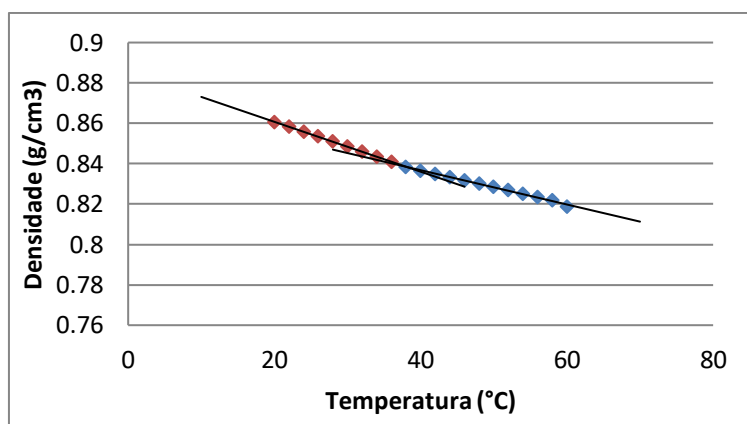


Figura 5.11- Dados de densidade do Petróleo 5

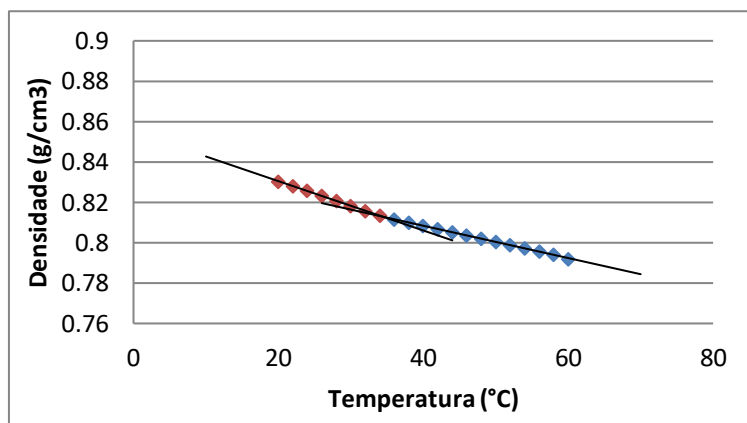


Figura 5.12- Dados de densidade do Petróleo 6

A Tabela 5.3 apresenta os valores das TIAC para as amostras de petróleo estudadas.

Tabela 5.3- Valores de TIAC

Petróleo	TIAC (°C)
1	29,59
2	42,29
3	35,43
4	35,31
5	38,09
6	34,42

A Tabela 5.3 revela que na maioria dos óleos testados ocorre precipitação em temperatura ambiente, trazendo problemas para o escoamento. O petróleo 2 apresenta a maior TIAC, indicando que começa a formar sólidos primeiro que o restante, sendo um óleo de difícil escoamento, o que será comprovado com o restante dos resultados, que mostrará que este é um óleo com bastante n-alcanos. Além disso, pode-se observar que houve uma relação entre °API e TIAC, já que o petróleo com menor TIAC apresentou o maior °API e o petróleo com maior TIAC apresentou o menor °API e essa tendência permaneceu no restante das amostras.

Analisando o comportamento da TIAC para óleos do recôncavo baiano de modo geral, é apresentado um valor médio de TIAC de 35,86°C, variando de 29,59°C a 42,29°C, com incerteza de 0,02°C, sendo que apenas dois petróleos apresentam TIAC maior que a média, mostrando que a amostra 2 teve maior influência em elevar o valor médio da TIAC.

5.4. VISCOSIDADE

Na Tabela 5.4 podem ser observados os valores de viscosidade de 30 a 80°C com intervalo de 10°C a uma taxa de cisalhamento constante de 100 s⁻¹. Os resultados abaixo da temperatura de 30°C para os petróleos 3, 4 e 6 e abaixo de 40°C para o petróleo 2 não puderam ser analisados, pois abaixo dessa temperatura o sensor de cisalhamento do reômetro não conseguiu obter nenhum resultado, mostrando que a viscosidade do petróleo estava acima da faixa do sensor de cisalhamento. Pelos resultados observa-se que o petróleo 2 apresenta uma maior viscosidade do que os 3, 4 e 6, que apresentam uma viscosidade bem próxima entre eles em altas temperaturas. Isso mostra que

mesmo o petróleo 3 tendo maior conteúdo da fração C44+ que o petróleo 2, isso não é um fator decisivo para considerá-lo um óleo de difícil escoamento.

Observa-se também que os petróleos 3 e 6 tem um aumento de viscosidade mais brusco, ou seja, ocorre uma grande variação de viscosidade numa pequena mudança de temperatura. Esse evento ocorre normalmente próximo a TIAC, mostrando que existem muitos componentes com a temperatura de fusão próxima a TIAC, por isso ocorre uma mudança de comportamento mais rapidamente. A realização dos experimentos para os petróleos 1 e 5 não foi possível, pois não teve quantidade suficiente do petróleo 1 e não conseguiu-se encontrar um sensor de cisalhamento que conseguisse obter resultados de viscosidade para o petróleo 5. Isso se deve, provavelmente, a quantidade de componentes pesados na amostra, que se faz necessário o uso de um sensor de cisalhamento que consiga captar maiores valores de viscosidade.

Tabela 5.4- Valores de viscosidade numa taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹.

Petróleo	Viscosidade (cP)	Temperatura (°C)
2	39,750	40,38
	36,107	50,40
	17,816	60,43
	13,461	70,20
	11,046	80,28
3	39,750	30,13
	35,197	40,23
	12,036	50,08
	8,829	60,05
	7,800	70,13
	6,770	80,05
4	39,750	30,15
	12,986	40,33
	9,304	50,35
	7,760	60,35
	6,770	70,30
	5,899	80,38
6	39,790	30,20
	35,039	40,38
	10,175	50,18
	6,770	60,20
	5,978	70,43
	5,582	80,45

5.5. PONTO DE FLUIDEZ

O ponto de fluidez corresponde a temperatura abaixo da qual o óleo não flui sob a ação gravitacional, e as propriedades reológicas do petróleo mudam, drasticamente, passando a comportar-se como substância semi-sólida.

A Tabela 5.5 apresenta resultados do ponto de fluidez para as seis amostras analisadas.

Tabela 5.5- Valores de ponto de fluidez.

Petróleo	Ponto de Fluidez (°C)
1	25,0
2	40,0
3	37,0
4	31,0
5	40,7
6	40,0

Observando os resultados da Tabela 5.5, todas as amostras tem comportamento de sólido a temperatura ambiente, de 25°C, que é uma temperatura de referência para compreender o escoamento.

Pode-se notar que o petróleo 1 é um petróleo de mais fácil escoamento, pois apresenta um comportamento de fluido numa temperatura próxima a temperatura ambiente, sendo que como essa é uma temperatura aproximada, existe a possibilidade de escoar também com partes sólidas e líquidas a temperatura ambiente.

O resultado dessa análise não deve ser utilizado como único parâmetro para tirar conclusões sobre o petróleo e sim como embasamento para reforçar algum comportamento observado em outros tipos de experimentos, pois o equipamento utilizado para medir faz uma medida da fluidez a cada 3°C.

Assim, podemos notar que apesar dos petróleos 4 e 6 apresentarem °API muito próximos eles diferem significativamente nas temperaturas do ponto de fluidez, mostrando que estes não tem uma relação direta. Isso ocorre, pois a composição do petróleo influencia nessas análises, que pode ser evidenciado

devido ao petróleo 6 apresentar uma composição de C44+ maior que a do petróleo 4.

5.6. QUANTIDADE DE SATURADOS, AROMÁTICOS E COMPOSTOS NSO

Após a pesagem das frações, calcula-se a porcentagem usando as equações (5.1) a (5.3):

$$\% SAT = \frac{\text{Massa balão com SAT} - \text{Massa balão vazio SAT}}{\text{Massa SAT} + \text{Massa ARO} + \text{Massa NSO}} \quad (5.1)$$

$$\% ARO = \frac{\text{Massa balão com ARO} - \text{Massa balão vazio ARO}}{\text{Massa SAT} + \text{Massa ARO} + \text{Massa NSO}} \quad (5.2)$$

$$\% NSO = \frac{\text{Massa balão com NSO} - \text{Massa balão vazio NSO}}{\text{Massa SAT} + \text{Massa ARO} + \text{Massa NSO}} \quad (5.3)$$

Os resultados podem ser observados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6- Quantidade percentual de Saturados, Aromáticos e Compostos NOS.

Petróleo	% SAT	% ARO	% NSO
1	74,53	15,29	10,18
2	66,76	13,64	19,60
3	77,98	13,26	8,76
4	70,00	18,27	11,73
5	85,67	11,76	2,57
6	88,67	10,00	1,33

Percebe-se que os petróleos podem ser considerados parafínicos, pois todos apresentam uma porcentagem de saturados maior que 60%. De modo geral o valor médio dos petróleos trabalhados foram 77,27% de saturados, 13,70% de aromáticos e 9,02% de compostos NSO e observando a Tabela 5.5, pode-se perceber que três valores de %SAT são maiores que a média, que são os petróleos 3, 5 e 6. Estes são os que apresentam maior quantidade de alcanos e consequentemente menor quantidade de aromáticos e compostos que apresentam nitrogênio, enxofre ou oxigênio.

Os petróleos 3 e 6 são uns dos que apresentam maior quantidade de compostos saturados, o que explica o comportamento observado na viscosidade, pois indica grande quantidade de parafina que precipita em temperaturas próximas a TIAC, fazendo com que o petróleo aumente a

viscosidade bruscamente. Esta análise para o petróleo 5 não foi realizada, porque não foi feito o ensaio reológico deste.

Ainda em relação a viscosidade, pode-se perceber que o seu maior valor numa dada temperatura é o petróleo 2 e que este apresenta grande quantidade de resinas+ asfaltenos. Isso pode ser comprovado por Tissot e Welte (1984), que mostraram que essas medidas estão intimamente ligadas, quanto maior a quantidade de compostos NSO no petróleo, maior será a viscosidade.

Na Figura 5.13 pode ser visto o diagrama ternário, o qual pode nos fornecer informações sobre a maturidade do petróleo, como foi mostrado por Tissot e Welte (1984).

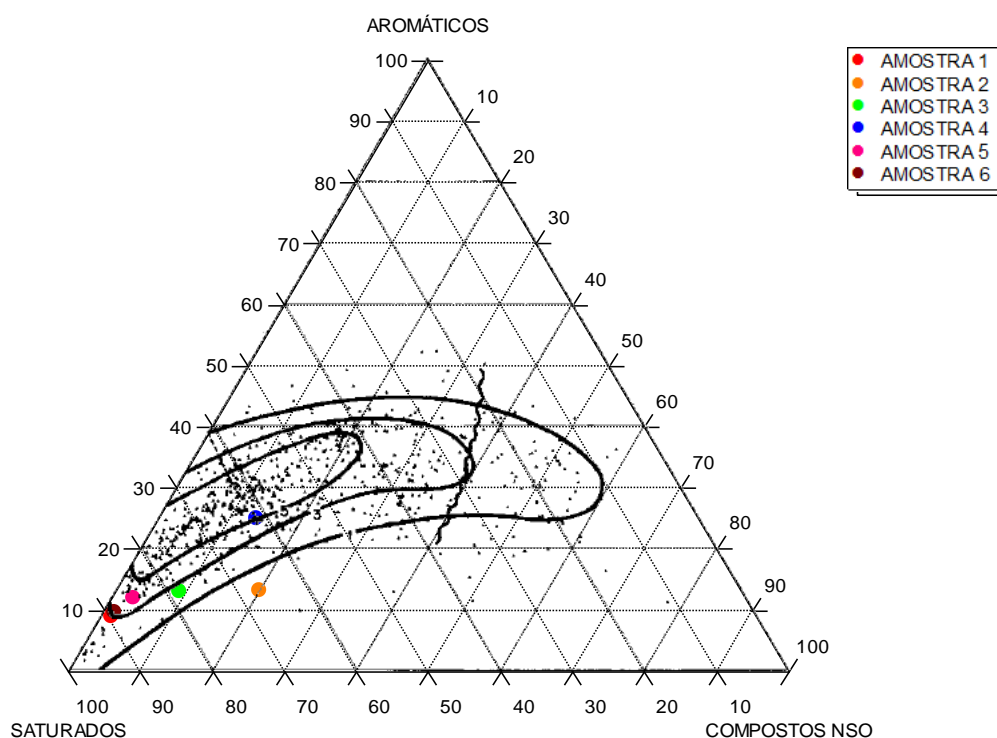


Figura 5.13- Diagrama ternário mostrado por Tissot e Welte (1984) sobreposto nos resultados experimentais

Ao observar a Figura 5.13, percebe-se que todas as amostras encontram-se na região de óleos normais, à esquerda da linha ondulada que separa a região de óleos degradados, que são aqueles que podem ter perdido parte ou totalmente os seus alcanos.

5.7. QUANTIDADE DE CERA PRECIPITADA

A porcentagem de cera, que mostra quanto o petróleo tem de parafina precipitada na temperatura de 253,15K, pode ser vista na Tabela 5.7.

Tabela 5.7- Quantidade de cera precipitada a 253K em relação a massa de óleo

	Quantidade de cera precipitada (%)	Desvio Padrão (%)
Petróleo 1	48,22	4,34
Petróleo 2	77,58	6,60
Petróleo 3	70,67	13,70
Petróleo 4	47,82	4,26
Petróleo 5	39,51	4,59
Petróleo 6	69,39	11,08

De acordo com a Tabela 5.7 observa-se que todas as porcentagens de cera foram acima de 39%, enquanto num petróleo de fácil escoamento essa quantidade pode ser de 5%. Isso confirma que o petróleo do recôncavo baiano apresenta dificuldade em escoar devido à grande presença de sólidos no fluido, como os alcanos de cadeia longa. Assim, o petróleo 1 pode ser considerado um petróleo um pouco mais fácil de trabalhar, já que além do seu ponto de fluidez ser o mais baixo dentre os petróleos estudados apresenta uma das menores quantidade de sólidos a uma dada temperatura em relação aos outros petróleos baianos. Já o petróleo 2 apresenta um grande teor de sólidos precipitados, o que dificulta muito o escoamento, sendo o petróleo mais difícil de trabalhar. Seria esperado um aumento da TIAC de acordo com o aumento da porcentagem de cera, mas parece não haver uma relação direta entre esses dois parâmetros, pois o petróleo 5, por exemplo, apresenta uma das maiores TIAC, mas tem a menor quantidade de cera precipitada de todos os óleos analisados. Isso indica que a TIAC não depende somente da porcentagem de cera, mas também da composição da cera.

CAPÍTULO 6 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA MODELAGEM TERMODINÂMICA

6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA MODELAGEM TERMODINÂMICA

Nesta seção serão apresentados os cálculos da modelagem termodinâmica para o cálculo de propriedades do equilíbrio termodinâmico sólido-líquido que se estabelece nas misturas de petróleo submetidas a temperaturas abaixo da TIAC. Essas propriedades são a própria TIAC, a fração molar da fase sólida, a fração molar da fase líquida e o percentual de sólido que o petróleo apresenta a uma temperatura inferior a TIAC.

Com base na comparação entre os resultados experimentais e os resultados apresentados pela modelagem termodinâmica de cada modelo adotado, será julgada a adequação para a representação do comportamento de fases sólidas e líquidas das misturas analisadas.

A constante de equilíbrio utilizada para o cálculo das propriedades se dará através da equação (2.14), fornecida na fundamentação teórica.

Nesse trabalho foram considerados todos os termos da equação, a mudança de fase, a transição sólido-sólido e a capacidade calorífica, que algumas vezes é desprezada nos estudos.

A razão dos coeficientes reflete a influência da composição da mistura no comportamento exibido por cada componente e é calculado através da adoção dos modelos/teoria mostrados anteriormente para representar a não idealidade das frações que compõem a mistura de petróleo.

As propriedades termofísicas utilizadas podem ser observadas no Apêndice E.

Além desse estudo realiza-se uma comparação entre a TIAC obtida através dos modelos de solução sólida e os valores obtidos experimentalmente, identificar se o método se adequa aos petróleos estudados.

Para o cálculo das propriedades estudadas, as composições de entrada na programação, realizada a partir do cálculo do equilíbrio com flash bifásico, foram consideradas apenas a parte em que pode ser transformada em cera. A correlação para estimar essa quantidade de componente que pode formar cera (z_i^W) foi mostrada por Pedersen (PENDERSEN et al., 1991).

$$z_i^W = z_i^{tot} \left[1 - \left(0,8824 + \frac{0,5353 \cdot MW_i}{1000} \right) \left(\frac{\rho_i - \rho_i^P}{\rho_i^P} \right)^{0,1144} \right] \quad (6.2)$$

$$\rho_i^P = 0,3915 + 0,0675 \cdot \ln(MW_i) \quad (6.3)$$

Sendo, z_i^{tot} a fração molar das espécies na amostra inicial, ρ_i a massa específica tabelada dos componentes e ρ_i^P é a massa específica calculada para n-parafinas, que são os componentes que mais precipitam.

6.1. RESULTADOS DA TIAC

A temperatura inicial de aparecimento de cristais foi calculada para as 6 misturas, através do algoritmo desenvolvido, com a modelagem termodinâmica aqui desenvolvida e comparada com os resultados obtidos experimentalmente. Também são fornecidas as composições do primeiro cristal formado, de acordo com os 5 modelos de cálculo apresentados anteriormente seguindo a modelagem apresentada, que podem ser vistas no Apêndice F.

Foram realizados os cálculos modificando-se tanto os modelos para o cálculo do coeficiente de atividade do líquido, quanto para o cálculo dos coeficientes de atividade do sólido. Isso não ocorreu com o modelo desenvolvido por Won (1986), que calculou os coeficientes de atividade do líquido e do sólido através de parâmetros de solubilidade. Os valores de TIAC obtidos podem ser vistos no Anexo E e todos os desvios calculados foram através da equação (6.4).

$$Desvio\ Relativo\ (\%) = \frac{|T^{exp} - T^{calc}|}{T^{exp}} \cdot 100 \quad (6.4)$$

Na Tabela 6.1 pode-se observar os desvios dos valores de temperatura de início de aparecimento de cristais referentes aos petróleos 1, 2 e 3. Percebe-se que quando foi utilizado o modelo de Flory de volume livre (FFV) para o cálculo da parte líquida, nenhum modelo usado para a fase sólida se destaca positivamente ou negativamente.

Ao utilizar o modelo UNIFAC para o cálculo da fase líquida foram obtidos bons resultados, inclusive o menor desvio encontrado está entre as combinações apresentadas, que foi quando utilizou-se UNIFAC ou UNIQUAC modificado para calcular a fase sólida. Apesar desses dois melhores resultados, uma

média melhor é encontrada ao utilizar UNQUAC modificado para o cálculo do líquido.

Tabela 6.1- Desvios relativos referente a TIAC do Petróleo 1, 2 e 3

Líquido	Sólido	Desvio % Petróleo 1	Desvio % Petróleo 2	Desvio % Petróleo 3
Won	Won	18,68	13,62	16,62
FFV	UNIFAC	5,69	3,76	5,71
FFV	UNIFAC modif.	5,69	3,76	5,71
FFV	UNQUAC modif.	5,68	3,76	5,71
FFV	Wilson modif.	5,67	3,74	5,70
UNIFAC	UNIFAC	3,64	3,67	5,57
UNIFAC	UNIFAC modif.	9,87	3,66	5,57
UNIFAC	UNQUAC modif.	3,64	3,67	5,57
UNIFAC	Wilson modif.	8,13	6,88	3,70
UNIFAC modif.	UNIFAC	7,70	5,69	5,57
UNIFAC modif.	UNIFAC modif.	12,01	5,68	7,68
UNIFAC modif.	UNQUAC modif.	5,70	3,79	7,68
UNIFAC modif.	Wilson modif.	5,70	3,78	7,68
UNQUAC modif.	UNIFAC	3,67	3,71	5,60
UNQUAC modif.	UNIFAC modif.	3,67	3,71	5,59
UNQUAC modif.	UNQUAC modif.	5,50	3,70	5,59
UNQUAC modif.	Wilson modif.	8,47	7,21	5,58
Wilson modif.	UNIFAC	16,55	14,23	16,40
Wilson modif.	UNIFAC modif.	16,55	14,23	16,40
Wilson modif.	UNQUAC modif.	16,51	12,19	16,39
Wilson modif.	Wilson modif.	16,51	12,19	14,31
Ideal	Ideal	12,05	9,92	12,03

Já ao utilizar Wilson modificado para fase líquida os resultados não foram tão bons, semelhantes aos do modelo de Won. Os resultados utilizando o modelo ideal também não apresentaram bons resultados, mas apresentaram valores melhores que os piores modelos mencionados anteriormente.

Observando os desvios do petróleo 2, o qual houve maior deposição de sólidos no ensaio de quantidade de cera existente no fluido. Ainda na Tabela 6.1, nota-se que de uma maneira geral, os modelos conseguiram resultados próximos do experimental. O melhor resultado foi obtido utilizando o modelo UNIFAC para descrever o comportamento do líquido e UNIFAC modificado para descrever o comportamento do sólido. Outras combinações de modelos que apresentaram baixos desvios além da combinação UNIFAC para líquido e UNIFAC ou UNQUAC modificado para sólido foram o UNQUAC modificado para

descrever o comportamento do líquido, quando utilizado UNIFAC, UNIFAC modificado ou UNIQUAC modificado para o sólido. Além desses, outro modelo que se destacou foi o Flory de volume livre, descrevendo o equilíbrio da fase líquida que apresentou a melhor média de resultados, pois quando modificado o modelo da fase sólida os desvios permaneceram similares e baixos.

Analisando os resultados obtidos na modelagem do petróleo 3 pode-se perceber que os modelos de coeficiente de atividade do líquido de UNIFAC modificado e Wilson modificado apresentaram os piores resultados, junto com o modelo de Won e modelo Ideal. Os que apresentaram os melhores resultados foram Flory de volume livre, UNIFAC e UNIQUAC modificado, com destaque para a combinação UNIFAC para descrever a fase líquida e Wilson modificado para a fase sólida, que apresentou o menor desvio.

Pode-se constatar que os modelos tiveram melhor predição para os petróleos em que mais componentes passam do estado líquido para o estado sólido, ou seja, petróleos que contêm hidrocarbonetos pesados, como os petróleos 2 e 3.

Na Tabela 6.2 são mostrados os desvios dos petróleos 4, 5 e 6.

Percebe-se de imediato, pela Tabela 6.2, que o comportamento é muito semelhante aos petróleos da Tabela 6.1. Os piores resultados foram aqueles em que a fase líquida foi descrita pelos modelos de Wilson modificado, e os modelos de Won e Ideal e os melhores resultados foram aqueles em que a fase líquida foi descrita pelo modelo UNIFAC. No caso do petróleo 4, os menores desvios foram obtidos quando utilizou-se os modelos UNIFAC modificado e UNIQUAC modificado para descrever o sólido, igual ao desvio de quando foi utilizada a combinação UNIQUAC modificado e Wilson modificado para o cálculo da fase líquida e sólida, respectivamente. Além disso, pode-se observar que os todos os resultados apresentados quando foi utilizado UNIQUAC modificado para fase líquida foram semelhantes e baixos quando utilizado qualquer modelo para o cálculo da fase sólida.

Para o petróleo 5, a melhor combinação apresentada foi quando usado UNIFAC para a fase líquida, e Wilson modificado para fase sólida. Os piores resultados apresentados foram novamente dos modelos Wilson modificado,

Won e Ideal, já o restante dos resultados mostraram desvios muito semelhantes.

Tabela 6.2- Desvios relativos referente a TIAC do Petróleo 4, 5 e 6

Líquido	Sólido	Desvio % Petróleo 4	Desvio % Petróleo 5	Desvio % Petróleo 6
Won	Won	16,49	19,32	17,01
FFV	UNIFAC	5,73	11,31	5,70
FFV	UNIFAC modif.	5,73	11,30	5,70
FFV	UNIQUEAC modif.	5,73	11,30	5,70
FFV	Wilson modif.	5,72	11,30	5,69
UNIFAC	UNIFAC	3,73	11,18	3,69
UNIFAC	UNIFAC modif.	3,72	11,18	3,68
UNIFAC	UNIQUEAC modif.	3,72	11,18	3,69
UNIFAC	Wilson modif.	7,81	9,31	3,67
UNIFAC modif.	UNIFAC	5,78	11,39	5,74
UNIFAC modif.	UNIFAC modif.	5,78	11,39	5,74
UNIFAC modif.	UNIQUEAC modif.	5,78	11,39	5,74
UNIFAC modif.	Wilson modif.	5,77	11,39	5,73
UNIQUEAC modif.	UNIFAC	3,75	11,22	3,70
UNIQUEAC modif.	UNIFAC modif.	3,74	11,22	3,70
UNIQUEAC modif.	UNIQUEAC modif.	3,74	12,74	3,70
UNIQUEAC modif.	Wilson modif.	3,72	11,21	3,68
Wilson modif.	UNIFAC	14,41	20,16	16,37
Wilson modif.	UNIFAC modif.	14,41	20,16	16,37
Wilson modif.	UNIQUEAC modif.	14,39	18,17	14,30
Wilson modif.	Wilson modif.	14,39	18,17	14,33
Ideal	Ideal	12,08	15,78	12,05

Para o petróleo 6, a combinação que melhor descreve o comportamento do fluido é também a combinação de UNIFAC e Wilson modificado para descrever o comportamento da fase líquida e da fase sólida respectivamente. Sendo que, as combinações UNIFAC com UNIFAC, UNIFAC modificado ou UNIQUEAC modificado e UNIQUEAC modificado com UNIQUEAC modificado e Wilson modificado também apresentaram resultados semelhantes.

Nota-se também, que os resultados de todas as amostras obtidos utilizando o modelo de soluções regulares, calculando o coeficiente de atividade através de parâmetros de solubilidade, não ofereceram bons resultados, tendo um alto desvio. No artigo original (WON, 1986) foi utilizada a equação de estado de

Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) para o cálculo da fugacidade da fase líquida, mas neste trabalho a fase líquida foi calculada através do coeficiente de atividade mostrado na equação (3.1) sem perder a precisão dos cálculos, pois a baixas pressões essa alteração não influencia significativamente nos resultados.

Portanto, se tiver que escolher o melhor modelo para representar, no geral, o comportamento dos petróleos do recôncavo, o melhor modelo seria a combinação UNIFAC-UNIQUAC modificado, pois calculam o equilíbrio de fases com desvio médio de 5,24%.

Desse modo, os desvios encontrados nesse trabalho estão dentro do esperado já que os dados mostrados na literatura, em trabalhos de Pedersen, Skovborg e Ronningsen (1991), Ghanaei et al. (2007) e Dalirsefat e Feyzi (2007), apresentam erros de 0,1% a 26%.

Existe ainda uma particularidade no modelo de Wilson, que, no geral, não previu bem o comportamento do líquido e isso pode ser explicado pelo fato de Wilson não ser útil para sistemas onde, a dependência dos logaritmos dos coeficientes de atividade com a composição apresenta máximos e mínimos, que é o que ocorre nessas amostras.

Os petróleos estudados nesse trabalho apresentam uma grande quantidade de n-alcano, que ao aumentar o número de carbonos, aumenta muito sua massa molar. Componentes com alta massa molar tendem a precipitar em temperaturas mais altas, pois aumenta a temperatura de fusão. Desse modo, a simulação realizada está traduzindo essa tendência ao calcular as temperaturas de aparecimento de cristais elevadas.

Além disso, o modelo para o cálculo ideal, considerando o coeficiente de atividade do líquido e do sólido igual a unidade, não proveu um bom resultado, mas também não teve resultados tão distantes dos melhores modelos, inclusive apresentando resultados melhores que quando utilizado Wilson modificado para o cálculo da fase líquida. Estudos experimentais conduzidos em laboratório mostram que a TIAC é relacionada fortemente as taxas de resfriamento; resfriamento mais rápido frequentemente leva a resultados de

TIAC mais baixos. Além disso, a medida da TIAC é significativamente afetada pelas técnicas de detecção empregadas.

Assim, talvez seja necessário realizar os experimentos de TIAC através de outra técnica, que consiga visualizar o primeiro cristal se formando. A microscopia é uma técnica utilizada para essa medição, que consiste em observar, através de um microscópio, a formação de pontos de cristais do petróleo com a redução da temperatura, então a temperatura que foi observada o primeiro ponto é a TIAC. No entanto, essa técnica pode não apresentar bons resultados, pois em petróleos parafínicos a precipitação é muito rápida e fica difícil a avaliação de apenas um cristal, já que depende da visão humana.

Outra técnica utilizada é a microcalorimetria de varredura diferencial (μ DSC), que mostra todo o comportamento da amostra em relação ao fluxo de calor e analisando o termograma conhece a temperatura em que começa a precipitar os cristais de parafina. Esse é um método bastante preciso que apresenta bons resultados, mas devido à falta de microcalorímetro no laboratório onde as análises foram realizadas, esses resultados não podem ser mostrados neste trabalho.

Além disso, observando-se as Tabelas 6.1 e 6.2 pode-se notar que houve certa dificuldade em todos os modelos de preverem a TIAC de forma condizente com a realidade e isso pode, também, deixar dúvida sobre a precisão do cálculo das propriedades. Isso ocorre porque as correlações utilizadas para o cálculo de propriedades das misturas são aproximações, já que foram obtidas a partir de outros tipos de petróleos. Então, uma maneira de minimizar esses erros seria obter essas propriedades experimentalmente, mas não foi realizado, pois o laboratório não estava equipado para esse tipo de experimento.

Outro fato que deve ser observado é que todos os dados de entrada, a composição e as propriedades foram obtidos ou calculados considerando que só existia n-alcanos nas amostras, o que não é verdade se observarmos o resultado da análise de saturados, aromáticos e compostos com nitrogênio, enxofre e oxigênio. Como os resultados indicaram, as amostras continham predominantemente n-alcanos, mas não apenas estes. Portanto, se

considerássemos a quantidade de outros componentes existentes no petróleo poderíamos chegar a um resultado mais preciso.

6.1.1. COMPOSIÇÃO DO PRIMEIRO CRISTAL FORMADO

A composição do primeiro cristal formado também é uma informação retirada dos modelos que calculam a TIAC. Aqui serão mostrados os perfis do primeiro cristal formado dos petróleos testados utilizando os resultados da combinação de modelos UNIFAC para a fase líquida e uma variação dos modelos da fase sólida. Não é mostrada uma comparação com o experimental, pois teríamos que capturar o primeiro cristal formado para analisar sua composição, o que não é possível.

Essa propriedade apresentou o mesmo tipo de comportamento mostrado nas Figuras 6.1 a 6.6.

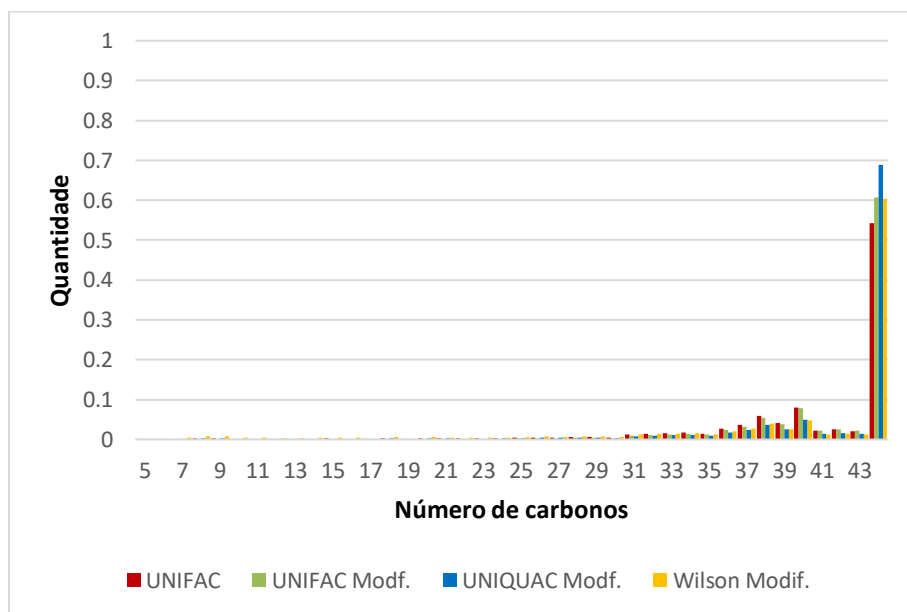


Figura 6.1- Composição do primeiro cristal do petróleo 1

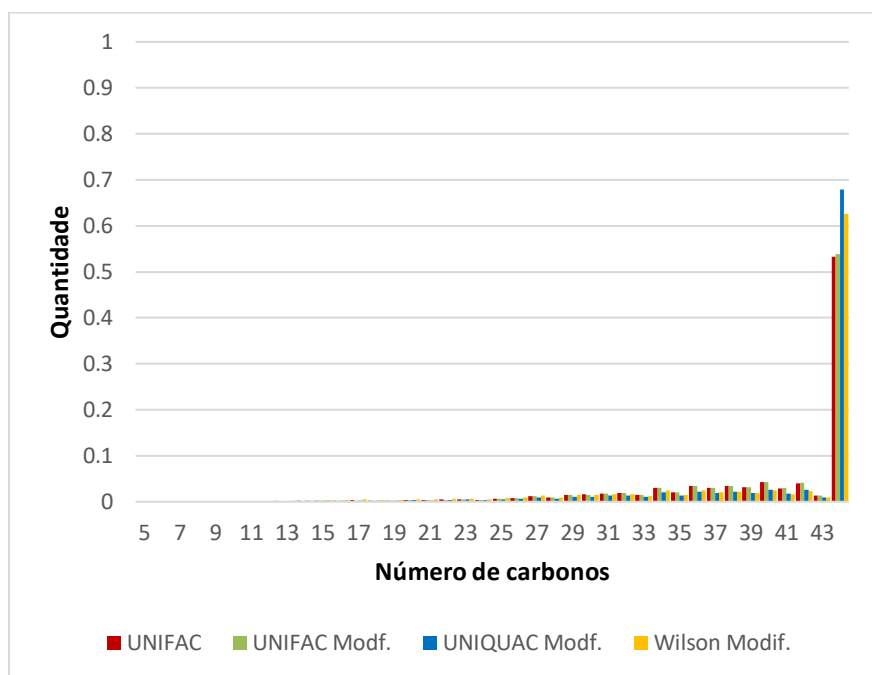


Figura 6.2- Composição do primeiro cristal do petróleo 2

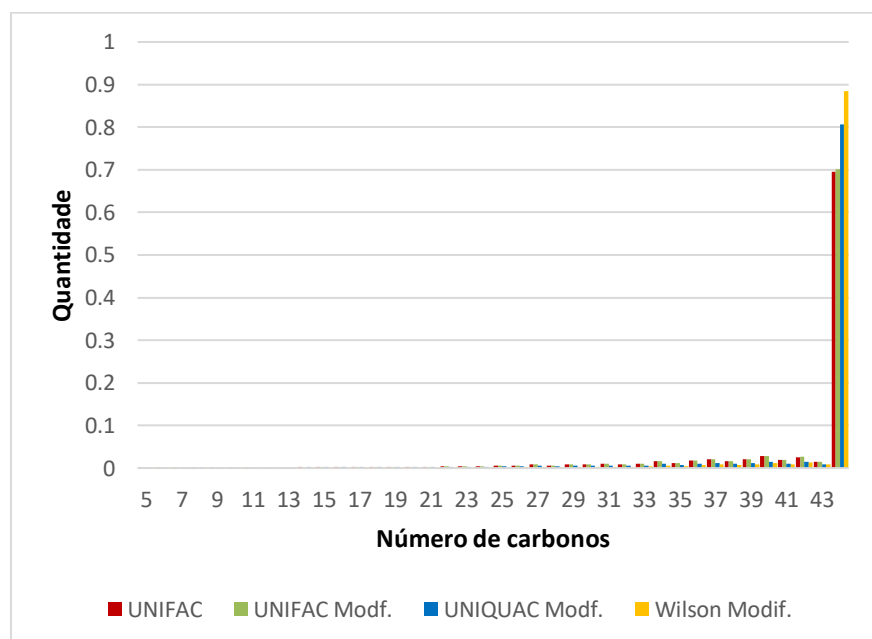


Figura 6.3- Composição do primeiro cristal do petróleo 3

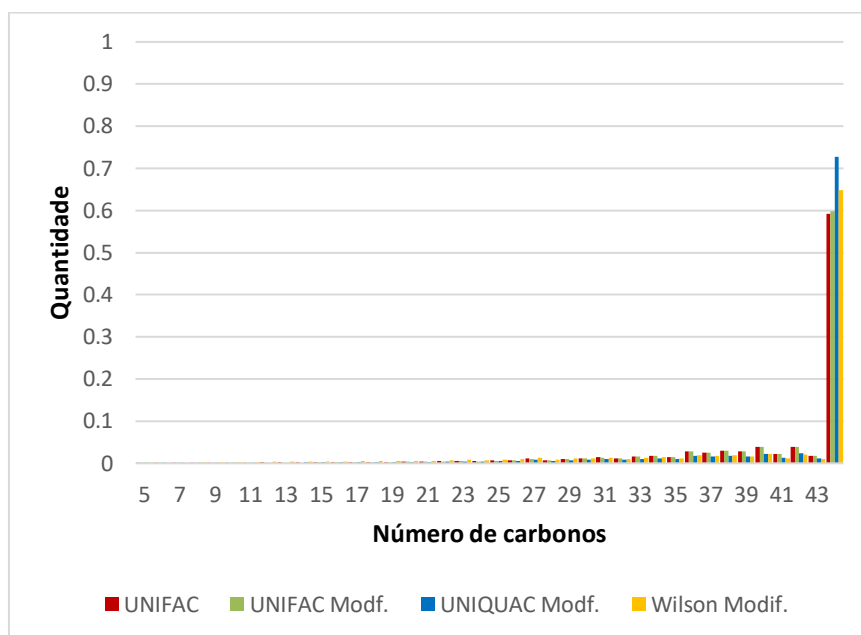


Figura 6.4- Composição do primeiro cristal do petróleo 4

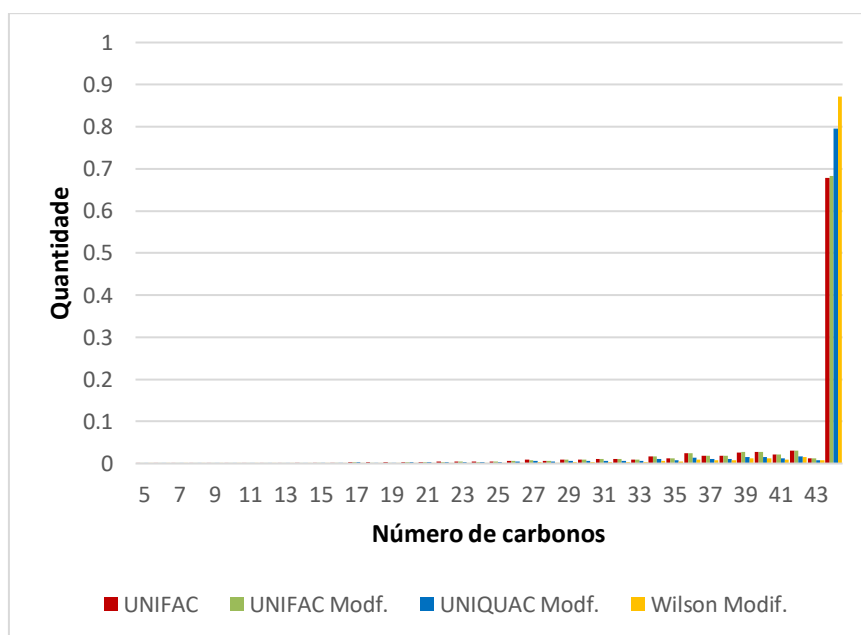


Figura 6.5- Composição do primeiro cristal do petróleo 5

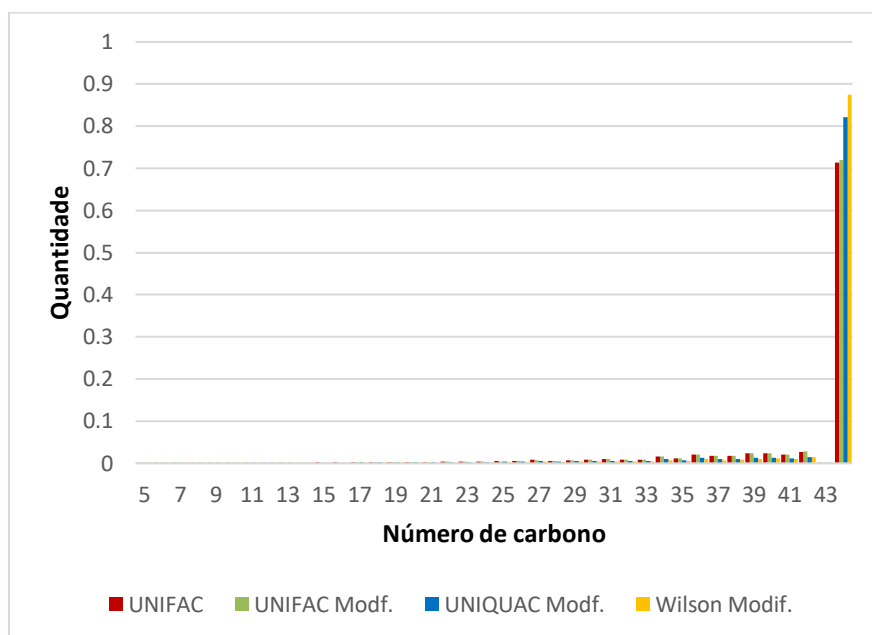


Figura 6.6 - Composição do primeiro cristal do petróleo 6

O perfil do primeiro cristal encontrado nas Figuras 6.1 a 6.6 apresenta um comportamento típico de petróleos que contêm n-parafinas de cadeia longa, que são mais pesadas, pois apresentam irrisória fração de alcanos leves e grande fração de pesados, principalmente os componentes C44+. Desse modo, a simulação está bem coerente, pois pode-se verificar que todas as metodologias aplicadas aproximam-se do conceito de que, num processo de resfriamento, os componentes mais pesados possuem maior tendência a precipitar inicialmente. Como o primeiro cristal é a primeira formação de sólido na fase líquida, deve conter basicamente os componentes mais pesados, que primeiro precipitam, já que quanto mais pesada as n-parafinas existentes no petróleo, maior a sua influência no primeiro cristal.

Observando-se a Figura 6.1 em relação ao restante das figuras observa-se que a fração de C44+ é um pouco menor que o restante, pois apresenta maior quantidade de componentes com 38 a 40 números de carbono do que os outros petróleos.

Já analisando a diferença entre os modelos utilizados para o cálculo, foi notado que o modelo UNIFAC apresentou resultados com maior soma de frações de C1 a C43 e que o modelo de Wilson modificado apresentou os resultados com

maiores frações de C44+ nos petróleos 3, 5 e 6, que foram os petróleos que no estado bruto apresentaram maiores concentrações de C44+. Para julgar se o modelo de Wilson teria superestimado as frações de C44+ e o modelo UNIFAC as teria subestimado, seria necessária uma análise experimental de comparação do primeiro sólido formado.

6.2. RESULTADOS DA QUANTIDADE DE CERA

As simulações realizadas para o cálculo de quantidade de cera e da sua composição a 253K foram realizadas de acordo com a metodologia apresentada anteriormente. Foi realizada uma comparação entre os modelos de cálculo de coeficiente de atividade e o modelo desenvolvido por Won (1986). Além disso, comparou-se o cálculo utilizando o modelo de solução sólida e o modelo multi-fases sólidas com os resultados obtidos experimentalmente.

6.2.1. MODELO DE SOLUÇÃO SÓLIDA

Nas Tabelas 6.3 e 6.4 são observados os desvios relativos calculados através da equação (6.4) para os resultados obtidos para os petróleos de 1 a 6. No Apêndice H podem ser visualizados os valores de quantidade percentual de cera encontrados na simulação.

Analisando os resultados do petróleo 1 pode-se ver que existe uma maior influência no resultado quando modificam-se os modelos para o cálculo de fase sólida do que quando modificam-se a fase líquida. Com isso, percebemos que existe um padrão em que o modelo para fase sólida apresenta uma maior porcentagem de erro quando utiliza UNIFAC modificado, em seguida UNIFAC, depois UNIQUAC modificado e por fim Wilson modificado. Por isso, no geral, o modelo de Wilson modificado é o que apresenta melhor resultado de % de cera independente do modelo utilizado para a fase líquida. Observando o modelo de Won, nota-se que este também representa bem a porcentagem de cera existente no petróleo a 253K.

Nos resultados obtidos com o petróleo 2 observa-se que a combinação do modelo de Wilson modificado para fase líquida com UNIFAC, UNIFAC modificado e Wilson modificado para fase sólida preveem uma precipitação

total da cera. Apesar disso, observa um comportamento similar ao petróleo 1 em relação ao desempenho de Wilson modificado na fase sólida, apresentando bons resultados no geral. Utilizando UNIFAC modificado para fase líquida e Wilson modificado para fase sólida obtém-se a melhor combinação com desvio de apenas 0,65%, tornando-se um ótimo modelo para a previsão de comportamento desse petróleo.

Tabela 6.3- Desvios relativos referentes a quantidade(%) de cera dos Petróleos 1, 2 e 3 com o método de solução sólida

Líquido	Sólido	Desvio % Petróleo 1	Desvio % Petróleo 2	Desvio % Petróleo 3
Ideal	Ideal	20,00	18,08	23,88
Won	Won	6,92	6,57	9,18
FFV	UNIFAC	18,30	17,68	22,97
FFV	UNIFAC modif.	20,84	18,23	24,22
FFV	UNIQUEAC modif.	14,26	16,00	20,37
FFV	Wilson modif.	10,08	1,15	1,30
UNIFAC	UNIFAC	20,00	11,88	23,88
UNIFAC	UNIFAC modif.	22,67	18,61	25,08
UNIFAC	UNIQUEAC modif.	15,77	16,46	21,33
UNIFAC	Wilson modif.	9,79	1,75	0,45
UNIFAC modif.	UNIFAC	17,46	17,51	22,59
UNIFAC modif.	UNIFAC modif.	20,00	18,08	23,88
UNIFAC modif.	UNIQUEAC modif.	13,40	15,79	19,92
UNIFAC modif.	Wilson modif.	10,90	0,65	2,10
UNIQUEAC modif.	UNIFAC	24,43	19,65	22,59
UNIQUEAC modif.	UNIFAC modif.	27,29	20,09	27,38
UNIQUEAC modif.	UNIQUEAC modif.	20,00	18,08	23,88
UNIQUEAC modif.	Wilson modif.	6,72	3,75	2,50
Wilson modif.	UNIFAC	95,07	28,89	41,50
Wilson modif.	UNIFAC modif.	100,45	28,89	41,50
Wilson modif.	UNIQUEAC modif.	84,49	28,89	41,50
Wilson modif.	Wilson modif.	20,00	18,08	23,88

O petróleo 3 também apresentou uma precipitação total ao utilizar as mesmas combinações citadas no petróleo 2 com o modelo de Wilson modificado para fase líquida e permaneceu apresentando bons resultados utilizando Wilson modificado na fase sólida independente do modelo da fase líquida. Então, o melhor modelo para descrever a porcentagem de cera para o petróleo 3 foi a

combinação de UNIFAC para fase líquida e Wilson modificado para a fase sólida com desvio de apenas 0,45%.

Analisando a Tabela 6.4 percebe-se que os resultados obtidos para o petróleo 4 não foram próximos da realidade, apresentando muitos erros altos. O modelo de cálculo desenvolvido por Won (1986) foi o que obteve um melhor resultado com 31,35%. Os modelos de uma forma geral superestimaram o percentual de cera encontrado na temperatura 253K, pois os resultados sugerem que existe uma grande quantidade de compostos pesados, que influenciam bastante na porcentagem de cera, mas apesar de apresentarem 70% de saturados em sua composição, estes saturados, em sua maioria, não devem ser de alto peso molecular.

Tabela 6.4- Desvios relativos referentes quantidade(%) de cera dos Petróleos 4, 5 e 6 com o método de solução sólida

Líquido	Sólido	Desvio % Petróleo 4	Desvio % Petróleo 5	Desvio % Petróleo 6
Ideal	Ideal	72,23	153,11	18,63
Won	Won	31,35	153,11	10,12
FFV	UNIFAC	70,62	153,11	17,69
FFV	UNIFAC modif.	72,75	153,11	44,11
FFV	UNIQUE modif.	66,75	153,11	15,28
FFV	Wilson modif.	35,39	153,11	5,64
UNIFAC	UNIFAC	72,23	153,11	18,63
UNIFAC	UNIFAC modif.	74,32	153,11	44,11
UNIFAC	UNIQUE modif.	68,39	153,11	16,25
UNIFAC	Wilson modif.	36,52	153,11	4,84
UNIFAC modif.	UNIFAC	70,05	153,11	17,29
UNIFAC modif.	UNIFAC modif.	72,23	153,11	44,11
UNIFAC modif.	UNIQUE modif.	66,09	153,11	14,81
UNIFAC modif.	Wilson modif.	34,25	153,11	6,50
UNIQUE modif.	UNIFAC	75,94	153,11	20,88
UNIQUE modif.	UNIFAC modif.	77,90	153,11	44,11
UNIQUE modif.	UNIQUE modif.	72,23	153,11	18,63
UNIQUE modif.	Wilson modif.	40,90	153,11	1,84
Wilson modif.	UNIFAC	109,12	153,11	44,11
Wilson modif.	UNIFAC modif.	109,12	153,11	44,11
Wilson modif.	UNIQUE modif.	109,12	153,11	44,11
Wilson modif.	Wilson modif.	72,23	153,11	18,63

Para o petróleo 5 todos os resultados obtidos através das combinações dos modelos apresentaram uma precipitação completa do petróleo, e esse comportamento não condiz com a realidade, onde 39,51% da cera precipitou. Isso pode ser explicado pelo fato de que quando foi realizada essa análise foi observada a presença de água e impurezas, que não foram levadas em consideração, pois o petróleo foi entregue já pré-tratado. Assumiu-se então, que o petróleo não continha impurezas, nem muita água emulsionada, mas com o petróleo a temperatura ambiente, em que este se comporta praticamente como sólido, foi observada a impureza. Isso, além de poder ter influenciado na composição inicial, influenciou no experimento para a obtenção de quantidade de cera, pois além dos componentes inerentes ao petróleo existe também a água e impurezas que foram pesadas.

Observando o resultado do petróleo 6 verificou-se que em todas as combinações em que o modelo UNIFAC modificado foi utilizado para a fase sólida apresentou 100% de precipitação da cera, assim como quando utilizado as combinações. Apesar disso, observa um comportamento similar aos outros petróleos em relação ao desempenho de Wilson modificado na fase sólida, apresentando bons resultados no geral. Utilizando UNIQUAC modificado para fase líquida e Wilson modificado para fase sólida obtém-se a melhor combinação com desvio de apenas 1,84%, tornando-se um ótimo modelo para a previsão de comportamento desse petróleo.

No entanto, quando se pondera sobre o comportamento dos petróleos em geral, observa-se que para obter bons resultados tem que utilizar Wilson modificado para a fase sólida, que este trará bons resultados de quantidade de cera. Mas a melhor combinação de modelo para a fase líquida e sólida são UNIFAC e Wilson modificado, respectivamente, pois apresentam menor média de desvio com valor de 34,42% contabilizando todos os petróleos e 10,67% se desconsiderarmos os resultados do petróleo 5 devido a possibilidade dos seus resultados estarem inconsistentes.

Além disso, foi observado que os modelos que melhor descreveram o comportamento do equilíbrio a 253K apresentaram um melhor resultado

quando o petróleo possui uma maior quantidade de cera, mostrando que os modelos têm uma tendência a superestimar esses valores.

6.3. RESULTADOS DA COMPOSIÇÃO DE CERA

Através das Figuras 6.7 a 6.11 pode-se observar as composições obtidas nos cálculos do modelo de solução sólida, utilizando a combinação de modelos de atividade sólido e líquido como UNIFAC e Wilson modificado, respectivamente, exceto para o petróleo 5, que apresentou resultados sem significado físico, como foi explicado anteriormente.

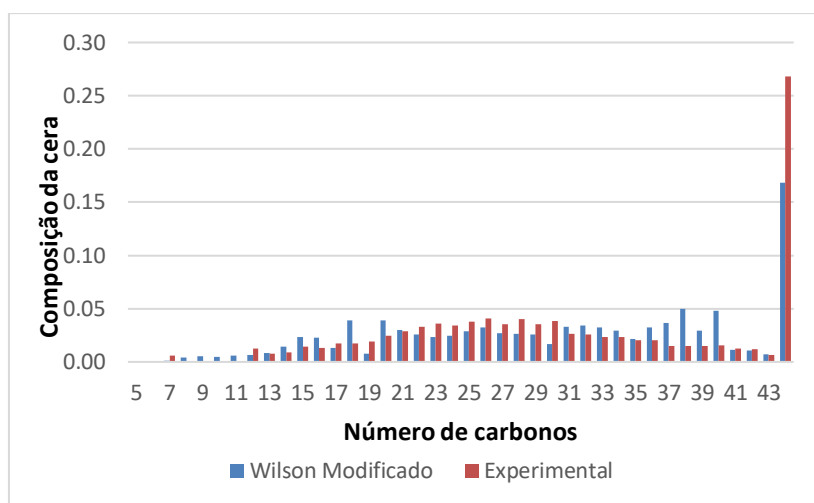


Figura 6.7- Composição do sólido do petróleo 1 utilizando o modelo de solução sólida

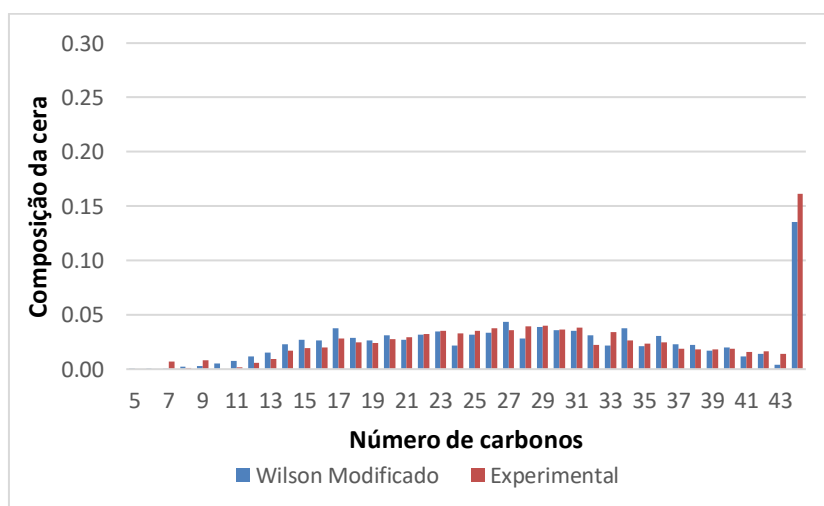


Figura 6.8- Composição do sólido do petróleo 2 utilizando o modelo de solução sólida

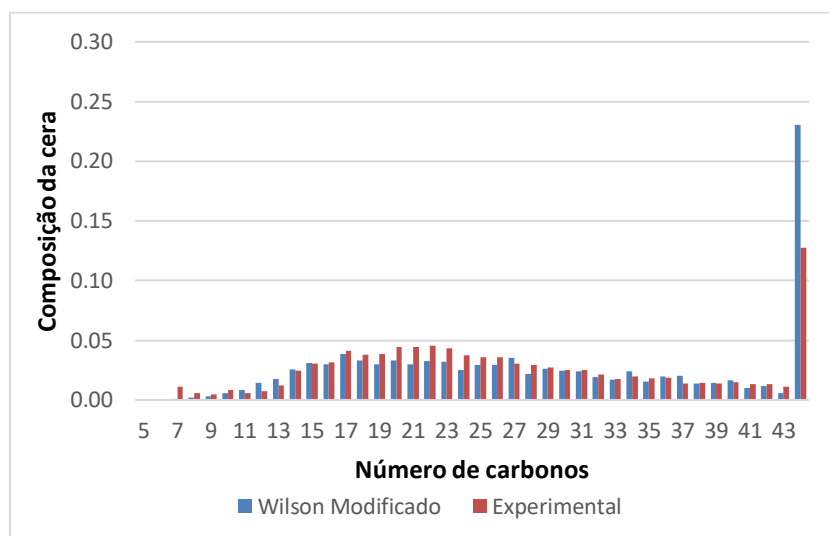


Figura 6.9- Composição do sólido do petróleo 3 utilizando o modelo de solução sólida

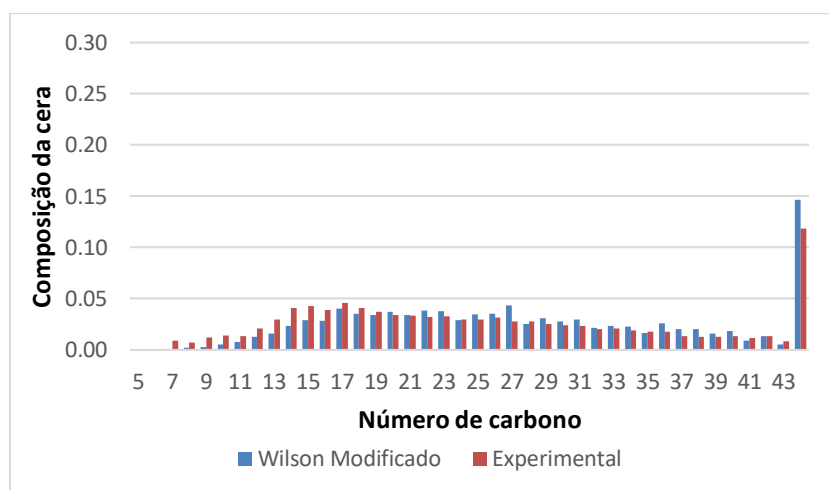


Figura 6.10- Composição do sólido do petróleo 4 utilizando o modelo de solução sólida

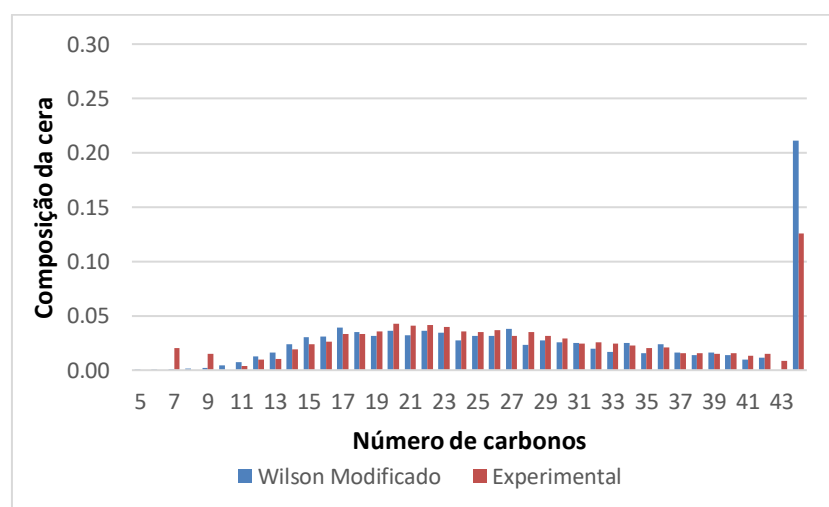


Figura 6.11- Composição do sólido do petróleo 6 utilizando o modelo de solução sólida

Observando-se a distribuição da composição do petróleo 1, nota-se que o modelo subestima os componentes C44+ e superestima os compostos pesados que contém de 36 a 40 carbonos. Já na distribuição do petróleo 2, 3, 4 e 6, o modelo descreve muito bem a tendência da composição do sólido, subestimando apenas a fração de C44+ no petróleo 2 e superestimando esta fração no restante dos óleos, pois descreve que deveria ter mais compostos pesados que precipitam a baixas temperaturas.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

7. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram analisados experimentalmente 6 tipos de petróleos do recôncavo baiano para conhecer as características dos óleos estudados. O primeiro objetivo deste trabalho foi realizar uma análise dos dados obtidos experimentalmente para o petróleo do recôncavo baiano. E então, foram realizados cálculos para obtenção da TIAC e da composição testando diferentes modelos de equilíbrio termodinâmico sólido-líquido para obter-se uma comparação, utilizando os dados obtidos experimentalmente.

O estudo termodinâmico da precipitação de parafinas em petróleos do recôncavo baiano permitiu verificar que, para o cálculo da TIAC, os modelos que mais se adequaram para descrever o equilíbrio foram UNIFAC, para calcular a fase líquida e Wilson modificado para calcular a fase sólida. Esta combinação apresentou desvios de 7,38% a 14,5%, que estão dentro dos desvios encontrados na literatura. No entanto, esses resultados não são precisos, necessitando de uma análise de TIAC mais assertiva para uma comparação mais criteriosa, além de cálculos de propriedades mais específicos para esse tipo de petróleo e até novos experimentos com mais informações.

Além da TIAC, foi calculada a quantidade de cera presente no petróleo na temperatura de 253K. Esse cálculo considerou o modelo de solução sólida e para este modelo, os resultados obtidos apresentaram erro pequeno na maioria das amostras. Considerando todos os petróleos, a combinação de modelo que melhor descreve os petróleos de recôncavo baiano é Wilson modificado e UNIFAC para descrever as fases sólida e líquida, respectivamente, apresentando erro de 10,67% numa média entre as amostras.

Considerando todos os resultados obtidos através das simulações realizadas foi observado que apesar de todos os petróleos serem do recôncavo baiano, esses apresentaram certa variação em relação à combinação de coeficiente de atividades que melhor descreve seu equilíbrio sólido-líquido. Isso mostra que mesmo os petróleos sendo de uma mesma região, existem muitas diferenças no seu comportamento.

7.1. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros sobre precipitação de parafinas poderão se concentrar em:

- Melhorar a determinação experimental para a obtenção da TIAC, pois esta é uma medida muito sensível e o ideal seria comparar alguns métodos diferentes para obtenção da mesma. Existem técnicas mais precisas do que a utilizada nesse trabalho, por isso seria interessante obter a TIAC também por métodos como microscopia ou microcalorimetria de varredura diferencial.
- Realizar os experimentos de todas as amostras sem um grande intervalo de tempo entre elas, pois as amostras vão perdendo os componentes mais leves e sua composição vai mudando aos poucos. Por isso, ao se demorar de um experimento para outro, a análise poderá estar sendo realizada num petróleo com a composição modificada.
- A consideração de que todos os componentes existentes no petróleo são n-parafinas foi feita neste trabalho pela impossibilidade de uma análise mais detalhada do petróleo. Portanto, o ideal seria que na análise cromatográfica fossem separadas as substâncias que compõem o petróleo, como, por exemplo, a inclusão do percentual de iso-parafinas para um cálculo mais adequado.
- Realizar análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para o cálculo do petróleo aprisionado na cera formada poder ser estimada, como foi observado em outros trabalhos. Se essa análise puder ser realizada, o resultado apresentado seria mais próximo ao real.
- Realizar os experimentos no viscosímetro, com um intervalo de temperatura menor do que o que foi realizado neste trabalho, pois quantos mais pontos de viscosidades, o modelo se ajustará melhor e fornecerá uma previsão mais próxima à realidade.

CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, E.M. e EL-KAHATIB, N. *Modeling Wax Deposition in Crude oil*. Geosciences and Petroleum Engineering Department, Universiti Teknologi PETRONAS, 2011.

ASTM Standard D2196, 2010, " Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational (Brookfield type) Viscometer" *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2010, DOI: 10.1520/D2196-10, www.astm.org.

ASTM Standard D4052, 2011, "Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter" *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2011, DOI: 10.1520/D4052-11, www.astm.org.

ASTM Standard D2007, 2011, "Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method" *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2011, DOI: 10.1520/D2007-11, www.astm.org.

ASTM Standard D97, 2012, " Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products" *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2012, DOI: 10.1520/D0097-12, www.astm.org.

ASTM Standard D2887, 2013, "Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography" *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2013, DOI: 10.1520/D2887, www.astm.org.

ALGHANDURI, L. M., ELGARNI, M., M., DARIDON, J-L., COUTINHO, J. A. P. Characterization of Libyan Waxy Crude Oils. *Energy & Fuels*. v.24, p.3101-3107, 2010.

BONDI, A. van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry*. v. 68 p. 441-451, 1964.

BROADHURST, M. G., J. Analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins. *Res. Nat. Bur. Stand.* v.66A, p.241-249, 1962.

BURGER, E. D.; PERKINS, T. K.; STRIEGLER, J. H. Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline. *Journal of Petroleum Technology*. v.33 n.6, p.1075-1086, 1981.

CHEN, W. ZHAO, Z., ZHANG, X., WANG, L. Thermodynamic Phase Equilibria of Wax Precipitation in CrudeOils. *Fluid Phase Equilibria*, v.255, p.31-36, 2007.

COTO, B., MARTOS, C., PENÃ, J. L., ESPADA, J. J., ROBUSTILLO, M. D., GÓMEZ, S. A new method for the determination of wax precipitation from non-diluted crude oils by fractional precipitation. *Fuel*. v.87, p.2090-2094, 2008.

COTO, B., MARTOS, C., ESPADA, J. J., ROBUSTILLO, M. D., PENÃ, J. L., GÓMEZ, S. Assessment of a Thermodynamic Model to Describe Wax Precipitation in Flow Assurance Problems. *Energy & Fuels*. v.23, p.1294-1298, 2009.

COTO, B., COUTINHO, J. A. P., MARTOS, C., ROBUSTILLO, M. D., ESPADA, J. J., PEÑA, J. L. Assessment and Improvement of n-Paraffin Distribution Obtained by HTGC to Predict Accurately Crude Oil Cold Properties. *Energy & Fuels*. v.25, p.1153-1160, 2011a.

COTO, B., MARTOS, C., ESPADA, J. J., ROBUSTILLO, M. D., MERINO-GARCIA, D., PEÑA, J. L. Study of New Methods To Obtain the n-Paraffin Distribution of Crude Oils and Its Application to Flow Assurance. *Energy & Fuels*. v.25, p.487-492, 2011b.

COUTINHO, J. A. P.; ANDERSEN, S. I.; STENBY, E. H.; Evaluation of Activity Coefficient Models in Prediction of Alkane Solid-Liquid Equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, v.103, p.23-39, 1995.

COUTINHO, J. A. P.; KNUDSEN, K.; ANDERSEN, S. I.; STENBY, E. H.; A Local Composition Model for Paraffinic Solid Solutions. *Chemical Engineering Science*, v.51, n.12, p.3273-3282, 1996.

COUTINHO, J. A. P.; Predictive UNIQUAC: A New Model for the Description of Multiphase Solid-Liquid Equilibria in Complex Hydrocarbon Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.37, p.4870-4875, 1998.

COUTINHO, J. A. P. Predictive local composition models: NRTL and UNIQUAC, and their application to model solid-liquid equilibrium of n-alkanes. *Fluid Phase Equilibria*. v.158-160, p.447-457, 1999.

COUTINHO, J. A. P.; DAUPHIN, C.; DARIDON, J. L. Measurements and modelling of wax formation in diesel fuels. *Fuel*. v.79, p.607-616, 2000.

COUTINHO, J. A. P.; DARIDON, J-L. Low Pressure Modeling of Wax Formation in Crude Oils. *Energy & Fuels*. v.15, p.1454-1460, 2001.

COUTINHO, J. A. P., EDMOND, B., MOORWOOD, T., SZCZEPANSKI, R., ZHANG X.; Reliable Wax Predictions for Flow Assurance. *Energy & Fuels*, v.20, p.1081-1088, 2006a.

COUTINHO, J. A. P.; MIRANTE, F.; PAULY, J.; A New Predictive UNIQUAC for Modeling of Wax Formation in Hydrocarbon Fluids. *Fluid Phase Equilibria*, v.247, p.8-17, 2006b.

DALIRSEFAT, R.; FEYZI, F. A Thermodynamic Model for Wax Deposition Phenomena. *Fuel*. v.86, p.1402-1408, 2007.

ERICKSON, D. D.; NIESEN, V.; G.BROWN, T. S. Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitated in crude oil. *SPE 26604*. P.993-948, 1993.

ESCOBAR-REMOLINA J. C. M.; Prediction of characteristics of wax precipitation in synthetic mixtures and fluids of petroleum: A new model. *Fluid Phase Equilibria*, v.240, p.197-203, 2006.

ESPADA, J. J.; COUTINHO, J. A. P.; PEÑA, J. L. Evaluation of Methods for the Extraction and Characterization of Waxes from Crude Oils. *Energy & Fuels*. v.24, p.1837-1843, 2010.

FIROOZABADI, A. *Thermodynamics of Hydrocarbons Reservoir*, 1st ed., McGraw-Hill, New York, 1999.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group Contribution estimation of activity coefficients in non-ideal solutions. *AIChE Journal*. v.21, p. 1086-1099, 1975.

GAO, S. Investigation of Interactions between Gas Hydrates and Several Other Flow Assurance Elements. *Energy & Fuels*, v. 22, p.3150–3153, 2008.

GASEM, K. A.; GAO, W.; ROBINSON, Jr.; R. L. A Modified Temperature Dependence for the Peng-Robinson Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. v.181, p.113-125, 2001.

GHANAEI, E.; ESMAEILZADEH, F.; KALJAH, J. F.A New Predictive Thermodynamic Model in the Wax Formation Phenomena at High Pressure Condition. *Fluid Phase Equilibria*. v.254, p.126-137, 2007.

HANSEN, J. H.; FREDENSLUND, A.; PEDERSEN, K. S.; RONNINGSEN, H. P. A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils. *AIChE Journal*, v.34, n. 12, p.1937-1942, 1988.

HIRANUMA, M. A New expression similar to three-parameter Wilson equation. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. v.13, p.219-222, 1974.

JAMALUDDIN, A.K.M., NIGHSWANDER, J., JOSHI, N.B. A Systematic Approach in Deepwater Flow Assurance Fluid Characterization. *Society of Petroleum Engineers Inc. SPE 71546*, 2001.

LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; and FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v.26, p.2274–2286, 1987.

LEELAVANICHKULET, P.; D., DEO; M. D., HANSON; F. V. Crude Oil Characterization and Regular Solution Approach to Thermodynamic Modeling of Solid Precipitation at Low-Pressure. *Petroleum Science and Technology*, v.22, p.973-990, 2004.

LEONTARITIS, J. K. The Wax Deposition Envelope of Gas Condensates. *Offshore Technology Conference*, OTC 8776, 1998.

LIMA, R. Determinação da TIAC por massa específica, relatório interno. Laboratório de Petróleo e Gás - LAPEG. 1998.

LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; RAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures. *AIChE Journal*. v.42, p.239-248, 1996.

MARANO, J.J.; HOLDER, G.D. General Equation for Correlating the Thermophysical Properties of n-Paraffins, n-Olefins, and Other Homologous Series .2. Asymptotic-behavior Correlations for PVT Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.36 n.5, p.1895-1907, 1997.

MARTOS, C.; COTO, B.; ESPADA, J. J.; ROBUSTILLO, M. D.; PEÑA J. L.; MERINO-GARCIA, D. Characterization of Brazilian Crude Oil Samples to improve the predictions of Wax Precipitation in Flow Assurance Problems. *Energy and Fuels*. v.24, p.2221-2226, 2010.

MIR-BABAYEV M.F. *Azerbaijan's Oil History: A Chronology Leading Up to the Soviet Era* - "Azerbaijan International" Magazine, Sherman Oaks, CA (US) AI 10.2, 2002, p. 34–41

MORGAN, D.L.; KOBAYASHI, R. Extension of Pitzer CSP models for vapor pressures and heats of vaporization to long-chain hydrocarbon. *Fluid Phase Equilibria*. v.94, p.51-87, 1994.

MUSSER, B. J.; KILPATRICK, P. K., Molecular Characterization of Wax Isolated from a Variety of Crude Oil. *Energy and Fuels*. v.12, p.715-725, 1998.

OLIVEIRA, M. C. K.; VIEIRA, L. C.; CARVALHO, R. M.; CARVALHO, A. B. M., COUTO, B. C. Flow Assurance Study for Waxy Crude Oils. *Energy and Fuels*, v.26, p.2688-2695, 2012.

PEDERSEN, K. S.; SKOVBORG, P.; RONNINGSEN, H. P. Wax Precipitation from North Sea Crude Oils 4. Thermodynamic Modeling. *Energy and Fuels*, v.5, p.924-932, 1991.

-
- PENG, D. Y., ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chemical Fundamentalv.* 15 (1), p. 59-64, 1976.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamic of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice-Hall, 1999.
- QUINTAS, H.; QUINTANS, L. C. *A história do petróleo no Brasil e no mundo*. Freitas Bastos Editora. 1ª Edição, 2009.
- RACHFORD, H. H., RICE, J. D. Procedure for Use Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium. *Petroleum Transactions AIME*, v.195, p.237-238, 1952.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4 ed. New York; McGraw-Hill, 1988. 741p.
- REYES, C. Y. Separação de saturados, aromáticos e compostos polares. Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) – Laboratório de estudos de petróleo (LEPETRO), 2012.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C. e ABBOTT, M.M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw Hill, 5th edition 1996.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*. v.27, p.1197-1203, 1972.
- SOFYAN, Y.; GHAJAR, A. J.; GASEM, K. A. M.; A Systematic Method to Predict Cloud Point Temperature and Solid Precipitation. *Petroleum Science and Technology*. 21, n. 3 e 4 (2003) 409-424.
- SOUTO. A. K. D; STRAGEVITCH, A. S. E. X.; LUCENA. S, *Modelo Termodinâmico para Deposição de Parafina, Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2004*, Curitiba, PR, Brasil, 2004.
- THANH, N. X., HSIEH, M., PHILP, R. P. Waxes and Asphaltenes in crude oils. *Organic Geochemistry*, issue 2-3, p. 119-132, 1999.
- THOMAS, J. E., *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro, 2001, Editora Interciência.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. *Petroleum formation and occurrence*. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag. p. 375-423, 1984.
- Universal Oil Products (UOP). UOP Method 46-64, Paraffin Wax Content of Petroleum Oils and Asphalts, UOP Co., Des Plaines, IL, 1964.

VAFAIE-SEFTI, M.; MOUSAVI-DEHGHANI, S. A.; BAHAR, M. M.; Modification of Multisolid Phase Model for Prediction of Wax Precipitation: A New and Effective Solution Method. *Fluid Phase Equilibria*, v. 173, p. 65-80, 2000.

VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Classical Thermodynamic of Non-Electrolyte Solutions*, McGraw-Hill Inc. (1982).

WILSON, G. M. Vapor-Liquid equilibrium. XI A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*. v.86, n.2, p.127-130, 1964.

WON, K. W. Thermodynamics for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 30, p. 265-279, 1986.

WON, K. W. Thermodynamic Calculation of Cloud Point Temperatures and WaxPhase Compositions of Refined Hydrocarbon Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 53, p. 377-396, 1989.

APÊNDICE A: EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Os critérios de equilíbrio são uniformidade de temperatura (T), pressão (P) e potencial químico (μ), para cada uma das fases.

$$T^I = T^{II} \quad (A.1)$$

$$P^I = P^{II} \quad (A.2)$$

$$\mu^I = \mu^{II} \quad (A.3)$$

Como o potencial químico é difícil de ser calculado foi introduzido o conceito de fugacidade através da equação (A.4), em que a pressão é representada por essa propriedade nova com unidade de pressão (Smith et al, 1996).

$$\mu_i = \Theta_i(T) + R \cdot T \cdot \ln f_i \quad (A.4)$$

Na equação (A.4), Θ_i é uma constante de integração e R é a constante universal dos gases.

A equação (A.5) é utilizada para o equilíbrio químico em sistemas fechados heterogêneos.

$$\mu_i - \mu_i^0 = R \cdot T \cdot \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (A.5)$$

Na equação (A.5) μ_i^0 e f_i^0 são, respectivamente, o potencial químico e a fugacidade em um estado de referência arbitrário.

A partir do critério de equilíbrio Eq. (A.3):

$$\mu_i^{0\alpha} + R \cdot T \cdot \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} = \mu_i^{0\beta} + R \cdot T \cdot \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \quad (A.6)$$

Considerando que o estado de referência das duas fases é o mesmo:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (A.7)$$

Esta equação fornece um resultado muito útil. Nos informa que a condição de equilíbrio pode ser substituída, sem perdas de generalidade, por igualdade de fugacidade em todas as fases, já que essa substituição é mais conveniente para aplicação em problemas reais (Prausnitz et al., 1999).

APÊNDICE B: CÁLCULO DO FLASH BIFÁSICO

Para a realização do cálculo do flash deve-se considerar F o número de mols iniciais de composição z_i e as condições ambientes de temperatura e pressão de T e P , respectivamente, e então eles sofrem uma separação de fases solido-líquido. Nessa separação forma-se L , certa quantidade de líquido e S , certa quantidade de sólido, com composição x_i^L e x_i^S respectivamente.

Fazendo o balanço global:

$$F = S + L \quad (B.1)$$

Sem perder a generalidade pode-se considerar que $F=1$. Então, os valores de L e S se tornarão as frações molares do líquido e sólido respectivamente, tornando a equação (B.1) em:

$$L + S = 1 \quad (B.2)$$

Fazendo um balanço de massa para cada componente da mistura, tem-se (Van Ness e Abbott, 1982):

$$Lx_i^L + Sx_i^S = z_i, i=1...n \quad (B.3)$$

Onde, por definição, os x_i^L estão relacionados aos x_i^S através das constantes de equilíbrio sólido-líquido (Van Ness e Abbott, 1982):

$$x_i^S = K_i^{SL} \cdot x_i^L; i = 1...n \quad (B.4)$$

O sistema formado pelas equações (B.2), (B.3) e (B.4) pode ser então resolvido se z_i e K_i^{SL} forem conhecidos utilizando diferentes expressões, entre as quais (Van Ness e Abbott, 1982):

$$x_i^L = \frac{z_i}{1+(K_i^{SL}-1) \cdot S} \quad (B.5)$$

$$x_i^S = \frac{K_i^{SL} z_i}{1+(K_i^{SL}-1) \cdot S} \quad (B.6)$$

A meta do cálculo de separação de fase sólido-líquido pode ser colocada como sendo a de encontrar um valor de S ($0 < S < 1$) para qual (Van Ness e Abbott, 1982):

$$\sum x_i^L = 1 \quad (B.7)$$

e

$$\sum x_i^S = 1 \quad (B.8)$$

Ou pelas equações (B.9) e (B.10):

$$F_1(S) = \sum \frac{z_i}{1+S \cdot (K_i^{SL}-1)} - 1 = 0 \quad (B.9)$$

$$F_2(S) = \sum \frac{z_i \cdot K_i^{SL}}{1+S \cdot (K_i^{SL}-1)} - 1 = 0 \quad (B.10)$$

As equações (B.9) e (B.10) se equivalem, e qualquer uma das duas pode servir como base de cálculo para a separação de fases sólido-líquido. No entanto, ambas equações são não-lineares em S, além de exibirem extremos no intervalo de soluções. Para contornar essa dificuldade para utilização de métodos numéricos, Rachford e Rice (1952) propuseram um método que define a seguinte função, F(S), que se encontra no Apêndice C deste trabalho.

A resolução do sistema de balanço materiais será pesquisada a uma dada temperatura, iterativamente através do método de Newton, apresentado neste trabalho no Apêndice D.

APÊNDICE C: MÉTODO DE RACHFORD-RICE

Para o cálculo da separação das fases sólida e líquidas a dadas temperatura e pressão deve-se buscar um valor de S entre 0 e 1, iterativamente, que satisfaça uma das equações (B.9) ou (B.10), uma vez conhecidas as composições da fase líquida após a precipitação (z_i) e a constante $K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L}$ para todos os componentes. Essas equações, entretanto, possuem o inconveniente de serem não lineares em S , além de possuírem extremos no intervalo de soluções investigado.

Então, Rachford e Rice (1952) propuseram um método que define uma nova função $F(S)$ e produz uma nova equação:

$$F(S) = F_1(S) - F_2(S) = \sum \frac{z_i \cdot (K_i^{SL} - 1)}{1 + S \cdot (K_i^{SL} - 1)} = 0 \quad (C.1)$$

Onde, $F_1(S)$ e $F_2(S)$ são as funções apresentadas nas equações (B. 9) e (B.10), respectivamente.

Essa nova equação é monotônica em S , com derivada sempre negativa.

$$dF(S) = - \sum \frac{z_i \cdot (K_i^{SL} - 1)^2}{[1 + S \cdot (K_i^{SL} - 1)]^2} \quad (C.2)$$

As equações (A.1) e (A.2) são apropriadas para a aplicação do método de Newton (Apêndice C) no cálculo da separação de fase. O método de Rachford-Rice sugere a investigação dos valores da função $F(S)$ nos extremos, ou seja, nas condições limites da separação das fases sólida e líquida em que S é igual a zero e a um. Quando existe saturação da fase líquida, tem-se:

$$F(0) = 0 \text{ e } F(1) < 0 \quad (C.3)$$

Entretanto para esse tipo de condição o procedimento de cálculo pode se tornar trabalhoso e é possível apresentar um critério simplificado que possa ser aplicado para a identificação dessa condição em particular.

Na TIAC haverá a formação do primeiro cristal de parafina na massa líquida, correspondente a uma massa desprezível perante a massa total da mistura. Além disso, pode-se dizer que a composição da fase líquida, inicialmente a

única presente, não sofrerá alteração significativa. Matematicamente, tem-se que:

$$S = 0 \text{ e } x_i^L = z_i \quad (C.4)$$

Substituindo $S = 0$ na equação (C.1), obtém-se:

$$\sum z_i \cdot (K_i^{SL} - 1) = \sum z_i \cdot K_i^{SL} - \sum z_i = 0 \quad (C.5)$$

Mas, $\sum z_i = 1$, então:

$$\sum z_i \cdot K_i^{SL} = 1 \quad (C.6)$$

A partir da definição da constante de equilíbrio K_i^{SL} , tem-se:

$$\sum z_i \cdot K_i^{SL} = \sum x_i^S = 1 \quad (C.7)$$

Como a derivada de $F(S)$ em relação a S é sempre negativa, basta que esta última equação seja satisfeita para que as condições assumidas na equação (C.1) também o sejam. Desse modo, o ponto de saturação de fase líquida resfriada (TIAC) pode ser estabelecido.

APÊNDICE D: MÉTODO DE NEWTON

Muitos problemas da termodinâmica são resolvidos através de métodos numéricos, como por exemplo as equações (C.1) e (C.2). Nesses casos, é importante construir uma sequência de iterações que convirja rapidamente à solução do problema em questão. O método de Newton é uma das técnicas mais empregadas para a descoberta de uma equação algébrica do tipo:

$$Y(X) = 0 \quad (D.1)$$

Esse método combina duas ideias comuns nas aproximações numéricas: linearização e iteração. Na primeira, procura-se substituir, em um determinado intervalo, uma função complicada por uma aproximação linear que, no método de Newton, é a reta tangente à curva (Figura D.1).

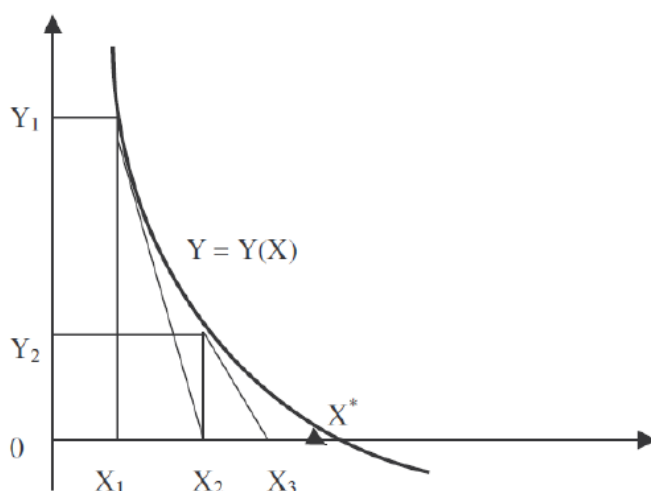


Figura D. 1- Apresentação gráfica do método de Newton

Dessa forma, seja a estimativa inicial para a solução da equação (B.1), $X = X_1$. O valor de Y correspondente ao ponto X_1 é, portanto: $Y_1 = Y(X_1)$.

Construindo-se a tangente à curva, no ponto (X_1, Y_1) , determina-se a segunda estimativa da solução: $X = X^*$, que, na interseção com o eixo X , é X_2 . O valor de X_2 é calculado pelo coeficiente angular da reta tangente, que é a primeira derivada de Y com relação a X , naquele ponto.

Assim, no ponto (X_1, Y_1) , tem-se:

$$\left(\frac{dY}{dX}\right)_1 = \frac{0 - Y_1}{X_2 - X_1} \quad (D.2)$$

De onde vem:

$$X_2 = X_1 - \frac{Y_1}{(dY/dX)_1} \quad (D.3)$$

Se esse procedimento for aplicado repetidas vezes, sua generalização pode ser escrita como segue:

$$X_{j+i} = X_j - \frac{Y_j}{(dY/dX)_j} \quad (D.4)$$

Procedem-se os cálculos até que a precisão desejada seja atingida, Isso acontece quando a diferença entre as duas estimativas seguidas torna-se muito pequena.

A maior virtude do método de Newton é sua convergência quadrática que é bastante rápida. Sua maior desvantagem provém da presença de uma derivada no denominador da equação (D.4). Em um extremo, ou ponto de inflexão horizontal em Y, essa derivada é igual a zero, e o membro direito da equação (D.4) torna-se indeterminado. Porém, para funções Y(X) monotônicas em X, o uso do método de Newton é bastante recomendado.

APÊNDICE E: PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

As correlações utilizadas para o cálculo de propriedades de fusão e para transição de fase são baseadas nos dados de Broadhurst (1962) e derivadas posteriormente por Marano e Holder (1997).

$$\Delta H_i^f = (0,00355 \cdot Cn^3 - 0,2376 \cdot Cn^2 + 7,4 \cdot Cn - 34,814) \cdot 1000 \quad (E.1)$$

$$\Delta H_i^{tot} = (3,7791 \cdot Cn - 12,654) \cdot 1000 \quad (E.2)$$

$$\Delta H_i^{tr} = \Delta H_i^{tot} - \Delta H_i^f \quad (E.3)$$

$$\Delta H_i^{sub} = \Delta H_i^{vap} + \Delta H_i^f + \Delta H_i^{tr} \quad (E.4)$$

$$T_i^f = 421,63 - 1936412 \cdot \exp[-7,8945 \cdot (Cn - 1)^{0,07194}] \quad (E.5)$$

$$T_i^{tr} = 420,42 - 134784 \cdot \exp[-4,344 \cdot (Cn + 6,592)^{0,14627}] \quad (E.6)$$

A entalpia de fusão é representada por ΔH_i^f , a de transição por ΔH_i^{tr} , a de vaporização por ΔH_i^{vap} , a de sublimação por ΔH_i^{sub} e a total por ΔH_i^{tot} e todas em J/mol. As temperaturas de fusão e transição são representadas em Kelvin por T_i^f e T_i^{tr} respectivamente. O Cn representa o número de carbonos existentes na molécula. Sendo que a entalpia de vaporização foi calculada usando a correlação de PERT2 de Morgan e Kobayashi (1994).

Já a diferença de calor específico em cal/g.mol.K foi calculada através da equação desenvolvida por Pedersen et. al. (1991), que utiliza o peso molecular (MW_i).

$$\Delta Cp_i = (0,3033 \cdot MW - 4,635 \cdot 10^{-4} \cdot MW \cdot T_i^f) \cdot 4,1868 \quad (E.7)$$

APÊNDICE F: COMPOSIÇÃO DO PRIMEIRO CRISTAL DA CERA

Tabela F. 1-Composição do 1º cristal da cera do petróleo 1, utilizando o modelo UNIFAC para fase líquida

<i>Cn</i>	<i>UNIFAC</i>	<i>UNIFAC Modificado</i>	<i>UNIQUEAC Preditivo</i>	<i>Wilson Modificado</i>	<i>Won</i>
5	3,91E-04	6,83E-05	4,60E-04	7,73E-04	3,23E-06
6	7,87E-04	1,54E-04	9,05E-04	1,71E-03	5,80E-07
7	1,70E-03	3,66E-04	1,91E-03	3,92E-03	4,10E-07
8	3,28E-03	7,70E-04	3,61E-03	7,90E-03	3,92E-07
9	3,24E-03	8,23E-04	3,50E-03	7,99E-03	4,86E-07
10	1,97E-03	5,38E-04	2,08E-03	4,89E-03	3,82E-07
11	1,69E-03	4,92E-04	1,75E-03	4,18E-03	4,55E-07
12	1,47E-03	4,56E-04	1,49E-03	3,60E-03	6,00E-07
13	1,37E-03	4,50E-04	1,36E-03	3,29E-03	8,82E-07
14	1,73E-03	6,04E-04	1,69E-03	4,08E-03	1,80E-06
15	2,26E-03	8,31E-04	2,16E-03	5,18E-03	3,82E-06
16	1,90E-03	7,38E-04	1,79E-03	4,23E-03	5,28E-06
17	1,00E-03	4,09E-04	9,24E-04	2,15E-03	4,44E-06
18	2,89E-03	1,24E-03	2,61E-03	5,96E-03	2,05E-05
19	5,94E-04	2,67E-04	5,27E-04	1,17E-03	6,69E-06
20	3,13E-03	1,47E-03	2,72E-03	5,93E-03	5,36E-05
21	2,62E-03	1,29E-03	2,24E-03	4,74E-03	6,79E-05
22	2,48E-03	1,27E-03	2,08E-03	4,27E-03	9,43E-05
23	2,56E-03	1,37E-03	2,10E-03	4,18E-03	1,41E-04
24	3,03E-03	1,69E-03	2,44E-03	4,70E-03	2,35E-04
25	4,11E-03	2,39E-03	3,25E-03	6,05E-03	4,37E-04
26	5,35E-03	3,23E-03	4,15E-03	7,45E-03	7,62E-04
27	5,22E-03	3,28E-03	3,98E-03	6,87E-03	9,57E-04
28	5,92E-03	3,86E-03	4,43E-03	7,34E-03	1,39E-03
29	6,77E-03	4,58E-03	4,97E-03	7,91E-03	1,95E-03
30	5,16E-03	3,62E-03	3,71E-03	5,67E-03	1,83E-03
31	1,20E-02	8,72E-03	8,49E-03	1,25E-02	4,98E-03
32	1,45E-02	1,10E-02	1,01E-02	1,43E-02	6,91E-03
33	1,63E-02	1,28E-02	1,12E-02	1,50E-02	8,68E-03
34	1,75E-02	1,41E-02	1,17E-02	1,51E-02	1,06E-02
35	1,50E-02	1,26E-02	9,89E-03	1,22E-02	9,81E-03
36	2,70E-02	2,33E-02	1,75E-02	2,07E-02	1,84E-02
37	3,63E-02	3,25E-02	2,33E-02	2,65E-02	2,07E-02
38	5,86E-02	5,42E-02	3,74E-02	4,06E-02	3,94E-02
39	4,08E-02	3,89E-02	2,56E-02	2,63E-02	3,26E-02
40	7,93E-02	7,83E-02	4,97E-02	4,87E-02	7,17E-02
41	2,22E-02	2,26E-02	1,35E-02	1,25E-02	2,21E-02
42	2,50E-02	2,62E-02	1,54E-02	1,38E-02	2,84E-02
43	2,03E-02	2,20E-02	1,42E-02	1,29E-02	2,45E-02
44	5,43E-01	6,07E-01	6,89E-01	6,03E-01	6,93E-01

Tabela F. 2-Composição do 1° cristal da cera do petróleo 2, utilizando o modelo UNIFAC para fase líquida

<i>Cn</i>	<i>UNIFAC</i>	<i>UNIFAC Modificado</i>	<i>UNIQUEAC Preditivo</i>	<i>Wilson Modificado</i>	<i>Won</i>
5	2,89E-04	1,73E-04	3,42E-04	3,45E-04	9,74E-06
6	3,52E-04	2,23E-04	4,06E-04	4,63E-04	1,00E-06
7	5,06E-04	3,36E-04	5,72E-04	7,15E-04	4,53E-07
8	8,40E-04	5,82E-04	9,29E-04	1,25E-03	3,58E-07
9	7,50E-04	5,39E-04	8,12E-04	1,15E-03	3,87E-07
10	9,67E-04	7,19E-04	1,03E-03	1,52E-03	6,24E-07
11	1,03E-03	7,86E-04	1,07E-03	1,64E-03	8,91E-07
12	1,26E-03	9,88E-04	1,28E-03	2,01E-03	1,61E-06
13	1,37E-03	1,10E-03	1,37E-03	2,19E-03	2,69E-06
14	1,86E-03	1,53E-03	1,82E-03	2,95E-03	5,71E-06
15	2,14E-03	1,80E-03	2,06E-03	3,36E-03	1,04E-05
16	2,12E-03	1,82E-03	2,00E-03	3,28E-03	1,64E-05
17	3,18E-03	2,77E-03	2,94E-03	4,81E-03	3,82E-05
18	2,65E-03	2,34E-03	2,41E-03	3,92E-03	4,98E-05
19	2,69E-03	2,41E-03	2,40E-03	3,87E-03	7,80E-05
20	3,49E-03	3,17E-03	3,05E-03	4,88E-03	1,50E-04
21	3,44E-03	3,16E-03	2,95E-03	4,66E-03	2,18E-04
22	4,51E-03	4,19E-03	3,79E-03	5,91E-03	4,06E-04
23	5,66E-03	5,31E-03	4,67E-03	7,15E-03	7,21E-04
24	4,06E-03	3,84E-03	3,29E-03	4,94E-03	7,06E-04
25	6,80E-03	6,49E-03	5,40E-03	7,97E-03	1,57E-03
26	8,21E-03	7,89E-03	6,40E-03	9,26E-03	2,48E-03
27	1,22E-02	1,19E-02	9,37E-03	1,33E-02	4,60E-03
28	9,15E-03	8,92E-03	6,87E-03	9,49E-03	4,28E-03
29	1,46E-02	1,43E-02	1,08E-02	1,46E-02	8,10E-03
30	1,57E-02	1,54E-02	1,13E-02	1,49E-02	1,03E-02
31	1,80E-02	1,78E-02	1,28E-02	1,64E-02	1,34E-02
32	1,85E-02	1,84E-02	1,29E-02	1,60E-02	1,52E-02
33	1,49E-02	1,49E-02	1,02E-02	1,23E-02	1,31E-02
34	3,08E-02	3,08E-02	2,08E-02	2,44E-02	2,98E-02
35	1,99E-02	1,99E-02	1,32E-02	1,49E-02	1,98E-02
36	3,37E-02	3,38E-02	2,21E-02	2,42E-02	3,35E-02
37	3,01E-02	3,03E-02	1,94E-02	2,05E-02	2,38E-02
38	3,43E-02	3,46E-02	2,18E-02	2,22E-02	3,04E-02
39	3,09E-02	3,12E-02	1,93E-02	1,90E-02	3,09E-02
40	4,23E-02	4,27E-02	2,61E-02	2,49E-02	4,50E-02
41	2,94E-02	2,97E-02	1,80E-02	1,67E-02	3,24E-02
42	4,04E-02	4,08E-02	2,54E-02	2,33E-02	4,77E-02
43	1,40E-02	1,41E-02	9,96E-03	9,33E-03	1,64E-02
44	5,33E-01	5,38E-01	6,79E-01	6,26E-01	6,15E-01

Tabela F. 3-Composição do 1° cristal da cera do petróleo 3, utilizando o modelo UNIFAC para fase líquida

<i>Cn</i>	<i>UNIFAC</i>	<i>UNIFAC Modificado</i>	<i>UNIQUEAC Preditivo</i>	<i>Wilson Modificado</i>	<i>Won</i>
5	2,29E-04	1,38E-04	2,48E-04	1,53E-05	1,67E-06
6	4,12E-04	2,61E-04	4,34E-04	3,18E-05	2,59E-07
7	6,29E-04	4,19E-04	6,47E-04	5,53E-05	1,27E-07
8	1,14E-03	7,94E-04	1,15E-03	1,13E-04	1,11E-07
9	1,11E-03	8,02E-04	1,09E-03	1,21E-04	1,34E-07
10	1,43E-03	1,07E-03	1,38E-03	1,71E-04	2,21E-07
11	1,50E-03	1,15E-03	1,41E-03	1,95E-04	3,18E-07
12	1,88E-03	1,48E-03	1,74E-03	2,64E-04	6,00E-07
13	1,84E-03	1,49E-03	1,67E-03	2,78E-04	9,27E-07
14	2,25E-03	1,85E-03	2,00E-03	3,63E-04	1,82E-06
15	2,48E-03	2,08E-03	2,16E-03	4,26E-04	3,25E-06
16	2,34E-03	2,01E-03	2,00E-03	4,27E-04	5,04E-06
17	3,06E-03	2,66E-03	2,56E-03	5,90E-04	1,05E-05
18	2,75E-03	2,44E-03	2,26E-03	5,60E-04	1,53E-05
19	2,68E-03	2,41E-03	2,16E-03	5,74E-04	2,37E-05
20	3,29E-03	2,99E-03	2,60E-03	7,38E-04	4,44E-05
21	3,28E-03	3,02E-03	2,55E-03	7,70E-04	6,75E-05
22	4,05E-03	3,76E-03	3,08E-03	9,92E-04	1,23E-04
23	4,45E-03	4,17E-03	3,32E-03	1,14E-03	1,98E-04
24	3,92E-03	3,71E-03	2,87E-03	1,04E-03	2,46E-04
25	5,22E-03	4,99E-03	3,76E-03	1,44E-03	4,54E-04
26	6,00E-03	5,77E-03	4,24E-03	1,72E-03	7,06E-04
27	8,30E-03	8,03E-03	5,75E-03	2,47E-03	1,27E-03
28	5,88E-03	5,72E-03	4,00E-03	1,81E-03	1,16E-03
29	8,15E-03	7,98E-03	5,44E-03	2,59E-03	1,99E-03
30	8,75E-03	8,62E-03	5,74E-03	2,87E-03	2,66E-03
31	9,93E-03	9,82E-03	6,39E-03	3,36E-03	3,57E-03
32	9,37E-03	9,30E-03	5,92E-03	3,27E-03	3,89E-03
33	9,61E-03	9,57E-03	5,97E-03	3,46E-03	4,50E-03
34	1,56E-02	1,56E-02	9,50E-03	5,78E-03	8,43E-03
35	1,18E-02	1,18E-02	7,07E-03	4,50E-03	6,92E-03
36	1,74E-02	1,75E-02	1,03E-02	6,85E-03	1,08E-02
37	2,08E-02	2,10E-02	1,21E-02	8,42E-03	1,08E-02
38	1,66E-02	1,67E-02	9,45E-03	6,88E-03	1,02E-02
39	2,00E-02	2,02E-02	1,12E-02	8,54E-03	1,48E-02
40	2,75E-02	2,77E-02	1,52E-02	1,21E-02	2,30E-02
41	1,90E-02	1,92E-02	1,04E-02	8,78E-03	1,76E-02
42	2,57E-02	2,60E-02	1,45E-02	1,31E-02	2,74E-02
43	1,44E-02	1,45E-02	9,26E-03	9,22E-03	1,63E-02
44	6,95E-01	7,01E-01	8,07E-01	8,84E-01	8,33E-01

Tabela F. 4- Composição do 1º cristal da cera do petróleo 4, utilizando o modelo UNIFAC para fase líquida

<i>Cn</i>	<i>UNIFAC</i>	<i>UNIFAC Modificado</i>	<i>UNIQUAC Preditivo</i>	<i>Wilson Modificado</i>	<i>Won</i>
5	4,43E-04	2,64E-04	5,04E-04	7,14E-04	1,96E-06
6	5,70E-04	3,59E-04	6,34E-04	1,01E-03	2,27E-07
7	7,58E-04	5,01E-04	8,24E-04	1,43E-03	9,98E-08
8	1,25E-03	8,61E-04	1,33E-03	2,46E-03	8,22E-08
9	1,15E-03	8,25E-04	1,20E-03	2,33E-03	9,64E-08
10	1,43E-03	1,06E-03	1,46E-03	2,93E-03	1,56E-07
11	1,48E-03	1,13E-03	1,48E-03	3,05E-03	2,28E-07
12	1,83E-03	1,44E-03	1,80E-03	3,76E-03	4,34E-07
13	1,82E-03	1,46E-03	1,75E-03	3,69E-03	6,91E-07
14	2,20E-03	1,80E-03	2,07E-03	4,38E-03	1,36E-06
15	2,47E-03	2,07E-03	2,28E-03	4,82E-03	2,53E-06
16	2,32E-03	1,98E-03	2,11E-03	4,42E-03	3,94E-06
17	3,27E-03	2,83E-03	2,91E-03	6,03E-03	8,97E-06
18	3,01E-03	2,65E-03	2,63E-03	5,37E-03	1,34E-05
19	3,11E-03	2,78E-03	2,66E-03	5,35E-03	2,23E-05
20	3,79E-03	3,43E-03	3,19E-03	6,27E-03	4,20E-05
21	3,89E-03	3,56E-03	3,21E-03	6,18E-03	6,62E-05
22	4,90E-03	4,54E-03	3,97E-03	7,46E-03	1,24E-04
23	5,54E-03	5,18E-03	4,40E-03	8,05E-03	2,07E-04
24	4,85E-03	4,58E-03	3,78E-03	6,72E-03	2,57E-04
25	6,60E-03	6,29E-03	5,05E-03	8,72E-03	4,88E-04
26	7,86E-03	7,54E-03	5,90E-03	9,88E-03	7,91E-04
27	1,11E-02	1,07E-02	8,18E-03	1,33E-02	1,46E-03
28	7,48E-03	7,28E-03	5,41E-03	8,45E-03	1,28E-03
29	1,07E-02	1,04E-02	7,58E-03	1,14E-02	2,28E-03
30	1,13E-02	1,11E-02	7,90E-03	1,15E-02	3,02E-03
31	1,40E-02	1,39E-02	9,60E-03	1,34E-02	4,46E-03
32	1,20E-02	1,19E-02	8,03E-03	1,08E-02	4,43E-03
33	1,56E-02	1,55E-02	1,03E-02	1,33E-02	6,57E-03
34	1,77E-02	1,77E-02	1,15E-02	1,42E-02	8,71E-03
35	1,53E-02	1,54E-02	9,77E-03	1,16E-02	8,27E-03
36	2,78E-02	2,79E-02	1,75E-02	1,99E-02	1,60E-02
37	2,55E-02	2,57E-02	1,57E-02	1,72E-02	1,25E-02
38	3,00E-02	3,03E-02	1,83E-02	1,90E-02	1,78E-02
39	2,80E-02	2,83E-02	1,68E-02	1,67E-02	2,02E-02
40	3,89E-02	3,93E-02	2,30E-02	2,19E-02	3,24E-02
41	2,22E-02	2,24E-02	1,30E-02	1,19E-02	2,08E-02
42	3,85E-02	3,89E-02	2,31E-02	2,09E-02	4,24E-02
43	1,74E-02	1,76E-02	1,19E-02	1,09E-02	2,10E-02
44	5,92E-01	5,99E-01	7,27E-01	6,49E-01	7,74E-01

Tabela F. 5- Composição do 1º cristal da cera do petróleo 5, utilizando o modelo UNIFAC para fase líquida

<i>Cn</i>	<i>UNIFAC</i>	<i>UNIFAC Modificado</i>	<i>UNQUAC Preditivo</i>	<i>Wilson Modificado</i>	<i>Won</i>
5	6,11E-05	3,66E-05	6,66E-05	4,21E-06	2,46E-07
6	5,86E-05	3,72E-05	6,25E-05	4,68E-06	2,06E-08
7	1,08E-04	7,17E-05	1,12E-04	9,79E-06	1,23E-08
8	2,19E-04	1,52E-04	2,23E-04	2,23E-05	1,23E-08
9	3,00E-04	2,16E-04	3,00E-04	3,39E-05	2,13E-08
10	4,25E-04	3,16E-04	4,16E-04	5,26E-05	3,91E-08
11	5,51E-04	4,22E-04	5,28E-04	7,42E-05	7,10E-08
12	8,89E-04	7,00E-04	8,36E-04	1,29E-04	1,76E-07
13	1,04E-03	8,40E-04	9,60E-04	1,63E-04	3,29E-07
14	1,59E-03	1,31E-03	1,44E-03	2,66E-04	8,22E-07
15	2,05E-03	1,72E-03	1,82E-03	3,65E-04	1,75E-06
16	2,17E-03	1,86E-03	1,89E-03	4,10E-04	3,07E-06
17	2,97E-03	2,58E-03	2,53E-03	5,92E-04	6,82E-06
18	2,76E-03	2,44E-03	2,31E-03	5,79E-04	1,03E-05
19	2,71E-03	2,43E-03	2,22E-03	5,98E-04	1,64E-05
20	3,37E-03	3,06E-03	2,71E-03	7,80E-04	3,16E-05
21	3,35E-03	3,08E-03	2,65E-03	8,11E-04	4,86E-05
22	4,16E-03	3,86E-03	3,22E-03	1,05E-03	9,00E-05
23	4,47E-03	4,19E-03	3,40E-03	1,18E-03	1,44E-04
24	4,06E-03	3,84E-03	3,03E-03	1,11E-03	1,87E-04
25	5,34E-03	5,09E-03	3,91E-03	1,52E-03	3,45E-04
26	6,13E-03	5,89E-03	4,40E-03	1,81E-03	5,43E-04
27	8,65E-03	8,37E-03	6,10E-03	2,64E-03	1,01E-03
28	6,12E-03	5,96E-03	4,24E-03	1,93E-03	9,36E-04
29	8,73E-03	8,54E-03	5,93E-03	2,84E-03	1,67E-03
30	9,32E-03	9,16E-03	6,21E-03	3,13E-03	2,25E-03
31	1,06E-02	1,04E-02	6,92E-03	3,67E-03	3,07E-03
32	1,01E-02	1,01E-02	6,52E-03	3,63E-03	3,45E-03
33	9,71E-03	9,66E-03	6,12E-03	3,57E-03	3,77E-03
34	1,76E-02	1,75E-02	1,09E-02	6,66E-03	8,02E-03
35	1,28E-02	1,28E-02	7,78E-03	4,98E-03	6,42E-03
36	2,38E-02	2,38E-02	1,43E-02	9,54E-03	1,28E-02
37	1,90E-02	1,91E-02	1,12E-02	7,83E-03	8,76E-03
38	1,82E-02	1,84E-02	1,05E-02	7,71E-03	1,02E-02
39	2,66E-02	2,68E-02	1,52E-02	1,16E-02	1,81E-02
40	2,80E-02	2,82E-02	1,58E-02	1,26E-02	2,20E-02
41	2,12E-02	2,14E-02	1,18E-02	1,00E-02	1,88E-02
42	3,05E-02	3,07E-02	1,75E-02	1,59E-02	3,17E-02
43	1,22E-02	1,22E-02	7,99E-03	7,98E-03	1,38E-02
44	6,78E-01	6,83E-01	7,96E-01	8,72E-01	8,32E-01

Tabela F. 6- Composição do 1º cristal da cera do petróleo 6, utilizando o modelo UNIFAC para fase líquida

Cn	UNIFAC	UNIFAC Modificado	UNQUAC Preditivo	Wilson Modificado	Won
5	4,71E-04	2,79E-04	5,00E-04	6,73E-05	4,53E-06
6	6,19E-04	3,87E-04	6,42E-04	1,02E-04	5,16E-07
7	5,67E-04	3,73E-04	5,76E-04	1,04E-04	1,52E-07
8	7,20E-04	4,93E-04	7,16E-04	1,46E-04	9,32E-08
9	7,49E-04	5,33E-04	7,29E-04	1,66E-04	1,19E-07
10	1,04E-03	7,62E-04	9,88E-04	2,47E-04	2,10E-07
11	1,14E-03	8,61E-04	1,06E-03	2,89E-04	3,16E-07
12	1,46E-03	1,14E-03	1,34E-03	3,95E-04	6,08E-07
13	1,44E-03	1,15E-03	1,29E-03	4,09E-04	9,35E-07
14	1,80E-03	1,47E-03	1,58E-03	5,36E-04	1,87E-06
15	2,04E-03	1,70E-03	1,76E-03	6,35E-04	3,42E-06
16	1,99E-03	1,69E-03	1,69E-03	6,44E-04	5,42E-06
17	2,57E-03	2,21E-03	2,14E-03	8,60E-04	1,11E-05
18	2,42E-03	2,12E-03	1,97E-03	8,37E-04	1,67E-05
19	2,35E-03	2,09E-03	1,88E-03	8,37E-04	2,56E-05
20	2,96E-03	2,66E-03	2,32E-03	1,08E-03	4,88E-05
21	2,97E-03	2,70E-03	2,29E-03	1,11E-03	7,38E-05
22	3,75E-03	3,46E-03	2,84E-03	1,44E-03	1,36E-04
23	4,06E-03	3,78E-03	3,02E-03	1,59E-03	2,14E-04
24	3,72E-03	3,49E-03	2,71E-03	1,48E-03	2,75E-04
25	4,97E-03	4,71E-03	3,55E-03	2,01E-03	5,03E-04
26	5,71E-03	5,45E-03	4,01E-03	2,35E-03	7,74E-04
27	7,98E-03	7,68E-03	5,50E-03	3,33E-03	1,39E-03
28	5,73E-03	5,55E-03	3,87E-03	2,42E-03	1,28E-03
29	7,80E-03	7,59E-03	5,17E-03	3,33E-03	2,13E-03
30	8,52E-03	8,34E-03	5,55E-03	3,68E-03	2,87E-03
31	9,73E-03	9,57E-03	6,22E-03	4,24E-03	3,84E-03
32	9,04E-03	8,93E-03	5,67E-03	3,97E-03	4,08E-03
33	9,13E-03	9,06E-03	5,62E-03	4,04E-03	4,60E-03
34	1,60E-02	1,59E-02	9,66E-03	7,13E-03	9,21E-03
35	1,20E-02	1,20E-02	7,13E-03	5,39E-03	7,43E-03
36	2,14E-02	2,15E-02	1,25E-02	9,72E-03	1,39E-02
37	1,70E-02	1,71E-02	9,78E-03	7,75E-03	9,18E-03
38	1,73E-02	1,74E-02	9,75E-03	7,90E-03	1,10E-02
39	2,36E-02	2,38E-02	1,31E-02	1,09E-02	1,78E-02
40	2,39E-02	2,41E-02	1,31E-02	1,11E-02	2,03E-02
41	2,02E-02	2,03E-02	1,10E-02	9,60E-03	1,88E-02
42	2,75E-02	2,77E-02	1,53E-02	1,40E-02	2,92E-02
43	3,85E-05	3,88E-05	2,42E-05	2,41E-05	4,32E-05
44	7,14E-01	7,20E-01	8,21E-01	8,74E-01	8,41E-01

APÊNDICE G: RESULTADOS DA TIAC

As Tabelas G.1 e G.2 apresentam os resultados obtidos no cálculo da TIAC.

Tabela G. 1- Valores da TIAC em Kelvin dos petróleos 1, 2 e 3

Líquido	Sólido	TIAC (K) Petróleo 1	TIAC (K) Petróleo 2	TIAC (K) Petróleo 3
Ideal	Ideal	339,21	346,74	345,70
Won	Won	359,31	358,39	359,87
FFV	UNIFAC	319,96	327,31	326,20
FFV	UNIFAC modif.	319,96	327,30	326,19
FFV	UNIQUEAC modif.	319,93	327,29	326,19
FFV	Wilson modif.	319,91	327,24	326,17
UNIFAC	UNIFAC	313,77	327,02	325,77
UNIFAC	UNIFAC modif.	332,61	326,99	325,76
UNIFAC	UNIQUEAC modif.	313,74	327,00	325,77
UNIFAC	Wilson modif.	327,35	337,16	319,99
UNIFAC modif.	UNIFAC	326,06	333,38	325,77
UNIFAC modif.	UNIFAC modif.	339,09	333,37	332,29
UNIFAC modif.	UNIQUEAC modif.	320,00	327,39	332,29
UNIFAC modif.	Wilson modif.	319,99	327,36	332,28
UNIQUEAC modif.	UNIFAC	313,85	327,15	325,85
UNIQUEAC modif.	UNIFAC modif.	313,84	327,13	325,84
UNIQUEAC modif.	UNIQUEAC modif.	319,40	327,11	325,83
UNIQUEAC modif.	Wilson modif.	328,37	338,19	325,79
Wilson modif.	UNIFAC	352,85	360,34	359,18
Wilson modif.	UNIFAC modif.	352,85	360,34	359,18
Wilson modif.	UNIQUEAC modif.	352,72	353,90	359,15
Wilson modif.	Wilson modif.	352,71	353,89	352,74
Experimental		302,74	315,44	308,58

Tabela G.2- Valores da TIAC em Kelvin dos petróleos 4, 5 e 6

Líquido	Sólido	TIAC (K) Petróleo 4	TIAC (K) Petróleo 5	TIAC (K) Petróleo 6
Ideal	Ideal	345,71	348,79	344,64
Won	Won	359,29	359,45	359,90
FFV	UNIFAC	326,12	335,30	325,09
FFV	UNIFAC modif.	326,11	335,29	325,09
FFV	UNQUAC modif.	326,11	335,29	325,09
FFV	Wilson modif.	326,08	335,28	325,07
UNIFAC	UNIFAC	319,93	334,91	318,92
UNIFAC	UNIFAC modif.	319,91	334,91	318,90
UNIFAC	UNQUAC modif.	319,92	334,91	318,91
UNIFAC	Wilson modif.	332,53	329,27	318,85
UNIFAC modif.	UNIFAC	326,28	335,56	325,23
UNIFAC modif.	UNIFAC modif.	326,27	335,55	325,22
UNIFAC modif.	UNQUAC modif.	326,27	335,55	325,22
UNIFAC modif.	Wilson modif.	326,25	335,55	325,21
UNQUAC modif.	UNIFAC	320,00	335,04	318,94
UNQUAC modif.	UNIFAC modif.	319,99	335,03	318,96
UNQUAC modif.	UNQUAC modif.	319,97	339,63	318,94
UNQUAC modif.	Wilson modif.	319,91	335,00	318,88
Wilson modif.	UNIFAC	352,88	361,98	357,93
Wilson modif.	UNIFAC modif.	352,88	361,98	357,93
Wilson modif.	UNQUAC modif.	352,82	355,97	351,55
Wilson modif.	Wilson modif.	352,81	355,96	351,65
Experimental		308,44	301,24	307,57

APÊNDICE H: RESULTADOS DA QUANTIDADE PERCENTUAL DE CERA

As Tabelas H.1 a H.2 apresentam os resultados obtidos no cálculo da quantidade percentual de cera.

Tabela H. 1- Valores da quantidade percentual da cera dos petróleos 1, 2 e 3 utilizando o modelo de solução sólida

Líquido	Sólido	% Cera Petróleo 1	% Cera Petróleo 2	% Cera Petróleo 3
Won	Won	44,89	72,49	64,18
FFV	UNIFAC	57,04	91,30	86,91
FFV	UNIFAC modif.	58,27	91,73	87,79
FFV	UNQUAC modif.	55,10	90,00	85,07
FFV	Wilson modif.	43,36	78,47	69,75
UNIFAC	UNIFAC	57,86	86,80	87,55
UNIFAC	UNIFAC modif.	59,15	92,02	88,39
UNIFAC	UNQUAC modif.	55,83	90,35	85,75
UNIFAC	Wilson modif.	43,50	78,94	70,36
UNIFAC modif.	UNIFAC	56,64	91,17	86,63
UNIFAC modif.	UNIFAC modif.	57,86	91,61	87,55
UNIFAC modif.	UNQUAC modif.	54,68	89,84	84,75
UNIFAC modif.	Wilson modif.	42,96	78,09	69,19
UNQUAC modif.	UNIFAC	60,00	92,83	89,26
UNQUAC modif.	UNIFAC modif.	61,38	93,17	90,02
UNQUAC modif.	UNQUAC modif.	57,86	91,61	87,55
UNQUAC modif.	Wilson modif.	44,98	80,50	72,44
Wilson modif.	UNIFAC	94,07	-	-
Wilson modif.	UNIFAC modif.	96,66	-	-
Wilson modif.	UNQUAC modif.	88,96	-	-
Wilson modif.	Wilson modif.	57,86	91,61	87,55
Ideal	Ideal	57,86	91,61	87,55
Experimental		48,22	77,58	70,67

Tabela H.2- Valores da quantidade percentual da cera dos petróleos 4, 5 e 6 utilizando o modelo de solução sólida

Líquido	Sólido	% Cera Petróleo 4	% Cera Petróleo 5	% Cera Petróleo 6
Won	Won	62,81	-	69,39
FFV	UNIFAC	81,59	-	81,66
FFV	UNIFAC modif.	82,61	-	-
FFV	UNIQUE modif.	79,74	-	79,99
FFV	Wilson modif.	64,74	-	65,48
UNIFAC	UNIFAC	82,36	-	82,31
UNIFAC	UNIFAC modif.	83,36	-	-
UNIFAC	UNIQUE modif.	80,52	-	80,67
UNIFAC	Wilson modif.	65,28	-	66,03
UNIFAC modif.	UNIFAC	81,32	-	81,39
UNIFAC modif.	UNIFAC modif.	82,36	-	-
UNIFAC modif.	UNIQUE modif.	79,43	-	79,66
UNIFAC modif.	Wilson modif.	64,20	-	64,88
UNIQUE modif.	UNIFAC	84,14	-	83,88
UNIQUE modif.	UNIFAC modif.	85,07	-	-
UNIQUE modif.	UNIQUE modif.	82,36	-	82,31
UNIQUE modif.	Wilson modif.	67,38	-	68,11
Wilson modif.	UNIFAC	-	-	-
Wilson modif.	UNIFAC modif.	-	-	-
Wilson modif.	UNIQUE modif.	-	-	-
Wilson modif.	Wilson modif.	82,36	-	82,31
Ideal	Ideal	82,36	-	82,31
Experimental		47,82	39,51	69,39