



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Priscila Raquel Kazmierczak

**Desenvolvimento de modelagem de múltiplas soluções sólidas
para prever precipitação de parafinas e inferir sua composição a
partir de termogramas**

Rio de Janeiro

2016

Priscila Raquel Kazmierczak

Desenvolvimento de modelagem múltiplas soluções sólidas para prever precipitação de parafinas e inferir sua composição a partir de termogramas

Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente

Orientadores: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes

Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima

Prof. Dr. João Manuel Costa Araújo Pereira Coutinho

Rio de Janeiro

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

K23

Kazmierczak, Priscila Raquel

Desenvolvimento de modelagem de múltiplas soluções sólidas para prever precipitação de parafinas e inferir sua composição a partir de termogramas. / Priscila Raquel Kazmierczak. – 2016.

253 f.

Orientador: Márcio Luis Lyra Paredes
Eduardo Rocha de Almeida Lima
João Manuel Costa Araújo Pereira Coutinho

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Petróleo – Teses. 2. Parafinas - Teses. 3. Termodinâmica - Teses I. Paredes, Márcio Luis Lyra II. Lima, Eduardo Rocha de Almeida III. Coutinho, João Manuel Costa Araújo Pereira IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 622.323

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Priscila Raquel Kazmierczak

Desenvolvimento de modelagem múltiplas soluções sólidas para prever precipitação de parafinas e inferir sua composição a partir de termogramas

Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora, ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 23 de novembro de 2016.

Orientadores:

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes
Instituto de Química – UERJ
Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima
Instituto de Química – UERJ
Prof. Dr. João Manuel Costa Araújo Pereira Coutinho
Departamento de Química – Universidade de Aveiro

Banca examinadora:

Dr. André Domingues Quelhas
Universidade Petrobras – Petrobras

Prof. Dr. Frederico Wanderley Tavares
Departamento de Engenharia Química – UFRJ

Prof. Dr. Jorge Eduardo da Silva Ourique
Departamento de Engenharia Química e Petróleo – UFF

Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessôa Filho
Departamento de Engenharia Química – USP

Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis
Instituto de Química – UERJ
Rio de Janeiro

2016

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes e ao Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima, por acreditarem na minha capacidade técnica, pela dedicação ao meu aprendizado e à realização desse trabalho. Agradeço enormemente pelas incontáveis horas de discussão em torno do programa que nunca dava certo. A execução deste trabalho não seria possível sem a proximidade da orientação e a paciência desses excelentes profissionais.

Ao Prof. Dr. João Manuel Costa Araújo Pereira Coutinho pelas valiosas contribuições na realização desse trabalho.

Ao meu companheiro Luciano Robassa Guelfi pelo carinho e pela compreensão das minhas ausências para me dedicar a este trabalho.

Aos meus pais e à minha irmã, Maria Emília Kazmierczak, Amaury Kazmierczak e Thaís Ibely Kazmierczak, por sempre acreditarem no meu sucesso acadêmico e me apoiarem continuamente no alcance dos meus objetivos.

The least important things, sometimes, lead to the greatest discoveries.

Glyn Jones - Doctor Who

RESUMO

KAZMIERCZAK, Priscila Raquel. *Desenvolvimento de modelagem múltiplas soluções sólidas para prever precipitação de parafinas e inferir sua composição a partir de termogramas*. 2016. 253f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

A deposição de parafinas é um problema enfrentado pela indústria de petróleo. Nos últimos 25 anos, diferentes modelos termodinâmicos foram propostos para simular a precipitação de parafinas, sendo avaliadas três abordagens no presente trabalho: solução sólida (SS), que considera a formação de uma solução sólida; múltiplas fases sólidas puras (MFS); e múltiplas soluções sólidas (MSS), que assume a formação de fases *rotator* e ortorrômicas concomitantemente. Estas metodologias foram avaliadas de acordo com seu desempenho na previsão da TIAC, da curva de precipitação e da composição global da fase sólida. Além disso, curvas calor vs. temperatura, obtidas a partir da modelagem termodinâmica proposta na presente tese, foram comparadas com as obtidas por ensaios DSC na literatura. Cerca de sessenta correlações de propriedades de n-parafinas foram estudadas, em conjunto com as avaliações supracitadas, concluindo-se que a escolha das correlações tem um grande impacto nas previsões, alterando inclusive as fases sólidas previstas no modelo de MSS. O modelo de MSS obteve melhores resultados para curvas de precipitação, ocorrendo subestimação da quantidade de sólido precipitado pelo modelo de MFS e superestimação pelo modelo de SS. Diferentes representações da fase líquida foram investigadas, sendo observado que a utilização da equação de Peng-Robinson superestima a quantidade de n-alcanos precipitados em comparação com o modelo *Flory Free-Volume* combinado com o termo residual de UNIFAC. Três representações para a fase *rotator* foram averiguadas no modelo de MSS: Solução Ideal, Wilson e *Chain Delta Lattice* (estendido para misturas multicomponentes nesta tese). O modelo de *Chain Delta Lattice* não obteve bons resultados para misturas com grandes diferenças de tamanho entre as n-parafinas. O modelo de solução ideal para a fase *rotator* superestimou a quantidade de solvente na fase sólida na previsão das curvas de precipitação, mas apresentou bons resultados para as curvas calor vs. temperatura de misturas com componentes de tamanho próximo. Foram encontrados erros menores para as curvas de precipitação e para os termogramas de misturas com componentes que apresentam grande diferença de tamanho com a representação da fase *rotator* por Wilson. Entretanto, na maior parte desses casos não ocorreu a previsão de aparecimento da fase *rotator*, sendo o sucesso atribuído à boa representação da fase ortorrômica por UNIFAC. Para misturas com componentes de tamanho próximo, o modelo de Wilson para a fase *rotator* obteve más previsões das temperaturas de transição sólido-sólido. A localização dos picos das curvas calor vs. temperatura foi mal prevista pelo modelo de MFS em misturas nas quais experimentalmente havia sido observada a não formação de fases sólidas puras. Ademais, propõe-se uma metodologia para prever a composição de uma mistura de parafinas por meio da comparação de termogramas gerados experimentalmente com os modelados. Foi possível encontrar resultados satisfatórios para a estimativa das composições de misturas binárias de n-parafinas pelos modelos de MFS e SS.

Palavras-chave: Parafinas. Modelagem Termodinâmica. Calorimetria diferencial de varredura. Equilíbrio líquido-sólido-sólido.

ABSTRACT

KAZMIERCZAK, Priscila Raquel. *Development of multi solid solutions model to predict n-paraffin precipitation and the inference of its composition from thermograms*. 2016. 253 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Paraffin deposition is a challenge faced by the oil industry. On the last 25 years, several thermodynamic models were proposed for this phenomenon. In this work, three models were evaluated: the solid solution one, that considers the formation of one solid solution (SS); the multisolid phase model (MS), that assumes that each solid phase consists of a pure component; and the so called multisolid solutions (MSS). This thesis proposed an algorithm to simulate MSS model, that enables the formation of *rotator* and orthorhombic phases simultaneously. The performance of these methodologies was examined through comparison of wax appearance temperature (WAT), amount of wax precipitated at each temperature (WPC), and the global solid composition. Besides that, the modeled calorimetric curves were compared with DSC results from the literature. An algorithm to predict the calorimetric curve was also proposed in this work. Around sixty correlations to predict n-paraffin properties were tested, by comparison between experimental data of pure n-alkanes and the prediction of WAT, WPC, and calorimetric curves. It was concluded that the correlations choice had a great impact on these predictions, even altering which solid phases were present in MSS model. MSS model obtained better results for WPC, occurring overestimation of solid content by SS model and underestimation by MS. Different representations of liquid phase were tested. Results show that the use of Peng-Robinson equation overestimates the amount of n-paraffins precipitated in comparison with the utilization of Flory free-model combined with UNIFAC residual term. Three representations for *rotator* phase were investigated in MSS model: ideal solution, Wilson, and Chain Delta Lattice (extended for multicomponent mixtures in this work). Chain Delta Lattice model did not achieve good results for mixtures with great size differences among its components. The *rotator* phase ideality overestimated the solvent content in the solid on WPC prediction, nevertheless, obtained good results for calorimetric curves when components have similar sizes. When the size difference among mixture components was little, the use of Wilson's model for the *rotator* phase lead to smaller errors in WPC and global solid phase predictions, as well as for calorimetric curves. In these cases, the use of Wilson for the *rotator* phase lead to the occurrence of only orthorhombic phases for the majority of correlations tested. When Wilson model was applied for *rotator* phase in mixtures with little size difference among their components, the model predicted poorly the solid-solid transition temperatures. MFS model did not properly predict the peaks location in calorimetric curves when it was experimentally observed the occurrence of components mixture in solid phases. Furthermore, an algorithm to predict mixtures compositions through comparison between modeled calorimetric curves and DSC essays is proposed. With this algorithm it was possible to obtain satisfactory estimation of binary n-paraffin mixtures by MS and SS models.

Keywords: Paraffins. Thermodynamic Modeling. Differential Scanning Calorimetry. Liquid-solid-solid equilibrium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Temperaturas de transição de n-alcanos.....	36
Figura 2-	Fases presentes em componentes puros de C ₈ H ₁₈ a C ₂₈ H ₅₈	39
Figura 3-	Diagrama de fases de misturas binárias de n-parafinas.....	43
Figura 4-	Generalização dos diagramas de fase para misturas binárias de n-alcanos com $\Delta C_n \leq 2$	44
Figura 5-	Diagrama de fases da mistura C ₂₁ H ₄₄ a C ₂₂ H ₄₆	45
Figura 6-	Diagrama de fases da mistura C ₂₂ H ₄₆ a C ₂₃ H ₄₈	46
Figura 7-	Diagrama de fases da mistura C ₂₃ H ₄₈ a C ₂₄ H ₅₀	46
Figura 8-	Diagrama de fases da mistura C ₂₄ H ₅₀ e C ₂₆ H ₅₄	47
Figura 9-	Diagrama de fases da mistura C ₂₆ H ₅₄ a C ₂₈ H ₅₈	48
Figura 10-	Diagrama de fases da mistura C ₂₁ H ₄₄ a C ₂₃ H ₄₈	49
Figura 11-	Diagrama de fases da mistura C ₂₃ H ₄₈ a C ₂₅ H ₅₂	50
Figura 12-	C ₂₃ H ₄₈ e C ₂₅ H ₅₂ : diagrama de fase e termogramas.....	53
Figura 13-	Comparação entre os modelos termodinâmicos de soluções sólida (SS), múltiplas soluções sólidas (MSS) e de múltiplas fases sólidas puras (MFS).....	60
Figura 14-	Esquemático do cálculo da curva de precipitação pelo modelo de Solução Sólida (SS).....	82
Figura 15-	Esquemático do cálculo da curva de precipitação pelo modelo de Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFS).....	83
Figura 16-	Esquemático da análise de estabilidade do modelo de Múltiplas Soluções Sólidas (MSS) quando o teste de estabilidade indica que tanto o acréscimo de uma fase rotator quanto de uma ortorrômbica diminuem a energia de Gibbs do sistema.....	90
Figura 17-	Exemplo de possibilidade de sistemas resultantes da análise de estabilidade, de (A) para (B) ou de (A) para (C).....	91
Figura 18-	Trajectoria de cálculo da energia de Gibbs do Sistema A partindo de um sistema de referência no estado líquido.....	92
Figura 19-	Esquemático simplificado do cálculo da curva de precipitação pelo modelo de múltiplas soluções sólidas (MSS).....	97

Figura 20-	Demonstração dos pontos considerados na função objetivo.....	101
Figura 21-	Demonstração do estudo dos pesos e penalidade da função objetivo. Mistura $C_{18}H_{38}$ (10,00% molar) e $C_{20}H_{42}$. Função objetivo gerada pelo modelo de SS.....	102
Figura 22-	Mistura $C_{18}H_{38}$ e $C_{20}H_{42}$. Comparação entre curva experimental (Fu et al.,2011b), com 10,00% molar de octadecano, e curvas calor vs. temperatura modeladas a partir de composições diversas.....	103
Figura 23-	Demonstração do estudo dos pesos e penalidade da função objetivo Mistura $C_{24}H_{50}$ (83,30% molar) e $C_{40}H_{82}$. Função objetivo gerada pelo modelo de MFS.....	104
Figura 24-	Mistura $C_{24}H_{50}$ e $C_{40}H_{82}$. Comparação entre curva experimental (Oliveira, 1998), com 83,30% molar de tetracosano, e curvas calor vs. temperatura modeladas a partir de composições diversas.....	105
Figura 25-	Esquemático do algoritmo Enxame de Partículas.....	107
Figura 26-	Comparação de curvas de precipitação geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 7 com os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J.....	122
Figura 27-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 7.....	123
Figura 28-	Comparação de curvas de precipitação geradas pelo modelo de SS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC e da fase sólida pelo modelo de Wilson, com os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J.....	124
Figura 29-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 8.....	126
Figura 30-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 9.....	126
Figura 31-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 10.....	127
Figura 32-	Comparação de curvas de precipitação geradas pelo modelo de SS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de	

	UNIFAC e da fase sólida pelo modelo de Wilson, com os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J.....	128
Figura 33-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 11.....	128
Figura 34-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 12.....	129
Figura 35-	Comparação de curvas de precipitação geradas pelo modelo de MFS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, D e J.....	134
Figura 36-	Comparação de curvas de precipitação geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 7 com representação da fase rotator por Wilson, Chain Delta Lattice e Ideal (mesmo resultado) e representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L.....	143
Figura 37-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 7.....	144
Figura 38-	Comparação de curvas de precipitação geradas pelo modelo de MSS com representação da fase rotator por Chain Delta Lattice e da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L.....	144
Figura 39-	Comparação de curvas de precipitação geradas para a Mistura 8 pelo modelo de MSS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L.....	145
Figura 40-	Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 8.....	146
Figura 41-	Comparação de curvas de precipitação geradas para a Mistura 9 pelo modelo de MSS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo	

	residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L.....	148
Figura 42-	Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 9 com o conjunto de correlações A e a representação da fase rotator como ideal.....	149
Figura 43-	Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 9 com o conjunto de correlações A e a representação da fase rotator com Wilson.....	151
Figura 44-	Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 9.....	152
Figura 45-	Comparação de curvas de precipitação para a Mistura 10 geradas pelo modelo de SS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC e da fase sólida pelo modelo de Wilson, com os conjuntos de correlações A, C, D, G, H, I e K.....	153
Figura 46-	Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 10 com o conjunto de correlações A e a representação da fase rotator com Wilson.....	154
Figura 47-	Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 10 com o conjunto de correlações K e a fase rotator como ideal....	156
Figura 48-	Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 10.....	156
Figura 49-	Comparação de curvas de precipitação geradas para a Mistura 11 pelo modelo de MSS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L.....	158
Figura 50-	Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 11 com o conjunto de correlações K com a fase rotator ideal.....	160
Figura 51-	Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 11 com o conjunto de correlações A e a representação da fase rotator com Wilson.....	161
Figura 52-	Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com	

	dados experimentais para a Mistura 11.....	162
Figura 53-	Comparação de curvas de precipitação geradas para a Mistura 12 pelo modelo de MSS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L.....	163
Figura 54-	Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 12 com o conjunto de correlações A e a representação da fase rotator com Wilson.....	164
Figura 55-	Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 12 com o conjunto de correlações H com a fase rotator ideal.....	165
Figura 56-	Comparação de composições globais da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 12.....	166
Figura 57-	Comparação de curvas calor vs temperatura experimentais e geradas pelo modelo de SS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC e da fase sólida pelo modelo de Wilson, com os conjuntos de correlações A, D, H e J.....	171
Figura 58-	Comparação de curvas calor vs temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MFS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, J, K e L....	175
Figura 59-	Comparação de curvas calor vs. temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 13 com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, J, K e L.....	179
Figura 60-	Comparação de curvas calor vs. temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 14 com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, J, K e L.....	180
Figura 61-	Comparação de curvas calor vs. temperatura experimentais e geradas pelo	

	modelo de MSS para a Mistura 15 com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, J, K e L.....	181
Figura 62-	Comparação de curvas calor vs. temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 16 com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, J, K e L.....	183
Figura 63-	Comparação de curvas calor vs temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 17 com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, J, K e L.....	184
Figura 64-	Comparação de curvas calor vs temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 18 com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de Flory Free-Volume e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, J, K e L.....	186
Figura 65-	Comparação de curvas calor vs. temperatura experimentais e geradas pelo modelo de SS para as composições experimentais e encontradas pelo algoritmo enxame de partículas, com o conjunto de correlações J.....	190
Figura 66-	Comparação de curvas calor vs temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MFS para as composições experimentais e encontradas pelo algoritmo enxame de partículas, com o conjunto de correlações J.....	192
Figura 67-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 7.....	241
Figura 68-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 8.....	242
Figura 69-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 9.....	243
Figura 70-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 10.....	244

Figura 71-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 11.....	245
Figura 72-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 12.....	246
Figura 73-	Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 7. A, C, D, E, H, J, K, L.....	247
Figura 74-	Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 8.....	248
Figura 75-	Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 9.....	249
Figura 76-	Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 10.....	249
Figura 77-	Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 11.....	250
Figura 78-	Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 12.....	252

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Fases sólidas estáveis de n-parafinas segundo Broadhurst (1962) e Turner (1971).....	36
Tabela 2-	Variações da Equação (21) utilizadas nos principais modelos publicados na literatura.....	69
Tabela 3-	Comparação dos principais modelos termodinâmicos publicados na literatura.....	70
Tabela 4-	Testes de Estabilidade a serem realizados, de acordo com a fase de referência utilizada.....	88
Tabela 5-	Valores dos parâmetros utilizados no algoritmo Enxame de Partículas.....	107
Tabela 6-	Correlações com menor erro em relação a dados experimentais encontrados na literatura, informações detalhadas encontram-se no Apêndice B.....	109
Tabela 7-	Conjuntos de correlações avaliadas.....	110
Tabela 8-	Misturas utilizadas para comparação das TIACs encontradas pelos modelos MFS, SS e MSS.....	112
Tabela 9-	Composição das misturas utilizadas para comparação das curvas de precipitação e composição global da fase sólida encontradas pelos modelos SS e MSS.....	113
Tabela 10-	Misturas utilizadas para comparação das curvas calor vs temperatura encontradas pelos modelos MFS, SS e MSS.....	115
Tabela 11-	TIACs calculadas para a Mistura 1 pelo modelo de SS.....	117
Tabela 12-	TIACs calculadas para a Mistura 2 pelo modelo de SS.....	118
Tabela 13-	TIACs calculadas para a Mistura 3 pelo modelo de SS.....	119
Tabela 14-	Erro calculado pela Equação (115) para a previsão das TIACs das Misturas 1, 2 e 3 pelo modelo de SS.....	121
Tabela 15-	Comparação de dados experimentais da curva de precipitação com os modelados pelo modelo de SS aplicando os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J para as Misturas 7 a 12 através do resultado da Equação (115).....	129
Tabela 16-	Comparação de dados experimentais das composições das fases sólidas	

	com os modelados pelo modelo de SS aplicando os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J para as Misturas 7 a 12 através do resultado da Equação (115).....	129
Tabela 17-	TIACs calculadas para a Mistura 4 pelo modelo MFS.....	130
Tabela 18-	TIACs calculadas para a Mistura 5 pelo modelo MFS.....	131
Tabela 19-	TIACs calculadas para a Mistura 6 pelo modelo MFS.....	132
Tabela 20-	Erro calculado pela Equação (115) para a previsão das TIACs das Misturas 4, 5 e 6 pelo modelo de MFS.....	133
Tabela 21-	TIACs calculadas para a Mistura 1 pelo modelo de MSS.....	136
Tabela 22-	TIACs calculadas para a Mistura 2 pelo modelo de MSS.....	137
Tabela 23-	TIACs calculadas para a Mistura 3 pelo modelo de MSS.....	138
Tabela 24-	TIACs calculadas para a Mistura 4 pelo modelo de MSS.....	139
Tabela 25-	TIACs calculadas para a Mistura 5 pelo modelo de MSS.....	140
Tabela 26-	TIACs calculadas para a Mistura 6 pelo modelo de MSS.....	141
Tabela 27-	Erro calculado pela Equação (115) para a previsão das TIACs das Misturas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 pelo modelo de MSS.....	142
Tabela 28-	Comparação de dados experimentais da curva de precipitação com os modelados pelo modelo de MSS, com a fase rotator representada por Wilson aplicando os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L para as Misturas 7 a 12 através do resultado da Equação (115).....	167
Tabela 29-	Comparação de dados experimentais da curva de precipitação com os modelados pelo modelo de MSS, com a fase rotator ideal aplicando os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L para as Misturas 7 a 12 através do resultado da Equação (115).....	168
Tabela 30-	Comparação de dados experimentais das composições globais das fases sólidas com os modelados pelo modelo de MSS, com a fase rotator representada por Wilson aplicando os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L para as Misturas 7 a 12 através do resultado da Equação (115).....	168
Tabela 31-	Comparação de dados experimentais das composições globais das fases sólidas com os modelados pelo modelo de MSS, com a fase rotator ideal aplicando os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L para as Misturas 7 a 12 através do resultado Equação (115).....	168

Tabela 32-	Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs temperatura modeladas a partir das correlações A, D, H e J para as Misturas 13, 14 e 15 pelo modelo de SS com as experimentais: Mistura 13 (Fu et al., 2011b), Mistura 14 (Nouar et al., 1998a) e Mistura 15 (Oliveira, 1998).....	173
Tabela 33-	Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs temperatura modeladas a partir das correlações A, C, D, J, K e L para as Misturas 16, 17 e 18 pelo modelo de MFS com as experimentais: Misturas 16 e 17 (Paunovic e Mehrotra, 2000), Mistura 18 (Oliveira, 1998).....	176
Tabela 34-	Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs. temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Misturas 13 (Fu et al., 2011b).....	182
Tabela 35-	Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Misturas 14 (Nouar et al., 1998a).....	182
Tabela 36-	Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs. temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Misturas 15 (Oliveira, 1998).....	182
Tabela 37-	Média das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs. temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Misturas 13 (Fu et al.,2011b), Mistura 14 (Nouar et al. 1998a) e Mistura 15 (Oliveira, 1998).....	182
Tabela 38-	Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs. temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Mistura 16 (Paunovic e Mehrotra, 2000)....	187
Tabela 39-	Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Mistura 17 (Paunovic e Mehrotra, 2000)....	188
Tabela 40-	Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Mistura 18 (Oliveira, 1998).....	188
Tabela 41-	Média das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando	

	as curvas calor vs temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Misturas 16 e 17 (Paunovic e Mehrotra, 2000) e Mistura 18 (Oliveira, 1998).....	188
Tabela 42-	Comparação das correlações utilizadas para cálculo da temperatura de fusão com dados experimentais em K.....	229
Tabela 43-	Comparação das correlações utilizadas para cálculo da temperatura de transição de fase sólido-sólido com dados experimentais em K.....	231
Tabela 44-	Comparação das correlações utilizadas para cálculo da entalpia de fusão com dados experimentais em J/mol.....	232
Tabela 45-	Comparação das correlações para cálculo da entalpia de transição de fase sólido/sólido com dados experimentais em J/mol.....	234
Tabela 46-	Comparação das correlações utilizadas para cálculo da capacidade calorífica da fase líquida com dados experimentais em J/(kmol.K).....	234
Tabela 47-	Comparação das correlações utilizadas para cálculo da capacidade calorífica da fase sólida com dados experimentais em J/(kmol.K).....	235
Tabela 48-	Comparação das correlações utilizadas para cálculo da entalpia de vaporização com dados experimentais em J/(mol).....	236
Tabela 49-	Comparação das correlações utilizadas para cálculo do fator acêntrico com dados experimentais.....	236
Tabela 50-	Comparação das correlações utilizadas para cálculo da temperatura crítica com dados experimentais em K.....	237
Tabela 51-	Comparação das correlações utilizadas para cálculo da pressão crítica com dados experimentais em Pa.....	238
Tabela 52-	Comparação das correlações utilizadas para cálculo do volume crítico com dados experimentais em m ³ /kmol.....	239
Tabela 53-	Comparação das correlações utilizadas para cálculo do volume de Van der Waals em m ³ /kmol.....	239
Tabela 54-	Comparação das correlações utilizadas para cálculo do volume molar em m ³ /kmol.....	239

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
ELV	Equilíbrio Líquido – Vapor
ESL	Equilíbrio Sólido – Líquido
(L)	Fase Líquida
MFS	Modelos de Múltiplas Fases Sólidas Puras
MSS	Modelos de Múltiplas Soluções Sólidas
(O)	Fase Sólida Ortorrômbica
PR	Equação de Estado de Peng – Robinson
(R)	Fase Sólida <i>Rotator</i>
(RI)	Fase Sólida <i>Rotator</i> Quasihexagonal
(RII)	Fase Sólida <i>Rotator</i> Hexagonal
SRK	Equação de Estado de Soave - Redlich – Kwong
SS	Modelos de Solução Sólida
(T)	Fase Sólida Triclínica
TIAC	Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	Potencial químico
i	Componente
0	Estado de referência arbitrário
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
\hat{f}_i	Fugacidade de um composto em mistura
L	Fase líquida
S	Fase sólida
x	Fração molar
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidade da espécie em solução
P	Pressão
γ_i	Coefficiente de atividade
f_i	Fugacidade de um composto puro
ψ	Razão entre as fugacidades das fases sólida e líquida puras
f	Fusão
H	Entalpia
R	Residual
G _i	Gás ideal
C _p	Capacidade calorífica
ΔH	Varição de entalpia
ΔC_p	Diferença entre as capacidades caloríficas das fases sólida e líquida
ΔC_N	Diferença de átomos de carbono entre as cadeias
C_N	Número de carbonos na cadeia
C_N^{max}	Número de carbonos na cadeia do maior n-alcano
C_N^{min}	Número de carbonos na cadeia do menor n-alcano
z	Fração da alimentação
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade da espécie pura
b	Parâmetro repulsivo da equação de estado
b_i	Parâmetro repulsivo da equação de estado para misturas
Z	Fator de compressibilidade

a	Parâmetro atrativo da equação de estado
a_{ij}	Parâmetro atrativo da equação de estado para misturas
T_c	Temperatura crítica
P_c	Pressão crítica
k_{ij}	Parâmetro binário de assimetria ($i \neq j$)
T_r	Temperatura reduzida
ω	Fator acêntrico
comb-fv	Termo combinatorial e de volume livre
V_{dw}	Volume de Van der Waals
V_m	Volume molar
λ_{ij}	Parâmetro dos modelos de composição local
\bar{z}	Número de coordenação
sub	Sublimação
Comb	Termo combinatorial
r_i	Parâmetro estrutural de volume do UNIQUAC
q_i	Parâmetro estrutural de área superficial do UNIQUAC
N	Número de átomos de carbono na cadeia
G^E	Energia livre de Gibbs de excesso
L	Comprimento da cadeia do n-alcano
L	Componente mais longo
s	Componente mais curto
K	Razão de equilíbrio
S	Fração da fase sólida
L	Fração da fase líquida
$\%S_d$	Porcentagem de sólido precipitado
tol	Tolerância
MM	Massa molar
S_i	Quantidade molar da espécie i precipitada
rot	Fase <i>rotator</i>
ort	Fase ortorrômbica
t	Transição de fase sólido-sólido
D	Valor da expressão da análise de estabilidade
y_i	Fração molar da fase de teste

ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
A	Sistema A
B	Sistema B
Γ_i	Constante de integração
n_i	Número de mols da espécie i
Ref	De referência
β_j	Fração molar da fase j
G^{id}	Energia livre de Gibbs de solução ideal
N_C	Número de componentes
N_P	Número de fases
PNL	Penalidade
P	Parâmetro para inserção de penalidade
Ω	Critério de parada
(i)	Iteração atual
(i+1)	Próxima iteração
P	Precipitação
f_{obj}	Função objetivo
exp	Experimental
mod	Modelada termodinamicamente
a_1	Peso do primeiro termo da função objetivo
a_2	Peso do segundo termo da função objetivo
a_3	Peso do terceiro termo da função objetivo
$V_{x,k}$	Velocidade da partícula k na dimensão x do algoritmo Enxame de Partículas
w	Inércia do algoritmo Enxame de Partículas
x_k	Posição da partícula k na dimensão x do algoritmo Enxame de Partículas
x_k^{melhor}	Melhor posição encontrada pela partícula k no algoritmo Enxame de Partículas
\hat{x}_{global}	Melhor posição encontrada no algoritmo Enxame de Partículas
c_1	Constante do algoritmo Enxame de Partículas
c_2	Constante do algoritmo Enxame de Partículas
H	Valor aleatório entre zero e um do algoritmo Enxame de Partículas
Λ	Valor aleatório entre zero e um do algoritmo Enxame de Partículas
M	Número de iterações do algoritmo Enxame de Partículas
X	Propriedade genérica

tot	Total
αC_p	Variável de similaridade, parâmetro para cálculo de C_p^L e C_p^S
n_{comp}	Número de elementos no composto
ν	Coefficiente estequiométrico
i_{comp}	Elemento i no composto
ord	Fase cristalina não <i>rotator</i>
$x\Delta H$	Variável de temperatura, parâmetro para cálculo de ΔH^{vap}
vap	Vaporização
SG	Gravidade específica
Tb	Temperatura de ebulição
Vc	Volume crítico
a_{xi}	Número de fragmentos X_i na molécula considerada

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	25
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
1.1	<u>Conceitos Termodinâmicos</u>	29
1.1.1	<u>Equilíbrio de Fases</u>	29
1.1.2	<u>Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido</u>	30
1.2	Transições de Fases Sólidas e Trocas Térmicas Associadas	33
1.2.1	<u>n-Parafinas puras</u>	34
1.2.2	<u>Misturas binárias de n-parafinas</u>	40
1.2.3	<u>Misturas multicomponentes</u>	53
1.2.4	<u>Ceras</u>	54
1.2.5	<u>Principais Aspectos das Transições de Fases Sólidas de n-parafinas</u>	58
1.3	Modelos Termodinâmicos de Precipitação de Parafinas	60
1.3.1	<u>Modelos de Solução Sólida (SS) e de Múltiplas Soluções Sólidas (MSS)</u>	61
1.3.2	<u>Modelos de Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFS)</u>	68
1.3.3	<u>Comparação entre os modelos termodinâmicos</u>	69
1.4	Lacunas Encontradas na Literatura	72
2	MODELAGEM E METODOLOGIA	74
2.1	Representação da Fase Líquida	74
2.1.1	<u>Coefficiente de Fugacidade</u>	74
2.1.2	<u>Coefficiente de Atividade</u>	75
2.2	Representação da Fase Sólida	76
2.2.1	<u>Modelo de Wilson</u>	76
2.2.2	<u>Modelo UNIQUAC</u>	78
2.2.3	<u>Chain Delta Lattice Parameter Multicomponente</u>	79
2.3	Curva de Precipitação	80
2.3.1	<u>Modelo de Solução Sólida (SS)</u>	81
2.3.2	<u>Modelo de Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFS)</u>	82
2.3.3	<u>Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas (MSS)</u>	85
2.4	Curva Calor versus Temperatura	97
2.5	Estimativa das Composições	99
2.5.1	<u>Proposição da Função Objetivo</u>	100

2.5.2	<u>Algoritmo de Cálculo Utilizado para Minimização da Função Objetivo</u>	106
2.6	Seleção de Correlações	108
2.6.1	<u>Seleção de Correlações a partir de propriedades experimentais dos compostos puros</u>	108
2.6.2	<u>Seleção de Correlações a partir de dados experimentais da TIAC</u>	109
2.6.3	<u>Seleção de Correlações a partir de dados experimentais de curvas de precipitação</u>	112
2.6.4	<u>Seleção de Correlações a partir de curvas calor versus temperatura experimentais</u>	114
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	116
3.1	Previsão da TIAC e Curvas de Precipitação	116
3.1.1	<u>Modelo de Solução Sólida (SS)</u>	116
3.1.2	<u>Modelo de Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFS)</u>	130
3.1.3	<u>Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas (MSS)</u>	135
3.1.4	<u>Comparação entre os modelos SS, MFS e MSS</u>	169
3.2	Previsão de Curvas Calor versus Temperatura	170
3.2.1	<u>Modelo de Solução Sólida (SS)</u>	170
3.2.2	<u>Modelo de Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFS)</u>	174
3.2.3	<u>Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas (MSS)</u>	177
3.3	Estimativa das Composições	189
3.3.1	<u>Modelo de Solução Sólida (SS)</u>	189
3.3.2	<u>Modelo de Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFS)</u>	191
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	194
	REFERÊNCIAS	199
	APÊNDICE A – Variações nos modelos e correlações utilizadas	209
	APÊNDICE B – Comparação entre dados experimentais e valores encontrados pelas correlações	229
	APÊNDICE C – Resultados complementares	241

INTRODUÇÃO

Apesar de existirem relatos da utilização do petróleo desde a antiguidade, o início da indústria petrolífera moderna remonta ao século XIX. A descoberta desse recurso em quantidade comercial ocorreu em 27 de agosto de 1859, com um poço perfurado pelo "Coronel" Drake (Martínez, 1999; Marinho Jr., 1989).

Desde então, a importância do petróleo em nossa sociedade é extensa e fundamental, sendo uma das principais fontes de energia utilizadas pela humanidade. Adicionalmente, seus derivados são a matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo e têm um papel cada dia mais presente e relevante na vida das pessoas (Mariano, 2005).

Um dos problemas que continua sendo enfrentado pela indústria do petróleo e está sempre presente, da extração ao uso dos produtos refinados, do Mar do Norte ao Brasil, é a precipitação de parafinas em baixas temperaturas (Coutinho, 1998). Ademais, é necessário um bom conhecimento do assunto para o desenvolvimento de aditivos e produção de combustíveis com baixo ponto de névoa (Coutinho 1998, 2000).

Recentemente, o aumento da demanda de combustíveis fósseis encorajou empresas brasileiras e companhias de todo o mundo a investir muito dinheiro na exploração *offshore*, o que levou a um grande impacto no problema de precipitação de parafinas por causa da baixa temperatura que o óleo cru precisa enfrentar durante o transporte (Martos et al., 2010).

Particularmente em dutos, a formação da fase cera aumenta a perda de carga, elevando conseqüentemente os custos com o transporte e reduzindo a produtividade, levando frequentemente a sua obstrução (Coutinho e Dauridon, 2001). O conhecimento do fenômeno de precipitação é importante no projeto de dutos submarinos, sendo considerado na definição do isolamento térmico e posteriormente na fase de operação para a determinação de rotinas operacionais, como lançamento de *pig* de limpeza.

Com a finalidade de prever este fenômeno, nos últimos vinte e cinco anos, diferentes modelos termodinâmicos foram propostos para simular a precipitação de parafinas. Esses modelos dividem-se em duas principais vertentes, uma que considera a fase sólida como solução sólida e outra que assume a formação de múltiplas fases sólidas puras. A primeira abordagem proposta foi a de solução sólida, como nos trabalhos de Won (1985,1989), Pedersen e Skovborg (1991), Coutinho e Stenby (1996), Coutinho (1998) e Heidemann et al. (2005). Esses modelos inicialmente apreciavam apenas a presença de uma solução sólida,

entretanto, em 1998, Coutinho considerou a formação de mais de uma solução sólida através da proposição de uma versão preditiva do modelo de UNIQUAC.

O modelo de múltiplas fases sólidas puras foi inicialmente proposto por Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz (1996), e conforme a própria denominação, contempla a formação de fases sólidas puras. Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar (2000) e Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikalajahi (2008) também desenvolveram modelos seguindo essa abordagem.

Diferentes fases sólidas são consideradas dependendo do modelo termodinâmico. Isso ocorre pois para n-parafinas existem diversas fases sólidas, divididas em quatro grupos principais: *rotator*, triclínica, monoclínica e ortorrômbica (Broadhurst, 1962; Turner, 1971). Na fase *rotator*, existe grande liberdade de rotação das moléculas ao longo dos eixos, o que não ocorre nas demais fases, que frequentemente serão chamadas de fases cristalinas não *rotator* no presente trabalho. Won (1986,1989) negligenciou a transição sólido-sólido. Coutinho e Stenby (1996) e Coutinho (1998) supuseram que a precipitação ocorre normalmente abaixo da temperatura de transição sólido-sólido, implicando apenas na existência da fase ortorrômbica em seus modelos. Posteriormente, o modelo de Heidemann (2005) possibilitou a formação das fases ortorrômbica e *rotator* concomitantemente.

O principal objetivo dos modelos termodinâmicos conhecidos atualmente é a determinação da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) e/ou da Curva de precipitação. Neste trabalho é proposta a construção da curva que relaciona a temperatura com o calor sensível e latente envolvido nas transições de fases durante o experimento. Para atingir esse objetivo, é fundamental o estudo dos eventos térmicos envolvidos na precipitação de n-parafinas.

Com esta finalidade, trabalhos contendo correlações entre diagramas de fase de misturas binárias de n-parafinas e seus termogramas foram estudados, além de trabalhos envolvendo misturas mais complexas de n-alcanos e ceras, objetivando a identificação das principais trocas térmicas envolvidas. Os trabalhos de Rajabalee et al. (1999a e 1999b), o de Fu et al. (2011) e o de Sabour et al. (1995) concluíram que, apesar de haver muitas transições de fase nos sistemas estudados, o termograma acusa dois picos principais, relacionados à transição líquido-*rotator* e à *rotator*-fase cristalina não *rotator*.

Dessa forma, a previsão da fase *rotator* é importante principalmente na geração do termograma, pois apresenta entalpia de transição de fase (seja para líquido ou para fases cristalinas não *rotator*) significativa. De todas as propostas estudadas, a de Heidemann *et al.* (2005) é a mais completa com relação às fases sólidas consideradas, viabilizando a previsão da transição da fase líquida para a *rotator* ou para a ortorrômbica, com a possibilidade de

transição sólido-sólido e de existência de mais de uma fase ortorrômbica. Assim, a fim de reproduzir a curva calor vs. temperatura, é possibilitada no presente trabalho, com a diminuição da temperatura, a transição da mistura líquida de n-parafinas para uma fase *rotator* e para fases cristalinas não *rotator*, permitindo a formação de múltiplas soluções sólidas.

Além de possibilitar a transição sólido-sólido é necessário avaliar a representação da fase *rotator*. Heidemann et al. (2005) utiliza para esse intuito o modelo de Wilson proposto por Coutinho et al. (1996) para fases sólidas ortorrômbicas. O presente trabalho fará essa análise, considerando a premissa da idealidade da fase *rotator* (conforme sugerido por Provost et al. (1999)), o modelo de Wilson (utilizado para esse intuito por Heidemann et al. (2005)) e o *Chain Delta Lattice* multicomponente (desenvolvido por Coutinho, Andersen e Stenby (1996) para fase *rotator* de misturas binárias e estendido para misturas multicomponentes na presente tese).

A modelagem direta do termograma de uma mistura de n-parafinas não foi encontrada na literatura, apenas a previsão da distribuição de n-parafinas utilizando dados de ensaios DSC. Além da proposição dessa modelagem, neste trabalho, a curva calor vs. temperatura é comparada com a gerada por ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) encontrados na literatura, objetivando a previsão da composição da mistura, partindo apenas da informação de quais componentes estão presentes.

Na tese de Fuentes (2010) foi desenvolvida uma metodologia para encontrar a pseudocomposição do petróleo a partir de um termograma, considerando resultados de ensaios de DSC e de cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC). A presente proposta pretende estimar a distribuição de n-alcanos apenas com os resultados da calorimetria diferencial de varredura, contribuindo potencialmente para a literatura com o desenvolvimento de um procedimento menos dispendioso.

Adicionalmente, Fuentes (2010) ignorou a troca térmica das transições sólido-sólido, que possui evento térmico de magnitude significativa, e considerou a fase líquida como ideal e a sólida como múltiplas fases puras. Propôs-se, no desenvolvimento deste trabalho, um modelo termodinâmico de precipitação de parafinas com a inclusão da transição de fase *rotator*-ortorrômbica em ambas as abordagens, soluções sólidas e múltiplas fases sólidas puras (MFS). A vertente de soluções sólidas será subdividida em duas, a de solução sólida (SS), em que apenas uma solução é formada, e a de múltiplas soluções sólidas (MSS), que permite a formação de fases *rotator* e ortorrômbicas.

Adicionalmente, diversas correlações de propriedades de n-parafinas são encontradas na literatura. Cerca de 60 foram estudadas no presente trabalho, comparando-se seu desempenho na predição de propriedades de compostos puros e na geração de valores para a TIAC, curvas de precipitação e curvas calor vs. temperatura.

Dessa forma, serão apresentados no primeiro Capítulo desta tese a avaliação dos modelos de precipitação de parafinas existentes, o estudo das principais trocas térmicas envolvidas nas transições sólido-sólido de n-alcenos, e as lacunas encontradas na literatura, além dos conceitos termodinâmicos para o equilíbrio sólido-líquido.

No Capítulo 2 serão expostos os algoritmos de cálculo para os modelos de solução sólida (SS) e múltiplas fases sólidas puras (MFS), além de se propor a nova metodologia de cálculo para o modelo denominado múltiplas soluções sólidas (MSS), que considera a ocorrência de fases sólidas *rotator* e ortorrômicas. Neste mesmo Capítulo será exibida a metodologia proposta para geração da curva calor vs. temperatura e o algoritmo para estimativa da composição de misturas de n-parafinas através da comparação dessa curva com as obtidas experimentalmente, retiradas da literatura.

O Capítulo 3 apresentará os resultados gerados para a TIAC, curvas de precipitação, composições globais da fase sólida e curvas calor vs. temperatura para os três modelos abordados, comparando o desempenho dos modelos SS e MSS para misturas que apresentam pequenas diferenças de tamanho entre seus componentes, e dos modelos MFS e MSS em misturas em que essa diferença é bem significativa. No Capítulo 4 são tecidas as conclusões do presente trabalho, assim como as oportunidades para estudos futuros.

Por fim, são apresentados três Apêndices: o A, que exhibe as correlações para cálculos de propriedades de parafinas puras; o B, que compara os valores gerados por estas correlações com dados experimentais encontrados na literatura; e o C, que contém alguns resultados complementares aos demonstrados no Capítulo 3.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Conceitos Termodinâmicos

1.1.1 Equilíbrio de Fases

A solução de um problema de equilíbrio de fases é encontrada quando o potencial químico de cada componente tem o mesmo valor em todas as fases (Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1999). Essa afirmação está representada na Equação (1) para duas fases, α e β , em equilíbrio.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

O conceito do potencial químico foi introduzido por Gibbs em 1875, entretanto, essa grandeza não pode ser medida e não possui um equivalente direto que permita identificá-la com a realidade física. Por isso, para estabelecer a relação entre o potencial químico e a temperatura é interessante introduzir funções auxiliares como fugacidade e atividade (Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1999).

O conceito de fugacidade foi proposto por Lewis, estando exposto na Equação (2).

$$\mu_i - \mu_i^0 = R.T. \ln \frac{\widehat{f}_i}{f_i^0} \quad (2)$$

sendo μ_i^0 e \widehat{f}_i^0 o potencial químico e a fugacidade em um estado de referência arbitrário, respectivamente (Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1999).

Para as fases α e β , a Equação (2) transforma-se nas Equações (3) e (4).

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{\alpha 0} = R.T. \ln \frac{\widehat{f}_i^\alpha}{\widehat{f}_i^{\alpha 0}} \quad (3)$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{\beta 0} = R.T. \ln \frac{\widehat{f}_i^\beta}{\widehat{f}_i^{\beta 0}} \quad (4)$$

Substituindo as Equações (3) e (4) na relação de equilíbrio, Equação (1), obtém-se:

$$\mu_i^{\alpha 0} + R.T. \ln \frac{\widehat{f}_i^\alpha}{\widehat{f}_i^{\alpha 0}} = \mu_i^{\beta 0} + R.T. \ln \frac{\widehat{f}_i^\beta}{\widehat{f}_i^{\beta 0}} \quad (5)$$

Considerando que o estado de referência é o mesmo para uma dada substância em ambas as fases, relação de equilíbrio equivalente é alcançada, conforme Equação (6).

$$\widehat{f}_i^\alpha = \widehat{f}_i^\beta \quad (6)$$

Essa equação fornece uma forma muito útil para a realização de cálculos de equilíbrio, uma vez que pode substituir sem perda de generalidade a equação fundamental em termos de potencial químico, sendo mais conveniente para aplicação em problemas físicos (Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1999).

1.1.2 Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido

A base para representar a condição de equilíbrio sólido-líquido está exibida na Equação (7), em que a uniformidade de T e P é implícita (Smith, Van Ness e Abbott, 2000).

$$\widehat{f}_i^L = \widehat{f}_i^S \quad (7)$$

A fugacidade pode ser calculada por modelos de coeficiente de fugacidade ($\widehat{\phi}_i$), ou de atividade (γ_i), conforme Equações (8) e (9), respectivamente, em que f_i é a fugacidade de i puro no estado físico da fase, P é a pressão e x_i é a fração molar de i.

$$\widehat{f}_i = x_i \cdot \widehat{\phi}_i \cdot P \quad (8)$$

$$\hat{f}_i = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i \quad (9)$$

Considerando que a fase sólida e a líquida são representadas por modelos de coeficiente de atividade, a igualdade da Equação (7) pode ser substituída pela Equação (10).

$$x_i^L \cdot \gamma_i^L \cdot f_i^L = x_i^S \cdot \gamma_i^S \cdot f_i^S \quad (10)$$

Sendo x_i^L e x_i^S as frações molares do componente i nas fases líquida e sólida, respectivamente. De forma equivalente:

$$x_i^L \cdot \gamma_i^L = x_i^S \cdot \gamma_i^S \cdot \psi_i \quad (11)$$

Sendo:

$$\psi_i = \frac{f_i^S}{f_i^L} \quad (12)$$

A razão entre as fugacidades sólida e líquida pode ser escrita na forma expandida, dada pela Equação (13).

$$\frac{f_i^S(T, P)}{f_i^L(T, P)} = \frac{f_i^S(T, P)}{f_i^S(T_i^f, P)} \cdot \frac{f_i^S(T_i^f, P)}{f_i^L(T_i^f, P)} \cdot \frac{f_i^L(T_i^f, P)}{f_i^L(T, P)} \quad (13)$$

A fugacidade da fase líquida na temperatura de fusão (T_i^f) é igual à fugacidade da fase sólida nessa mesma temperatura, dessa forma a Equação (13) pode ser simplificada:

$$\frac{f_i^S(T, P)}{f_i^L(T, P)} = \frac{f_i^S(T, P)}{f_i^S(T_i^f, P)} \cdot \frac{f_i^L(T_i^f, P)}{f_i^L(T, P)} \quad (14)$$

A relação $f_i(T, P)/f_i(T_i^f, P)$ pode ser representada na forma a seguir (Smith, Van Ness e Abbott, 2000):

$$\frac{f_i(T, P)}{f_i(T_i^f, P)} = \exp \int_{T_i^f}^T -\frac{H_i^R}{R \cdot T^2} dT \quad (15)$$

Smith, Van Ness e Abbott (2000) aplicam a Equação (15) para as fases sólida e líquida, substituindo as expressões na Equação (14). Obtém-se a Equação (17) através desse procedimento e da consideração exposta na Equação (16).

$$-(H_i^{R,S} - H_i^{R,L}) = -[(H_i^S - H_i^{gi}) - (H_i^L - H_i^{gi})] = H_i^L - H_i^S \quad (16)$$

$$\psi_i = \exp \int_{T_i^f}^T -\frac{H_i^L - H_i^S}{R \cdot T^2} dT \quad (17)$$

Para efetuar a integral são necessárias as definições das Equações (18) e (19).

$$H_i(T) = H_i(T_i^f) + \int_{T_i^f}^T C p_i dT \quad (18)$$

$$C p_i(T) = C p_i(T_i^f) + \int_{T_i^f}^T \left(\frac{\partial C p_i}{\partial T} \right)_P dT \quad (19)$$

Aplicando as Equações (18) e (19) para cada fase e substituindo na Equação (17), obtém-se a Equação (20), que em conjunto com a Equação (11) fornece uma base formal para a solução de problemas envolvendo equilíbrio sólido-líquido.

$$\begin{aligned} \ln \psi_i = & \frac{\Delta^f H_i}{R \cdot T_i^f} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} \right) + \frac{\Delta^f C p_i}{R} \left(\frac{T^f}{T} - \ln \left(\frac{T^f}{T} \right) - 1 \right) \\ & + \int_{T_i^f}^T \frac{1}{R \cdot T^2} \int_{T_i^f}^T \int_{T_i^f}^T \left[\frac{\partial (C p_i^L - C p_i^S)}{\partial T} \right]_P dT dT dT \end{aligned} \quad (20)$$

A integral tripla, segundo Smith, Van Ness e Abbott (2000) tem pequena contribuição, sendo normalmente desprezada.

O fato da integral tripla ser desprezada foi observado no estudo de modelos termodinâmicos¹ existentes para o fenômeno de precipitação de parafinas. No entanto, a

¹Won (1986, 1989); Pedersen e Skovborg (1991); Coutinho, Andersen e Stenby (1995, 1996); Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz (1996); Coutinho e Stenby (1996); Coutinho et al. (1996, 2006); Coutinho (1998, 1999,

maioria dos modelos² consideram um termo adicional, relacionado à transição de fase sólido-sólido que ocorre nos n-alcenos. As transições de fase das n-parafinas serão abordadas na seção 1.2.

Para considerar o efeito da transição de fase sólido-sólido, o desenvolvimento da nova equação é realizado da mesma maneira que para a Equação (20), incluindo o termo referente a entalpia na temperatura de transição de fase sólido-sólido na Equação (18).

Considerando a transição de fase sólido-sólido e desconsiderando o último termo da Equação (20), obtém-se a Equação (21), que é base para os modelos termodinâmicos de precipitação de parafinas. As variações da Equação (21) para cada modelo termodinâmico estudado são encontradas na seção 1.3.3.

$$\ln\psi_i = \frac{\Delta^f H_i}{R \cdot T_i^f} \cdot \left(1 - \frac{T_i^f}{T}\right) + \frac{\Delta^t H_i}{R \cdot T_i^t} \cdot \left(1 - \frac{T_i^t}{T}\right) + \frac{\Delta^f C p_i}{R} \cdot \left(\frac{T^f}{T} - \ln\left(\frac{T^f}{T}\right) - 1\right) \quad (21)$$

1.2 Transições de Fases Sólidas e Trocas Térmicas Associadas

O estudo das fases sólidas de parafinas iniciou na primeira metade do século passado e desde então vem sendo avaliado extensivamente. Entretanto, foi apenas próximo de 1960 que as amostras continham pureza suficiente para avaliar as diferentes fases sólidas, uma vez que a presença de impurezas leva à formação preferencial da fase ortorrômbica (Turner, 1971).

Para a avaliação das fases sólidas e das transições de fase correspondentes são utilizados métodos cristalográficos e calorimétricos, sendo a difração de raio-X e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) as técnicas mais utilizadas ao longo dos anos para os estudos referentes as n-parafinas.

A presente tese objetiva a construção de curva calorimétrica através de modelagem termodinâmica e sua comparação com a curva obtida via DSC. A calorimetria diferencial de

2000); Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar (2000); Nichita, Goual e Firoozabad (2001); Coutinho e Dauridon (2001); Sofyan, Ghajar e Gasem (2003); Ji et al. (2004); Heidemann et al. (2005); Coutinho, Mirante e Pauly (2006); Escobar-Remolina (2006); Esmailzadeh, Fathi Kaljahi e Ghanaei (2007); Chen et al. (2007); Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikaljahi (2008, 2012); Tabatabaei-Nejad e Khodapanah (2009); Rahimpour et al. (2013).

²Coutinho, Andersen e Stenby (1995, 1996); Coutinho e Stenby (1996); Coutinho et al. (1996, 2006); Coutinho (1998, 1999, 2000); Nichita, Goual e Firoozabad (2001); Coutinho e Dauridon (2001); Ji et al. (2004); Heidemann et al. (2005); Coutinho, Mirante e Pauly (2006); Esmailzadeh, Fathikaljahi e Ghanaei (2007); Chen et al. (2007); Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikaljahi (2008, 2012).

varredura tem uma taxa de aquecimento ou resfriamento controlada, em que são comparadas as temperaturas da amostra e de uma referência para medir a quantidade de calor retirado ou fornecido. A quantidade de calor está relacionada ao calor sensível e ao calor latente envolvido nas transições de fase.

No trabalho desenvolvido por Srivastava et al. (1993a) foi afirmado que a técnica de DSC proporciona informações valiosas sobre as energias envolvidas nas diversas fases, tornando possível a determinação de várias constantes termodinâmicas, apesar do equilíbrio termodinâmico não ser normalmente alcançado. Ademais, os autores ressaltam quanto à influência da taxa de aquecimento utilizada. Faust (1978) realizou os ensaios com diversas taxas de resfriamento e aquecimento e concluiu que quanto maior a taxa, mais distante a amostra está da condição de equilíbrio. A vantagem da técnica de DSC, segundo o autor, é que toda a curva de cristalização pode ser observada. Segundo Coutinho e Ruffier-Méray (1997), a técnica de DSC é simples e precisa.

Fuentes (2010) explicou que as principais dificuldades na aplicação da técnica de DSC são a baixa intensidade de sinal obtido, a influência dos efeitos cinéticos sobre a TIAC, a dificuldade de traçar a linha base e a falta de padrão para a integração do termograma. No entanto, afirma que é uma das técnicas que apresenta melhor resultado.

A seguir será discorrido sobre os estudos existentes relacionados às transições de fases sólidas e trocas térmicas associadas, para n-parafinas puras, misturas binárias e ceras.

1.2.1 n-Parafinas puras

Um trabalho importante para o conhecimento das estruturas cristalinas das fases sólidas de n-parafinas foi o de Broadhurst (1962). Nesse estudo, foram abordados quatro tipos de estruturas cristalinas de n-parafinas, a hexagonal (referenciada na presente tese como *rotator*), a ortorrômbica, a triclínica e a monoclínica. É explicitado que a fase hexagonal e a ortorrômbica têm as cadeias perpendiculares aos grupos terminais, existindo grande liberdade de rotação das moléculas ao longo dos eixos na fase *rotator*. As fases triclínica e monoclínica apresentam ângulos de 73° e 61° com os grupos terminais, respectivamente. Adicionalmente, as fases ortorrômbica, triclínica e monoclínica têm grande restrição de rotação ao longo dos eixos das moléculas. Essas fases com restrição de rotação serão frequentemente chamadas de fases cristalinas não *rotator* no presente trabalho.

Turner, em 1971, também estudou as fases sólidas das n-parafinas. Mencionou-se nesse trabalho que a fase *rotator* ocorre na maioria dos n-alcanos logo abaixo da temperatura de fusão e apresenta um estado com características de fases líquidas e sólidas cristalinas. Segundo o autor, a tendência à ordem é satisfeita pela existência de um *lattice* cristalino e a de desordem pela rotação das moléculas ao longo de seus eixos. Com relação às formas cristalinas mais densas que a *rotator*, Turner afirmou que a estrutura depende do tamanho da cadeia de carbono. Esse autor explorou as características de cada um dos quatro tipos de fases sólidas e discordou de Broadhurst (1962) quanto à estrutura *rotator*, afirmando que teria uma estrutura próxima à do líquido nas proximidades do ponto de fusão e não exatamente hexagonal. O autor ressaltou que a fase ortorrômbica é a fase presente em misturas de n-alcanos e a forma usual encontrada na presença de impurezas. Adicionalmente, afirmou que a estrutura encontrada em misturas de n-alcanos é diferente daquela em substâncias puras. Foi afirmado que a transição da fase *rotator* para a monoclinica é mais complexa do que para a ortorrômbica, sendo esta a preferencial como fase intermediária. Segundo o autor, essa preferência ocorre mesmo com a fase monoclinica tendo um estado de energia menor, pois a diferença energética entre as fases é pequena, tendo, dessa forma, pouca força motriz para a transição de fase ortorrômbica-monoclinica. A pequena diferença de Energia de Gibbs entre fases ortorrômbica e monoclinica para cadeias longas de n-parafinas foi mencionada também por Broadhurst (1962). A fase triclinica é citada por Turner como o menor estado energético para n-parafinas de pequena cadeia carbônica com número par de átomos de carbono.

A Tabela 1 apresenta as faixas de números de carbono em que cada uma das quatro fases supracitadas é estável, segundo Broadhurst (1962) e Turner (1971). Ressalta-se que a estabilidade das fases depende também da temperatura, sendo a *rotator* estável logo abaixo da temperatura de fusão e as demais fases em temperaturas mais baixas. A Figura 1 apresenta as temperaturas de transições de fase para n-alcanos unificadas por Broadhurst. Uma ressalva feita pelo autor foi que, apesar da fase hexagonal poder aparecer para compostos com números pares e inferiores a 22 átomos de carbono, por questão de simplicidade, essa fase não foi inserida na Figura 1 (b).

O comportamento distinto nas fases sólidas formadas por n-parafinas que contêm números pares ou ímpares de carbono, segundo Broadhurst (1962), deve-se a diferenças de empacotamento nos grupos terminais das cadeias. O autor explicitou que apenas n-parafinas com número par de carbonos na cadeia têm a simetria necessária para um empacotamento de baixa energia de ambos os grupos terminais nas fases monoclinica e triclinica. Turner (1971) também abordou a teoria que alterna valores de temperatura de fusão para parafinas com

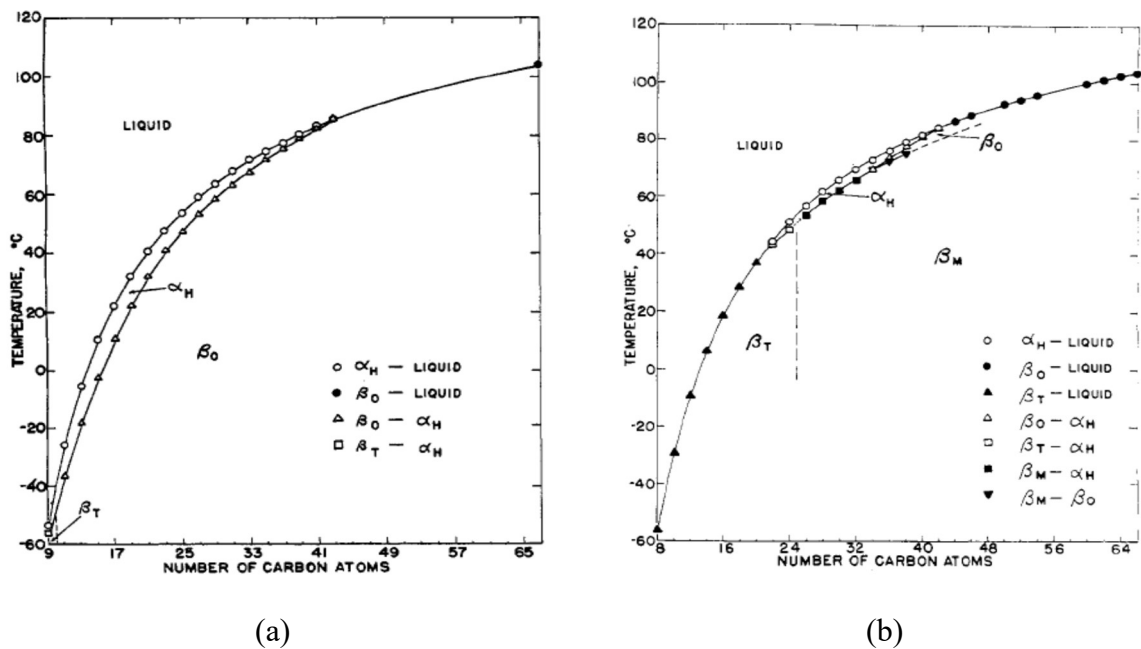
número de carbonos pares e ímpares na cadeia, que serão referidas frequentemente nesse texto como n-alcenos pares e ímpares.

Tabela 1 – Fases sólidas estáveis de n-parafinas segundo Broadhurst (1962) e Turner (1971).

Tipo de fase sólida	Nº de Carbonos na Cadeia	Broadhurst (1962)	Turner (1971)
		Faixas Estáveis de Nº de Carbonos	
<i>Rotator</i>	Pares	C ₂₂ a C ₄₄	C ₂₂ a C ₄₂
	Ímpares	C ₉ a C ₄₃	C ₉ a C ₄₃
Ortorrômbica (célula unitária ortorrômbica)	Pares	> C ₄₀	> C ₃₂
	Ímpares	> C ₉	> C ₉
Triclínica (célula unitária triclínica)	Pares	< C ₂₆ ou ≤ C ₂₆	< C ₂₆
	Ímpares	-	-
Monoclínica (célula unitária ortorrômbica)	Pares	> C ₂₆ ou ≥ C ₂₆	> C ₂₄ ou > C ₂₆
	Ímpares	-	-

Fonte: A autora, 2016.

Figura 1 – Temperaturas de transição de n-alcenos.



Legenda: (a) com número ímpar de carbono na cadeia. (b) com número par. α_H refere-se à fase *rotator*, β_0 à ortorrômbica, β_T à triclínica e β_M à monoclínica.

Fonte: TURNER, 1971, p. 250.

A influência do número par ou ímpar de átomos de carbono na cadeia de n-parafinas nas temperaturas de fusão e nas mudanças do volume específico associadas a transições de fase já havia sido observada no trabalho de Nelson, Webb e Dixon (1960) em seis n-parafinas a altas pressões, sendo esse efeito mais pronunciável nessa condição, segundo os autores.

No trabalho de Ghogomu et al. (1997b) foi observada a alternância de valores das entalpias de fusão para n-alcenos pares e ímpares, tendo os pares os maiores valores. Essa conclusão foi encontrada através de ensaios de calorimetria de n-alcenos puros com número de carbono entre 18 e 24, e atribuída às diferenças de estrutura das parafinas puras, triclinica para pares e ortorrômbica para ímpares.

Esse efeito de alternância foi discutido também por Gerson et al. (1993), através do estudo da cristalização de n-parafinas de $C_{18}H_{38}$ a $C_{29}H_{60}$. Os autores discutiram a possibilidade dos n-alcenos pares serem mais estáveis do que os ímpares, por se dissolverem a temperaturas mais altas. Aqueles se cristalizam na forma triclinica, enquanto estes na forma ortorrômbica. Foi observado pelos autores que a diferença entre as temperaturas de fusão dos compostos pares e ímpares reduz com o aumento no tamanho da cadeia, sugerindo a redução da diferença de estabilidade entre as formas monoclinica e triclinica dos compostos pares, com a ortorrômbica dos compostos ímpares. Esse comportamento pode ser devido à redução das interações entre os grupos terminais com o aumento do tamanho da cadeia.

Entretanto, os estudos de Dirand et al. (2002a) não corroboram o efeito de alternância. Os autores apresentaram uma revisão de entalpias e temperaturas de transições de fase de n-alcenos já presentes na literatura e concluíram que as diferenças de entalpias de fusão variam linearmente com o número de átomos de carbono da cadeia, independentemente desse número ser par ou ímpar.

A fase *rotator* foi estudada por diversos autores. No ano de 1981, Doucet, Denicolo e Craievich estudaram esta fase para o heptadecano, o nonadecano e o heneicosano, todos ímpares, a partir de ensaios de difração de raio-x. Segundo os autores a fase *rotator* para esses compostos apresenta empacotamento pseudo-hexagonal de dupla camada, com o eixo da cadeia perpendicular às camadas. Adicionalmente, os autores afirmaram que a fase *rotator* diferencia-se da ortorrômbica principalmente pela desordem na orientação das moléculas.

Nesse mesmo ano, a fase *rotator* do tricosano e do pentacosano foi estudada através de ensaios de raio-x e de DSC por Doucet et al. (1981). Os autores observaram uma transição de fase *rotator* I - *rotator* II, de uma fase pseudo-hexagonal para uma hexagonal com o aumento da temperatura. Doucet et al. (1981) afirmaram que para o heptadecano, o nonadecano e o heneicosano, a fusão ocorre antes da simetria hexagonal ser alcançada (RII).

A existência de duas fases *rotator* para n-alcenos puros que apresentam estrutura triclinica e ortorrômbica foi observada novamente por Chazhengina et al. (2003) através de ensaios de difração de raio-x.

Ungar (1983) estudou o comportamento das fases sólidas de n-alcenos ímpares e concluiu que até e incluindo o $C_{21}H_{44}$, os n-alcenos apresentam apenas um grande pico nos ensaios de DSC, enquanto a partir do $C_{23}H_{48}$ os termogramas tornam-se mais complexos, com maior número de transições de fase com menores efeitos térmicos. Essas transições de fase ocorrem tanto antes quanto depois da transição *rotator*-fase cristalina não *rotator*. Nesse trabalho, foi observada a existência de mais de uma fase *rotator* a partir do $C_{23}H_{48}$. Para todas as n-parafinas estudadas ($C_{11}H_{24}$ a $C_{25}H_{52}$) foi identificada a fase ortorrômbica a baixa temperatura.

O comportamento de fases sólidas de n-alcenos ímpares foi estudado também por Maroncelli et al. (1982). Nesse trabalho, os autores reportaram a presença de três transições de fase sólidas para o pentacosano, o hexacosano e o heptacosano. Para os compostos que contêm 19 a 23 átomos de carbono, foi reportada apenas uma transição de fase sólida-sólida. Com esses resultados, Maroncelli et al. (1982) afirmaram que existem pelo menos cinco fases sólidas distintas para n-alcenos.

No ano de 1984, Denicolo, Craievich e Doucet avaliaram as fases sólidas do tricosano e do tetracosano. O $C_{23}H_{48}$ apresenta quando puro, segundo os autores, uma fase ortorrômbica (O), a *rotator* quasihexagonal (RI), a *rotator* hexagonal (RII) e uma líquida. Já o $C_{24}H_{50}$ forma uma fase triclínica (T), uma *rotator* (RII) e uma líquida.

Craig et al. (1994) estudaram as estruturas dos n-alcenos de $C_{13}H_{28}$ a $C_{60}H_{122}$. Para as substâncias com número par de carbonos na cadeia, os autores concluíram que com o aumento da cadeia aumenta a simetria da estrutura, passando da triclínica ($C_{12}H_{26}$ a $C_{26}H_{54}$) para a monoclínica ($C_{28}H_{58}$ a $C_{36}H_{74}$) e posteriormente para a ortorrômbica (a partir do $C_{36}H_{74}$). Quando os n-alcenos são ímpares, a fase ortorrômbica está sempre presente. Ressaltou-se, nesse trabalho, que para o hexatriacontano foi encontrado um comportamento polimórfico, sendo observadas simultaneamente as estruturas monoclínica e ortorrômbica.

Ghogomu et al. (1997a) estudaram os n-alcenos puros com número de carbono entre 18 e 24, utilizando o etilbenzeno como solvente. Foi concluído que, com exceção do octadecano, todas as n-parafinas apresentaram a transição sólido-sólido.

No ano de 1999b, Rajabalee et al., através de informações de estudos anteriores, expuseram as formas cristalinas encontradas no hexacosano: a líquida, uma *rotator* hexagonal (RII), uma monoclínica (estável) e uma triclínica (metaestável). Já o octacosano puro, segundo os autores, pode ser encontrado na forma monoclínica, ortorrômbica, *rotator* e líquida, sendo a monoclínica mais estável do que a ortorrômbica. Nesse mesmo ano, os mesmos autores estudaram as estruturas do $C_{23}H_{48}$ e do $C_{25}H_{52}$ e explicitaram que o

pentacosano puro apresenta duas fases ortorrômbricas (O_i e O_{dci}), uma monoclínica (M_{dci}), três *rotator* (R_V , R_I e R_{II}) e uma líquida. Adicionalmente, afirmaram que o tricosano puro pode ser encontrado na forma das fases do pentacosano, com exceção da fase M_{dci} .

Metivaud et al. (1999) reportaram que o $C_{21}H_{44}$ puro pode estar na forma ortorrômbrica, *rotator* e líquida, enquanto o $C_{22}H_{46}$ puro apresenta a fase triclínica, duas fases *rotator* (hexagonal e ortorrômbrica de face centrada) e a fase líquida.

As fases existentes nas n-parafinas puras com número de carbono entre 8 e 28, segundo Mondieig, Rajabalee e Metivaud (2004), está sumarizada na Figura 2.

Figura 2 – Fases presentes em componentes puros de C_8H_{18} a $C_{28}H_{58}$.

n-parafinas pares					
C_8H_{18} - $C_{20}H_{42}$	T_p		→		Líquido
$C_{22}H_{46}$ - $C_{24}H_{50}$	T_p		→	R_I	→ R_{II} → Líquido
$C_{26}H_{54}$	M_{011}		→	R_{II}	→ Líquido
$C_{28}H_{58}$	M_{011}		→	R_{IV}	→ Líquido
n-parafinas ímpares					
$C_{17}H_{36}$ - $C_{21}H_{44}$	O_i		→	R_I	→ Líquido
$C_{23}H_{48}$ - $C_{25}H_{52}$	O_i	→ O_{dci}	→ M_{dci}	→ R_V	→ R_I → R_{II} → Líquido
$C_{27}H_{56}$	O_i	→ O_{dci}	→ M_{dci}	→ R_{III}	→ R_{IV} → Líquido

Legenda: T_p refere-se à fase triclínica, M_{011} à monoclínica, O_i e O_{dci} a fases ortorrômbricas e R_I , R_{II} , R_{III} e R_{IV} a fases *rotator*.

Fonte: Adaptado de MONDIEIG, D.; RAJABALEE, F.; METIVAUD, V., 2004, p. 787.

1.2.1.1 Trocas térmicas associadas às transições de fase

Como pode ser observado através do conteúdo exposto na seção anterior, o comportamento dos n-alcanos puros na fase sólida é bem polimórfico, sendo simplificadas as abordagens de fases sólidas realizadas por Broadhurst (1962) e Turner (1971). Atualmente, foram encontradas mais de uma fase *rotator*, monoclínica e ortorrômbrica para os n-alcanos.

Entretanto, apesar de existirem diversas transições de fase sólido-sólido, os efeitos térmicos são pronunciados apenas na transição *rotator*-fase cristalina não *rotator*. Essa conclusão é retirada a partir dos entendimentos de alguns autores explicitados a seguir. Turner (1971) afirmou que os efeitos térmicos de transição entre fases que mantêm a mesma célula unitária, ortorrômbrico-monoclínico, por exemplo, são muito reduzidos, não sendo

identificados por métodos termográficos. Esse mesmo autor enfatizou a pequena diferença energética entre as estruturas monoclinica e ortorrômbica. A pequena diferença de energia de Gibbs entre estas fases para cadeias longas de n-parafinas foi mencionada também por Broadhurst (1962). Dirand et al. (2002b) afirmaram que a transição *rotator*-fase cristalina não *rotator* é caracterizada por um grande efeito térmico e que para as outras transições sólido-sólido esses efeitos são pouco pronunciados. Doucet et al. (1981) explicitaram que a transição de fase *rotator* I - *rotator* II corresponde a um pequeno pico nos resultados da calorimetria diferencial de varredura. Similarmente, Ungar (1983) encontrou um número maior de transições de fase com cadeias iguais ou maiores que do $C_{23}H_{48}$, entretanto, com menores efeitos térmicos. Chevallier et al. (2001) observaram que os picos com maior magnitude no termograma correspondem às transições *rotator*-fase cristalina não *rotator* e a de fusão, através de ensaios de espectrometria e calorimetria de n-alcenos ímpares de 21 a 29 átomos de carbono.

1.2.2 Misturas binárias de n-parafinas

No trabalho de Turner (1971) foram discutidas misturas binárias de n-parafinas, ressaltando sua grande complexidade, de forma que a mistura pode apresentar completa miscibilidade ou insolubilidade. O autor explicitou que a completa miscibilidade só ocorrerá se o tamanho e a forma cristalina forem similares. Continuou explanando que uma maior quantidade de uma n-parafina com pequena cadeia carbônica vai se dissolver em uma solução de n-alcenos longos sem afetar a estrutura destes. Nesse caso, são formados espaços na estrutura, mas o empacotamento permanece inalterado. Na situação oposta, ainda de acordo com o autor, mesmo adicionando pequenas quantidades de um composto com uma maior cadeia carbônica, ocorrerá distorção no empacotamento da solução de n-alcenos de menor massa molar. O autor esperava que em uma mistura de n-alcenos ímpares ocorreria a formação de solução sólida desde que a diferença no tamanho das cadeias não fosse expressiva. Para misturas binárias pares, o autor discorreu sobre a baixa probabilidade de formação de uma solução sólida, ressaltando a complexidade desses diagramas de fase.

Através da avaliação dos trabalhos de diversos autores sobre transição de fase em n-alcenos, Srivastava et al. (1993a) concluíram que o número de transições de fase dos n-alcenos depende do tamanho da cadeia carbônica e que o comportamento de fases das

misturas binárias é determinado pela estrutura cristalina dos sólidos puros e a disparidade de tamanho nas suas cadeias. Adicionalmente, os autores observaram que algumas misturas binárias se cristalizam em estados metaestáveis e, após algumas horas ou dias, segregam-se em duas fases imiscíveis. No caso em que os componentes têm diferença de até seis carbonos na cadeia, segundo os autores, uma solução sólida normalmente se forma, e a partir de uma diferença de dez carbonos não é formada uma solução metaestável e sim um sistema eutético.

Dirand e Achour-Boudjema (1996) estudaram a mistura $C_{20}H_{42}/C_{22}H_{46}$ e identificaram a existência de duas fases *rotator*, a referenciada como β -RI (fase *rotator* ortorrômbica) e a α -RII (*rotator*). Os autores enfatizaram que esse comportamento corresponde a uma generalização do comportamento estrutural de misturas de n-parafinas com diferença de dois números de carbono com o aumento da temperatura.

O trabalho de Chazhengina et al. (2003) focou na observação das mudanças de fase ocorridas na fase *rotator*. Os autores concluíram que misturas binárias de n-parafinas passam, à medida que a temperatura é aumentada, por duas fases *rotator*, corroborando com os trabalhos de Dirand et al. (2002b), Nouar et al. (1997a), Dirand e Achour-Boudjema (1996), Sabour et al. (1995), Jouti et al. (1995) e Denicolo, Craievich e Doucet (1984). Os ensaios de difração de raio X do trabalho de Chazhengina et al. (2003) foram realizados para misturas com variações de 17 a 37 átomos de carbono na cadeia.

Achour et al. (1998), através de avaliações de diagramas de fases binários, concluíram que o aumento da estabilidade de compostos sólidos binários com a elevação da temperatura no sistema $C_{22}H_{46}-C_{24}H_{50}$ pode ser explicado por uma capacidade térmica e entropia muito maiores nos compostos binários do que nos puros. A entalpia de formação desses binários é positiva, sendo a estabilidade causada por uma grande entropia de formação, que torna a energia de Gibbs de formação negativa.

Ghogomu et al. (1998) estudaram a solubilidade de n-alcanos em líquidos orgânicos comerciais, como o etilbenzeno, o m-xileno e o n-heptano. Foi observado o comportamento de misturas ternárias, compostas por um solvente e dois n-alcanos, sendo concluído que quando a diferença no número de carbonos entre parafinas é pequena, quatro ou menos, ocorre a formação de uma solução sólida metaestável. Quando a diferença no número de carbonos da cadeia é maior do que cinco, advém a precipitação de fases com menor solubilidade. Para os casos em que apenas uma n-parafina está presente ($C_{24}H_{50}$, $C_{28}H_{58}$, $C_{22}H_{46}$ e $C_{23}H_{48}$), foi observado que o sistema com o solvente apresenta comportamento próximo do ideal, com pouca interação entre a parafina e o solvente, sendo a solubilidade dependente apenas das propriedades do alcano.

Em 2000, Paunovic e Mehrotra estudaram as misturas binárias e terciárias formadas pelo hexadecano, octacosano e hentetracontano através de ensaios de calorimetria diferencial de varredura. Nesse trabalho a entalpia total de transições de fases encontrada experimentalmente foi menor que a teórica, sugerindo, segundo os autores, que os n-alcenos não formaram estruturas completamente cristalinas. É discutida também a interferência das taxas de aquecimento e resfriamento nos ensaios de DSC; quanto maior a taxa, maior é a altura e a largura dos picos das curvas, devido ao distanciamento do equilíbrio termodinâmico. Os termogramas do $C_{16}H_{34}$ e do $C_{41}H_{84}$ puros apresentaram apenas um pico, enquanto para o do $C_{28}H_{56}$ foram observados dois picos, referentes às transições líquido-rotator e rotator-fase cristalina não rotator. Para a mistura $C_{16}H_{34}$ e $C_{28}H_{56}$ são obtidos três picos em altas concentrações de octacosano, atribuídos à fusão de ambos os compostos e transição de fase sólido-sólido do $C_{28}H_{56}$. Com o aumento da concentração de octacosano, o pico referente à transição de fase sólido-sólido desaparece. Para a mistura $C_{16}H_{34}$ e $C_{41}H_{84}$ são obtidos dois picos – com exceção de altas concentrações do hexadecano, que apresenta apenas um pico – correspondentes às mudanças de fase líquido-sólido. Por fim, a mistura $C_{28}H_{56}$ e $C_{41}H_{84}$ apresenta três picos na maioria das composições, correspondendo às transições de fase líquido-sólido e rotator-fase cristalina não rotator do octacosano. Outro ponto observado em relação aos ensaios, é o fato das amostras passarem por subresfriamento com a diminuição da temperatura, ocasionando curvas com temperaturas menores do que quando as amostras estão sendo aquecidas. Foi observado pelos autores que as misturas são não ideais e que ocorrem misturas na fase sólida, apesar da grande diferença nos tamanhos da cadeia. Nas curvas das misturas ternárias foram observados três picos, tendo desaparecido o pico relativo à transição sólido-sólido do octacosano.

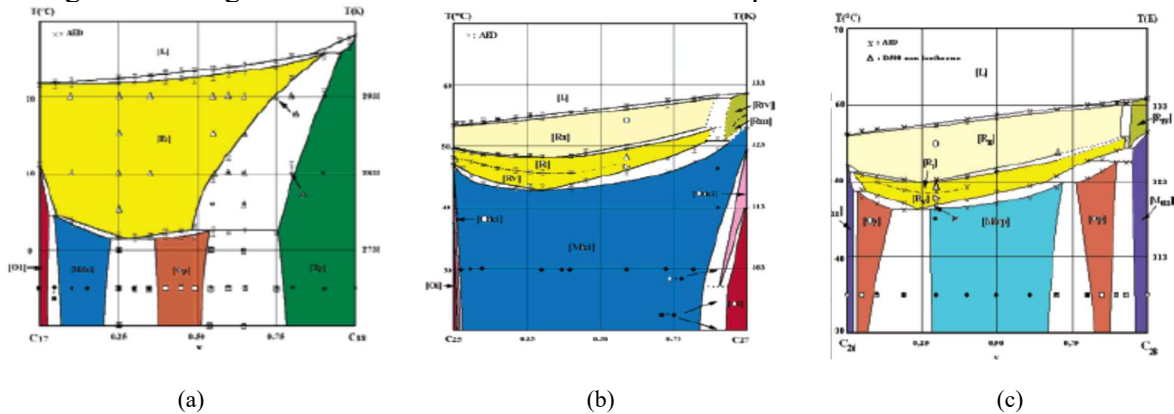
1.2.2.1 Diagramas binários

Diversos trabalhos foram desenvolvidos com o intuito de estudar as fases sólidas de n-parafinas através de ensaios laboratoriais. A maioria dos estudos foi realizada com n-parafinas com diferenças de um ou dois átomos de carbono nas suas cadeias. A seguir serão abordados alguns desses trabalhos, iniciando com misturas de n-alcenos com pequena diferença de tamanho entre suas cadeias. Posteriormente, serão citados estudos com misturas binárias que contêm diferenças mais significativas no tamanho das cadeias.

1.2.2.1.1 Misturas binárias de n-alcenos com $\Delta C_N \leq 2$

Em 2004, Mondieig, Rajabalee e Metivaud apresentaram 19 diagramas de fase experimentais de misturas binárias de n-parafinas divergindo em 1 ou 2 átomos de carbono. Os autores enfatizaram que o polimorfismo das misturas de n-alcenos é complexo. Para atestar essa informação, alguns desses diagramas de fase podem ser visualizados na Figura 3, em que cada cor representa uma fase sólida distinta. Nesse trabalho, concluiu-se que a mistura de componentes estabiliza várias fases adicionais, que não estavam presentes nos n-alcenos puros, devido à presença de diferentes tipos de defeitos favorecidos pela diferença de tamanho das moléculas na estrutura cristalina. Outra conclusão refere-se à miscibilidade completa nas fases *rotator* quando os componentes têm a mesma fase estável.

Figura 3 – Diagrama de fases de misturas binárias de n-parafinas.

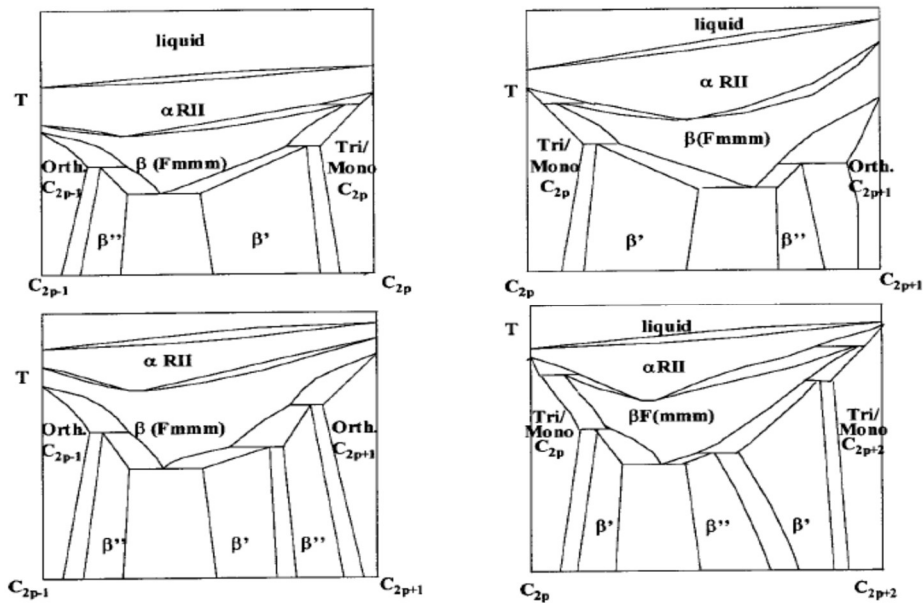


Legenda: (a) $C_{17}H_{36}$ e $C_{18}H_{38}$. (b) $C_{25}H_{52}$ e $C_{27}H_{56}$. (c) $C_{26}H_{54}$ e $C_{28}H_{58}$.

Fonte: MONDIEIG, D.; RAJABALEE, F.; METIVAUD, V., 2004, p. 789 - 791.

Dirand et al. (2002a) generalizaram o comportamento das misturas binárias da seguinte forma: soluções terminais em composição com a estrutura dos compostos puros existem com concentrações próximas a compostos puros, ademais, existem duas ($\Delta C_n=1$) ou três ($\Delta C_n=2$) soluções sólidas ortorrômbricas intermediárias. Com o aumento da temperatura ocorre a transição sólido-sólido passando por duas fases *rotator*. A generalização dos diagramas de fase pode ser visualizada na Figura 4. Ressalta-se que soluções terminais são as soluções sólidas que ocorrem nos extremos dos diagramas de fases, junto aos componentes puros.

Figura 4 – Generalização dos diagramas de fase para misturas binárias de n-alcenos com $\Delta C_n \leq 2$.



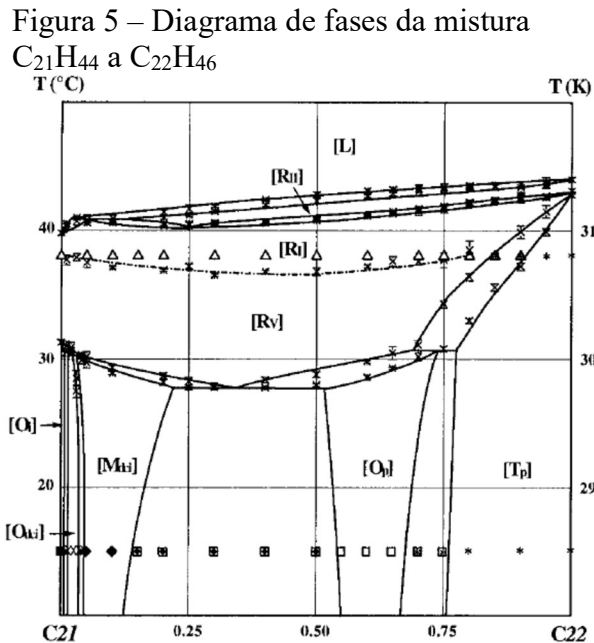
Fonte: DIRAND, M et al., 2002a, p. 132.

1.2.2.1.1.1 Misturas binárias de n-alcenos com $\Delta C_N=1$

Metivaud et al. (1999) estudaram a mistura de heneicosano e docosano. Foi reportado pelos autores que o $C_{21}H_{44}$ puro pode estar na forma ortorrômbica, *rotator* e líquida, enquanto o $C_{22}H_{46}$ puro apresenta a fase triclinica, duas fases *rotator* (hexagonal e ortorrômbica de face centrada) e a fase líquida. Nos experimentos com as misturas binárias foram encontradas fases adicionais às presentes nas substâncias puras: duas ortorrômbicas, uma monoclinica e uma *rotator*. Em suma, foram encontradas nove regiões monofásicas (três ortorrômbicas, uma monoclinica, uma triclinica, três *rotator* e uma líquida) e dez regiões de equilíbrio sólido-sólido, incluindo uma região com duas fases *rotator* em equilíbrio e duas regiões de equilíbrio sólido-líquido, ambas com fase sólida *rotator*. O diagrama de fases está apresentado na Figura 5.

Nouar et al. (1997b) estudaram as estruturas sólidas presentes na mistura de n-docosano e n-tricosano. Na temperatura de 293K foi encontrada uma solução triclinica e três soluções sólidas ortorrômbicas com a variação da composição da mistura. A fase triclinica e uma das fases ortorrômbicas são terminais e similares às estruturas observadas no $C_{22}H_{46}$ e no $C_{23}H_{48}$ puros, respectivamente. No ano seguinte, os mesmos autores construíram o diagrama

de fases desses componentes através de ensaios calorimétricos e de raio X. O diagrama de fases, Figura 6, apresenta sete regiões monofásicas, sendo duas *rotator* (RI e RII), uma triclinica e quatro ortorrômbricas.



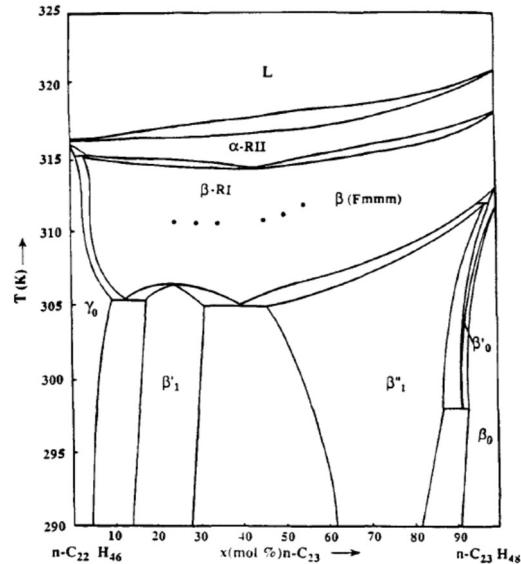
Legenda: R_I, R_{II} e R_V referem-se a fases *rotator*; O_p a fase ortorrômbrica, T_p a fase triclinica e M_{dcp} a fase monoclínica.

Fonte: METIVAUD, V. et al. 1999, p. 122.

No ano de 1984, Denicolo, Craievich e Doucet avaliaram a mistura de $C_{23}H_{48}$ e $C_{24}H_{50}$. O tricosano apresenta, quando puro, uma fase ortorrômbrica (O), a *rotator* quasi-hexagonal (RI), a *rotator* hexagonal (RII) e uma líquida. Já o tetracosano forma uma fase triclinica (T), uma *rotator* (RII) e uma líquida. Na mistura formada por esses dois componentes foram encontradas quatro fases sólidas, sendo uma ortorrômbrica, uma triclinica e duas *rotator*. Foi observada a coexistência das fases triclinica e ortorrômbrica, além da fase *rotator* (RI) com a triclinica. Esse mesmo diagrama de fases foi construído por Sabour et al. (1995), no entanto, foram encontradas duas fases ortorrômbricas adicionais às reportadas por Denicolo, Craievich e Doucet no ano de 1984. A mistura binária n-tricosano e n-tetracosano foi objeto de estudo novamente por Nouar et al. (1997a), que encontraram na temperatura de 293K quatro soluções sólidas ortorrômbricas e uma triclinica com a variação da composição da mistura, ou seja, mais uma fase ortorrômbrica com relação ao trabalho de Sabour et al. Adicionalmente, Nouar e colaboradores observaram que, com o aumento da temperatura, as fases anteriormente observadas passam pelas estruturas características das fases *rotator* RI e

RII, o que corrobora os dois estudos anteriormente citados. O diagrama de fases experimental do trabalho de Nouar et al. (1997a) encontra-se na Figura 7.

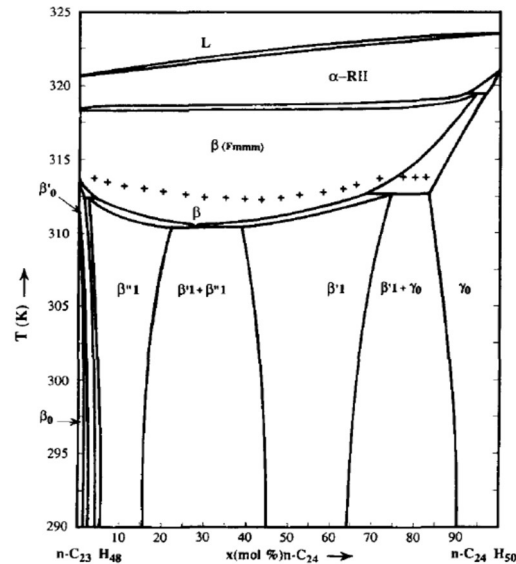
Figura 6 – Diagrama de fases da mistura $C_{22}H_{46}$ a $C_{23}H_{48}$.



Legenda: α -RII e β -RI referem-se a fases *rotator*, β , β'_1 , β''_1 , β_0 e β'_0 a fases ortorrômbricas e γ_0 à fase triclinica.

Fonte: NOUAR, H. et al. 1998a, p. 202.

Figura 7 – Diagrama de fases da mistura $C_{23}H_{48}$ a $C_{24}H_{50}$.



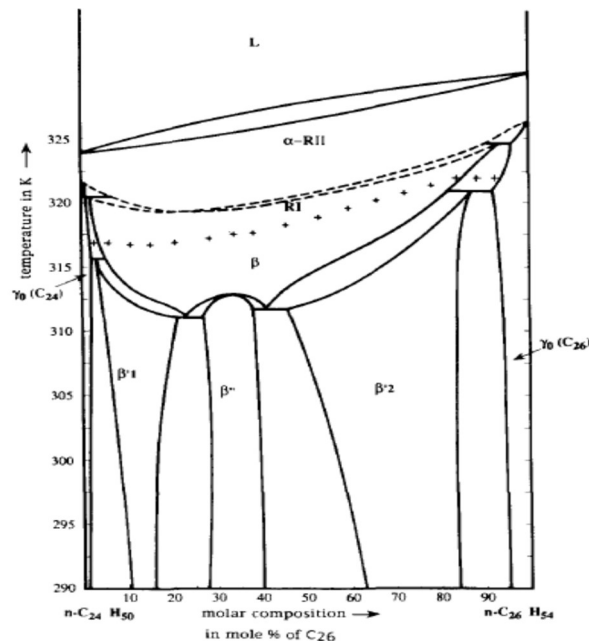
Legenda: α -RII refere-se à fase *rotator*, β , β'_1 , β''_1 , β_0 e β'_0 a fases ortorrômbricas e γ_0 à fase triclinica.

Fonte: NOUAR, H. et al. 1997a, p. 91.

1.2.2.1.1.2 Misturas binárias de n-alcenos pares com $\Delta C_N=2$

Achour-Boudjema et al. (1995) estudaram o comportamento estrutural de misturas de n-tetracosano e n-hexacosano, sendo observada a estrutura triclínica a baixa temperatura e a *rotator* RII a altas temperaturas para ambos os compostos puros. Na temperatura de 293K foram observadas cinco soluções sólidas com a variação na composição da mistura, duas terminais com estruturas próximas a dos compostos puros (triclínicas) e três intermediárias com estrutura ortorrômbica. Com o aumento da temperatura, as fases triclínicas passaram pela estrutura *rotator* RII. Os autores afirmaram ser provável a passagem pelas fases *rotator* RI e RII com o aumento da temperatura das soluções ortorrômbicas observadas. Em 1996, Achour-Boudjema, Bouroukba e Dirand construíram o diagrama de fases para a mistura desses mesmos componentes, que pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Diagrama de fases da mistura $C_{24}H_{50}$ e $C_{26}H_{54}$.



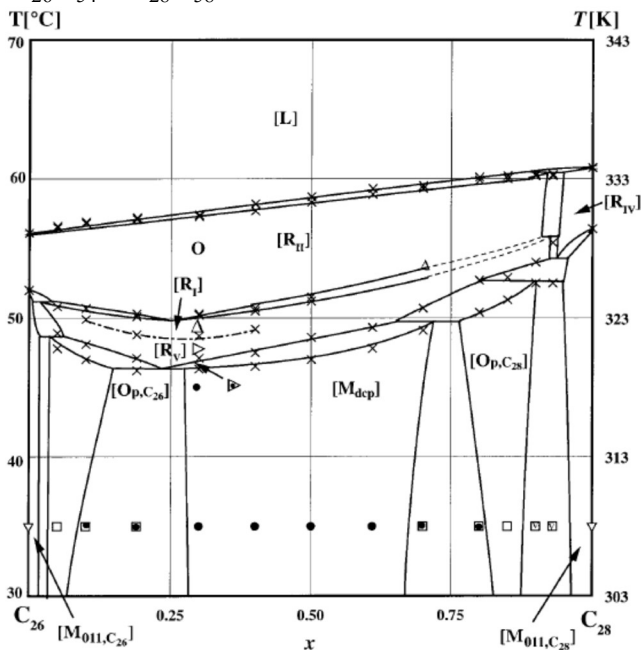
Legenda: α -RII e RI referem-se a fases *rotator*; β , $\beta'1$, β'' e $\beta'2$ a fases ortorrômbicas e γ_0 a fases triclínicas.

Fonte: ACHOUR-BOUDJEMA, Z.;
BOUROUKBA, M.; DIRAND, M. 1996, p. 254.

A mistura binária $C_{26}H_{54}$ e $C_{28}H_{58}$ foi estudada por Rajabalee et al. (1999b) e por Provost et al. (1999). Com informações de estudos anteriores, Rajabalee e colaboradores expuseram as formas cristalinas encontradas no hexacosano puro, a líquida, uma *rotator*

hexagonal (RII), uma monoclínica (estável) e uma triclínica (metaestável). Já o octacosano puro pode ser encontrado na forma monoclínica, ortorrômbica, *rotator* e líquida, sendo a monoclínica mais estável do que a ortorrômbica. Segundo Provost et al. (1999), esses compostos puros apresentam fases metaestáveis. Este autor construiu o diagrama de fases dessa mistura com composições de octacosano variando de 0,2 a 0,7. Esse diagrama apresenta, com o aumento da temperatura, uma fase ortorrômbica, duas *rotator* (RI e RII) e a líquida. No entanto, para o mesmo sistema, Rajabalee et al. identificaram nove regiões monofásicas (duas ortorrômbicas, três monoclínicas, três *rotator* e uma líquida) e dezesseis regiões de equilíbrio sólido-sólido, incluindo três regiões com duas fases *rotator* em equilíbrio e duas regiões de equilíbrio sólido-líquido, ambas com fase sólida *rotator*. Este diagrama de fases pode ser visualizado na Figura 9.

Figura 9 – Diagrama de fases da mistura $C_{26}H_{54}$ a $C_{28}H_{58}$.



Legenda: R_I, R_{II}, R_{IV} e R_V referem-se a fases *rotator*; M_{dcp} e M₀₁₁ a fases monoclínicas e O_p a fase ortorrômbica.

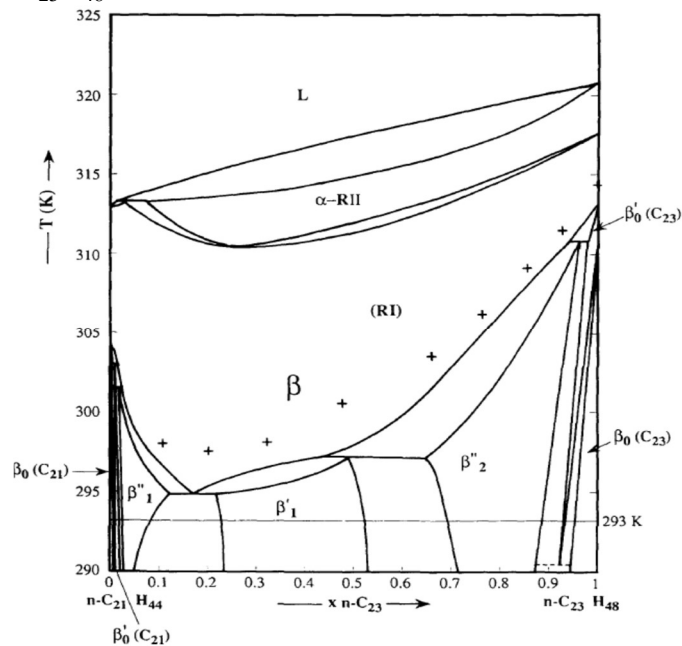
Fonte: RAJABALEE, F. et al. 1999b, p. 1924.

Turner (1971) previa baixa probabilidade de formação de uma solução sólida para misturas binárias de n-parafinas pares, ressaltando a complexidade desses diagramas de fase. Essa observação está condizente com o encontrado nos ensaios laboratoriais mais modernos, explorados nos parágrafos anteriores.

1.2.2.1.1.3 Misturas binárias de n-alcenos ímpares com $\Delta C_N=2$

Misturas de n-heneicosano e n-tricosano foram investigadas por Jouti et al. (1995). Na temperatura de 293K foram encontradas sete soluções sólidas ortorrômbricas com a variação da composição da mistura. Com o aumento da temperatura, as fases anteriormente observadas passam pelas estruturas características das fases *rotator* RI e RII. Foi enfatizado pelos autores que a fase RII não aparece para o $C_{21}H_{44}$ puro. Por fim, os autores concluíram que misturas sólidas de n-alcenos se comportam como ligas de metais, com difusão das moléculas no estado sólido, o que explica as transições sólido-sólido e a existência de soluções intermediárias. Os mesmos autores, no ano de 1996, construíram o diagrama de fases experimental para a mistura $C_{21}H_{44}$ e $C_{23}H_{48}$, representado na Figura 10.

Figura 10 – Diagrama de fases da mistura $C_{21}H_{44}$ a $C_{23}H_{48}$.



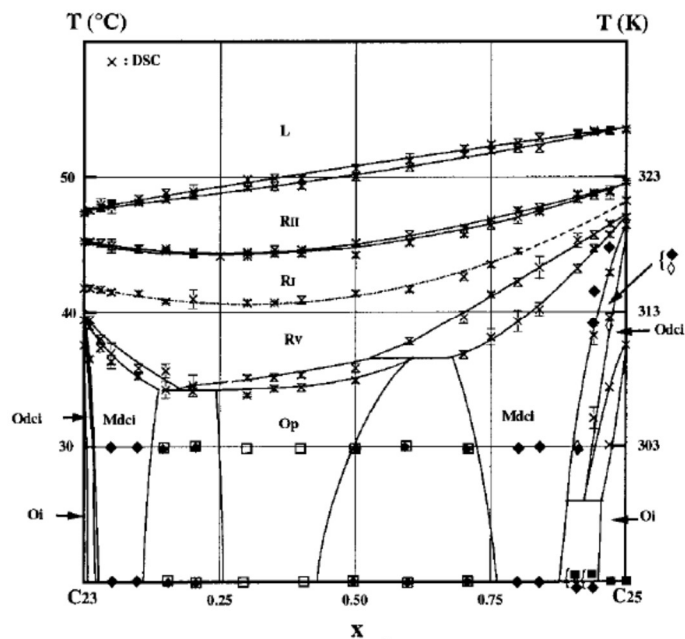
Legenda: α - RII e RI referem-se a fases *rotator* e β , β'_1 , β''_1 , β'_2 , β_0 e β'_0 a fases ortorrômbricas.

Fonte: JOUTI, B et al., 1996, p. 54.

Rajabalee et al. (1999a) estudaram a mistura binária $C_{23}H_{48}$ e $C_{25}H_{52}$. Foi explicitado nesse trabalho que o pentacosano puro apresenta duas fases ortorrômbricas (O_i e O_{dci}), uma monoclinica (M_{dci}), três *rotator* (R_V , R_I e R_{II}) e uma líquida. O tricosano puro pode ser encontrado na forma das fases do pentacosano com exceção da fase M_{dci} . O diagrama de fases

da mistura binária, representado na Figura 11, apresenta uma natureza bem polimórfica, com onze regiões monofásicas (cinco ortorrômbricas, duas monoclinicas, três *rotator* e uma líquida) e dezesseis regiões de equilíbrio sólido-sólido, incluindo três regiões com duas fases *rotator* em equilíbrio e duas regiões de equilíbrio sólido-líquido, ambas com fase sólida *rotator*. É enfatizado por Rajabalee et al. (1999a) que em misturas binárias de n-parafinas não há miscibilidade contínua, nem mesmo nos casos em que os compostos puros apresentam simetrias cristalinas.

Figura 11 – Diagrama de fases da mistura $C_{23}H_{48}$ a $C_{25}H_{52}$.



Legenda: R_I , R_{II} e R_V referem-se a fases *rotator*; O_p e O_i a fases ortorrômbricas, M_{dcp} à fase monoclinica.

Fonte: RAJABALEE, F. et al. 1999a, p. 2789.

Avaliando os trabalhos supracitados, conclui-se que, mesmo com compostos puros ímpares com simetrias cristalinas, ocorrem soluções intermediárias para as misturas binárias, não existindo a miscibilidade contínua. Além disso, a generalização do comportamento de misturas binárias feita por Dirand et al. (2002a), já apresentada, é simplista, não sendo válida para explicar o comportamento de diversas misturas, conforme observado nos ensaios experimentais apresentados.

1.2.2.1.2 Misturas binárias de n-alcanos pares e ímpares com $\Delta C_N > 2$

No trabalho de Dorset (1985) foram visualizadas apenas as fases sólidas ortorrômbica e *rotator* para a mistura de dotriacontano e hexatriacontano. Nas fases puras desses componentes é encontrada a fase monoclinica, o que reforça o argumento de que a presença de impurezas favorece a formação da fase ortorrômbica. Para a mistura tritriacontano e hexatriacontano foram encontradas as fases monoclinica e *rotator*. Com a visualização da solução sólida monoclinica, a hipótese de que parafinas não podem formar soluções sólidas estáveis devido a diferenças na estrutura cristalina foi contrariada, inclusive na presença de parafinas ímpares. Entretanto, segundo o autor, essa fase pode não estar no verdadeiro equilíbrio termodinâmico. Outra ressalva feita pelo autor foi que podem ter ocorrido mudanças sutis na estrutura cristalina sem a devida detecção pelo método utilizado.

No ano de 1996, Gilbert et al. estudaram misturas binárias do n-eicosano, n-octacosano, n-triacontano, n-dotriacontano, n-tettratriacontano com o n-hexatriacontano. Os autores concluíram que com o aumento da diferença entre os números de carbonos nas cadeias dos componentes da mistura de 2 para 8 a miscibilidade é reduzida, mas não o suficiente para a separação total das fases. Apenas para a mistura $C_{20}H_{42}$ e $C_{36}H_{74}$ ocorreu a formação de uma mistura eutética.

Petitjean et al. (2002) estudaram, através de ensaios de raio X, as misturas de pentacontano-pentacosano e pentacontano-tricosano. Foi observado pelos autores que não há uma organização das moléculas menores inseridas nas unidades cristalográficas das maiores, sendo concluído que os diagramas de fase formados são sistemas eutéticos. Esse trabalho permite concluir que quando há grandes diferenças nos tamanhos das cadeias ocorre a formação de sistemas eutéticos, entretanto, para essa situação ocorrer essa diferença deve ser bem significativa.

Matheson e Smith (1985) desenvolveram uma correlação, Equação (22), para prever quando a diferença no tamanho das cadeias de duas n-parafinas torna-se proibitiva para formação de uma solução sólida contínua. Essa diferença seria de 22%, entretanto, como observado nos trabalhos supracitados, não ocorre solubilidade contínua nem mesmo para misturas binárias com diferenças de dois átomos de carbono entre seus componentes.

$$C_N^{max} = 1,224 \cdot C_N^{min} - 0,411 \quad (22)$$

1.2.2.2 Trocas térmicas associadas às transições de fase

Pelo exposto nesta seção, conclui-se que as misturas binárias de n-alcenos têm uma natureza muito polimórfica, entretanto, nem todas as trocas térmicas envolvidas nas transições de fase são de grande magnitude.

Por exemplo, nos trabalhos de Fu et al. (2011a), Paunovic e Mehrotra (2000), Rajabalee et al. (1999a e 1999b), Metivaud et al. (1999), Provost et al. (1999), Sabour et al. (1995), Jouti et al. (1995) e Hammami e Mehrotra (1995) são observados dois picos principais nos termogramas, com magnitude muito superior aos demais, correspondentes às transições líquido-*rotator* e a *rotator*-fase cristalina não *rotator*.

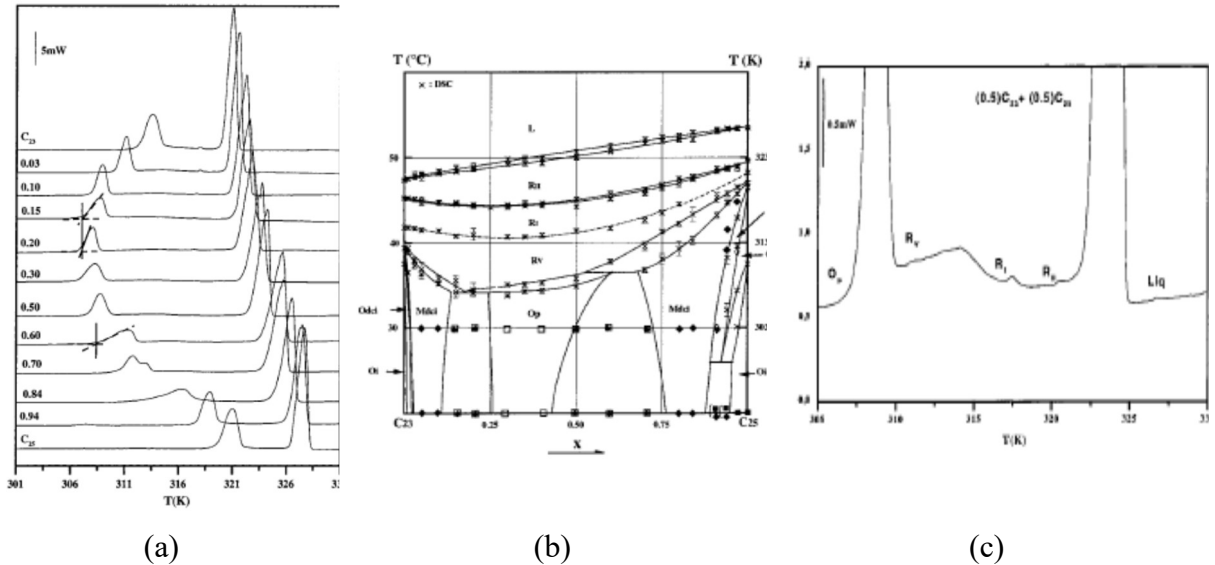
Ademais, Provost et al. (1999) não detectou a transição RI-RII por DSC, por ter entalpia de transição muito baixa, segundo os autores. Nouar et al. (1997a) também observou que a transição de fase *rotator* RI-RII tem pequeno efeito entálpico. Similarmente, Fu et al. (2011a) enfatizou que o pico dessa transição de fase no termograma é bem reduzido quando comparado com os relacionados às transições líquido-*rotator* e *rotator*-fase cristalina não *rotator*.

Adicionalmente, Rajaballe et al. (1999b) desconsideraram em seu trabalho as variações energéticas entre fases *rotator* e concluem que em termos de entalpia de transição não é necessário diferenciar as fases O_i , O_{dci} (fases ortorrômicas) e M_{dci} (fase monoclinica). Os autores ainda estendem esta conclusão para as fases O_p e M_{dcp} , justificando através da similaridade estrutural, e considerando, desta forma, a mesma variação energética de O_p e M_{dcp} para *rotator* do que a partir de O_i , O_{dci} e M_{dci} .

A Figura 12, que apresenta o diagrama de fases e o termograma da mistura binária tricosano e pentacosano, foi incluída de forma a explicitar as principais trocas térmicas envolvidas.

Observa-se na Figura 12 (b) que o diagrama de fases dessa mistura apresenta diversas fases sólidas, entretanto o termograma, Figura 12(a), apresenta dois picos principais, relacionados a transições de fase líquido-*rotator* e *rotator*-fase cristalina não *rotator*. A Figura 12 (c) amplia o termograma da Figura 12 (a) expondo as mudanças de fase com menor efeito entálpico.

Figura 12 – $C_{23}H_{48}$ e $C_{25}H_{52}$: diagrama de fase e termogramas.



Legenda: (a) Termograma em diversas composições. (b) Diagrama de fases. (c) Termograma ampliado para $x(C_{23}H_{48})=0,5$.

Fonte: RAJABALEE et al., 1999a, p. 2789-2792.

1.2.3 Misturas multicomponentes

Nouar et al. (1998b) construíram o diagrama de fases da mistura ternária n-docosano, n-tricosano e n-tetracosano. Nesse estudo, foram encontradas soluções sólidas terminais próximas aos componentes puros, além de três fases ortorrômbicas. Segundo os autores, as n-parafinas pares, com o aumento da temperatura, passam pelas fases triclinica, *rotator* e líquida, enquanto as ímpares por duas fases ortorrômbicas, duas *rotator* e uma líquida. As misturas binárias apresentam fases similares às dos n-alcanos ímpares, uma ortorrômbica, duas *rotator* e uma líquida. O diagrama de fases ternário n-hexacosano, n-octacosano e n-heptano foi construído por Provost et al. (1998) através dos parâmetros de solubilidade das misturas binárias. A mistura ternária foi identificada como ortorrômbica.

No ano seguinte, Chevallier et al. (1999a), através da técnica da difração de raio X, estudaram misturas quaternárias de n-alcanos. Para as misturas $C_{22}H_{46}/C_{26}H_{54}/C_{30}H_{62}/C_{34}H_{70}$ e $C_{24}H_{50}/C_{28}H_{58}/C_{32}H_{68}/C_{36}H_{74}$ foram encontradas a uma determinada temperatura duas e três soluções sólidas ortorrômbicas, respectivamente.

Coutinho e Ruffier-Méray (1997) estudaram misturas de n-alcanos entre $C_{18}H_{38}$ e $C_{28}H_{58}$. Os termogramas de misturas ternárias apresentaram apenas um pico principal,

enquanto nos das misturas mais complexas foram observados pelo menos dois picos. Segundo os autores esse fenômeno provavelmente se deve à formação de mais de uma fase sólida. Ademais, Coutinho e Ruffier-Méray concluíram que os compostos aromáticos não têm influência na formação de sólidos e não coprecipitam com as n-parafinas.

1.2.4 Ceras

Segundo Hammami e Mehrotra (1995), as ceras provenientes de óleo cru são tipicamente formadas por n-alcanos com tamanhos de cadeia entre vinte e cinquenta átomos de carbono.

As mudanças de fase ocorridas na fase *rotator* de misturas multicomponentes com variações de 17 a 37 carbonos na cadeia foram estudadas por Chazhengina et al. (2003). Os autores concluíram que essas misturas passam, à medida que a temperatura é aumentada, por duas fases *rotator*.

No trabalho de Faust (1978) foi realizada uma análise térmica de ceras. Das duas ceras parafínicas estudadas, uma apresentou dois picos, relacionados à transição de fase *rotator*-líquido e à *rotator*-fase cristalina não *rotator*, já para a outra cera, com menor temperatura de fusão, foram atribuídas duas transições sólido-sólido. O autor enfatizou a magnitude substancial do calor latente nas transições de fase. Foi reportada a sobreposição dos picos de transições de fase, sendo que mesmo com taxa de 2,5 °C/min, considerada baixa pelos autores, não houve o retorno para a linha de base. Faust (1978) observou que as ceras não são cem por cento cristalinas, contendo componentes amorfos, como isoparafinas e cicloparafinas.

Em 1979, Lourens e Reynhardt estudaram o comportamento de duas ceras Fischer-Tropsch, com número médio de carbono igual a 28 e 28,5. Os autores concluíram que as transições de fase são dependentes da faixa dos tamanhos das cadeias de carbono presentes na cera. Em temperaturas mais elevadas foi encontrada a presença de uma fase hexagonal; enquanto em temperatura mais baixa as fases foram consideradas ortorrômbricas para ambas as ceras estudadas, ocorrendo as seguintes transições de fase: (L)-(RII), (RII)-(O) e (O)-(O).

Handoo et al. (1989) estudaram ceras provenientes de óleo cru. Concluíram que a transição de fase sólido-sólido é dependente da composição da cera e as transições energéticas estão associadas com as propriedades dos estados sólidos. Das cinco ceras estudadas, três exibiram o pico de transição de fases *rotator*-ortorrômbrica bem definido, uma não apresentou

esse pico segregado daquele atribuído à transição líquido-*rotator* e a última, com maior massa molar média e menor presença de n-alcenos, apresentou um longo pico na transição líquido-sólido, indicando, segundo os autores, que a presença de isoparafinas e cicloparafinas inibiu a cristalização dos n-alcenos.

Srivastava et al. (1993a) fez uma revisão dos estudos de transição de fase em n-alcenos e ceras provenientes do petróleo. Quanto às transições de fase em ceras, os autores concluíram que as mesmas são governadas pela distribuição de número de carbono e a diferença nos tamanhos das cadeias dos n-alcenos presentes. Ademais, quanto mais componentes com altas temperaturas de fusão na cera, mais parecido é o comportamento da cera com os n-alcenos de maior massa molar. Foi afirmado também que o tamanho médio da cadeia de carbono da cera indica o n-alceno com comportamento mais próximo ao da mistura. Para ceras parafínicas os autores ressaltaram que não há completa imiscibilidade ou formação de fases metaestáveis.

Ainda no trabalho desenvolvido por Srivastava et al. (1993a) foram comparadas curvas típicas de DSC de parafinas puras e ceras, sendo concluído que enquanto a temperatura de transição sólido-sólido dos n-alcenos puros é cerca de 3 a 4° C abaixo da temperatura de fusão, a das ceras é bem inferior. Os autores mencionaram que para ceras parafínicas normalmente são visualizados dois picos no ensaio do DSC, o relacionado à fusão e o outro à transição sólido-sólido da fase hexagonal para a ortorrômbica. Além disso, discutiu-se sobre as fases sólidas presentes em ceras parafínicas. Segundo os autores, as ceras com temperaturas de fusão inferiores a 60°C normalmente apresentam duas transições de fase sólido-sólido, enquanto as com temperatura de fusão entre 60°C e 75°C têm apenas uma transição sólido-sólido. Aquelas com temperatura de fusão acima de 75°C não apresentam transição de fase sólido-sólido. Uma explicação sobre as transições de fase para ceras parafínicas foi apresentada nesse trabalho. Os autores consideraram que com o aumento da temperatura as parafinas de menor massa molar começam a fundir, enquanto as demais permanecem sólidas, dessa forma, o líquido fica encapsulado na fase amorfa. Com o subsequente aumento na temperatura, a fase sólida fica parecida com a de n-alcenos puros. De acordo com Srivastava et al. essa é uma possível explicação para a presença da fase hexagonal em ceras logo antes da fusão. Da mesma forma, foi afirmado que, em ceras cujos componentes apresentam tamanhos de cadeia muito diversos, não ocorre a formação de fases normalmente encontradas em n-alcenos puros. Os autores discorreram sobre as temperaturas do início e do final da fusão, que seriam quando o conteúdo líquido é grande o bastante para que os sólidos remanescentes permaneçam imersos e quando todos os cristais sofreram a fusão, respectivamente. Com

relação aos estudos realizados em maiores pressões, concluiu-se nesse trabalho que a rotação das moléculas é inibida nessa situação, e quando as moléculas têm energia suficiente para superar esse efeito, a entropia já é grande o suficiente para quebrar o *lattice* e a fusão ocorre.

Similarmente, Srivastava et al. (1993b) reportaram a inexistência de transição sólido-sólido para duas frações de cera, aquelas com maior temperatura de fusão. As ceras estudadas eram provenientes do óleo cru Bombay-high. Os autores concluíram que o número de transições de fase sólido-sólido aumenta à medida que parafinas com menor massa molar estão presentes, dependendo também da concentração dos componentes. Adicionalmente, foi observado pelos autores que quanto maior a temperatura de corte da cera, maiores são as temperaturas de fusão observadas, a média do número de carbono das cadeias e as temperaturas de transição sólido-sólido.

Chevallier et al. (1999b) observaram as transições de fase com o aumento na temperatura de duas misturas de n-alcenos, uma com 23 componentes com números de carbono entre 19 e 43 e outra com 33 componentes, variando entre 19 e 53 carbonos. Para a primeira mistura foram observadas duas fases ortorrômbricas e duas *rotator* (RI e RII). Para a segunda mistura foi observada apenas uma fase ortorrômbrica e a fase *rotator* RII com o aumento da temperatura. Os autores explicam essa diferença pela presença de compostos com maior cadeia molecular na segunda mistura, que possivelmente se dobram e se posicionam entre as camadas moleculares, dificultando a rotação das moléculas e a formação da fase RI. A constatação de um maior número de transições de fase sólido-sólido para misturas mais leves está de acordo com o observado por Srivastava et al. (1993a, 1993b), Faust (1978), anteriormente citado, e por Luyt e Krupa (2008), que estudaram duas ceras comerciais e identificaram a transição sólido-sólido apenas para a cera com compostos mais leves.

Dirand e colaboradores (1998) estudaram ceras comerciais e industriais e em um óleo cru pesado com 20 a 33 átomos de carbono na cadeia. Os autores concluíram que as ceras parafínicas multicomponentes com uma distribuição consecutiva de números de carbono em suas cadeias formam apenas uma solução ortorrômbrica, sendo o empacotamento das moléculas identificado correspondente ao do n-alceno que possui na sua cadeia o número de carbono médio da mistura. A quantidade de sólido amorfo encontrado nas ceras parafínicas foi muito baixa ou não existente.

Chevallier et al., em 2000, realizaram estudos termodinâmicos e estruturais em ceras parafínicas comerciais solubilizadas em tetradecano. Em temperaturas mais baixas foram observadas duas fases sólidas, uma triclínica do $C_{14}H_{30}$ puro e outra ortorrômbrica, com a participação de n-parafinas com cadeias variando entre 20 e 42 átomos de carbono.

Em 2001, Petitjean et al. estudaram a influência na estrutura sólida de uma cera comercial que apresenta uma distribuição “normal logarítmica” de n-alcenos. Os autores observaram que quando é adicionada uma quantidade de n-alceno ($C_{20}H_{42}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{50}H_{102}$) inferior à quantidade do componente de maior concentração já presente na cera, não há alteração na estrutura já formada, que era uma fase ortorrômbica. No entanto, quando essa quantidade é maior do que a concentração do alceno médio representante da mistura, uma nova estrutura, similar à do composto puro adicionado, é observada. Os resultados com $C_{20}H_{42}$ confirmaram a teoria de que moléculas mais curtas podem ser inseridas numa unidade de célula cristalográfica de moléculas mais longas e formar uma solução sólida. Os autores enfatizaram que essas adições vão modificar as propriedades termodinâmicas das misturas, como a temperatura de fusão.

Dirand et al. (2002a) apresentaram uma revisão sobre os estudos estruturais, as temperaturas e entalpias de transição de fases de n-alcenos puros e misturas, além de ceras provenientes do petróleo. Foi enfatizado pelos autores que as soluções sólidas intermediárias podem ser relacionadas a um único pseudocomponente, com número de carbono igual à média do número de carbonos dos componentes da mistura. Como resultado, na presença de solvente ocorre uma cristalização chamada de pseudobinária eutética pelos autores, com duas fases, a cera – representada por um único pseudocomponente – e o solvente. O comportamento de ceras é similar ao de seu pseudocomponente, com a presença da fase *rotator* logo abaixo da temperatura de fusão e a de fase cristalina não *rotator* em temperaturas mais baixas. Outra observação feita pelos autores é quanto à cristalização de misturas multicomponentes de n-parafinas, que quando há pequena quantidade de solvente, com a diminuição de temperatura primeiramente é formada a fase *rotator* RII com transição sólido-sólido posterior. Entretanto, quando a quantidade de solvente é aumentada, a fase cera formada apresenta estrutura ordenada ortorrômbica, estando as fases líquida e ordenada em equilíbrio.

Em 2004, Briard, Bouroukba e Dirand enfatizaram que, embora o modelo UNIQUAC represente bem misturas com n-alcenos com tamanhos de cadeia próximos, o mesmo não ocorre quando existe uma grande disparidade entre esses tamanhos. Nesse mesmo ano, Briard et al. estudaram através de ensaios de calorimetria as propriedades termodinâmicas de misturas multicomponentes de n-alcenos, incluindo misturas provenientes do petróleo. As misturas com distribuição normal logarítmica com compostos com números de carbono consecutivos ($15 \leq \Delta C_N \leq 33$) formam apenas uma fase sólida. Quando a distribuição é exponencial decrescente pode ser formada uma fase ($\Delta C_N \leq 11$), duas fases ($12 \leq \Delta C_N \leq 16$) ou

três fases ($17 \leq \Delta C_N \leq 21$). ΔC_N neste caso refere-se a diferença entre o número de carbonos do menor e do maior componente da mistura.

Briard et al. (2006) estudaram misturas multicomponentes de n-alcenos com formato exponencial decrescente, observado em cortes de petróleo. Para misturas com números de carbono variando entre 22-36, 21-36 e 20-36, após a cristalização, houve a formação da fase *rotator* RII. Com resfriamento posterior essa fase tornou-se mais rica em compostos mais leves e em seguida formaram-se duas fases sólidas ortorrômbricas, uma com compostos mais leves e outra com os mais pesados. Para as cinco misturas variando entre 19-36 até a 15-36 também ocorre inicialmente a formação da fase *rotator* RII, que posteriormente fica em equilíbrio com mais duas fases ortorrômbricas. Para as misturas com números de carbono entre 14-36, ocorre o aparecimento de mais uma fase ortorrômbrica em relação à anterior, totalizando três fases ortorrômbricas e uma *rotator*. Na análise dos termogramas, os autores avaliaram que os picos correspondem à transição fase cristalina não *rotator* -*rotator*, *rotator*-*rotator* e *rotator*-líquido, este com maior magnitude.

Dessa forma conclui-se que ceras também apresentam a transição sólido-sólido e quanto menor sua temperatura de fusão mais transições sólido-sólido ocorrem. Entretanto, na presença de solvente em maiores quantidades, a cera passa diretamente da fase líquida para fases cristalinas não *rotator*, não ocorrendo a formação da fase *rotator*.

1.2.5 Principais Aspectos das Transições de Fases Sólidas de n-parafinas

Inicialmente, no estudo de fases sólidas de n-parafinas acreditava-se (Broadhurst, 1962; Turner, 1971) que existiam 4 tipos de fases sólidas: *rotator*, ortorrômbrica, monoclinica e triclinica. Adicionalmente, considerava-se que o tipo de fase dependia da temperatura, do tamanho da cadeia e do fato do n-alceno apresentar um número par ou ímpar de átomos de carbono.

Quanto a temperatura, desde a década de 60 (Broadhurst, 1962) afirmava-se que a fase *rotator* se apresentava em temperaturas mais próximas à da fusão. Esse entendimento continua nos dias de hoje, entretanto, já foi observada a ocorrência de mais de um tipo de fase *rotator* (Doucet et al., 1981; Chazhengina et al., 2003).

Para misturas binárias também foi identificada a presença de mais de uma fase do tipo *rotator* nos trabalhos de Chazhengina et al. (2003), Dirand et al. (2002b), Nouar et al.

(1997a), Dirand e Achour-Boudjema (1996), Sabour et al. (1995), Jouti et al. (1995) e Denicolo, Craievich e Doucet (1984), assim como para ceras, nos trabalhos de Chazhengina et al. (2003), Lourens e Reynhardt (1979) e Handoo et al. (1989). Entretanto, na presença de solvente em maiores quantidades, a cera passa diretamente da fase líquida para fases cristalinas não *rotator*, não ocorrendo a formação da fase *rotator* (Dirand et al., 2002a).

A influência do tamanho e do tipo de n-parafina, par ou ímpar, continua sendo entendida como contribuinte para a determinação de que tipo de fase sólida está presente. Turner (1971) não acreditava que compostos ímpares pudessem formar fases monoclinicas ou triclinicas, por não possuírem a simetria necessária para um empacotamento de baixa energia de ambos os grupos terminais nestas fases. Entretanto, esta hipótese já não é mais válida, uma vez que foi encontrada a presença de fases monoclinicas em n-parafinas ímpares, como no trabalho de Rajabalee et al. (1999b).

O que pode se afirmar nos dias atuais, é que as n-parafinas apresentam um grande polimorfismo, com um grande número de tipos de fases sólidas. O número de fases sólidas em misturas é ainda maior, uma vez que a mistura de componentes estabiliza várias fases adicionais, que não estavam presentes nos n-alcanos puros, devido à presença de diferentes tipos de defeitos favorecidos pela diferença de tamanho das moléculas na estrutura cristalina (Mondieig, Rajabalee e Metivaud, 2004).

Quanto a misturas binárias, Turner (1971) acreditava que a completa miscibilidade só poderia ocorrer com componentes que apresentassem tamanhos e forma cristalina similares quando puros, sendo que misturas com n-parafinas ímpares formariam solução sólida quando não houvesse diferença de tamanho significativa entre as mesmas e que misturas com n-alcanos pares dificilmente formariam uma solução sólida.

Entretanto, estudos mais recentes (Rajabalee et al., 1999b; Achour-Boudjema et al., 1995) encontraram a formação de soluções sólidas para misturas de n-parafinas pares. Adicionalmente, para misturas binárias com n-alcanos ímpares, mesmo com similaridade em tamanho e forma cristalina não há miscibilidade contínua, ocorrendo soluções intermediárias (Jouti et al., 1995; Rajabalee et al., 1999a).

Para a ocorrência da completa imiscibilidade é necessário que os componentes apresentem uma grande diferença no número de átomos de carbono, sendo esse fenômeno observado no trabalho de Gilbert et al. (1997) para a mistura de $C_{20}H_{42}$ e $C_{36}H_{74}$ e no trabalho de Petitjean et al. (2002) para a mistura $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$. Entretanto, apesar da mistura $C_{16}H_{34}/C_{28}H_{58}/C_{41}H_{84}$ ter componentes bem diversos em tamanho, Paunovic e Mehrotra (2002) observaram que as fases sólidas formadas não são puras para esse sistema.

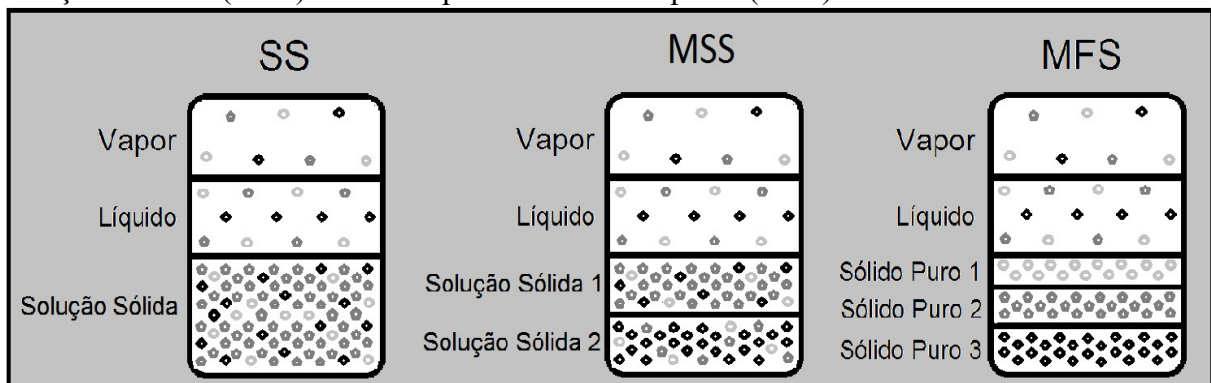
Quanto às ceras, a partir da revisão bibliográfica é possível afirmar que quanto maior a temperatura de fusão da cera, menos transições sólido-sólido são observadas (Faust, 1978; Handoo et al., 1989; Srivastava et al., 1993a; Chevallier et al., 1999b).

Em relação ao número de fases sólidas formadas, Dirand et al. (1998) concluíram que as ceras parafínicas multicomponentes com uma distribuição consecutiva de números de carbono em suas cadeias formam apenas uma solução ortorrômbica. Enquanto Briard, Bouroukba e Dirand (2004) observaram que misturas com distribuição normal logarítmica com compostos com números de carbono consecutivos ($15 \leq \Delta C_N \leq 33$) formam apenas uma fase sólida. Quando a distribuição é exponencial decrescente pode ser formada uma fase ($\Delta C_N \leq 11$), duas fases ($12 \leq \Delta C_N \leq 16$) ou três fases ($17 \leq \Delta C_N \leq 21$).

1.3 Modelos Termodinâmicos de Precipitação de Parafinas

Os modelos termodinâmicos de precipitação de parafinas encontrados na literatura se dividem basicamente em duas abordagens, uma que considera a formação de soluções sólidas e outra que abrange a ocorrência de múltiplas fases sólidas puras (MFS). Na hipótese relacionada a soluções sólidas, há modelos que consideram a formação de apenas uma solução sólida (SS) ou de mais de uma solução sólida (MSS). Estas abordagens são comparadas na Figura 13.

Figura 13 – Comparação entre os modelos termodinâmicos de soluções sólida (SS), múltiplas soluções sólidas (MSS) e de múltiplas fases sólidas puras (MFS).



Fonte: A autora, 2016.

1.3.1 Modelos de Solução Sólida (SS) e de Múltiplas Soluções Sólidas (MSS)

Em 1986, Won utilizou a teoria da solução regular para o cálculo do equilíbrio líquido-sólido e a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para o equilíbrio líquido-vapor. Os coeficientes de atividade nesse trabalho são estimados a partir de parâmetros de solubilidade propostos pelo autor. Em 1989, Won modificou seu modelo para considerar as diferenças entre as capacidades caloríficas das fases sólida e líquida. Outra modificação foi o cálculo do coeficiente de atividade, separado em duas contribuições, a primeira calculada pelo modelo de solução regular, a partir de parâmetros de solubilidade, e a segunda através do modelo de Flory-Huggins. Nesse trabalho, Won desprezou a transição sólido-sólido. Entretanto, enfatizou que embora esta hipótese levasse a uma aproximação razoável, não poderia ser provada sem dados experimentais de ensaios de calorimetria e medições cristalográficas.

Em 1991, Pedersen e Skovborg propuseram modificações no modelo de Won de 1986, com parâmetros ajustáveis para modificação das entalpias de fusão, das diferenças entre as capacidades caloríficas das fases e dos parâmetros de solubilidade. Esses parâmetros foram ajustados a partir de dados experimentais de petróleo provenientes do Mar do Norte e levaram à conclusão de que a fase sólida era mais distante da idealidade do que o modelo de Won considerava. Adicionalmente, os pseudocomponentes foram divididos em duas frações, parafinas e naftênicos/aromáticos. Os autores observaram que a maior parte da entalpia de transição observada parece estar relacionada com as transições de fase que ocorrem já na fase cera, sendo o sólido constituído por duas ou mais fases. Entretanto, devido à limitação do conhecimento do processo de precipitação de parafinas na época, essas hipóteses não foram incluídas no modelo.

Os coeficientes de atividade na maioria dos modelos podem ser expressos a partir de duas contribuições, a combinatória, que considera diferenças no tamanho e no formato e a residual, resultado de interações energéticas entre os componentes. Em 1995, Coutinho, Andersen e Stenby afirmaram que muitas vezes podem ser desconsideradas algumas contribuições no cálculo dos coeficientes de atividade para misturas líquidas de hidrocarbonetos. Alegaram que para essas misturas os coeficientes de atividade são praticamente independentes da temperatura, tendo pequena contribuição do termo residual, sendo os desvios da idealidade da fase líquida majoritariamente provenientes das diferenças de formato e do volume livre dos componentes. Adicionalmente, expuseram que caso os

compostos não apresentem grandes diferenças de tamanho, a contribuição de volume livre também pode ser ignorada. Com a finalidade de comprovar estas hipóteses, os autores compararam diversos modelos de coeficientes de atividade para descrição da fase líquida, concluindo que os modelos de *Flory Free-Volume* (Flory, 1970) e *Entropic Free Volume* (Elbro et al., 1990), desenvolvidos originalmente para misturas de polímeros, são os melhores modelos para representação dos dados experimentais. Nesse trabalho, foram utilizadas apenas misturas em que os compostos se diferenciavam o suficiente em tamanho para não ocorrer a coprecipitação, de forma que as fases sólidas foram consideradas puras. Outra conclusão a que os autores chegaram foi a pouca influência do termo que contabiliza as diferenças das capacidades caloríficas entre as fases sólida e líquida na Equação (21). Por fim, enfatizaram que a desconsideração de transições de fase sólido-sólido pode aumentar os desvios nas previsões de alguns modelos.

Coutinho, Andersen e Stenby, em 1996, propuseram o modelo de *Chain Delta Lattice Parameter* para descrição da fase sólida *rotator* de misturas binárias, baseados em dados de equilíbrios líquido-sólido de misturas binárias. O coeficiente de atividade para esse modelo considera a diferença de tamanho entre os componentes, sendo apresentados resultados para misturas binárias com até cinco carbonos de diferença entre suas cadeias.

Nesse mesmo ano, Coutinho e Stenby (1996) enfatizaram que a fase ortorrômbica é a estrutura cristalina mais importante de depósitos parafínicos, argumentando que alcanos de cadeia longa estão presentes em pequenas quantidades, ocorrendo a precipitação em temperatura inferior à temperatura de transição de fase *rotator*-ortorrômbica. Foi considerada apenas uma fase ortorrômbica, sendo proposto o Modelo de Composição Local de Wilson para sua descrição. É explicitado pelos autores que a fase líquida de n-alcanos é extremamente desordenada, com a não idealidade proveniente principalmente de efeitos entrópicos, sendo os efeitos energéticos tão pequenos que é comum negligenciá-los e considerar essas soluções como atermiais. Essa consideração está de acordo com o estudo de Briard, Bouroukba e Dirand (2004). Quanto ao cálculo do coeficiente de atividade para a fase líquida, Coutinho e Stenby utilizaram a combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual do modelo UNIFAC, sem a reestimação de parâmetros. A adição do termo residual foi justificada pela necessidade de levar em consideração as interações energéticas entre os compostos saturados e os aromáticos, que podem estar presentes na mistura.

Coutinho et al. (1996) modelaram o equilíbrio de fase *rotator*-ortorrômbica para misturas binárias de n-alcanos. É empregado o Modelo de Composição Local de Wilson para a fase ortorrômbica, sendo mencionada sua inabilidade de representar divisão de fases. Os

autores enfatizam que caso a previsão de fases ortorrômbricas prove ser importante, poderá ser utilizado outro modelo de composição local na modelagem, como NRTL ou UNIQUAC. A justificativa elencada por Coutinho et al. (1996) para o emprego de um modelo de composição local para a fase ortorrômbrica deve-se ao fato de que com a redução da temperatura e a passagem da fase *rotator* para a ortorrômbrica, as moléculas perdem a capacidade de rotação ao longo de seus eixos e os efeitos entrópicos devido a vibrações moleculares também são reduzidos. Nesse trabalho, a hipótese de que a fase sólida é predominantemente ortorrômbrica continua sendo defendida, assim como a utilização da combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual do modelo UNIFAC para a fase líquida.

Coutinho (1998) propôs a utilização de um modelo preditivo UNIQUAC para a representação da fase ortorrômbrica, com a vantagem de prever a formação de mais de uma fase sólida em relação ao modelo de Composição Local de Wilson. Enfatizou que este fato ocorre devido a diferenças de solubilidades entre n-parafinas com disparidades significativas de tamanho entre suas cadeias. O modelo UNIQUAC preditivo proposto por Coutinho prevê os parâmetros utilizados através de correlações que consideram o número de carbonos presentes nas cadeias das n-parafinas. Os parâmetros associados às energias de interação são estimados a partir da relação com a entalpia de sublimação da fase sólida cristalina ortorrômbrica de componentes puros, dessa maneira o modelo torna-se completamente preditivo.

Coutinho (1999) comparou o modelo preditivo de UNIQUAC com o NRTL para misturas ternárias e quaternárias de n-parafinas, concluindo que ambos apresentam bons resultados. O autor enfatizou que uma diferença de cerca de três carbonos nas cadeias de alcanos lineares representa o limite da completa miscibilidade da fase sólida. Coutinho mencionou que não há dados experimentais para comparar a composição de cada fase sólida, por isso os resultados da composição global das fases sólidas são correlacionados. O algoritmo utilizado por Coutinho, tanto nesse trabalho quanto no anterior, é baseado na resolução da equação de Rachford-Rice aplicada a cálculo multifásico proposta por Leivobici e Neoschil (1995), em que se inicia com um número grande de fases, que vai sendo reduzido até que a solução se torne fisicamente consistente, ou seja, quando não há fração de fase negativa ou maior que a unidade. Não é utilizada a análise de estabilidade.

Em 2000, Coutinho aplicou o modelo UNIQUAC anteriormente proposto para previsão da curva de precipitação em combustíveis de aviação. O autor concluiu que é possível obter uma boa previsão do comportamento dos combustíveis em baixa temperatura com o conhecimento da concentração de parafinas em uma amostra.

Coutinho e Dauridon, no ano de 2001, aplicaram o modelo UNIQUAC para a fase sólida proveniente da precipitação de óleo cru, entretanto, desta vez consideraram a fase líquida como ideal. Os autores informaram que apesar do modelo para a fase líquida utilizado nos trabalhos anteriores, combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual do modelo UNIFAC, representar bem a não idealidade, a sua aplicação nesse caso levaria à necessidade da divisão em pseudocomponentes e requereria uma análise do tipo PNA (parafinas, naftênicos e aromáticos) ou SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). Adicionalmente, justificaram esta simplificação afirmando que a solubilidade de n-alcenos em qualquer solvente formado por hidrocarbonetos não desvia significativamente da idealidade. Alguns trabalhos corroboram essa observação, como o de Ghogomu et al. (1997b), que estudou a idealidade das misturas líquidas de n-alcenos de cadeia longa, com poucas diferenças no número de átomos de carbono. Estes autores concluíram que esta fase pode ser considerada ideal por apresentarem entropias e entalpias de excesso com valores negligenciáveis. Coutinho e Dauridon concluem que com pouca informação, basicamente a distribuição de n-parafinas e as propriedades dos componentes puros, é possível descrever razoavelmente a formação da fase cera.

Sofyan, Ghajar e Gasem, em 2003, utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson com a dependência em relação à temperatura modificada, conforme proposta de Gasem et al. (2001), para modelar o equilíbrio líquido-vapor e a teoria da solução regular proposta por Won (1986) e modificada por Pedersen (1991) para o equilíbrio sólido-líquido. Foi adotado um método iterativo para verificar a existência ou não de cada fase (vapor, líquida e sólida) em determinadas condições de temperatura e pressão, antes de iniciar os cálculos do equilíbrio. Nesse trabalho foram obtidos excelentes resultados, tanto para os dados de TIAC quanto para os dados de quantidade de parafinas solidificadas em função da temperatura para os petróleos utilizados no trabalho.

Ji et al., no ano de 2004, modelaram as fases vapor e líquida com equações de estado e a fase sólida com o modelo UNIQUAC. Os parâmetros associados a energias de interação foram estimados a partir da diferença entre os números de carbono e uma constante gerada a partir de dados experimentais de misturas binárias. Os autores criticaram a validação dos modelos apenas pela TIAC, pois essa temperatura varia conforme o método experimental utilizado. Nesse trabalho, Ji et al. utilizaram um número maior de correlações para cálculo das temperaturas e entalpias de transição de fase, considerando a diferença das n-parafinas em relação à massa molar e ao fato do número de carbonos ser par ou ímpar. Foram obtidos resultados consistentes com dados experimentais de misturas binárias e multicomponentes.

Com relação às fases sólidas consideradas, até o presente momento, Heidemann et al. (2005) propuseram o modelo mais completo, que considera inicialmente uma transição da fase líquida para a *rotator* e posteriormente a transição sólido-sólido para fases ortorrômbricas, considerando a possibilidade da existência de mais de uma fase ortorrômbrica. Nesse trabalho os autores utilizaram os modelos de Composição Local de Wilson e o UNIQUAC, ambos propostos por Coutinho, para representar as fases *rotator* e ortorrômbricas, respectivamente. A fase líquida foi modelada pela equação de estado de Peng-Robinson. O modelo de Composição Local de Wilson não prevê nenhuma separação de fase, sendo adequado para representação da fase *rotator*, segundo os autores. Para o cálculo do equilíbrio multifásico, Heidemann et al. partiram de uma temperatura bem reduzida com uma fase líquida com a composição da alimentação e sólidos puros de todos os componentes. O cálculo envolve análises de estabilidade derivadas da proposta de Michelsen (1994). Ademais, os autores afirmaram que somente quando duas fases apresentavam composições idênticas, as mesmas eram combinadas e o número de fases reduzido.

Em 2006, Coutinho e colaboradores modelaram a precipitação de parafinas em óleo cru, utilizando o Modelo de Composição Local de Wilson para a representação da fase sólida e a equação de Soave-Redlich-Kwong para cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida. O modelo de Wilson, mais simples, foi escolhido pelo fato das curvas obtidas nesse trabalho utilizando-se o modelo de Wilson e o UNIQUAC preditivo terem sido apenas ligeiramente diferentes. Foram obtidos resultados razoáveis mesmo com a utilização de um reduzido número de pseudocomponentes para o modelo de composição local de Wilson.

Ainda em 2006, Coutinho, Mirante e Pauly propuseram a utilização de um novo modelo UNIQUAC para representar a fase sólida, desta vez utilizando os parâmetros estruturais da tabela UNIFAC. Para a fase líquida, foi utilizada a combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual do modelo UNIFAC. O modelo UNIQUAC desse trabalho, segundo os autores, é mais eficiente na representação de compostos parafínicos mais leves, levando a melhores previsões da fase sólida. Quanto à quantidade de parafinas precipitadas, ambos os modelos UNIQUAC propostos apresentaram resultados similares e melhores do que o Modelo de Wilson, que superestima a quantidade total da fase cera formada.

Diferentes modelos para o cálculo dos coeficientes de atividade das fases líquida e sólida foram testados no trabalho de Esmailzadeh, Fathikalajahi e Ghanaei (2006). Foram incluídos os modelos de Wilson, UNIQUAC preditivo, solução regular, solução ideal e UNIFAC para misturas binárias, ternárias, quaternárias e multicomponentes. Foi concluído

pelos autores que os modelos de solução sólida representam melhor os sistemas que contêm compostos com números de carbonos consecutivos do que o modelo de múltiplas fases sólidas puras, que prevê quantidades bem menores de cera depositada. Observou-se também que os melhores ajustes aos dados experimentais foram os de Wilson e o UNIQUAC preditivo para a fase sólida. Adicionalmente, a equação de estado de Peng-Robinson foi considerada melhor do que a de Soave-Redlich-Kwong quando há uma grande variação de números de carbono.

Ghanaei, Esmaeilzadeh e Fathikalajahi, em 2007, propuseram um modelo para previsão da precipitação de parafinas em alta pressão, incluindo o fator de Poynting. Foi proposta uma nova correlação para o cálculo da temperatura de fusão a fim de considerar os efeitos de alta pressão, sendo validada com dados de equilíbrio de misturas binárias. Foi utilizado o modelo de Composição Local de Wilson para a fase sólida, e para a fase líquida a equação de Peng-Robinson. Os autores observaram que o modelo de Wilson é mais apropriado que outros modelos para cálculo do coeficiente de atividade para a fase sólida e que a consideração da fase líquida como ideal não está muito longe da natureza dessa fase. Os autores destacaram a provável transição sólido-sólido após a precipitação, com a existência na maioria dos casos de uma fase sólida translúcida, a *rotator*, próxima à temperatura de fusão, sendo ela estável ou não dependendo da composição que está sendo investigada.

Chen e colaboradores, em 2007, utilizaram diferentes correlações para cálculo das entalpias e temperaturas de fusão, separando os compostos de acordo com o número de carbono, ímpares ou pares, e a discriminação entre compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Nesta publicação foi utilizado o modelo UNIQUAC e a equação de Soave-Redlich-Kwong para as fases sólida e líquida/vapor, respectivamente.

No ano de 2009, foi utilizado o conceito de termodinâmica contínua no modelo de solução regular para a modelagem da fase sólida e a equação de estado de Valderrama-Patel-Teja para as fases líquida e vapor no trabalho de Tabatabaei-Nejad e Khodapanah. Foram utilizados dados experimentais de misturas ternárias e multicomponentes para validação do modelo. Para o cálculo de temperatura de fusão, os compostos foram discriminados em parafinas com número de carbono par e ímpar e isoparafinas/naftênicos. Foi observado pelos autores que o parâmetro mais sensível na avaliação da TIAC é a temperatura de fusão, enquanto o parâmetro de solubilidade tem a menor influência no cálculo.

Coto et al. (2010) propuseram uma metodologia para encontrar a distribuição de n-parafinas no petróleo a partir de um termograma, no entanto, seu modelo desconsiderou a troca térmica ocorrida em transições sólido-sólido, que é importante na geração da curva

calorimétrica. Ademais, esses autores consideraram a fase líquida como ideal e a sólida como múltiplas fases puras.

Na tese de Fuentes (2010), coautora do trabalho supracitado, a metodologia para encontrar a pseudocomposição do petróleo a partir de um termograma é detalhada, cabendo um comentário adicional. É enfatizada a dificuldade na discretização quanto à interpretação de qual componente está precipitando a cada temperatura, a autora explicitou que não há este problema no ensaio de cromatografia de gases a alta temperatura (HTGC) e por isso a distribuição obtida por DSC é deslocada para que seu máximo coincida com o máximo da obtida via HTGC.

Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikalajahi (2012) investigaram o efeito da capacidade calorífica relacionada à fase *rotator* na relação entre as fugacidades sólida e líquida, Equação (21). Os autores propuseram correlações, baseadas na metodologia de contribuição de grupo, para estimar a capacidade calorífica das fases líquida, *rotator* e sólido na fase cristalina não *rotator*. Adicionalmente, nesse trabalho foi apresentada nova versão de P-UNIQUAC, diferenciando-se na forma de cálculo da energia de interação. A fase líquida foi considerada ideal. Outra avaliação realizada nesse trabalho foi a análise de sensibilidade na equação que relaciona as fugacidades das fases líquida e sólida, sendo concluído que os termos relacionados a entalpias de transição de fase são mais significativos, levando a uma simplificação na equação, através da desconsideração dos termos referentes às capacidades caloríficas.

Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikalajahi (2014) afirmaram que a maior dificuldade na previsão do fenômeno de precipitação de parafinas a alta pressão é a obtenção do último termo da Equação (23), acréscimo na Equação (21) para considerar o efeito da pressão. Esses autores propuseram o cálculo desse termo através da equação de Clapeyron.

$$\ln\psi_i = \frac{\Delta^f H_i}{R \cdot T_i^f} \cdot \left(1 - \frac{T_i^f}{T}\right) + \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{P_0}^P (Vm^L - Vm^S) dP \quad (23)$$

Yang et al. (2016) propuseram uma alteração no modelo de solução regular, adicionando os efeitos relacionados a um modelo de composição local. O modelo de composição local considerado foi o de Wilson. Os resultados foram apresentados com misturas de até quatro componentes. O efeito da transição sólido-sólido foi desconsiderado nesse trabalho.

1.3.2 Modelos de Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFS)

A premissa dessa teoria de modelagem termodinâmica é a formação de diversas fases sólidas puras, conforme a própria denominação. Essa abordagem foi inicialmente proposta por Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz (1996) e utiliza dois conceitos principais, o primeiro considera que a precipitação da fase cera a partir do óleo cru consiste essencialmente em fases formadas por componentes puros, o segundo é a determinação dos componentes que precipitam como sólidos puros a partir de uma análise de estabilidade. A análise de estabilidade utilizada está demonstrada na Equação (24), sendo derivada do critério de estabilidade proposto por Michelsen (1982).

$$\hat{f}_i(P, T, z) - f_i^s(P, T) \geq 0 \quad (24)$$

De acordo com essa metodologia, o componente i existirá como sólido puro se atender a consideração de estabilidade exposta na Equação (24), ou seja, se a fugacidade do composto puro na fase sólida for inferior à sua fugacidade na mistura com a composição da alimentação.

Nesse trabalho de Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz (1996) foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson para a fase líquida, sendo obtida boa correlação com dados experimentais de misturas de hidrocarbonetos, incluindo petróleo.

Em 2000, Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar modificaram o modelo de múltiplas fases sólidas inicialmente proposto, incluindo a fase vapor, de forma a verificar o efeito da pressão sobre a precipitação de parafinas em petróleos. Para representação das fases líquida e vapor foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson. Em ambos os trabalhos supracitados não é considerada a transição sólido-sólido.

Nichita, Goual e Firoozabadi, em 2001, consideraram em seu modelo o termo de transição de fase sólido-sólido e o fator de Poynting na Equação (21), confirmando, de acordo com os autores, a adequação do modelo para os cálculos de precipitação de parafinas.

Escobar-Remolina (2006) desenvolveu um novo modelo para consideração de múltiplas fases sólidas e propôs correlações multiconceituais para o cálculo da temperatura e entalpia de fusão e para a diferença na capacidade calorífica das fases sólida e líquida. Foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson nos trabalhos de Escobar-Remolina e no de Nichita e colaboradores.

No trabalho de Esmailzadeh, Fathikalajahi e Ghanaei (2006) foram investigados diferentes modelos para o cálculo dos coeficientes de atividade das fases líquida e sólida, tanto para a abordagem de solução sólida quanto para a de múltiplas fases sólidas puras. Concluiu-se que a consideração do termo de transição sólido-sólido na Equação (21) melhora a previsão do modelo.

Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikalajahi (2008) utilizaram diversos modelos de coeficiente de atividade (Solução Regular, UNIFAC, UNIQUAC e Wilson) para prever o comportamento da fase líquida, diferenciando-se dos estudos anteriores, que foram desenvolvidos com equações de estado. Este modelo considera o termo da transição sólido-sólido na Equação (21).

Rahimpour et al., em 2013, utilizaram a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong para descrição das fases vapor e líquida. Os autores adicionaram o fator de Poynting à Equação (21) para considerar o efeito de altas pressões. Nesse mesmo trabalho é realizada uma comparação de diversas correlações utilizadas nas publicações anteriores para o cálculo das temperaturas e entalpias de fusão e diferenças nas capacidades caloríficas entre as fases sólida e líquida.

1.3.3 Comparação entre os modelos termodinâmicos

Ambas as abordagens termodinâmicas para previsão do fenômeno de precipitação de parafinas, SS e MFS, utilizam variações da Equação (21) para correlacionar as fugacidades dos componentes i puros, nas fases líquida e sólida. Esta equação apresenta quatro variações principais, resumidas na Tabela 2, de acordo com os termos considerados. Esta nomenclatura será utilizada para comparação entre os modelos propostos na literatura, contida na Tabela 3.

Tabela 2 – Variações da Equação (21) utilizadas nos principais modelos publicados na literatura.

Nomenclatura	Termos à direita na Equação (21) considerados
1.1	Apenas o primeiro termo
1.2	Primeiro e terceiro termos
1.3	Todos os termos
1.4	Primeiro e segundo termos

Fonte: A autora, 2016.

Tabela 3 (continua) – Comparação dos principais modelos termodinâmicos publicados na literatura.

Autores	Tipo	Eq. (21)	Modelagem das fases
Won (1986)	SS	1.1	Teoria da Solução Regular (ESL) +SRK (ELV)
Won (1989)	SS	1.2	Teoria da Solução Regular + Flory Huggins (ESL)
Pedersen e Skovborg (1991)	SS	1.2	Teoria da Solução Regular (ESL)
Coutinho, Andersen e Stenby (1995)	SS	1.3	Líquido: <i>Flory Free-Volume</i> e Entropic Free Volume. Sólido: Puro
Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz (1996)	MFS	1.2	Líquido: PR Sólido: Puro
Coutinho, Andersen e Stenby (1996)	SS	1.3	Líquido: <i>Flory Free-Volume</i> Sólido: <i>Chain Delta Lattice</i> Parameter
Coutinho e Stenby (1996)	SS	1.3	Líquido: <i>Flory Free-Volume</i> + termo residual de Unifac. Sólido: Wilson
Coutinho et al. (1996)	SS	1.3	Líquido: <i>Flory Free-Volume</i> + termo residual de Unifac Sólido: Wilson e <i>Chain Delta Lattice</i> Parameter
Coutinho (1998)	SS	1.3	Líquido: <i>Flory Free-Volume</i> + termo residual de Unifac Sólido: UNIQUAC preditivo
Coutinho (1999)	SS	1.3	Líquido: <i>Flory Free-Volume</i> + termo residual de Unifac. Sólido: UNIQUAC preditivo e NRTL preditivo.
Coutinho (1998)	SS	1.3	Líquido: <i>Flory Free-Volume</i> + termo residual de Unifac Sólido: UNIQUAC preditivo
Coutinho (2000)	SS	1.3	Líquido: <i>Flory Free-Volume</i> + termo residual de Unifac. Sólido: UNIQUAC preditivo.
Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar, (2000)	MFS	1.2	Vapor e Líquido: PR. Sólido: Puro.
Nichita, Goual e Firoozabad (2001)	MFS	1.3	Vapor e Líquido: PR. Sólido: Puro.
Coutinho e Dauridon (2001)	SS	1.4	Líquido: ideal. Sólido: UNIQUAC preditivo.
Sofyan, Ghajar e Gasem (2003)	SS	1.2	PR com α de Gasem et al. (ELV). Teoria da solução regular (ESL).
Ji et al. (2004)	SS	1.3	Vapor e Líquido: PR ou SRK. Sólido: UNIQUAC.

Tabela 3 (conclusão) – Comparação dos principais modelos termodinâmicos publicados na literatura.

Autores	Tipo	Eq. (1)	Modelagem das fases
Heidemann et al. (2005)	SS	1.4	Líquido: SRK. Sólido: UNIQUAC preditivo (ortorrômbico) e Wilson (<i>rotator</i>).
Coutinho et al. (2006)	SS	1.4	Líquido: SRK. Sólido: Wilson.
Coutinho, Mirante e Pauly (2006)	SS	1.4	Líquido: <i>Flory Free-Volume</i> + termo residual de Unifac. Sólido: UNIQUAC preditivo, UNIQUAC com parâmetros estruturais da tabela UNIFAC e Wilson.
Escobar-Remolina (2006)	MFS	1.2	Líquido: PR. Sólido: Puro.
Esmacilzadeh, Fathikaljahi e Ghanaei (2007)	SS	1.3*	Líquido: PR. Sólido: Wilson.
Chen et al. (2007)	SS	1.3	Vapor e Líquido: SRK corrigida por Wang e Gmehling. Sólido: UNIQUAC.
Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikaljahi (2008)	MFS	1.3	Líquido: Solução Regular, UNIFAC, UNIQUAC Preditivo e Wilson Preditivo. Sólido: Puro.
Tabatabaei-Nejad e Khodapanah (2009)	SS	1.2	Vapor e Líquido: Valderrama–Patel–Teja. Sólido: Solução regular (termodinâmica contínua)
Rahimpour et al. (2013)	MFS	1.2	Vapor e Líquido: SRK. Sólido: Ideal.
Ghanaei, Esmacilzadeh e Fathikaljahi (2012)	SS	1.1 e 1.4	Líquido: ideal Sólido: UNIQUAC modificado
Ghanaei, Esmacilzadeh e Fathikalajahi (2014)	SS	1.1*	Líquido: ideal Sólido: UNIQUAC modificado
Yang et al. (2016)	SS	1.2	Líquido: solução regular Sólido: solução regular +Wilson

* Presença de um termo adicional, para contabilizar efeitos da pressão.

Fonte: A autora, 2016.

Além de diferentes variações da Equação (21), os modelos termodinâmicos de precipitação de parafinas também utilizam diferentes correlações para cálculo das propriedades, como temperaturas e entalpias de fusão e de transição sólido-sólido e diferenças entre as capacidades caloríficas das fases sólida e líquida. Diversas correlações encontradas na literatura, assim como a indicação de quais trabalhos empregaram as mesmas, encontram-se no Apêndice A.

1.4 Lacunas encontradas na literatura

A maioria dos modelos termodinâmicos que preveem a TIAC e a curva de precipitação de parafinas ignora a ocorrência das transições de fase sólido-sólido, considerando, em alguns casos, apenas a temperatura e o valor da entalpia de transição de fase sólido-sólido na relação entre as fugacidades dos componentes puros nas fases sólida e líquida, Equação (21).

A influência da transição de fase sólido-sólido na previsão dos modelos de múltiplas fases sólidas puras pode ser avaliada. Para a vertente de solução sólida, o modelo de Heidemann et al. (2005) é o mais completo com relação às fases sólidas consideradas, possibilitando a transição da fase líquida para a *rotator* e posteriormente a transição sólido-sólido para fases ortorrômicas, permitindo a existência de mais de uma fase ortorrômica. Esta abordagem parece ser a mais adequada para a modelagem do termograma a partir do estudo dos eventos térmicos envolvidos nas transições sólido-sólido.

Heidemann et al. utiliza o modelo de Wilson proposto por Coutinho et al. (1996) para representação da fase *rotator*. Entretanto, Coutinho et al. (1996) propôs esse modelo para representar a fase ortorrômica, justificando o emprego de um modelo de composição local para esta fase devido ao fato de que com a redução da temperatura e a passagem da fase *rotator* para a ortorrômica, as moléculas perdem a capacidade de rotação ao longo de seus eixos e os efeitos entrópicos devido a vibrações moleculares também são reduzidos.

Dessa forma, cabe discussão quanto à adequabilidade da representação da fase *rotator* pelo modelo de Wilson proposto por Coutinho et al. (1996), devendo ser testadas outras representações para a fase *rotator*, como o modelo de *Chain Delta Lattice Parameter* proposto por Coutinho, Andersen e Stenby (1996). Entretanto, esse modelo foi desenvolvido apenas para misturas binárias com pequena assimetria em número de carbonos, havendo oportunidade de estendê-lo para misturas multicomponentes.

Provost et al. (1999) propuseram a Equação de Margules para a fase *rotator* RI, enquanto a RII foi considerada ideal, obtendo bons resultados para o diagrama de fase de uma mistura de hexacosano e octacosano. Infelizmente os parâmetros da equação de Margules foram baseados apenas em dados experimentais de misturas de hexacosano e octacosano. Entretanto, pode ser avaliada a consideração da fase *rotator* como ideal.

A modelagem direta do termograma de uma mistura de n-parafinas não foi encontrada na literatura, sendo oportuna a proposição de metodologia para esse fim. Foram encontrados

trabalhos que utilizaram dados de calorimetria, mas sem modelar o termograma propriamente dito.

O trabalho de Fuentes (2010) é um exemplo desse tipo de trabalho, em que uma metodologia para encontrar a distribuição de n-parafinas do petróleo a partir de um termograma foi desenvolvida, considerando resultados de ensaios de DSC e de HTGC. Entretanto, a autora ignorou a troca térmica das transições sólido-sólido e considerou a fase líquida como ideal e a sólida como múltiplas fases puras. Dessa forma, o desenvolvimento de uma metodologia com a inclusão da transição de fase sólido-sólido para o modelo de MFS e a elaboração de procedimento similar, considerando, no entanto, o modelo de solução sólida, são oportunos.

2 MODELAGEM E METODOLOGIA

2.1 Representação da fase líquida

Diferentes modelos para o cálculo da não idealidade da fase líquida foram utilizados nos últimos trinta anos na previsão do fenômeno de precipitação de parafinas, baseados no coeficiente de atividade e no coeficiente de fugacidade. Nesta seção, serão apresentados os modelos considerados no desenvolvimento deste trabalho.

2.1.1 Coeficiente de Fugacidade

Foi utilizada a equação de Peng e Robinson (1976) com regra de mistura clássica para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase líquida. Essa equação foi escolhida com esse intuito porque representa melhor a fase líquida do que a de Soave-Redlich-Kwong quando há grande variação de números de carbono, segundo Esmailzadeh, Fathikalajahi e Ghanaei (2006). A formulação é apresentada nas Equações (25) a (35).

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{b_k}{b} \cdot (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot B} \left(\frac{2 \cdot \sum_i x_i \cdot a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + 2.414 \cdot B}{Z - 0.414 \cdot B} \right) \quad (25)$$

$$A = \frac{a \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad (26)$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad (27)$$

$$b = \sum_i x_i \cdot b_i \quad (28)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (29)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (30)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot \alpha_i^{1/2} \cdot \alpha_j^{1/2} \quad (31)$$

$$a_i = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (32)$$

$$a(T_c) = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (33)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa \cdot (1 - T_r^{1/2}) \quad (34)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (35)$$

O fator de compressibilidade foi calculado através da Equação (36), sendo a menor raiz para a fase líquida.

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 3B - 2B) \cdot Z - (A \cdot B - B^2 - B^3) = 0 \quad (36)$$

2.1.2 Coeficiente de Atividade

Para o coeficiente de atividade foi empregada a combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual do modelo UNIFAC, proposta por Coutinho e Stenby (1996) para fases líquidas de hidrocarbonetos. Coutinho, Andersen e Stenby (1995) selecionaram o modelo *Flory Free-Volume* após avaliação de uma quantidade significativa de modelos. Coutinho e Stenby (1996) adicionaram o termo residual de UNIFAC para considerar as interações energéticas entre os compostos saturados e os aromáticos. Essa combinação vem sendo utilizada desde então de forma extensiva na literatura (Coutinho et al., 1996; Coutinho, 1998; Coutinho, 1999; Coutinho, 2000; Coutinho, Mirante e Pauly, 2006), conforme abordado na Seção 1.3. O termo combinatorial e de volume livre é calculado pelas Equações (37) e (38), referentes ao modelo de *Flory Free-Volume*.

$$\ln \gamma_i^{comb-fv} = \ln \frac{\theta_i}{x_i} + 1 - \frac{\theta_i}{x_i} \quad (37)$$

onde:

$$\theta_i = \frac{x_i \cdot (Vm_i^{\frac{1}{3}} - Vdw_i^{\frac{1}{3}})^{3,3}}{\sum_j x_j \cdot (Vm_j^{\frac{1}{3}} - Vdw_j^{\frac{1}{3}})^{3,3}} \quad (38)$$

Sendo Vdw o volume de van der Waals e Vm o volume molar. Correlações para o cálculo de ambos se encontram nas seções A.14 e A.15 do Apêndice A.

Foi utilizado o termo residual do modelo UNIFAC (Fredenslund, Gmehling e Rasmussen – 1975) com os parâmetros do trabalho de Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987).

2.2 Representação da fase sólida

Conforme discutido na seção 1.3, a fase sólida é representada por uma ampla variedade de modelos. Nesta tese, a fase sólida foi considerada pura, com coeficiente de atividade igual a um para o modelo de MFS. Para a metodologia de SS, a suposição é que a fase sólida seja ortorrômbica e representada pelo modelo de Wilson, conforme proposto por Coutinho et al. (1996). No modelo de MSS, é possibilitada a presença de uma fase *rotator* e de múltiplas fases ortorrômbicas, sendo as fases ortorrômbicas representadas pelo modelo UNIQUAC, enquanto, para a *rotator*, são avaliadas três formas de representação: ideal, *Chain Delta Lattice* multicomponente e modelo de Wilson. O modelo UNIQUAC proposto por Coutinho (1998) apresenta bons resultados e é usado extensivamente na literatura (Coutinho, 1999; Coutinho, 2000, Coutinho e Dauridon, 2000; Ji et al., 2004; Heidemann et al, 2005; Chen et al.,2007), conforme abordado na Seção 1.3.

2.2.1 Modelo de Wilson

Wilson, em 1964, propôs o primeiro modelo para cálculo da energia de Gibbs em excesso que utiliza o conceito de composição local. Nessa hipótese é previsto um rearranjo preferencial das moléculas do sistema de acordo com suas energias de interação. Esse modelo

não é capaz de prever equilíbrio sólido-sólido neste sistema específico e está representado na Equação (39).

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_j x_j \cdot \lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_k \frac{x_k \cdot \lambda_{ki}}{\sum_j x_j \cdot \lambda_{kj}} \quad (39)$$

Coutinho et al. (1996) calcularam os parâmetros de interação do modelo de Wilson a partir da Equação (40).

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{\bar{z}} (\Delta^{sub} H_i - R \cdot T) \quad (40)$$

sendo \bar{z} o número de coordenação.

Adicionalmente, explicitaram que a energia de interação entre uma molécula grande e outra pequena é igual à energia de interação entre duas moléculas pequenas, representado por:

$$\lambda_{ji} = \lambda_{ii} \quad (41)$$

sendo i o composto com a menor cadeia carbônica.

Coutinho et al. (1996) afirmaram que esta aproximação é válida para moléculas que não são muito diferentes no tamanho, pois caso sejam, a extremidade da mais longa pode se dobrar e aumentar as interações entre as moléculas. Os autores ainda explicitam a adequação desse modelo para soluções sólidas de n-parafinas, uma vez que dois n-alcenos com grande diferença de tamanho em suas cadeias não estarão em contato, pois serão mutuamente insolúveis.

O número de coordenação \bar{z} foi considerado igual a 6 por Coutinho et al. (1996), sendo explicitado que na estrutura cristalina de n-alcenos existem dois tipos de contato entre as moléculas: o contato entre as extremidades das moléculas que estão nas camadas superiores ou inferiores à camada em que o n-alceno se encontra, e o axial ao longo do eixo das moléculas entre a n-parafina central e as que estão ao redor. Entretanto, as interações provenientes do contato axial são expressivamente maiores, sendo as únicas consideradas no modelo. O valor 6, segundo os autores, é característico de interações axiais em n-alcenos com estrutura ortorrômbica.

2.2.2 Modelo UNIQUAC

O modelo UNIQUAC, proposto por Abrams e Prausnitz (1975), foi modificado por Coutinho (1998) para representar a fase sólida de n-parafinas. Esse modelo prevê a formação de múltiplas soluções sólidas, que segundo Coutinho (1998) era uma das principais limitações do cálculo do equilíbrio sólido-líquido de misturas de hidrocarbonetos. É constituído por duas contribuições, a residual e a combinatorial, Equações (42) e (43).

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{\bar{z}}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + I_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \cdot I_j \quad (42)$$

$$\ln \gamma_i^{res} = -q'_i \cdot \ln(\theta'_i \cdot \tau_{ji}) + q'_i - q'_i \cdot \sum_j \frac{\theta'_i \cdot \tau_{ji}}{\sum_k \theta'_k \cdot \tau_{kj}} \quad (43)$$

Para a contribuição combinatorial, é necessário conhecer as frações de área (θ_i) e volume (Φ_i), calculadas através das Equações (46) e (47), respectivamente. Coutinho (1998) utiliza o número de coordenação \bar{z} igual a 2 na Equação (42). O cálculo do termo residual depende do conhecimento dos parâmetros binários de interação (λ_{ij} e λ_{ji}), calculados da mesma forma que os de Wilson, já explicitado na seção 2.2.1.

$$I_j = \frac{\bar{z}}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (44)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{q_i \cdot R \cdot T} \right) \quad (45)$$

$$\theta_i = \frac{x_i \cdot q_i}{\sum_j x_j \cdot q_j} \quad (46)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i \cdot r_i}{\sum_j x_j \cdot r_j} \quad (47)$$

Quanto aos parâmetros estruturais r e q , Coutinho (1998) afirma que, no caso de fases sólidas, a definição original desses parâmetros – considerando que são proporcionais ao volume de van der Waals e a área do grupo metileno – não é válida. Dessa forma, o autor sugere as correlações empíricas contidas nas Equações (48) e (49) para seu cálculo.

$$q_i = 0,1 \cdot n_i + 0,1141 \quad (48)$$

$$r_i = 0,1 \cdot n_i + 0,0672 \quad (49)$$

sendo n_i o número de carbonos em uma molécula do componente i .

Posteriormente, Coutinho, Mirante e Pauly (2006) sugeriram a utilização dos parâmetros r e q diretamente da tabela UNIFAC (Abrams e Prausnitz, 1975). Neste trabalho será utilizado o modelo UNIQUAC com r e q calculados pelas Equações (48) e (49).

2.2.3 Chain Delta Lattice Parameter Multicomponente

O modelo de *Chain Delta Lattice Parameter* aplicado a misturas binárias de n -parafinas foi desenvolvido Coutinho, Andersen e Stenby (1996). Esse modelo foi concebido para n -alcanos de 20 a 40 átomos de carbono. A versão independente da temperatura está representada pelas Equações (50) e (51), usada também no trabalho de Coutinho et al. (1996).

$$G^E = 2317000 \cdot \frac{(l_l - l_s)^2}{l_s^3} x_s \cdot x_l \text{ J/mol} \quad (50)$$

$$l_i = 1,270 \cdot C_{Ni} + 1,98 \quad (51)$$

sendo l_s e l_l os comprimentos das cadeias do n -alcano mais curto e do mais longo, respectivamente. Como pode ser observado, o parâmetro de interação depende apenas da diferença de tamanho entre as cadeias.

Ressalta-se que neste modelo, com a energia de interação sendo independente da temperatura, a entropia de excesso é nula. Como na realidade a entropia de excesso não é negligenciável para fases sólidas de n -parafinas, esse modelo não pode ser utilizado para temperaturas muito distantes da temperatura de fusão dos compostos puros, diminuindo sua capacidade preditiva na presença de solventes, pois, neste caso, a precipitação ocorre a temperaturas mais baixas do que as temperaturas de fusão dos componentes puros (Coutinho, Andersen e Stenby, 1996).

Devido à similaridade com a equação de Margules de dois sufixos, Equação (52), a extensão do modelo de *Chain Delta Lattice* para misturas multicomponentes foi realizada como no trabalho de Oliver (1968), podendo ser visualizada nas Equações (53) e (54).

No modelo de *Chain Delta Lattice* multicomponente, o parâmetro de interação é representado através da Equação (55).

$$G^E = A \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (52)$$

$$\gamma^i = \exp \left\{ \left[2 \cdot x_i \cdot \sum_{j=1}^N x_j \cdot A_{ji} \right] + \left[\sum_{j=1}^N (x_j)^2 \cdot A_{ij} \right] + \left[\sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=2 \\ i \neq j, i \neq k, j < k}}^N x_j \cdot x_k \cdot A_{ijk}^* \right] \right. \quad (53)$$

$$- \left[2 \sum_{i=1}^N \left((x_i)^2 \sum_{j=1}^N x_j \cdot A_{ji} \right) \right]$$

$$\left. - 2 \left[\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=2 \\ i \neq j, i \neq k, j < k}}^N \sum_{k=3}^N x_i \cdot x_j \cdot x_k \cdot A_{ijk}^* \right] \right\}$$

$$A_{ijk}^* = 0,5(A_{ij} + A_{ji} + A_{ik} + A_{ki} + A_{jk} + A_{kj}) \quad (54)$$

$$A_{ij} = 2317000 \frac{(l_l - l_s)^2}{l_s^3} \quad (55)$$

2.3 Curva de precipitação

Nesta seção, serão abordados os procedimentos de cálculo utilizados para a geração da curva de precipitação, tanto para os modelos termodinâmicos que consideram a formação de múltiplas fases sólidas puras, quanto para os que admitem a formação de soluções sólidas. Para aplicação de ambas as vertentes, o conceito da razão de equilíbrio é fundamental.

A razão de equilíbrio é uma medida conveniente da tendência de uma dada espécie química em se distribuir preferencialmente entre as fases (Smith, Van Ness e Abbott, 2000). A definição da razão de equilíbrio sólido-líquido se encontra na Equação (56) e seu cálculo é realizado através dos coeficientes de fugacidade e de atividade, conforme Equação (57).

$$K_i = \frac{x_i^L}{x_i^S} \quad (56)$$

$$K_i = \frac{\gamma_i^S}{\gamma_i^L} \cdot \psi_i = \frac{\gamma_i^S \cdot \phi_i^L}{\phi_i^L} \cdot \psi_i \quad (57)$$

sendo ψ_i a razão entre as fugacidades das fases puras, conforme definido na seção 1.1.2.

2.3.1 Modelo de Solução Sólida (SS)

Inicialmente os modelos de solução sólida consideravam a formação de apenas uma solução sólida (SS). Na seção 1.3.1 foram abordados os modelos encontrados na literatura. A metodologia escolhida para resolver o equilíbrio líquido-sólido com a fase sólida representada pelo Modelo de Composição Local de Wilson foi o cálculo de *flash*, com a equação de Rachford-Rice (58), resolvida para a fração de sólido S . Posteriormente, a composição do líquido é encontrada por meio da Equação (59) e a do sólido por meio da Equação (56). Este procedimento é repetido até que o erro esteja abaixo de uma tolerância, sendo utilizado o valor de 1×10^{-8} (menor valor que ainda leva a convergência) neste trabalho.

$$\sum_i \frac{z_i \cdot (K_i - 1)}{1 + S \cdot (K_i - 1)} = 0 \quad (58)$$

$$x_i^L = \frac{z_i}{1 + S \cdot (K_i - 1)} \quad (59)$$

Caso a fração de sólido encontrada seja menor do que zero, isso significa que esta fase não está presente e por isso é especificado que S é nulo. No outro extremo, para fração de sólido maior do que um, apenas a fase sólida está presente, sendo atribuído valor unitário para S . A soma das frações das fases deve ser igual a um, dessa forma, para o equilíbrio sólido-líquido a fração de líquido é obtida a partir da Equação (60).

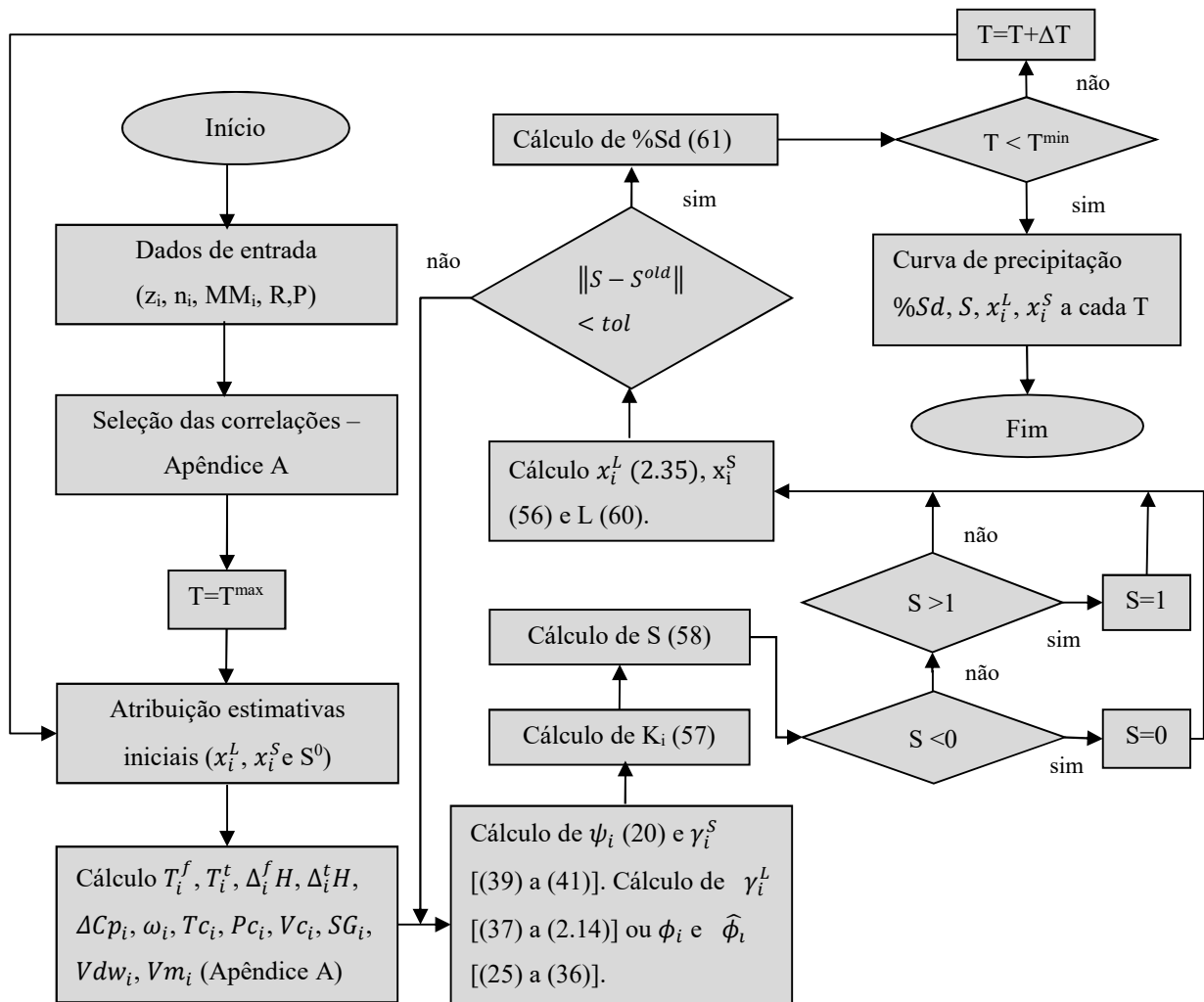
$$L = 1 - S \quad (60)$$

Por fim, para gerar a curva de precipitação é preciso calcular a quantidade de sólido precipitado a cada temperatura. Essa contabilização é realizada através da Equação (61). A Figura 14 apresenta a sequência de cálculo realizada. Ressalta-se que todo o cálculo foi realizado com base molar, apenas a Equação (61) apresenta resultado em base mássica.

$$\%Sd = \frac{\sum_i MM_i \cdot S_i}{\sum_i MM_i \cdot z_i} \quad (61)$$

sendo MM_i a massa molar do componente i .

Figura 14 – Esquemático do cálculo da curva de precipitação com Solução Sólida (SS).

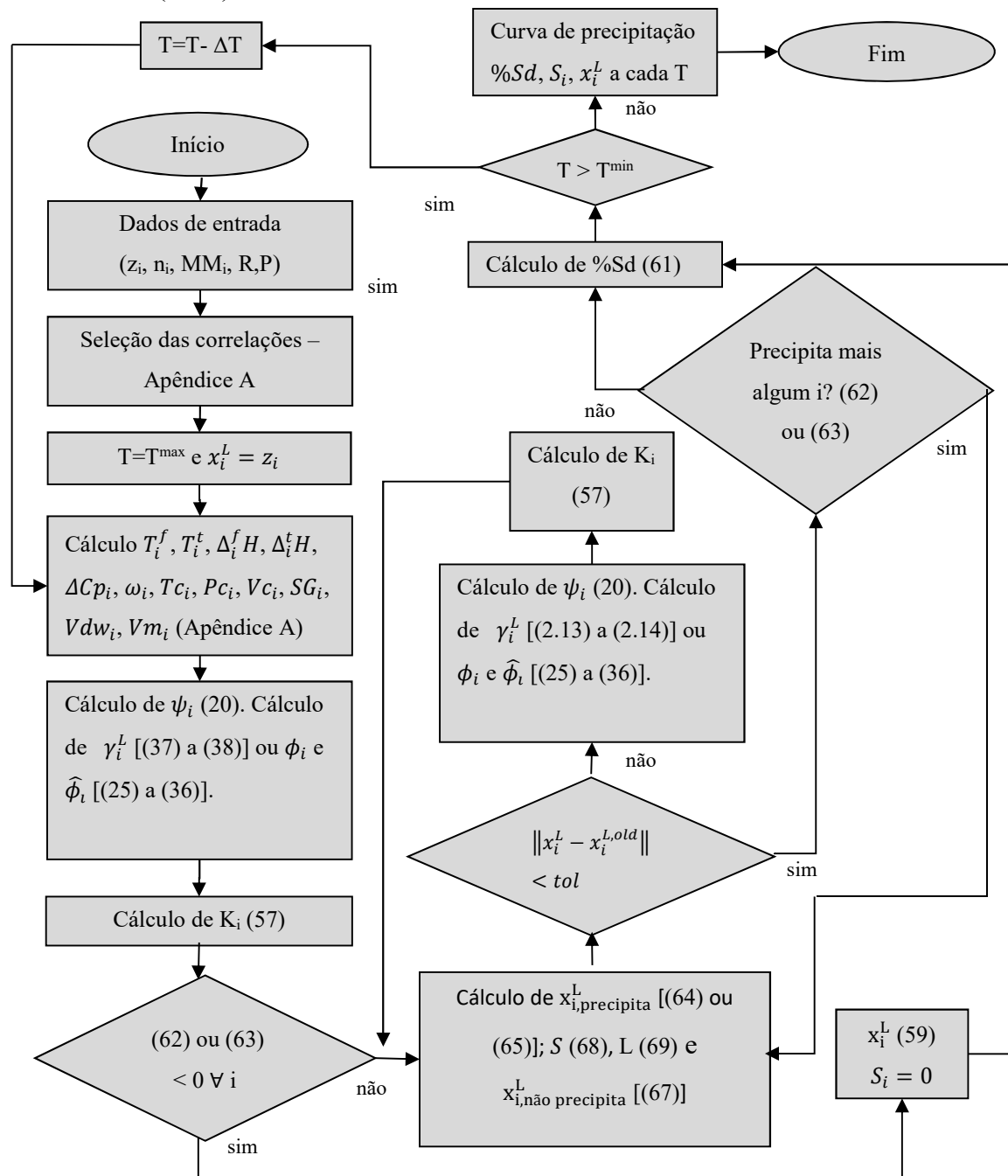


Fonte: A autora, 2016.

2.3.2 Modelo de Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFS)

Conforme a própria denominação, a premissa desse modelo termodinâmico é a formação de diversas fases sólidas puras. Como as fases são puras, o coeficiente de atividade da fase sólida é igual a um. A Figura 15 explicita o procedimento de cálculo para o modelo termodinâmico de múltiplas fases sólidas puras, que será abordado na presente seção.

Figura 15 – Esquemático do cálculo da curva de precipitação pelo modelo de Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFS).



Fonte: A autora, 2016.

Essa abordagem utiliza o conceito de análise de estabilidade, apresentado na seção 1.3.2, mais especificamente na Equação (24).

Substituindo as Equações (8), (9) e (12) na Equação (24) e realizando as devidas simplificações, obtêm-se novas relações para a estabilidade, a Equação (62) quando a fase

líquida é representada por coeficiente de atividade e a Equação (63) para coeficiente de fugacidade.

$$z_i - \frac{\psi_i}{\gamma_i^L} \geq 0 \quad (62)$$

$$z_i - \frac{\phi_i}{\widehat{\phi}_i} \cdot \psi_i \geq 0 \quad (63)$$

Dessa forma, o composto i irá precipitar se atender às relações anteriores e nesse caso sua fração molar na fase líquida será calculada pelas Equações (64) ou (65), dependendo do modelo utilizado para representação dessa fase.

$$x_i^L = \frac{\psi_i}{\gamma_i^L} \quad (64)$$

$$x_i^L = \frac{\phi_i}{\widehat{\phi}_i} \cdot \psi_i \quad (65)$$

Os balanços molares para os componentes que precipitam e não precipitam são realizados através das Equações (66) e (67), respectivamente.

$$z_i = x_i^L \cdot L + S_i \quad (66)$$

$$z_i = x_i^L \cdot L \quad (67)$$

Realizando o balanço molar para todos os componentes que precipitam e fazendo as devidas simplificações, encontra-se a Equação (68), que calcula a quantidade de sólido total precipitado.

$$\sum_i S_i = \frac{\sum_i z_i - \sum_i x_i}{1 - \sum_i x_i} \quad i C (1 \dots n) (2.38) \text{ ou } (2.39) \quad (68)$$

sendo i contido no intervalo de 1 até n , quando as Equações (62) ou (63) são respeitadas.

Ressalta-se que apenas os componentes que precipitam são incluídos no cálculo da quantidade de sólido total precipitada na Equação (68). A fração de fase líquida é dada pela Equação (69).

$$L = 1 - \sum_i S_i \quad (69)$$

As frações molares da fase líquida para os componentes que não precipitaram são calculadas através da Equação (67) e as quantidades das fases sólidas para cada espécie química, através da Equação (66). As tolerâncias foram diminuídas até o ponto a partir do qual não havia mais convergência, sendo o valor de 1×10^{-5} o utilizado para o modelo MFS neste trabalho.

Ressalta-se que após o primeiro teste de estabilidade, caso algum componente precipite, ocorre a alteração da composição da fase líquida, podendo ocorrer uma precipitação adicional. Por esse motivo, novo teste de estabilidade é realizado, repetindo o procedimento até alcançar o critério de convergência. A curva de precipitação foi calculada da mesma forma que nas outras metodologias, através da Equação (61).

2.3.3 Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas (MSS)

A modelagem que será explicitada nesta seção possibilita a formação de múltiplas soluções sólidas, podendo ser formada uma fase *rotator* e múltiplas soluções ortorrômicas. A análise de estabilidade foi empregada para auxiliar na previsão das fases presentes. Para a representação termodinâmica desse modelo foi necessário estender o conceito da razão de equilíbrio e do cálculo de ψ_i , para considerar além da relação sólido/líquido, a transição de fase sólido/sólido.

2.3.3.1 Razão das fugacidades dos compostos puros (ψ_i)

A razão entre as fugacidades dos compostos puros nas fases líquida e sólida ortorrômica foi apresentada na Equação (21). A diferença do cálculo de ψ_i entre a fase líquida e a sólida *rotator* com relação à mencionada anteriormente é a supressão do segundo termo da Equação (21), resultando na Equação (70), uma vez que não ocorre a transição de fase sólido-sólido.

$$\ln \psi_i^{rot/L} = \frac{\Delta^f H_i}{R \cdot T_i^f} \left(1 - \frac{T_i^f}{T}\right) + \frac{\Delta^f C p_i}{R} \left(\frac{T^f}{T} - \ln\left(\frac{T^f}{T}\right) - 1\right) \quad (70)$$

sendo:

$$\psi_i^{rot/L} = \frac{f_i^{S,rot}}{f_i^L} \quad (71)$$

Por fim, é necessária a definição da razão das fugacidades entre as fases *rotator* e ortorrômica, apresentada na Equação (72).

$$\ln \psi_i^{ort/rot} = \frac{\Delta^t H_i}{R \cdot T_i^t} \left(1 - \frac{T_i^t}{T}\right) \quad (72)$$

sendo:

$$\psi_i^{rot/ort} = \frac{f_i^{S,ort}}{f_i^{S,rot}} \quad (73)$$

A diferença entre as capacidades caloríficas das fases *rotator* e ortorrômica foi desconsiderada na Equação (72) por ser um termo menos significativo (de acordo com os estudos de Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikalajahi, 2012), por existirem poucas correlações, sendo encontrada apenas a proposta de Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikalajahi (2012), e poucos dados experimentais para validar a correlação proposta pelos autores supracitados.

2.3.3.2 Razão de Equilíbrio para múltiplas soluções sólidas

A razão de equilíbrio entre a fase sólida e líquida, Equações (56) e (57), pode ser utilizada para a transição de fase líquido-*rotator* e para a líquido-ortorrômico, alterando o coeficiente de atividade da fase sólida e o ψ_i . O cálculo da razão de equilíbrio entre as fases *rotator* e ortorrômica é similar, sendo apresentado nas Equações (74) e (75).

$$K_i^{rot/ort} = \frac{x_i^{S,rot}}{x_i^{S,ort}} \quad (74)$$

$$K_i^{rot/ort} = \frac{\gamma_i^{S,ort}}{\gamma_i^{S,rot}} \cdot \psi_i^{rot/ort} \quad (75)$$

Adicionalmente, pode ocorrer a formação de mais de uma fase sólida ortorrômbica, neste caso a razão de equilíbrio torna-se apenas uma relação entre os coeficientes de atividade das fases, conforme Equações (76) e (77).

$$K_i^{ort\ 1/ort\ 2} = \frac{x_i^{S,ort\ 1}}{x_i^{S,ort\ 2}} \quad (76)$$

$$K_i^{ort\ 1/ort\ 2} = \frac{\gamma_i^{S,ort\ 2}}{\gamma_i^{S,ort\ 1}} \quad (77)$$

2.3.3.3 Análise de Estabilidade

A base para a análise de estabilidade empregada é o trabalho de Michelsen (1982), fundamentada no critério do plano tangente, tendo a vantagem de fornecer uma estimativa inicial da nova fase para o subsequente cálculo das composições das fases. O teste de estabilidade indica se o acréscimo de uma nova fase leva a uma redução na energia de Gibbs do sistema, indicando que a configuração atual do sistema não é estável.

A metodologia de cálculo na presente tese inicia normalmente em uma temperatura em que apenas a fase líquida está presente. A cada redução da temperatura é realizada uma análise de estabilidade, para avaliar se haverá o acréscimo de uma fase em relação às que estavam presentes na temperatura considerada anteriormente. A fase de referência considerada pelo algoritmo é aquela que na temperatura anterior estava presente em maior quantidade.

A solução de equações de fugacidade converge para um ponto estacionário da energia livre de Gibbs, que pode ser um mínimo, um ponto de sela ou um máximo (Okuno, 2009). Por esse motivo, os testes de estabilidade são realizados com auxílio do algoritmo de otimização natural chamado de Enxame de Partículas (*Particle Swarm*), inicialmente proposto por

Kennedy e Eberhart (1995), que possibilita uma cobertura ampla no espectro das composições da possível nova fase, para que o teste não seja negativo com base na má escolha das frações molares da fase de teste. Este algoritmo também foi utilizado para estimativas das frações molares e será detalhado na seção 2.5. Adicionalmente, o algoritmo inclui fases com componentes puros na definição da população inicial, sendo essa a única modificação em relação ao explicitado na seção 2.5.

O algoritmo enxame de partículas minimiza uma das Equações (78) a (88), buscando a composição de n-1 componentes, sujeito as seguintes restrições: que o último componente tenha a composição igual a 1 menos o somatório das demais composições; e que todas as composições sejam positivas.

Além do teste determinar se uma fase deve ser adicionada, é necessário indicar que tipo de fase será esta: líquida, *rotator* ou ortorrômbica. Dessa forma, dependendo da fase de referência, varia o número e quais testes são realizados, conforme Tabela 4 e Equações (78) a (88), que mostram a equação para a função objetivo do teste do plano tangente $D(y)$ a ser minimizada pelo enxame de partículas em cada caso.

Tabela 4 – Testes de Estabilidade a serem realizados, de acordo com a fase de referência utilizada.

Fase de Referência	Testes de Estabilidade:		
	Possibilidade de Fase Líquida	Possibilidade de Fase <i>Rotator</i>	Possibilidade de Fase Ortorrômbica
Líquida	-	Equação (78) ou (79)	Equação (80) ou (81)
<i>Rotator</i>	Equação (82) ou (83)	-	Equação (86)
Ortorrômbica	Equação (84) ou (85)	Equação (87)	Equação (88)

Fonte: A autora, 2016.

$$D(y) = \sum_i y_i \cdot \left(\ln(y_i \cdot \gamma_i^{S,rot} \cdot \psi_i^{rot/L}) - \ln(x_i^L \cdot \gamma_i^L) \right) \quad (78)$$

$$D(y) = \sum_i y_i \cdot \left(\ln(y_i \cdot \gamma_i^{S,rot} \cdot \psi_i^{rot/L}) - \ln \left(x_i^L \cdot \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i} \right) \right) \quad (79)$$

$$D(y) = \sum_i y_i \cdot \left(\ln(y_i \cdot \gamma_i^{S,ort} \cdot \psi_i^{ort/L}) - \ln(x_i^L \cdot \gamma_i^L) \right) \quad (80)$$

$$D(y) = \sum_i y_i \cdot \left(\ln(y_i \cdot \gamma_i^{S,ort} \cdot \psi_i^{ort/L}) - \ln \left(x_i^L \cdot \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i} \right) \right) \quad (81)$$

$$D(y) = \sum_i y_i \cdot \left(\ln \left(\frac{y_i \cdot \gamma_i^L}{\psi_i^{rot/L}} \right) - \ln(x_i^{S,rot} \cdot \gamma_i^{S,rot}) \right) \quad (82)$$

$$D(y) = \sum_i y_i \cdot \left(\ln \left(\frac{y_i \cdot \hat{\phi}_i}{\phi_i \cdot \psi_i^{rot/L}} \right) - \ln(x_i^{S,rot} \cdot \gamma_i^{S,rot}) \right) \quad (83)$$

$$D(y) = \sum_i y_i \cdot \left(\ln \left(\frac{y_i \cdot \gamma_i^L}{\psi_i^{ort/L}} \right) - \ln(x_i^{S,ort} \cdot \gamma_i^{S,ort}) \right) \quad (84)$$

$$D(y) = \sum_i y_i \cdot \left(\ln \left(\frac{y_i \cdot \hat{\phi}_i}{\phi_i \cdot \psi_i^{ort/L}} \right) - \ln(x_i^{S,ort} \cdot \gamma_i^{S,ort}) \right) \quad (85)$$

$$D(y) = \sum_i y_i \cdot \left(\ln(y_i \cdot \gamma_i^{S,ort} \cdot \psi_i^{ort/rot}) - \ln(x_i^{S,rot} \cdot \gamma_i^{S,rot}) \right) \quad (86)$$

$$D(y) = \sum_i y_i \cdot \left(\ln \left(\frac{y_i \cdot \gamma_i^{S,rot}}{\psi_i^{ort/rot}} \right) - \ln(x_i^{S,ort} \cdot \gamma_i^{S,ort}) \right) \quad (87)$$

$$D(y) = \sum_i y_i \cdot \left(\ln(y_i \cdot \gamma_i^{S,ort^2}) - \ln(x_i^{S,ort^1} \cdot \gamma_i^{S,ort^1}) \right) \quad (88)$$

sendo y_i a fração molar da fase de teste.

Quando a minimização de alguma das Equações de (78) a (88) resulta em valor negativo da função objetivo, significa que o sistema original não é estável, necessitando adicionar uma fase. A estimativa da composição dessa nova fase será a que obteve menor valor de $D(y)$.

Quando o resultado da minimização leva apenas à possibilidade de acréscimo de uma fase *rotator* ou líquida, é adicionada pequena quantidade dessa fase e o cálculo segue para convergência das frações de fase e suas composições, metodologia que será explicitada na Seção 2.3.3.5.

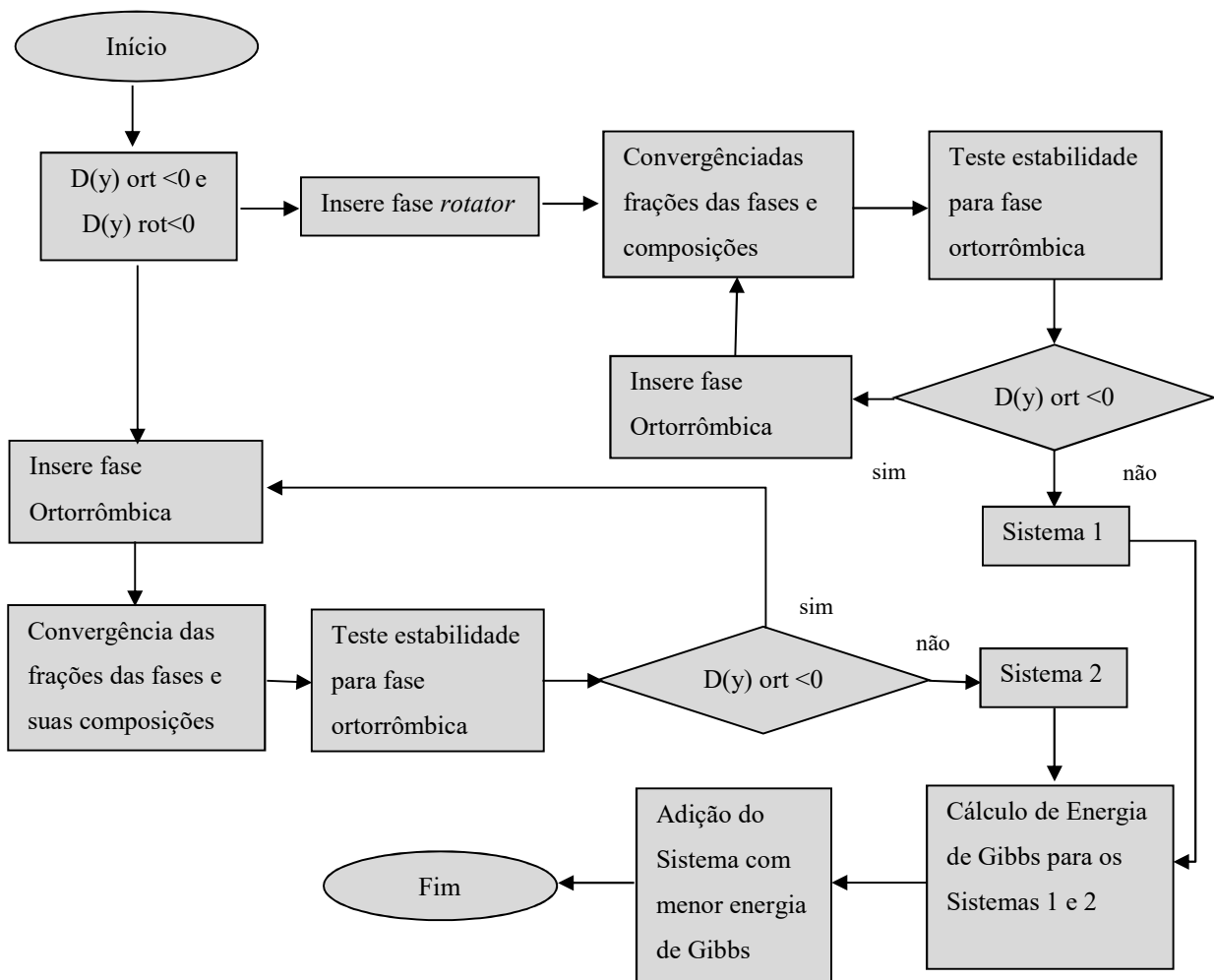
Caso o resultado da minimização indique o acréscimo de uma fase ortorrômbica, é realizada a convergência das frações de fase e suas composições, e então é realizada nova análise de estabilidade para verificar a possibilidade de adicionar mais uma fase ortorrômbica. Segue-se essa lógica até que um novo teste de estabilidade indique que uma nova fase ortorrômbica não levará a uma redução da energia de Gibbs, ou seja, que o sistema é estável.

Entretanto, pode ser que para uma mesma fase de referência o valor de $D(y)$ seja negativo para mais de um tipo de fase testada. Por exemplo, quando a fase líquida é

referência, a análise de estabilidade pode indicar que tanto a fase *rotator* quanto a ortorrômbica levariam a uma redução no valor da energia de Gibbs.

Neste caso, para decidir qual fase estaria presente, é realizado todo o cálculo, com convergência das frações de fase e das suas composições para ambas as possibilidades, e então calculada a variação da energia de Gibbs, conforme será explicitado na Seção 2.3.3.4. A possibilidade com menor energia de Gibbs é escolhida para seguir em frente. A Figura 16 expõe esse procedimento para o caso em que a referência é a fase líquida e o teste de estabilidade resulta na possibilidade de acréscimo tanto da fase *rotator* quanto na ortorrômbica.

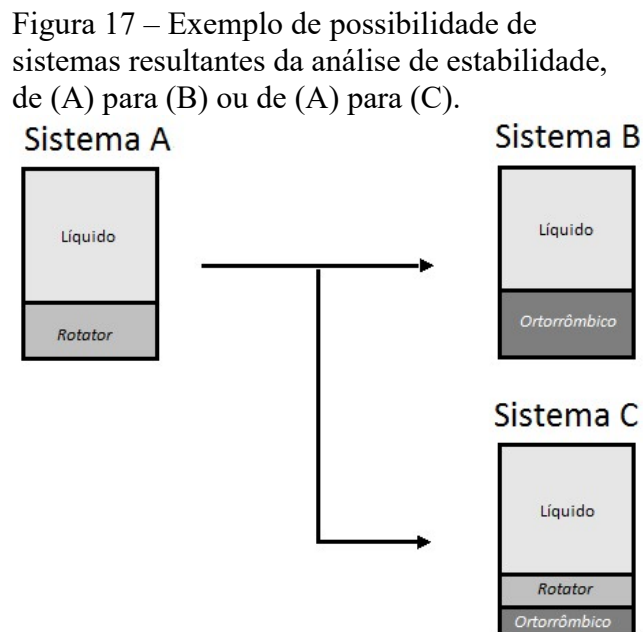
Figura 16 – Esquemático da análise de estabilidade do modelo de Múltiplas Soluções Sólidas (MSS) quando o teste de estabilidade indica que tanto o acréscimo de uma fase *rotator* quanto de uma ortorrômbica diminuem a energia de Gibbs do sistema.



Fonte: A autora, 2016.

2.3.3.4 Cálculo da Energia de Gibbs

A avaliação da energia de Gibbs é realizada quando o teste de estabilidade resulta em mais de um sistema possível, conforme exposto na Seção 2.3.3.3. Nesta situação, é calculada a variação da energia de Gibbs em relação ao sistema original para os dois sistemas possíveis, sendo avaliado posteriormente qual possibilidade leva a uma maior redução da energia de Gibbs, que deve ser o sistema selecionado pelo algoritmo. A Figura 17 exemplifica uma variação no sistema passível de análise.



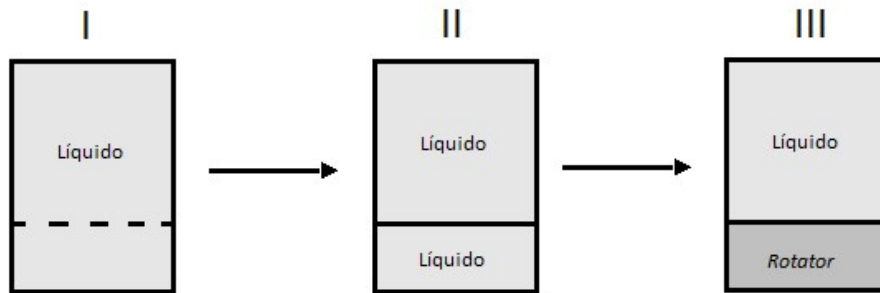
Fonte: A autora, 2016.

A variação da energia de Gibbs, do Sistema A (Original) para o Sistema B (uma das possibilidades), pode ser representada pela Equação (89).

$$\Delta G = \Delta G^B - \Delta G^A = (G^B - G^{ref}) - (G^A - G^{ref}) \quad (89)$$

Cada termo da Equação (89) pode ser calculado a partir de uma referência, que neste caso é todo o sistema na fase líquida. A Figura 18 exemplifica uma trajetória de cálculo da alteração da referência (G^{ref}) até o sistema original (G^A), e a Equação (90) as contribuições do cálculo da energia de Gibbs, considerando essa trajetória.

Figura 18 – Trajetória de cálculo da energia de Gibbs do Sistema A partindo de um sistema de referência no estado líquido.



Fonte: A autora, 2016.

Todo o Sistema I e o Sistema II encontram-se na fase líquida. Entretanto, enquanto no sistema I há apenas uma fase presente, o Sistema II possui duas fases líquidas, com as composições das fases *rotator* e líquida do Sistema III.

$$\Delta G^A = \Delta G^{I \rightarrow II} + \Delta G^{II \rightarrow III} \quad (90)$$

A partir da definição da propriedade em excesso (Smith, Van Ness e Abbott, 2000), conclui-se que a energia de Gibbs real é a soma da energia de Gibbs de excesso (G^E) com a de solução ideal (G^{id}), resultando na Equação (91).

$$n \cdot G = n \cdot G^E + n \cdot G^{id} = R \cdot T \cdot \sum_i n_i \cdot \ln \gamma_i + \sum_i n_i \cdot G_i + R \cdot T \cdot \sum_i n_i \cdot \ln x_i \quad (91)$$

em que G_i é a energia de Gibbs molar correspondente para a espécie pura i nas mesmas T e P, e no mesmo estado físico da mistura.

De (I) para (II) não há mudança de fase, nem de temperatura ou pressão, dessa forma o termo relativo a ΔG_i é nulo para esse processo. Com essa consideração e com o rearranjo dos demais termos, chega-se à Equação (92).

$$n^S \cdot \Delta G^{I \rightarrow II} = R \cdot T \cdot \sum_i n_i^S \cdot \ln x_i \cdot \gamma_i^{ref}(\bar{x}) - R \cdot T \cdot n^S \cdot \sum_i z_i^L \cdot \ln z_i^L \cdot \gamma_i^{ref}(z) \quad (92)$$

sendo n^S o número de mols na fase incipiente. Além disso, considera-se que $n^S \ll n$, de tal forma que a composição da fase original não se altera.

A Equação (93) relaciona G_i com a f_i (Smith, Van Ness e Abbott, 2000).

$$n_i \cdot G_i = n_i \cdot \Gamma_i(T) + R \cdot T \cdot n_i \cdot \ln f_i \quad (93)$$

De (II) a (III), as alterações na energia de Gibbs estão relacionadas à transição de fase líquida para *rotator* de uma porção do sistema, denotada por n_i^S (gerando uma contribuição relacionada à fugacidade dos componentes puros e outra à energia de Gibbs em excesso). Assim, levando em consideração a Equação (93), chega-se à Equação (94).

$$\begin{aligned} n^S \cdot \Delta G^{II \rightarrow III} &= \sum_i n_i^S \cdot \Gamma_i(T) + R \cdot T \cdot \sum_i n_i^S \cdot \ln f_i^S + R \cdot T \cdot \sum_i n_i^S \cdot \ln \gamma_i^S \\ &\quad - \sum_i n_i^S \cdot \Gamma_i(T) - R \cdot T \cdot \sum_i n_i^S \cdot \ln f_i^L - R \cdot T \cdot \sum_i n_i^S \cdot \ln \gamma_i^{ref} \\ &= R \cdot T \cdot \sum_i n_i^S \cdot \ln \frac{f_i^S}{f_i^L} + R \cdot T \cdot \sum_i n_i^S \cdot \ln \frac{\gamma_i^S}{\gamma_i^{ref}} \end{aligned} \quad (94)$$

Aplicando a definição de ψ_i (Equação 1.12) obtém-se a Equação (95).

$$n^S \cdot \Delta G_i^{II \rightarrow III} = R \cdot T \cdot \sum_i n_i^S \cdot \ln \psi_i + R \cdot T \cdot \sum_i n_i^S \cdot \ln \frac{\gamma_i^S}{\gamma_i^{ref}} \quad (95)$$

Com as Equações (92) e (95), é possível obter a expressão para cálculo de ΔG^A (Observar a Equação (90)). Realizando esse procedimento, deixando a expressão na forma intensiva, tem-se a expressão que calcula ΔG^A , já generalizada para o surgimento de $(N_P - 1)$ novas fases (Equação (96)).

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G^A}{R \cdot T} &= \sum_{j=2}^{N_P} \beta_j \cdot \sum_i x_i^j \cdot \ln x_i^j \cdot \gamma_i^{ref}(x_j) \\ &\quad + \sum_{j=2}^{N_P} \beta_j \cdot \left(\sum_i x_i^j \cdot \ln \frac{\gamma_i^j}{\gamma_i^{ref}} \right) \\ &\quad - \sum_i z_i^L \cdot \ln z_i^L \cdot \gamma_i^{ref}(z) \end{aligned} \quad (96)$$

sendo β_j a fração molar na fase j .

O mesmo cálculo deve ser realizado para os sistemas B e C. Posteriormente, deve ser subtraído o valor do sistema A das estimativas de variação da energia de Gibbs (Equação (96)) encontradas para os sistemas B e C. O valor que leva à maior diminuição na energia de Gibbs está relacionado ao sistema que deve ser adicionado, seguindo-se então com o algoritmo de cálculo.

2.3.3.5 Convergência das frações de cada fase e de suas composições

Caso o teste de estabilidade indique o acréscimo de alguma fase, essa fase é adicionada. Entretanto, a composição da fase proveniente da análise de estabilidade é uma estimativa, assim como não há conhecimento sobre a quantidade de cada fase presente. Com esse intuito foi desenvolvido um algoritmo com dois *loops*, similar ao cálculo tradicional de um *flash*. O *loop* interno calcula as frações de cada fase, enquanto o externo atualiza suas composições.

Essa rotina de cálculo inicia pelo *loop* externo, onde é recalculada a razão de equilíbrio a partir das estimativas iniciais das composições das fases. Essas estimativas iniciais são provenientes do resultado do cálculo na temperatura anterior (fases já existentes), e do teste de estabilidade (fase recém adicionada).

Após o recálculo da razão de equilíbrio, segue-se para o *loop* interno, para calcular a fração de cada fase presente. A metodologia utilizada é adaptada de Okuno (2009) e envolve a minimização da Equação (97), restrita a condição de que todas as composições devem ser positivas.

$$F(\beta_j) = \sum_{i=1}^{N_c} \left[-z_i \cdot \ln \left| 1 - \sum_{j=1}^{N_p-1} (1 - K_{ij}) \cdot \beta_j \right| \right] \quad (97)$$

Segundo Okuno (2009), essa equação é idêntica à proposta por Michelsen (1994), exceto pela ausência da constante de integração. Para a resolução da Equação (97), Okuno estabeleceu restrições com o intuito de limitar o domínio da solução a uma região sem composições negativas, mas que possibilitasse frações de fase negativas, afirmando que a solução em algumas iterações poderia ocorrer fora da região de solução multifásica, mas que haveria o retorno para essa região caso fosse possibilitado ao algoritmo mais iterações.

Entretanto, quando foram aplicadas as mesmas restrições de Okuno (2009) para o problema desta tese, verificou-se a ocorrência de composições negativas. Por esse motivo a função objetivo foi utilizada, com acréscimo de uma penalidade.

Esta penalidade foi avaliada de forma qualitativa, resultando no acréscimo de 200 vezes o valor do módulo da composição mais negativa da fase de referência, calculada com os valores da razão de equilíbrio e frações de fases atuais. Ressalta-se que essa penalidade só é somada à função objetivo caso haja uma composição com valor negativo.

A minimização da função objetivo, Equação (98), foi resolvida com o auxílio do algoritmo de otimização natural chamado de Enxame de Partículas (*Particle Swarm*), inicialmente proposto por Kennedy e Eberhart (1995) e exposto na seção 2.5.2. Neste caso, a função é minimizada buscando o valor de β_j para todas as fases j que não a fase de referência. Ressalta-se que o domínio de busca foi limitado ao intervalo $[-0,01; +1,01]$, sendo essa a única diferença do algoritmo em relação ao explicitado na seção 2.5.2.

$$F(\beta_j) = \sum_{i=1}^{N_C} \left[-z_i \cdot \ln \left| 1 - \sum_{j=1}^{N_p-1} (1 - K_{ij}) \cdot \beta_j \right| \right] + p \cdot \text{PNL} \quad (98)$$

sendo p o parâmetro para inserção da penalidade, com valor 1 (caso leve a composição negativa) ou 0 (sem possibilidade de composição negativa), e PNL a penalidade, conforme Equação (99).

$$\text{PNL} = 200 \cdot \left| \frac{\frac{z_i}{1 + S \cdot (K_i - 1)}}{\sum \frac{z_i}{1 + S \cdot (K_i - 1)}} \right| \quad (99)$$

Após encontrar o valor de β_j , o algoritmo retorna ao *loop* externo, para recálculo das composições das fases, iniciando pela fase de referência, realizada de acordo com a Equação (100), retirada de Michelsen (1982).

$$x_{i,ref} = \frac{z_i}{1 + \sum_{i=1}^{N_p-1} \beta_j \cdot (K_i - 1)} \quad (100)$$

Caso ainda haja composição negativa na fase de referência, é realizada uma correção, que possibilita a atualização do valor da composição na direção indicada pelo algoritmo, mas

com tamanho de passo limitado à “fronteira” (composição mais baixa próxima de zero, porém positiva), não possibilitando a utilização de valores negativos.

A atualização da composição das outras fases é realizada através das Equações (56), (74) ou (76), conforme fases presentes (líquida, *rotator* e/ou ortorrômbricas), tendo sido explicitado o procedimento na seção 2.3.3.2.

Segundo Okuno (2009), o teste de estabilidade pode falhar, prevendo uma fase adicional que não deve estar presente, levando a convergência do *flash* com fases de mesmo tipo e composição idêntica, ou ainda a fases com fração de fase negativa. Por esse motivo, foi incluído no algoritmo, dentro do *loop* externo, a possibilidade de retirada de fases com composições idênticas, o que no presente caso pode ocorrer somente para fases ortorrômbricas. O algoritmo para essa operação é simples, sendo avaliada a similaridade de cada conjunto de fases ortorrômbricas dentro de uma tolerância. Assim como no algoritmo de apenas uma solução sólida (SS), é possível que o resultado dos cálculos leve a valores negativos para as frações de fases. Neste caso é realizada a retirada da fase que tem o valor da fração mais negativo. Caso isso ocorra, é necessária nova convergência das frações e composições das fases, através de novo acionamento de ambos os *loops*.

Pelo fato de poder ocorrer a retirada de uma fase nesse *loop*, é necessária uma reavaliação da fase de referência, a fim de possibilitar a continuidade do algoritmo. Este procedimento é repetido toda vez que o *loop* externo é finalizado.

Os dois *loops* são repetidos até que seja atingido o critério de parada (Ω), que neste caso é quando a Equação (101) é obedecida dentro de uma tolerância. O valor desta tolerância foi diminuído até o ponto a partir do qual não havia mais convergência, sendo o valor de 1×10^{-5} o utilizado para o modelo MSS neste trabalho.

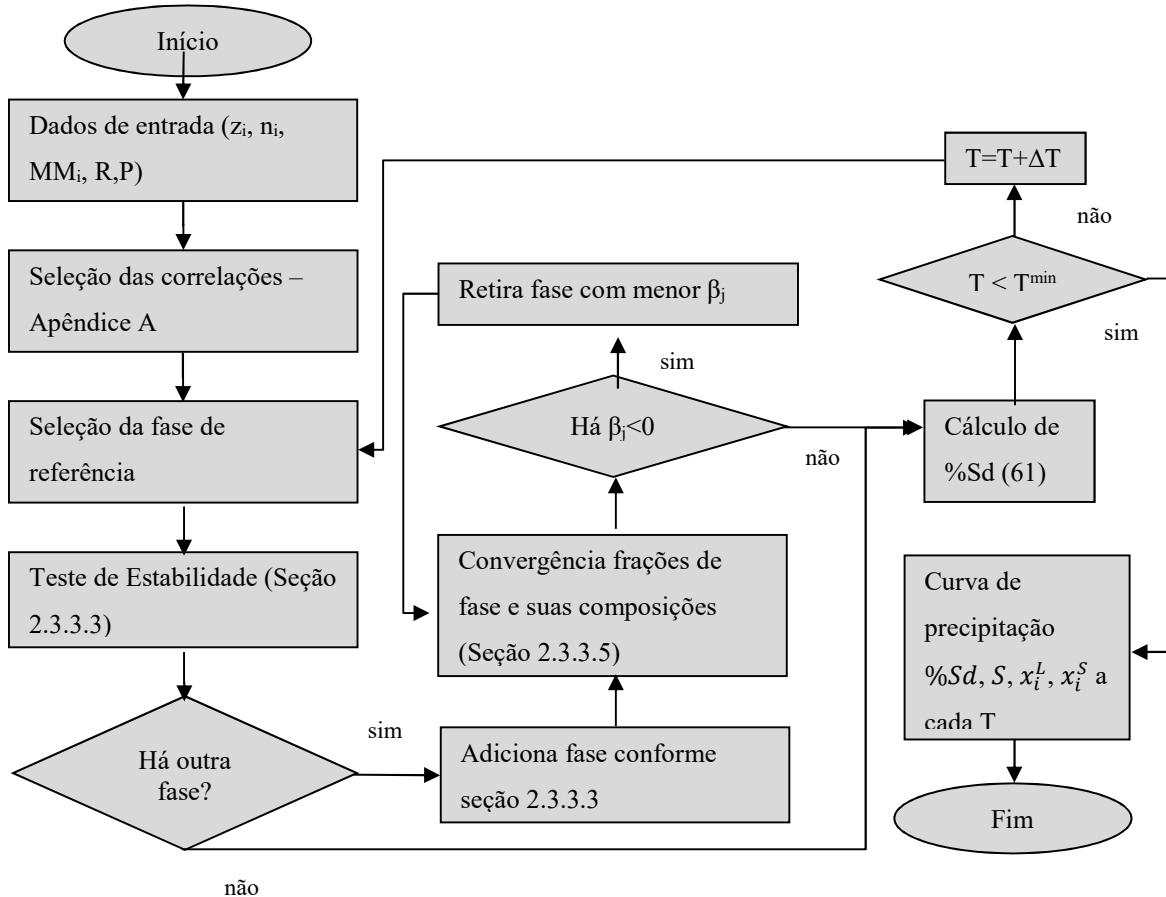
$$\Omega \leq \left\| \beta_j^{(i+1)} - \beta_j^{(i)} \right\| + \left\| x_j^{(i+1)} - x_j^{(i)} \right\| \quad (101)$$

2.3.3.6 Algoritmo de cálculo

A rotina de cálculo já foi explicitada na seção 2.3.3, entretanto, os principais passos constam na Figura 19, a fim de ilustrar o procedimento macro. Ressalta-se que esse esquemático é simplificado, não sendo abordadas algumas especificidades, como retirada de

fases iguais, sequenciamento de análises de estabilidade e cálculo da energia de Gibbs. As especificidades estão abordadas nas seções correspondentes.

Figura 19 – Esquemático simplificado do cálculo da curva de precipitação pelo modelo de múltiplas soluções sólidas (MSS).



Fonte: A autora, 2016.

2.4 Curva calor *versus* temperatura

A modelagem da curva calor vs temperatura tem como objetivo a geração de curva similar às encontradas por ensaios de calorimetria, como o DSC, para então compará-las.

As correlações das seções A.3, A.4, A.6 e A.7 podem ser utilizadas para cálculo das entalpias de fusão e de transição de fase sólido-sólido e para as capacidades caloríficas das fases sólida e líquida. Entretanto, a entalpia de fusão calculada deve ser corrigida, pois a

precipitação não ocorre necessariamente na temperatura de fusão. A correção utilizada pode ser visualizada na Equação (102).

$$\Delta^p H_i = \Delta^f H_i + \int_{T_i^f}^{T_i^p} \Delta C p_i \cdot dT \quad (102)$$

Para cálculo de $\Delta C p_i$ (em J/(k.mol)) foi utilizada a correlação (103), de Pedersen et al. (2001).

$$\Delta C p_i = 1,269 \cdot MM_i - 1,939 \cdot 10^{-3} \cdot MM_i \cdot T \quad (103)$$

Substituindo a Equação (103) na (102), obtém-se a equação utilizada para cálculo da entalpia de fusão na temperatura de precipitação.

$$\Delta^p H_i = \Delta^f H_i + 1,269 \cdot MM_i \cdot (T_i^p - T_i^f) - \frac{-1,939 \cdot 10^{-3} \cdot MM_i}{2} \cdot (T_i^{p2} - T_i^{f2}) \quad (104)$$

Por fim, tendo as capacidades caloríficas das fases e a entalpia de precipitação, a previsão da curva calor vs. temperatura é realizada por meio da Equação (105), da Equação (106) e da Equação (107), relacionadas, respectivamente, aos modelos de SS, MFS e MSS. Ressalta-se que o presente modelo desconsidera os efeitos de mistura, uma vez que os efeitos de transição de fase são bem mais significativos.

$$DSC_{teórico} = \left(- \sum_i \Delta^p H_i \cdot S_i - \sum_i \Delta^t H_i \cdot S_i + \sum_i C p_i^L \cdot MM_i \cdot x_i^L \cdot L \cdot \Delta T + \sum_i C p_i^S \cdot MM_i \cdot x_i^S \cdot S \cdot \Delta T \right) \cdot \frac{1}{1s} \quad (105)$$

$$DSC_{teórico} = \left(- \sum_i \Delta^p H_i \cdot S_i - \sum_{i, T < T_i^t} \Delta^t H_i \cdot S_i + \sum_i C p_i^L \cdot MM_i \cdot x_i^L \cdot L \cdot \Delta T + \sum_i C p_i^S \cdot MM_i \cdot S_i \cdot \Delta T \right) \cdot \frac{1}{1s} \quad (106)$$

$$DSC_{teórico} = \left(- \sum_i \Delta^p H_i \cdot S_i - \sum_{i,ort} \Delta^t H_i \cdot S_i^{ort} + \sum_i C p_i^L \cdot M M_i \cdot x_i^L \cdot L \cdot \Delta T + \sum_i C p_i^S \cdot M M_i \cdot x_i^S \cdot S \cdot \Delta T \right) \cdot \frac{1}{1s} \quad (107)$$

sendo:

$$\Delta T = T - T_{ref} \quad (108)$$

A razão 1/1s refere-se a uma taxa de aquecimento ou resfriamento de Δ por segundo.

Conforme avaliado durante a revisão bibliográfica, apesar de ocorrerem diversas transições sólido-sólido, serão consideradas apenas as referentes as transições sólido-líquido e fase *rotator*-fase sólida cristalina não *rotator*, que tem contribuição energética muito superior.

Como a concepção do modelo de soluções sólidas (SS) considera a passagem diretamente para a fase ortorrômbica, quando há precipitação a entalpia de transição de fase considerada é igual a soma das entalpias de fusão e de transição sólido-sólido, conforme Equação (105). No modelo de múltiplas fases sólidas puras, o termo $x_i^S S$ é igual a S_i , pois todas as fases sólidas são puras. Ressalta-se que o segundo termo da Equação (106) só é levado em consideração quando a temperatura é inferior à temperatura de transição de fase sólido-sólido. No modelo de múltiplas soluções sólidas (MSS), os termos considerados na Equação (107) dependem das fases sólidas presentes. Para fases *rotator*, o termo relativo à transição sólido-sólido é desconsiderado, uma vez que não há essa transição de fase, contrariamente ao que ocorre para as fases ortorrômbicas, em que todos os termos são considerados.

Para a construção da curva calor vs. temperatura, é escolhido um intervalo de temperatura e calculada a diferença entre o $DSC_{teórico}$ em temperaturas subsequentes. O termograma modelado considera que o sistema está em equilíbrio termodinâmico.

2.5 Estimativa das composições

A determinação de uma possível composição para uma mistura de n-parafinas foi realizada com o auxílio do algoritmo de otimização natural chamado de Enxame de Partículas

(*Particle Swarm*), inicialmente proposto por Kennedy e Eberhart (1995). Esse algoritmo foi desenvolvido com base na observação do comportamento social de animais, como enxames de abelhas, cardumes de peixes ou bandos de pássaros, em que cada indivíduo toma suas próprias decisões, levando em consideração sua experiência individual e a posição do líder do bando.

A finalidade desse algoritmo neste trabalho é encontrar a melhor composição de uma mistura através da minimização da função objetivo, que compara as curvas calorimétricas experimentais e as modeladas.

2.5.1 Proposição da Função Objetivo

Antes de começar a otimização, é fundamental assegurar a qualidade da função objetivo. Isso porque uma função mal definida pode levar a comparações grosseiras e, conseqüentemente, a conclusões errôneas. Esse fato torna-se ainda mais importante na presença de penalidades, como no presente caso.

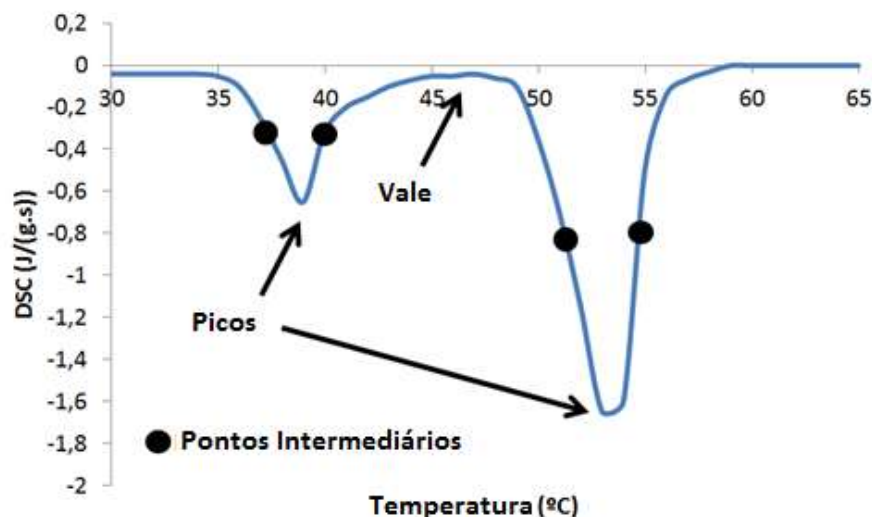
A função objetivo foi inicialmente proposta como a norma da diferença entre os valores do termograma modelado e os dados experimentais reportados na literatura, o que requer o conhecimento da massa da amostra utilizada no ensaio experimental. Entretanto, para viabilizar a utilização de um número maior de resultados encontrados na literatura, que não reportam a massa utilizada, foi estudada uma função objetivo independente da massa da amostra, que leva em consideração apenas os valores dos picos, vales e pontos intermediários associados. A Equação (109) foi a função empregada.

$$\begin{aligned}
 f_{obj} = & a_1 \cdot \frac{\|T_{pico}^{exp} - T_{pico}^{mod}\|}{n^{\circ} \text{ picos}} + a_2 \cdot \frac{\|T_{vale}^{exp} - T_{vale}^{mod}\|}{n^{\circ} \text{ vales}} \\
 & + a_3 \cdot \frac{\|T_{intermediário}^{exp} - T_{intermediário}^{mod}\|}{n^{\circ} \text{ pontos intermediários}} \\
 & + \text{penalidade.} (n^{\circ} \text{ picos desconsiderados})
 \end{aligned} \tag{109}$$

Os pontos intermediários são aqueles que apresentam como valor de termograma modelado a média entre os valores (de potência nas ordenadas) dessa curva para os picos e vales subsequentes, e não a distância média entre esses pontos considerando as abscissas

(temperatura). Os pontos considerados estão demonstrados na Figura 20 e são encontrados pelo próprio algoritmo.

Figura 20 – Demonstração dos pontos considerados na função objetivo.



Fonte: A autora, 2016.

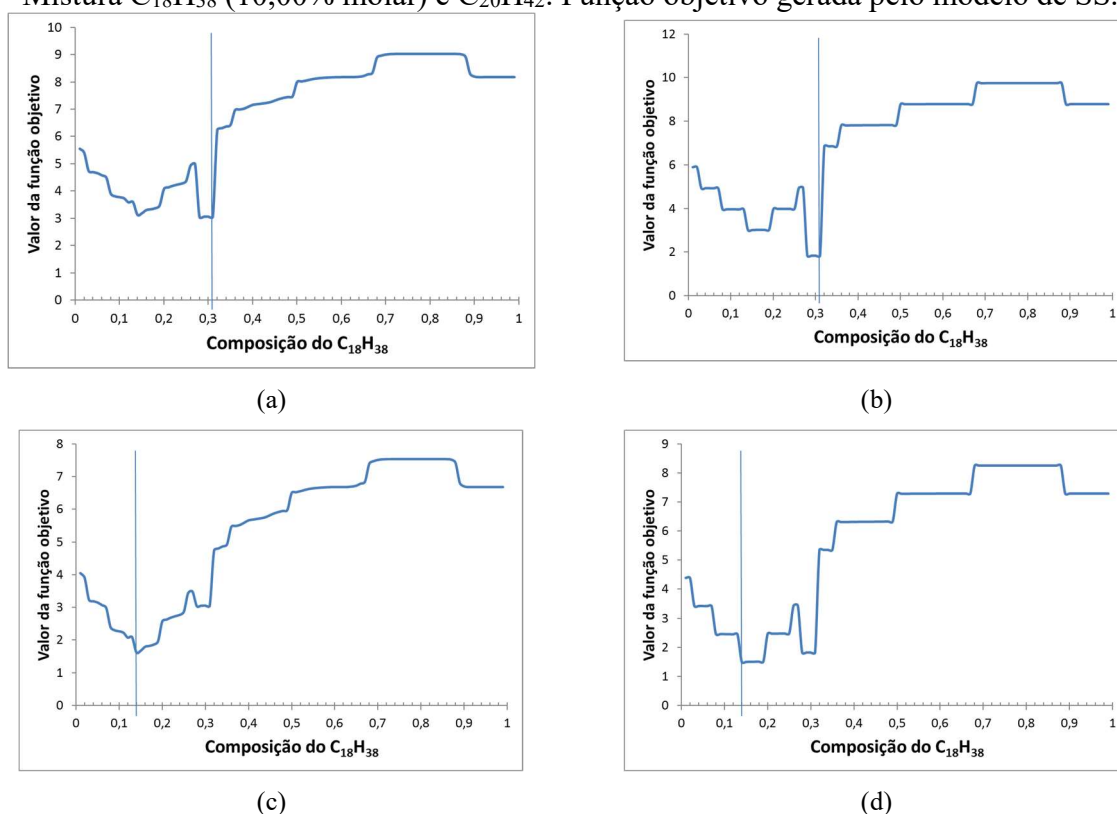
Na ocorrência de número de picos diferentes, em que o modelo não conseguiu prever exatamente o mesmo número de picos que o experimental, é adicionada à função objetivo uma penalidade para cada pico adicional. Ou seja, a penalidade é maior quanto maior for a discrepância entre os números de picos. Nesse caso, ocorre a eliminação de um pico, um vale e dois pontos intermediários, relacionados ao pico de menor área.

Os pesos a_1 , a_2 e a_3 , assim como o valor da penalidade, foram determinados através do estudo do formato da função objetivo para diferentes misturas binárias de n-parafinas, tanto pelo método de MFS quanto pelo de SS. A fim de exemplificar a metodologia para encontrar os valores dos pesos e das penalidades da função objetivo, foram selecionadas duas misturas: $C_{18}H_{38}$ (10,00% molar)/ $C_{20}H_{42}$ e $C_{24}H_{50}$ (83,30% molar)/ $C_{40}H_{82}$. Para a primeira foi utilizada a metodologia de SS, enquanto para a segunda a MFS, por serem mais coerentes para cada mistura, considerando a diferença de tamanho entre as cadeias carbônicas e a revisão bibliográfica apresentada nessa tese.

Na Figura 21 consta a curva da função objetivo para todo o espectro de composições globais da mistura de octadecano e eicosano, para diferentes valores dos pesos e da penalidade da função objetivo. As retas verticais representam a composição com menor valor da função objetivo.

Observando a Figura 21 percebe-se que a mudança de pesos e penalidade interfere no formato da função objetivo, alterando, inclusive, o valor do ponto mínimo com a variação do valor da penalidade, de (a) para (c) e de (b) para (d). O objetivo do presente trabalho passa pela comparação entre as curvas calorimétricas experimentais e as modeladas, devendo o ponto de mínimo da função objetivo corresponder à composição que gerou a curva calor vs. temperatura com valores mais próximos para picos, vales e pontos intermediários. Dessa forma, foram modelados termogramas para diversas composições da mistura $C_{18}H_{38}$ e $C_{20}H_{42}$, a fim de identificar qual deveria ser o ponto mínimo. Entretanto, para facilitar a visualização, são apresentadas, na Figura 22, apenas as correspondentes aos pontos de mínimo encontrados na Figura 21.

Figura 21 – Demonstração do estudo dos pesos e penalidade da função objetivo. Mistura $C_{18}H_{38}$ (10,00% molar) e $C_{20}H_{42}$. Função objetivo gerada pelo modelo de SS.



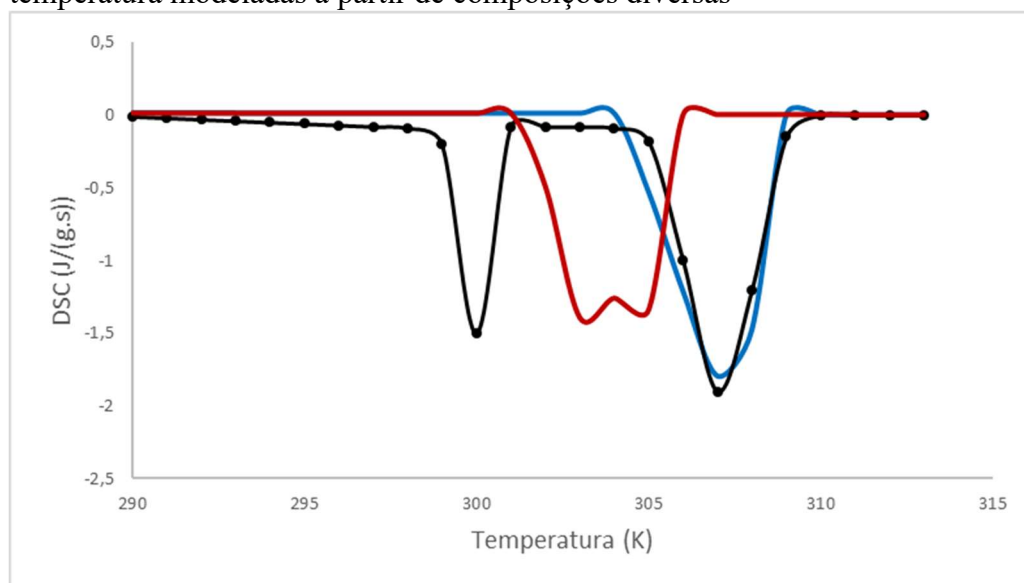
Legenda: As retas verticais correspondem ao menor valor da função objetivo. (a) $a_1=a_2=a_3=0,5$ e penalidade=3; (b) $a_1=0,95$, $a_2=0,03$, $a_3=0,02$ e penalidade=3; (c) $a_1=a_2=a_3=0,5$ e penalidade=1,5; e (d) $a_1=0,95$, $a_2=0,03$, $a_3=0,02$ e penalidade=1,5.

Fonte: A autora, 2016.

O tamanho dos picos depende da massa da amostra, entretanto, neste trabalho, os picos modelados foram gerados com magnitude próxima à da curva experimental, simplesmente para facilitar a visualização, uma vez que a função objetivo independe da massa da amostra.

É importante salientar que o modelo de SS não considera a transição sólido-sólido. Dessa forma, o modelo não conseguiria gerar dois picos para a mistura de octadecano e eicosano. Assim, a curva azul da Figura 22, com 14% molar de $C_{18}H_{38}$ é a que representa melhor a curva experimental, correspondendo ao valor mínimo da função objetivo para penalidade igual a 1,5 na Figura 21. Nesse exemplo, um valor mais alto de penalidade, igual a 3, leva a menores valores da função objetivo para a curva vermelha da Figura 22, com 31% de octadecano, pois essa curva apresentou dois picos, não sendo somada penalidade no cálculo da f_{obj} . O valor 3 para a penalidade fica tão elevado que a posição dos picos não tem muito impacto no valor mínimo da função objetivo, e, por esse motivo, sua utilização não atende à finalidade desse estudo.

Figura 22 – Mistura $C_{18}H_{38}$ e $C_{20}H_{42}$. Comparação entre curva experimental (Fu et al.,2011b), com 10,00% molar de octadecano, e curvas calor vs. temperatura modeladas a partir de composições diversas



Legenda: —●— : experimental $C_{18}H_{38}$ (10,00% molar); — : modelado $C_{18}H_{38}$ (14,00% molar); — : modelado $C_{18}H_{36}$ (31,00% molar).

Fonte: A autora, 2016.

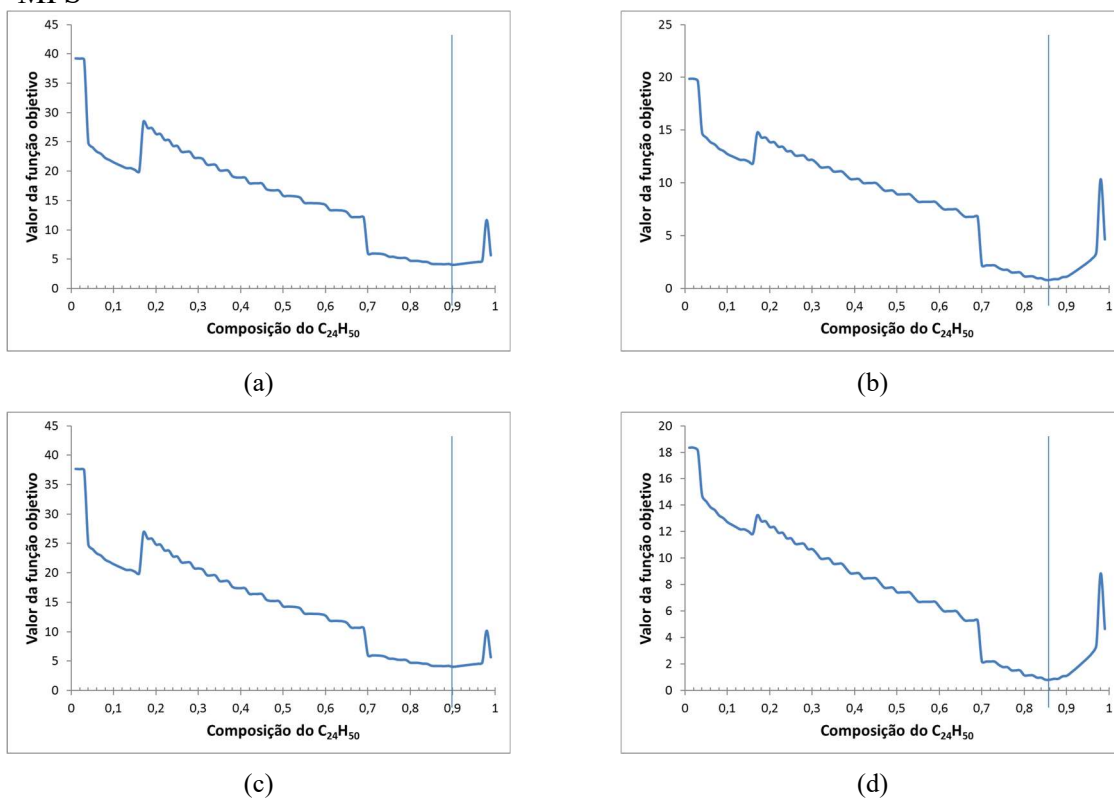
Ainda na observação da Figura 21 percebe-se que o mesmo peso para picos, vales e pontos intermediários, Figura 21(c), deixa o mínimo mais evidente, sendo na avaliação apenas dessa mistura, os valores da Figura 21(c) os ideais para os pesos e penalidades da função objetivo.

A seguir será exposto estudo similar realizado para a mistura de tetracosano e tetracontano, estando representada na Figura 23 a curva da função objetivo para todo o

espectro de composições dessa mistura, para diferentes valores dos pesos e da penalidade da função objetivo.

Para essa mistura também foram geradas curvas calor vs. temperatura para várias composições. Entretanto, para facilitar a visualização serão apresentadas na Figura 24 apenas aquelas que obtiveram os menores valores das funções objetivo, para diferentes valores de pesos e penalidades, ou seja, as composições representadas pelas retas verticais na Figura 23.

Figura 23 – Demonstração do estudo dos pesos e penalidade da função objetivo. Mistura $C_{24}H_{50}$ (83,30% molar) e $C_{40}H_{82}$. Função objetivo gerada pelo modelo de MFS

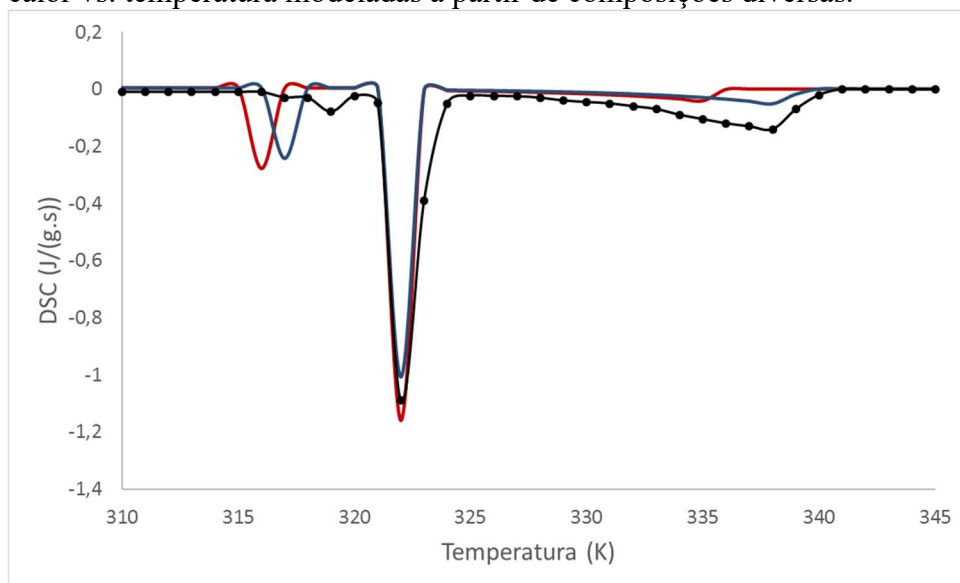


Legenda: As retas verticais correspondem ao menor valor da função objetivo. (a) $a_1=a_2=a_3=0,5$ e penalidade=3; (b) $a_1=0,95, a_2=0,03, a_3=0,02$ e penalidade=3; (c) $a_1=a_2=a_3=0,5$ e penalidade=1,5; e (d) $a_1=0,95, a_2=0,03, a_3=0,02$ e penalidade=1,5.

Fonte: A autora, 2016.

A partir da avaliação da Figura 24, conclui-se que o mínimo da f_{obj} deveria ser para a composição de 86% molar de tetracosano, pois essa composição gera o termograma modelado com posições de dois picos, os primeiros da direita para a esquerda, bem próximas às experimentais, e o terceiro pico gerado por essa composição está mais próximo do experimental do que o da curva gerada pela outra composição.

Figura 24 – Mistura $C_{24}H_{50}$ e $C_{40}H_{82}$. Comparação entre curva experimental (Oliveira, 1998), com 83,30% molar de tetracosano, e curvas calor vs. temperatura modeladas a partir de composições diversas.



Legenda: —●—: experimental $C_{24}H_{50}$ (83,30% molar); — : modelado $C_{24}H_{50}$ (86,00% molar); — : modelado $C_{24}H_{50}$ (90,00% molar).

Fonte: A autora, 2016.

Observando os valores dos termos da função objetivo, conclui-se que o menor valor da função para a composição de 90% de tetracosano deve-se a menores valores correspondentes aos pontos intermediários e ao vale do primeiro fenômeno térmico (da direita para a esquerda). O pico desse fenômeno é mais amplo, levando a diferenças menores entre os pontos intermediários experimentais e modelados, mesmo com maiores diferenças nos valores dos picos. Este fato leva a contribuições muito maiores do termo que calcula a diferença entre as temperaturas dos pontos intermediários em relação ao termo das diferenças das temperaturas dos picos. Dessa forma, decidiu-se adotar pesos diferentes para picos, vales e pontos intermediários, sendo os valores de 0,95; 0,03 e 0,02 (correspondentes à Figura 23(d)) os adotados. Uma vez que foram feitos estudos similares aos apresentados para diversas misturas, atendendo as metodologias de cálculo dos modelos de SS e MFS, e esses pesos atenderam a todo o conjunto estudado, esses valores serão utilizados para gerar os resultados da presente tese.

Testes similares aos apresentados na Figura 21 e na Figura 23 foram realizados para diversos pesos e penalidades. A partir desses testes, decidiu-se que a penalidade seria mantida com valor igual a 1,5 e os pesos teriam diferentes valores para picos, vales e pontos intermediários. Com esses parâmetros foi possível correlacionar o menor valor da função

objetivo com a composição de maior similaridade entre a curva experimental e a modelada para diversas misturas binárias de n-parafinas.

Outro fator importante para a implementação da metodologia é a definição da temperatura máxima e mínima que deve ser considerada na modelagem. Essa escolha deve ser realizada de forma que todos os efeitos térmicos para todas as composições da mistura em estudo ocorram no intervalo de temperatura escolhido. Dessa forma, não há o risco de um dos picos ficar fora do intervalo, podendo, inclusive, imputar um valor errôneo na penalidade da função objetivo, que depende do número de picos eliminados. Nesta tese foi considerado um excesso de 30° C em cada lado do termograma experimental. Esse valor é excessivo para misturas com componentes de tamanhos próximos, mas necessária para aqueles com grandes diferenças entre os números de carbono de suas cadeias.

2.5.2 Algoritmo de Cálculo Utilizado para Mimização da Função Objetivo

O algoritmo adotado pode ser visualizado na Figura 25. Um determinado número de possíveis soluções (indivíduos) tem a sua posição inicial sorteada e posteriormente normalizada, para que a soma das frações molares de cada fase seja igual à unidade. A cada iteração, a partícula movimenta-se considerando a melhor posição que já encontrou em seu movimento e a melhor posição encontrada por todo o grupo. A melhor posição é aquela com menor valor da função objetivo, calculada através da Equação (109), após o desenvolvimento de toda a modelagem da curva calor vs. temperatura.

A ponderação entre a melhor posição da partícula e a melhor posição de todo o grupo é realizada de forma aleatória e está representada nas Equações (110) e (111). Foi adotada uma inércia decrescente, de acordo com a Equação (112). Foram avaliados diversos conjuntos de parâmetros, estando apresentados na Tabela 5 os que obtiveram os melhores resultados, sendo utilizados no presente trabalho.

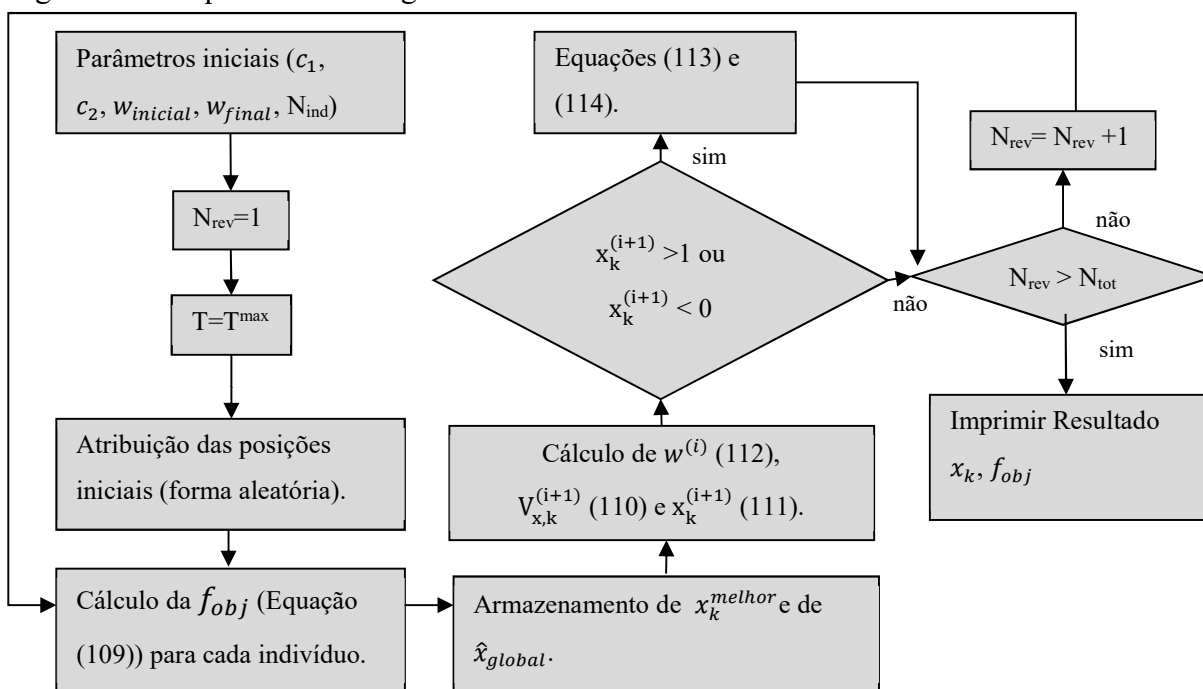
$$V_{x,k}^{(i+1)} = w^{(i)} \cdot V_{x,k}^{(i)} + c_1 \cdot \lambda \cdot [x_k^{melhor} - x_k^{(i)}] + c_2 \cdot \eta \cdot [\hat{x}_{global} - x_k^{(i)}] \quad (110)$$

$$x_k^{(i+1)} = x_k^{(i)} + V_{x,k}^{(i+1)} \quad (111)$$

$$w^{(i)} = w_{inicial} + (w_{final} - w_{inicial}) \cdot \left(\frac{i}{m}\right) \quad (112)$$

sendo i a iteração atual, que inicia em 1, e m o número total de iterações.

Figura 25 – Esquemático do algoritmo Enxame de Partículas.



Fonte: A autora, 2016.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros utilizados no algoritmo Enxame de Partículas.

Parâmetro	Valor
c_1	1,5
c_2	1,5
$w_{inicial}$	1,5
w_{final}	0,5

Fonte: A autora, 2016.

Nas fronteiras do sistema foi adotada a colisão elástica, como demonstrada nas Equações (113) e (114), para evitar que a solução ultrapassasse o domínio do problema.

$$x_k^{(i)} = x_{fronteira} - (x_k^{(i)} - x_{fronteira}) \quad (113)$$

$$V_{x,k}^{(i)} = -V_{x,k}^{(i)} \quad (114)$$

O algoritmo, com o objetivo de estimar a composição das misturas de n-parafinas, foi executado com 15 indivíduos e 30 revoadas (iterações). O vetor velocidade inicial foi

atribuído como nulo. Para a aplicação do algoritmo no teste de estabilidade foram considerados 100 indivíduos em 100 iterações. Na minimização da função objetivo para cálculo da razão de equilíbrio, Equação (97), o número de indivíduos é estimado a partir do número de fases, sendo igual a dez vezes o número de fases ao quadrado, com 50 revoadas.

2.6 Seleção de Correlações

O Apêndice A apresenta várias correlações para o cálculo das propriedades necessárias à modelagem termodinâmica. Um estudo foi realizado para determinar quais equações geram resultados mais próximos aos dados experimentais encontrados na literatura. Primeiramente foram comparados os valores das propriedades dos compostos puros, em seguida a TIAC, curvas de precipitação e curvas calor vs. temperatura. A metodologia para escolha das correlações está explicitada a seguir.

2.6.1 Seleção de Correlações a partir de propriedades experimentais dos compostos puros

O Apêndice B apresenta as tabelas comparativas, entre os valores calculados pelas correlações e os encontrados na literatura para as seguintes propriedades: fator acêntrico, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, volume de van der Waals, volume molar, temperatura e entalpia de fusão, temperatura e entalpia de transição de fase sólido/sólido e capacidade calorífica do sólido e do líquido. A Equação (115) foi empregada para encontrar as correlações que mais se aproximam dos dados experimentais.

$$Erro = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{npt} (X_i^{exp} - X_i^{mod})^2}}{npt} \quad (115)$$

Os menores erros foram encontrados para as correlações apresentadas na Tabela 6. Informações mais detalhadas encontram-se no Apêndice B. Ressalta-se que apesar das parafinas serem objeto de muitos estudos na literatura, há escassez de dados experimentais

para n-alcenos mais pesados, podendo ocasionar a escolha de correlações que não representam bem as propriedades desses compostos.

Tabela 6 – Correlações com menor erro em relação a dados experimentais encontrados na literatura, informações detalhadas encontram-se no Apêndice B.

Propriedade	Correlação com menor erro em relação a dado experimental
Temperatura de fusão	Equação (121)
Temperatura de transição de fase sólido/sólido	Equação (138)
Entalpia de fusão	Equação (144)
Entalpia de transição de fase sólido/sólido	Equações (152) e (173)
Capacidade calorífica do líquido	Equação (188)
Capacidade calorífica do sólido	Equações (189)
Entalpia de Vaporização	Equação (197)
Fator acêntrico	Equações (199) a (203)
Temperatura crítica	Equações (210) a (217)
Pressão crítica	Equações (229) a (231)
Volume crítico	Equação (232)
Volume de van der Waals	Equação (238)
Volume molar	Equações (239) a (242)

Fonte: A autora, 2016.

2.6.2 Seleção de Correlações a partir de dados experimentais da TIAC

É necessário agrupar as correlações para testar seu desempenho em conjunto com os modelos de SS, de MSS e de MFS. Entretanto, há um número muito grande de correlações para cálculo das propriedades de compostos puros (Apêndice A), gerando muitas combinações possíveis. Na presente tese decidiu-se pelo agrupamento das correlações de acordo com a sugestão de autores que as utilizaram em seus modelos de precipitação de parafinas. A Tabela 7 apresenta os conjuntos de correlações avaliados na presente tese. As equações relacionadas nesta tabela encontram-se no Apêndice A. Ressalta-se que algumas correlações, necessárias ao desenvolvimento do cálculo, muitas vezes não são mencionadas pelos autores, por esse motivo, quando não havia essa referência foram utilizadas as equações do conjunto A, relacionado às correlações das propriedades dos compostos puros com resultados mais próximos aos experimentais, conforme resultado da análise da seção 2.6.1.

Tabela 7 (continua) – Conjuntos de correlações avaliadas.

Conjunto de Correlação	Origem	Correlações
A	Comparação com dados experimentais (seção 2.6.1)	T_i^f (121), T_i^t (138), $\Delta_i^f H$ (144), $\Delta_i^t H$ (152) e (173), Cp_i^l (188), Cp_i^s (189), ΔH_i^{vap} (197), ω_i (199) a (203), Tc_i (210) a (217), Pc_i (229) a (231), Vc_i (232), Vdw_i (238), Vm_i (239) a (242).
B	Tabatabaei-Nejad, S. A.; Khodapanah, E. (2009)	T_i^f [(129) a (131)], $\Delta_i^f H$ (167) e ΔCp_i (178).
C	Chen et al. (2007)	T_i^f [(116) e (128)], T_i^t [(142) e (143)] $\Delta_i^f H$ [(161) a (166)], $\Delta_i^t H$ [(176) e (177)], ΔCp_i (185), ΔH_i^{vap} (197), ω_i (204), Tc_i (208), Pc_i (221), Vc_i (232) e SG_i (234).
D	Ghanaei, Esmacilzadeh e Fathikaljahi (2007)	T_i^f (116), T_i^t (138), $\Delta_i^f H$ (144), $\Delta_i^t H$ (144) e (172) e ΔCp_i (178).
E	Coutinho et al. (2006)	T_i^f (121), T_i^t (138), $\Delta_i^f H$ (151), ω_i [(199), (200) e (202)], Tc_i (208), Pc_i (221), Vc_i (232) e SG_i (234).
F	Escobar-Remolina (2006)	T_i^f (127), $\Delta_i^f H$ (160), ΔCp_i (184), ω_i (205), Tc_i (208), Pc_i (221) e SG_i (235).
G	Esmacilzadeh, Fathikaljahi e Ghanaei (2006)	T_i^f (116), $\Delta_i^f H$ (144), ΔCp_i (178), ΔH_i^{vap} [(192) a (196)], ω_i (198), Tc_i (208) e Pc_i (221).
H	Ji et al. (2004)	T_i^f [(122) a (126)], T_i^t [(139) e (140)], $\Delta_i^f H$ [(154) a (159)], $\Delta_i^t H$ [(174) e (175)], ΔCp_i [(179) a (183)], Tc_i (208) e Pc_i (221).
I	Sofyan, Ghajar e Gasem (2003)	T_i^f (116), $\Delta_i^f H$ (146), ΔCp_i (178), ω_i (204), Tc_i (218) e Pc_i (227).
J	Nichita, Goual e Firoozabad (2001)	T_i^f (116), T_i^t (141), $\Delta_i^f H$ [(152) e (153)], $\Delta_i^t H$ [(152) e (173)] e ΔCp_i (178).
K	Coutinho e Dauridon (2001)	T_i^f (121), T_i^t (138), $\Delta_i^f H$ (151), $\Delta_i^t H$ (151) e (A. 57) e ΔH_i^{vap} (192) a (196).
L	Coutinho (2000)	T_i^f (119) e (120), T_i^t (136) e (137), $\Delta_i^f H$ (149) e (150), $\Delta_i^t H$ (170) e (171), e ΔH_i^{vap} (192) a (196).

Tabela 7 (conclusão) – Conjuntos de correlações avaliadas.

Conjunto de Correlação	Origem	Correlações
M	Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar, (2000)	T_i^f [(116) e (117)], $\Delta_i^f H$ [(144) e (147)], $\Delta C p_i$ (178), ω_i [(199) a (202)], $T c_i$ (208), $P c_i$ [(229) a (231)] e $V c_i$ (232).
N	Coutinho (1998)	T_i^f (118), T_i^t (135), $\Delta_i^f H$ (148), $\Delta_i^t H$ (169) e ΔH_i^{vap} (192) a (196).
O	Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz (1996)	T_i^f (117), $\Delta_i^f H$ (147), $\Delta C p_i$ (178) e $V c_i$ (233).
P	Pedersen e Skovborg (1991)	T_i^f (116), $\Delta_i^f H$ (146) e $\Delta C p_i$ (178).
Q	Won (1986)	T_i^f (116), $\Delta_i^f H$ (144) e $V m_i$ (243).

Fonte: A autora, 2016.

As TIACs encontradas pelos modelos de SS, de MSS e de MFS foram comparadas com dados encontrados na literatura. Foram selecionadas três misturas da literatura com pequenas diferenças de tamanho em suas cadeias para avaliar o modelo de SS, e outras três com diferenças bem significativas, com o intuito de avaliar o modelo de MFS. A TIAC encontrada pelo modelo de MSS foi comparada com os dados experimentais das seis misturas. Outro critério utilizado foi a seleção de misturas binárias com número par e com número ímpar de átomos de carbono, assim como uma mistura ternária, que apresenta n-parafinas pares e ímpares. As misturas selecionadas, assim como suas TIACs estão apresentadas na Tabela 8. Ressalta-se que Ji et al. (2004) reportaram valores de transição sólido-líquido obtidos a partir de ensaios de aquecimento, que segundo os autores tem menor influência da técnica de detecção empregada. A TIAC da Mistura 6 também foi obtida a partir de ensaios DSC de aquecimento (Paunovic e Mehrotra, 2000).

Os valores das TIACs modeladas são apresentados na seção 3.1, considerando duas formas de representação da fase líquida, pelo coeficiente de fugacidade (Equação de Peng-Robinson) e de atividade (*Flory Free-Volume* em conjunto com o termo residual do modelo UNIFAC). Adicionalmente, são avaliadas três possibilidades de representação para a fase *rotator* no modelo MSS: Ideal (conforme sugerido por Provost et al. (1999)), modelo de Wilson (utilizado para esse intuito por Heidemann et al. (2005)) e *Chain Delta Lattice* multicomponente (desenvolvido por Coutinho, Andersen e Stenby (1996) para fase *rotator* de misturas binárias e estendido para misturas multicomponentes na presente tese).

Tabela 8 – Misturas utilizadas para comparação das TIACs encontradas pelos modelos MFS, SS e MSS.

% molar	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	Mistura 5	Mistura 6
C ₆ H ₁₄	-	-	-	75,40	79,30	-
C ₁₆ H ₃₄	73,00	-	-	24,60	-	34,00
C ₁₇ H ₃₆	-	25,00	-	-	20,70	-
C ₁₈ H ₃₈	27,00	-	48,00	-	-	-
C ₁₉ H ₄₀	-	75,00	15,00	-	-	-
C ₂₀ H ₄₂	-	-	37,00	-	-	-
C ₂₈ H ₅₈	-	-	-	-	-	32,00
C ₄₁ H ₈₄	-	-	-	-	-	34,00
TIAC (K)	292,00 ¹	302,00 ¹	304,00 ¹	275,00 ¹	274,00 ¹	348,95 ²

¹ Ji et al. (2004). ² Paunovic e Mehrotra (2000).

Fonte: A autora, 2016.

A análise do nível de concordância entre as TIACs modeladas e as experimentais foi realizada através da Equação (115).

A partir da avaliação dos erros das TIACs geradas pelos 17 conjuntos de correlação contidos na Tabela 7, foram selecionados os cinco melhores conjuntos para os modelos de MFS e de SS. Estes conjuntos, desde que enquadrados no valor de reprodutibilidade (3,5° C) para transição de fase sólido-líquido estabelecido pela norma ASTM D4419-90 (2015), passaram por avaliação quanto à melhor representação de curvas de precipitação e de termogramas experimentais, explicitados nas seções 2.6.3 e 2.6.4.

Para o modelo de MSS, foram selecionadas as correlações que obtiveram os cinco melhores resultados da TIAC, além de considerar as melhores correlações dos modelos de SS e MFS, após avaliações das curvas de precipitação (seção 2.6.3).

O conjunto de correlações A continuou sendo avaliado, considerando as curvas de precipitação e os termogramas, independente do seu resultado para a TIAC, por conter as correlações que mais se aproximam dos valores experimentais dos compostos puros.

2.6.3 Seleção de Correlações a partir de dados experimentais de curvas de precipitação

Na Seção 3.2 são apresentadas as curvas de precipitação experimentais e modeladas para os conjuntos de correlação selecionados a partir da metodologia da seção 2.6.2. Foram

selecionadas seis curvas de precipitação contidas na literatura para avaliar o grau de aderência dos modelos de SS e de MSS aos dados experimentais. Para as Misturas 11 e 12 é esperada a formação de mais de uma solução sólida, por haver dois conjuntos de compostos com números de carbono consecutivos e com certa diferença de tamanho entre si. Os dados de composição das misturas selecionadas da literatura encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição das misturas utilizadas para comparação das curvas de precipitação e composição global da fase sólida encontradas pelos modelos SS e MSS.

% molar	Mistura 7 ¹	Mistura 8 ²	Mistura 9 ²	Mistura 10 ³	Mistura 11 ³	Mistura 12 ³
C ₁₀ H ₂₂	80,00	80,02	80,09	80,06	80,02	80,01
C ₁₈ H ₃₈	-	-	2,48	3,00	4,75	7,09
C ₁₉ H ₄₀	-	-	2,35	2,57	4,07	6,09
C ₂₀ H ₄₂	-	6,41	2,23	2,21	3,49	5,22
C ₂₁ H ₄₄	-	4,39	2,12	1,89	3,00	-
C ₂₂ H ₄₆	-	3,00	2,02	1,62	2,57	-
C ₂₃ H ₄₈	-	2,05	1,92	1,39	-	-
C ₂₄ H ₅₀	7,71	1,40	1,83	1,20	-	-
C ₂₅ H ₅₂	6,62	0,96	1,74	1,03	-	-
C ₂₆ H ₅₄	5,68	0,65	1,65	0,88	-	-
C ₂₇ H ₅₆	-	0,45	1,58	0,76	-	-
C ₂₈ H ₅₈	-	0,30	-	0,65	-	-
C ₂₉ H ₆₀	-	0,21	-	0,56	-	-
C ₃₀ H ₆₂	-	0,14	-	0,48	-	-
C ₃₁ H ₆₄	-	-	-	0,41	-	-
C ₃₂ H ₆₆	-	-	-	0,35	0,56	-
C ₃₃ H ₆₈	-	-	-	0,30	0,48	-
C ₃₄ H ₇₀	-	-	-	0,26	0,41	0,61
C ₃₅ H ₇₂	-	-	-	0,19	0,35	0,53
C ₃₆ H ₇₄	-	-	-	0,19	0,30	0,45

¹ Pauly, Daridon e Coutinho (2004). ² Pauly, Dauphin e Daridon (1998). ³Dauphin et al. (1999).

Fonte: A autora, 2016.

As misturas com dados experimentais de curvas de precipitação encontradas na literatura possuem números consecutivos de átomos de carbonos em suas cadeias, não sendo em teoria o modelo de MFS o melhor para sua representação. Dessa forma, os conjuntos de correlação não serão avaliados para esse modelo, considerando as curvas de precipitação.

A forma de avaliar qual conjunto de correlações melhor representa a curva de precipitação é através da Equação (115).

Além de avaliar o melhor resultado em relação à curva de precipitação, também foram comparados os melhores resultados considerando a composição global da fase sólida. A metodologia é a mesma, tendo como única diferença o fato de que a Equação (115) é utilizada para cada componente, sendo posteriormente feita a média aritmética dos erros de todos os componentes.

O modelo de MSS prevê a composição de cada fase sólida, no entanto foram encontrados dados experimentais apenas das composições globais, sendo, dessa maneira, realizadas as comparações com os dados disponíveis na literatura.

Os três conjuntos de correlações com os menores erros seguiram para avaliação dos termogramas, além do conjunto de correlação A, caso o mesmo não esteja cotado como um dos melhores. Este conjunto de correlações continuará a ser avaliado por ser o que contém as correlações que mais se aproximam dos dados experimentais das propriedades dos compostos puros.

A avaliação da curva de precipitação é realizada considerando duas formas de representação da fase líquida: pelo coeficiente de fugacidade (Equação de Peng-Robinson) e de atividade (*Flory Free-Volume* em conjunto com o termo residual do modelo UNIFAC). Além disso, analisam-se as três possibilidades de representação para a fase *rotator* no modelo MSS: Ideal (conforme sugerido por Provost et al. (1999)), modelo de Wilson (utilizado para esse intuito por Heidemann et al. (2005)) e *Chain Delta Lattice* (desenvolvido por Coutinho, Andersen e Stenby (1996) para fase *rotator* de misturas binárias). Todavia, como o objetivo é reduzir ao longo das avaliações o número de formas de representação do fenômeno de precipitação de parafinas, os tipos de avaliações vão depender dos resultados provenientes das análises das TIACs e dos modelos de SS e de MFS.

2.6.4 Seleção de Correlações a partir de curvas calor *versus* temperatura experimentais

Seis termogramas experimentais foram selecionados para avaliar a capacidade dos modelos de MFS, de SS e de MSS em reproduzi-los, utilizando os conjuntos de correlações e modelos de representação da fase líquida e *rotator* com os melhores resultados de acordo com a metodologia estabelecida nas seções 2.6.2 e 2.6.3. As misturas selecionadas encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Misturas utilizadas para comparação das curvas calor vs temperatura encontradas pelos modelos MFS, SS e MSS.

% molar	Mistura 13 ¹	Mistura 14 ²	Mistura 15 ³	Mistura 16 ⁴	Mistura 17 ⁴	Mistura 18 ³
C ₁₆ H ₃₄	-	-	-	50,00	34,00	-
C ₁₈ H ₃₈	10,00	-	-	-	-	-
C ₂₀ H ₄₂	90,00	-	-	-	-	-
C ₂₂ H ₄₆	-	15,00	-	-	-	-
C ₂₃ H ₄₈	-	85,00	-	-	-	-
C ₂₄ H ₅₀	-	-	26,52	-	-	83,30
C ₂₆ H ₅₄	-	-	73,48	-	-	-
C ₂₈ H ₅₈	-	-	-	-	32,00	-
C ₄₀ H ₈₂	-	-	-	-	-	16,70
C ₄₁ H ₈₄	-	-	-	50,00	34,00	-

¹Fu et al. (2011b); ²Nouar et al. (1998a); ³Oliveira (1998); ⁴Paunovic e Mehrotra (2000).

Fonte: A autora, 2016.

O critério de avaliação de qual conjunto de correlações melhor representa os sistemas é diferente do adotado nas seções anteriores. Isso porque a modelagem da curva calorimétrica não leva a massa da amostra em consideração, não possibilitando a comparação dos valores das curvas calor vs. temperatura e o termograma modelado ponto a ponto. Para realizar a comparação, foi utilizado o valor da função objetivo desenvolvida para estimativa das composições molares, Equação (109).

A escolha do conjunto de correlações a ser utilizado no próximo passo, na estimativa das composições, foi realizada a partir da conclusão da avaliação conjunta dos resultados de TIAC, curvas de precipitação e termogramas para as abordagens de MFS, de SS e de MSS.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A presente seção está dividida em três partes, a primeira, Seção 3.1, faz a comparação das temperaturas iniciais de aparecimento de cristais (TIACs) e de curvas de precipitação previstas pelos modelos de solução sólida (SS), múltiplas fases sólidas puras (MFS) e múltiplas soluções sólidas (MSS), com os dados experimentais encontrados na literatura. A segunda parte, Seção 3.2, faz a comparação dos termogramas modelados com as curvas DSC experimentais encontradas na literatura, para os três modelos termodinâmicos. Por fim, a Seção 3.3 estima a composição de misturas de n-parafinas, tendo como base a comparação de resultados experimentais de ensaios DSC com os termogramas modelados.

3.1 Previsão da TIAC e Curvas de Precipitação

Nesta seção, primeiramente são comparadas as temperaturas iniciais de aparecimento de cristais (TIACs) e as curvas de precipitação de misturas de n-parafinas para os modelos termodinâmicos de solução sólida (SS), múltiplas fases sólidas puras (MFS) e múltiplas soluções sólidas (MSS), apresentados nas Seções 2.3.1, 2.3.2 e 2.3.3, utilizando os conjuntos de correlações expostos na Tabela 7. São abordadas duas representações para a fase líquida: pelo coeficiente de fugacidade calculado pela equação de Peng-Robinson, (Seção 2.1.1), e pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC (Seção 2.1.2). As misturas selecionadas para a análise foram expostas nas seções 2.6.2 (Tabela 8) e 2.6.3 (Tabela 9). Os erros apresentados foram calculados através da Equação (115).

3.1.1 Modelo de Solução Sólida (SS)

A Tabela 11 apresenta os valores de TIAC calculados para a Mistura 1 ($C_{16}H_{34}$ e $C_{18}H_{38}$ – 73,00% molar de hexadecano), a Tabela 12 para a Mistura 2 ($C_{17}H_{36}$ e $C_{19}H_{40}$ –

25,00% molar de heptadecano) e a Tabela 13 para a Mistura 3 ($C_{18}H_{38}$, $C_{19}H_{40}$ e $C_{20}H_{42}$ – 48,00% molar de octadecano e 15,00% molar de nonadecano). Os valores destacados nas tabelas referem-se àqueles que se encontram dentro do critério de reprodutibilidade ($3,5^{\circ}C$) para transição de fase sólido-líquido estabelecido pela norma ASTM D4419-90 (2015), referente à padronização da medição de temperaturas de transição de ceras provenientes do petróleo via DSC.

Tabela 11 – TIACs calculadas para a Mistura 1 pelo modelo de SS.

Conjunto de Correlações	SS			
	TIAC (K)		Erro	
	γ_i^L	ϕ_i	γ_i^L	ϕ_i
A	289,53	289,62	2,47	2,38
B	284,68	284,87	7,32	7,13
C	292,15	292,21	0,15	0,21
D	290,87	290,95	1,13	1,05
E	289,35	289,42	2,65	2,58
F	280,51	280,64	11,49	11,36
G	291,30	291,37	0,70	0,63
H	289,83	289,91	2,17	2,09
I	289,19	289,34	2,81	2,66
J	291,86	291,94	0,14	0,06
K	289,09	289,17	2,91	2,83
L	289,70	289,78	2,30	2,22
M	291,14	291,23	0,86	0,77
N	288,94	289,02	3,06	2,98
O	273,14	273,35	18,86	18,65
P	289,19	289,33	2,81	2,67
Q	291,17	291,25	0,83	0,75

Conforme se pode observar na Tabela 11, para a Mistura 1 apenas os conjuntos de correlações B (Tabatabaei-Nejad e Khodapanah, 2009), F (Escobar-Remolina, 2006) e O (Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz, 1996) não se enquadraram no critério de erro inferior ou igual à reprodutibilidade da transição sólido-líquido da norma ASTM D4419-90 (2015) na previsão da TIAC, considerando que Ji et al. (2004) obtiveram o valor experimental de 292K.

Para a Mistura 2, os conjuntos que obtiveram TIACs fora do critério de reprodutibilidade da norma foram o F e o O, sendo a TIAC experimental 302K (Ji et

al.,2004). A TIAC experimental da Mistura 3 é 304K (Paunovic e Mehrotra, 2000), e, conforme visualiza-se na Tabela 13, um número maior de conjuntos de correlações ficou fora do critério de reprodutibilidade: A (Comparação com dados experimentais), B (Tabatabaei-Nejad e Khodapanah, 2009), F (Escobar-Remolina, 2006), I (Sofyan, Ghajar e Gasem, 2003), O (Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz,1996) e P (Pedersen e Skovborg).

Tabela 12 – TIACs calculadas para a Mistura 2 pelo modelo de SS.

Conjunto de Correlações	SS			
	TIAC (K)		Erro	
	γ_i^L	ϕ_i	γ_i^L	ϕ_i
A	302,12	302,15	0,12	0,15
B	299,56	299,66	2,44	2,34
C	303,10	303,12	1,10	1,12
D	303,26	303,29	1,26	1,29
E	301,92	301,95	0,08	0,05
F	294,26	294,31	7,74	7,69
G	303,34	303,37	1,34	1,37
H	301,84	301,87	0,16	0,13
I	301,80	301,88	0,20	0,12
J	303,73	303,75	1,73	1,75
K	301,83	301,86	0,17	0,14
L	301,67	301,70	0,33	0,30
M	303,32	303,35	1,32	1,35
N	302,01	302,04	0,01	0,04
O	288,39	288,50	13,61	13,50
P	301,80	301,87	0,20	0,13
Q	303,32	303,35	1,32	1,35

A aplicação do modelo de SS utilizando os conjuntos de correlações citados no parágrafo anterior resultou na previsão da TIAC fora do critério da norma ASTM D4419-90 (2015), tanto pela representação da fase líquida pelo coeficiente de fugacidade, quanto pelo coeficiente de atividade. Dessa forma, a maior contribuição da imprecisão não pode ser atribuída às correlações das propriedades críticas, utilizadas apenas para cálculo dos coeficientes de fugacidade.

As demais correlações foram avaliadas, concluindo-se que os conjuntos B, F, I, O e P têm em comum a utilização de equações para cálculo das entalpias de fusão (Equações (167),

(160), (A. 31), (147) e (146)) que produzem valores bem inferiores aos valores experimentais (ver Tabela 44).

Tabela 13 – TIACs calculadas para a Mistura 3 pelo modelo de SS.

Conjunto de Correlações	SS			
	TIAC (K)		Erro	
	γ_i^L	ϕ_i	γ_i^L	ϕ_i
A	300,13	300,19	3,87	3,81
B	291,12	291,23	12,88	12,77
C	303,76	303,79	0,24	0,21
D	302,83	302,89	1,17	1,11
E	301,72	301,78	2,28	2,22
F	293,35	293,43	10,65	10,57
G	301,16	301,21	2,84	2,79
H	301,92	301,97	2,08	2,03
I	296,64	296,75	7,36	7,25
J	302,27	302,32	1,73	1,68
K	301,26	301,33	2,74	2,67
L	301,49	301,55	2,51	2,45
M	301,15	301,22	2,85	2,78
N	301,42	301,49	2,58	2,51
O	287,43	287,54	16,57	16,46
P	296,64	296,73	7,36	7,27
Q	301,17	301,24	2,83	2,76

Ressalta-se que a correlação (147) , relacionada à entalpia de fusão, foi utilizada por Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz (1996) em cortes de petróleos, sendo mencionado pelos autores que os componentes de uma mesma massa molar podem apresentar um amplo espectro de entalpias de fusão, não sendo a correlação de Won (1985) (Equação (144)) adequada, uma vez que superestima a quantidade de cera depositada abaixo da temperatura de orvalho. Dessa forma, essa correlação, aplicada a misturas de n-parafinas, não conseguiu uma boa previsão da TIAC. A correlação (160), do conjunto F, foi desenvolvida por Escobar-Remolina (2006) com o intuito de ser “multi-conceitual” de acordo com o autor, gerada pela média de correlações anteriormente disponíveis na literatura, não sendo, conforme comprovamos na presente tese, a correlação mais adequada para prever a TIAC de misturas simples de n-parafinas pelo modelo de SS.

Adicionalmente, as correlações para cálculo da temperatura de fusão dos conjuntos F (127), B [(129) a (131)] e O (A. 2) geram valores bem inferiores aos experimentais e em comparação com as demais correlações, conforme pode ser observado na Tabela 42. Os conjuntos F e O foram os que mais se distanciaram das TIACs experimentais para as três misturas consideradas. Tabatabaei-Nejad e Khodapanah (2009) observaram que o parâmetro mais sensível na avaliação da TIAC é a temperatura de fusão, o que pode justificar o distanciamento da TIAC modelada pelos conjuntos F e O ser bem significativo.

O conjunto A é o que possui as correlações cujas previsões das propriedades de componentes puros mais se aproximam dos dados experimentais, conforme apresentado na Seção 2.6.1, e apesar de na sua utilização o modelo de SS ter gerado TIAC fora do intervalo de reprodutibilidade para a Mistura 3, esse conjunto será levado para a próxima etapa (avaliação de curvas de precipitação), porque foi por apenas 0,37K que o conjunto ficou fora do intervalo de reprodutibilidade, além desse conjunto ter sido responsável pelo segundo melhor resultado para a Mistura 2.

A supressão de algumas correlações (B, F, I, O e P) apenas pelo critério do intervalo da reprodutibilidade da transição de fase sólido-líquido estabelecido pela norma ASTM D4419-90 (2015), levaria à continuidade da avaliação de 12 conjuntos de correlações. Com o intuito de reduzir o espectro de conjuntos a serem estudados, foi aplicado o cálculo do erro pela Equação (115), já apresentado para as Misturas 1, 2 e 3 na Tabela 11, na Tabela 12 e na Tabela 13, respectivamente. Utilizou-se o critério do menor erro, sendo selecionados os cinco melhores conjuntos de acordo com esse critério, além do conjunto A, que apresenta as correlações com menor distanciamento em relação a dados experimentais de propriedades de compostos puros. Os cinco conjuntos com menores erros estão destacados na Tabela 14, que apresenta o erro considerando a avaliação das três misturas.

As misturas foram selecionadas de forma a considerar a previsão da TIAC para misturas com componentes pares, ímpares e com pares e ímpares na mesma mistura. Dessa forma, toma-se como premissa o fato de que os resultados encontrados para as Misturas 1, 2 e 3 são representativos para os demais resultados que serão apresentados ao longo da tese.

Com exceção do conjunto de correlações C, a representação da fase líquida pelo coeficiente de fugacidade obteve os menores erros, conforme pode ser visualizado na Tabela 14. Entretanto, as diferenças nos valores das TIACs por modelos de fugacidade e atividade foram pouco expressivas, não justificando neste momento a eliminação da representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade.

Tabela 14 – Erro calculado pela Equação (115) para a previsão das TIACs das Misturas 1, 2 e 3 pelo modelo de SS.

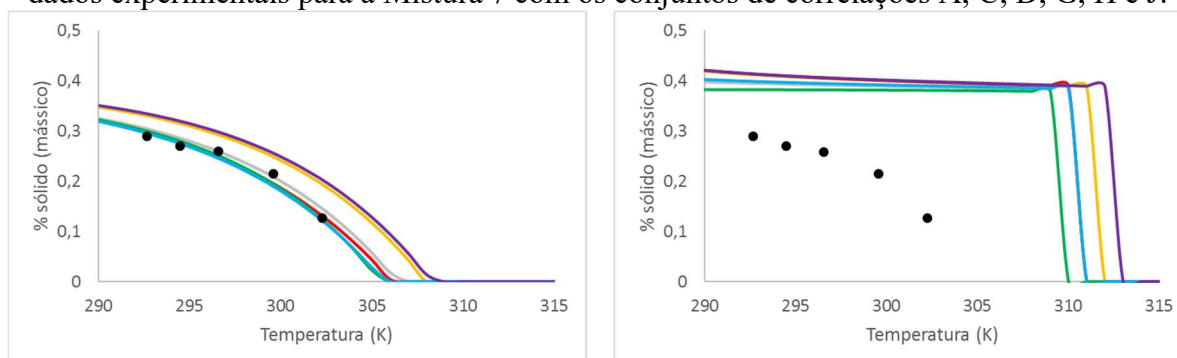
Conjunto de Correlações	Erro – SS	
	γ_i^L	ϕ_i
A	2,15	2,11
B	7,55	7,41
C	0,50	0,51
D	1,19	1,15
E	1,67	1,62
F	9,96	9,87
G	1,63	1,60
H	1,47	1,42
I	3,46	3,34
J	1,20	1,16
K	1,94	1,88
L	1,71	1,66
M	1,68	1,63
N	1,88	1,84
O	16,35	16,20
P	3,46	3,36
Q	1,66	1,62

Dessa forma, a avaliação dos conjuntos de correlações por curvas de precipitação seguirá considerando a representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade e de fugacidade e com os seguintes conjuntos: A (dados experimentais), C (Chen et al., 2007), D (Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikaljahi, 2007), G (Esmailzadeh, Fathikaljahi e Ghanaei, 2006), H (Ji et al., 2004) e J (Nichita, Goual e Firoozabad, 2001). As curvas de precipitação geradas para a Mistura 7 estão apresentadas na Figura 26.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que apesar da representação da fase líquida pelo coeficiente de fugacidade ter gerado boas previsões para a TIAC das Misturas 1, 2 e 3, quando o mesmo modelo foi aplicado para previsão das curvas de precipitação da Mistura 7 ($C_{10}H_{22}/C_{24}H_{50}/C_{25}H_{52}/C_{26}H_{54}$), o resultado foi insatisfatório, conforme se pode observar na Figura 26 (b). A previsão da TIAC da Mistura 7 utilizando a equação de Peng-Robinson para a fase líquida foi um pouco superior à estimada com a utilização de um coeficiente de atividade, assim como a previsão da quantidade de sólido precipitado a 290K. Com a redução da temperatura, a precipitação com coeficiente de fugacidade para a fase líquida teve um distanciamento muito grande dos dados experimentais, ocorrendo um aumento da quantidade

de sólido precipitado em taxa de temperatura bem mais elevada na Figura 26 (b) do que na Figura 26 (a). O mesmo comportamento da curva de precipitação modelada utilizando PR para representação da fase líquida foi observado para as Misturas 8 a 12, e, por esse motivo, a abordagem da utilização de coeficiente de fugacidade para a fase líquida não foi continuada, e suas curvas de precipitação não são mais apresentadas.

Figura 26 – Comparação de curvas de precipitação geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 7 com os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J.



(a)

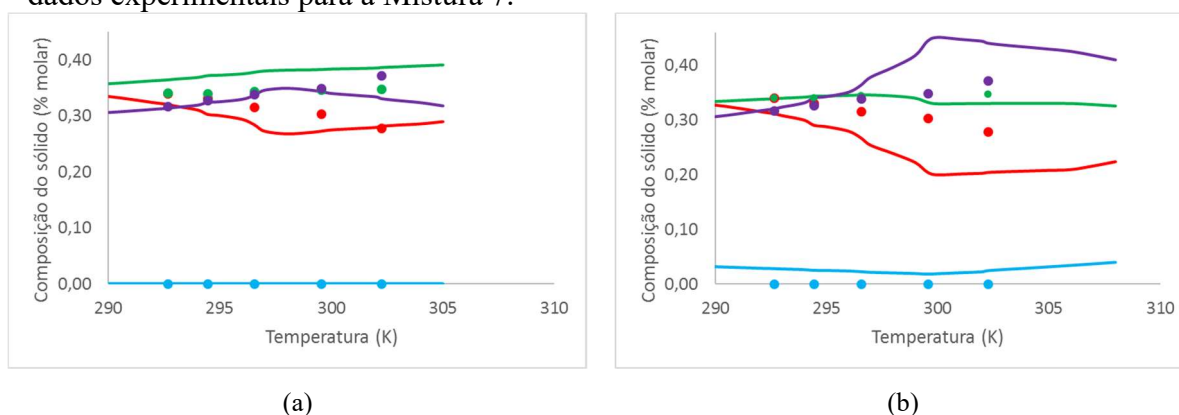
(b)

Legenda: (a) Representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC. (b) Representação da fase líquida pelo coeficiente de fugacidade calculado pela equação de Peng-Robinson. (● : Dados Experimentais (Pauly, Daridon e Coutinho, 2004); — : Conjunto A; — : Conjunto C; — : Conjunto D; — : Conjunto G; — : Conjunto H; — : Conjunto J).

Para a Mistura 7, os conjuntos de correlações A e G foram os que tiveram menor concordância com os dados experimentais, prevendo uma maior quantidade de sólido precipitado, conforme pode ser visualizado na Figura 26 (a). Os conjuntos D e H foram os que tiveram o menor valor do erro calculado com a Equação (115). Os valores dos erros calculados estão apresentados na Tabela 15, que compila o resultado da comparação das curvas de precipitação modeladas e experimentais para as Misturas 7 a 12.

A avaliação da concordância da composição da fase sólida também foi realizada, sendo os erros calculados pela Equação (115) e apresentados na Tabela 16. Os conjuntos A e G, que já apresentaram os piores resultados para a curva de precipitação, foram também os que previram a composição da fase sólida com menor exatidão. A melhor previsão para a composição da fase sólida foi a do conjunto H, seguido pelo conjunto C e pelo D. A Figura 27 apresenta a comparação da composição da fase sólida experimental para os conjuntos A (pior resultado) e H (melhor resultado), sendo apresentados os resultados das composições para os outros conjuntos no Apêndice C (Resultados Complementares).

Figura 27 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 7.

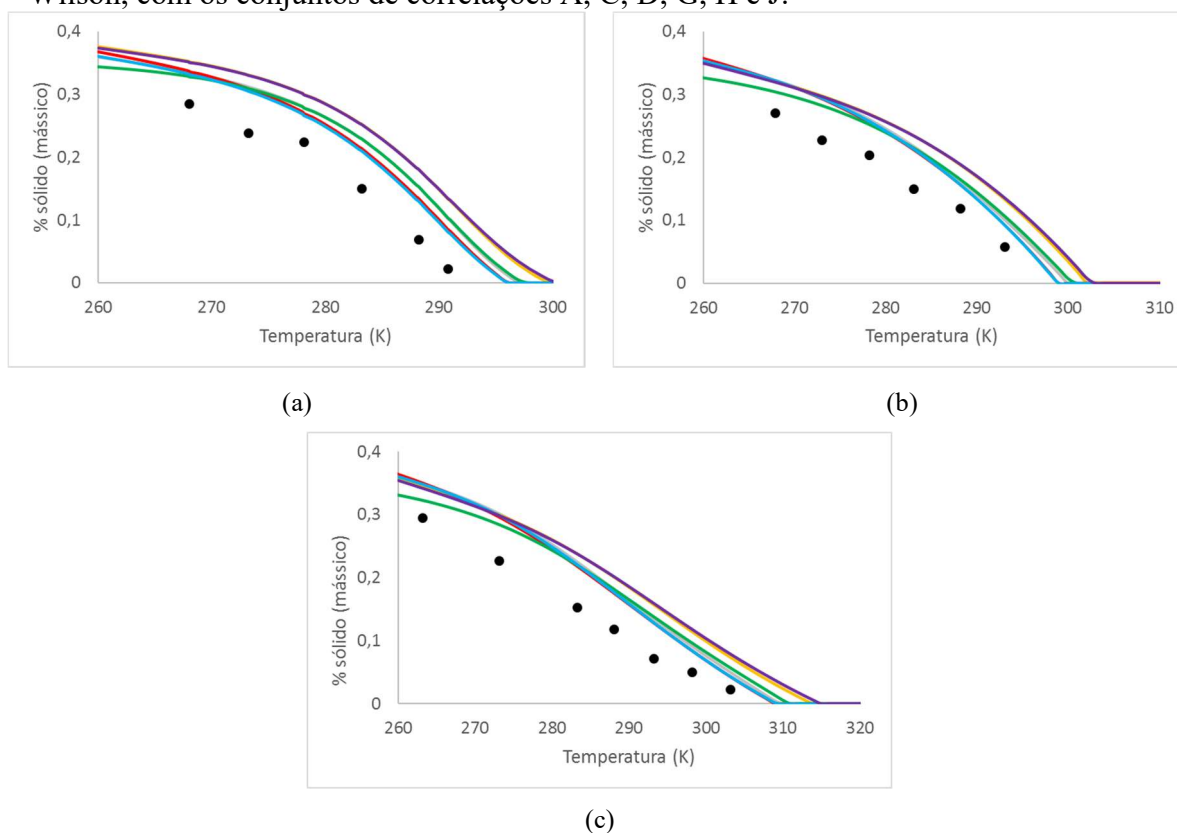


Legenda: (a) Conjunto de correlação H (melhor resultado). (b) Conjunto de correlação A (pior resultado).
 Dados experimentais de Pauly, Daridon e Coutinho (2004): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{24}H_{50}$; ● $C_{25}H_{52}$; ● $C_{26}H_{54}$.
 Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{24}H_{50}$; — $C_{25}H_{52}$; — $C_{26}H_{54}$.

O conjunto de correlações H foi o único que previu a composição do decano próxima de zero para a faixa de temperatura estudada, sendo coerente com os dados experimentais da Mistura 7 (vide Figura 27 (a)). Ressalta-se que as correlações utilizadas por esse conjunto para cálculo da temperatura de fusão, (122) a (126), subestimam essa propriedade para o decano, conforme pode ser observado na Tabela 42. Adicionalmente, esse conjunto prevê entalpias de transição de fase sólido-sólido bem abaixo dos valores experimentais (correlações (174) e (175) na Tabela B.4), o que pode ter levado a uma compensação de erros entre o modelo de SS empregado e os valores produzidos pelas correlações, que estão distantes dos dados experimentais das propriedades de n-parafinas puras. Os conjuntos A e G foram os que obtiveram piores previsões para a composição da fase sólida. Mesmo assim, suas correlações geram valores de propriedades dos puros mais próximos dos experimentais do que o conjunto H.

A Mistura 7, cujos resultados foram avaliados acima, é composta por uma n-parafina mais leve, o decano, que age como solvente e está presente em grande quantidade, e mais três n-alcenos com número de carbonos consecutivos, do tetracosano ao hexacosano. As Misturas 8, 9 e 10 também possuem o decano como solvente, mas apresentam uma maior quantidade de componentes com número de carbonos consecutivos: do eicosano ao tetracontano (Mistura 8), do octadecano ao heptacosano (Mistura 9) e do octadecano ao hexatriacontano (Mistura 10). Por apresentarem características similares, as curvas de precipitação previstas pelo modelo de SS para essas três misturas são apresentadas concomitantemente, na Figura 28.

Figura 28 – Comparação de curvas de precipitação geradas pelo modelo de SS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC e da fase sólida pelo modelo de Wilson, com os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J.



Legenda: (a) Mistura 8. (b) Mistura 9. (c) Mistura 10. ● : Dados Experimentais para (a) e (b) retirados de Pauly, Dauphin e Daridon (1998) e para (c) de Dauphin et al. (1999). — : Conjunto A; — : Conjunto C; — : Conjunto D; — : Conjunto G; — : Conjunto H; — : Conjunto J.

Independente do conjunto de correlações, o modelo de SS superestimou a quantidade de sólido formada para as Misturas 8, 9 e 10, o que está de acordo com as observações de Coutinho, Mirante e Pauly (2006), que mencionaram a ocorrência desse aspecto quando aplicado o modelo de Wilson para representação da fase sólida. O modelo de Wilson para representar a fase sólida de n-parafinas foi desenvolvido por Coutinho et al. (1996) com a premissa de que a energia de interação entre uma molécula grande e outra pequena é igual à energia de interação entre duas moléculas pequenas (Seção 2.2.1). Foi ressaltado por esses autores que essa aproximação é válida para moléculas que não são muito diferentes no tamanho, pois caso contrário pode ocorrer uma maior interação entre as moléculas pela ocorrência de dobra da extremidade da n-parafina mais longa. A alteração da representação da fase sólida do modelo de Wilson para o modelo UNIQUAC resulta em valores de coeficiente de atividade maiores para os componentes mais pesados do sólido, levando ao aumento do valor de fugacidade nesta fase, que contribui para a diminuição da quantidade precipitada. No

entanto, o modelo de Wilson conseguiu prever a curva de precipitação de forma satisfatória para a Mistura 7 (ver Figura 26 (a)). A Mistura 7, conforme mencionado anteriormente, apresenta um número menor de componentes, não apresentando grande diferença de tamanho entre o menor e o maior n-alcano.

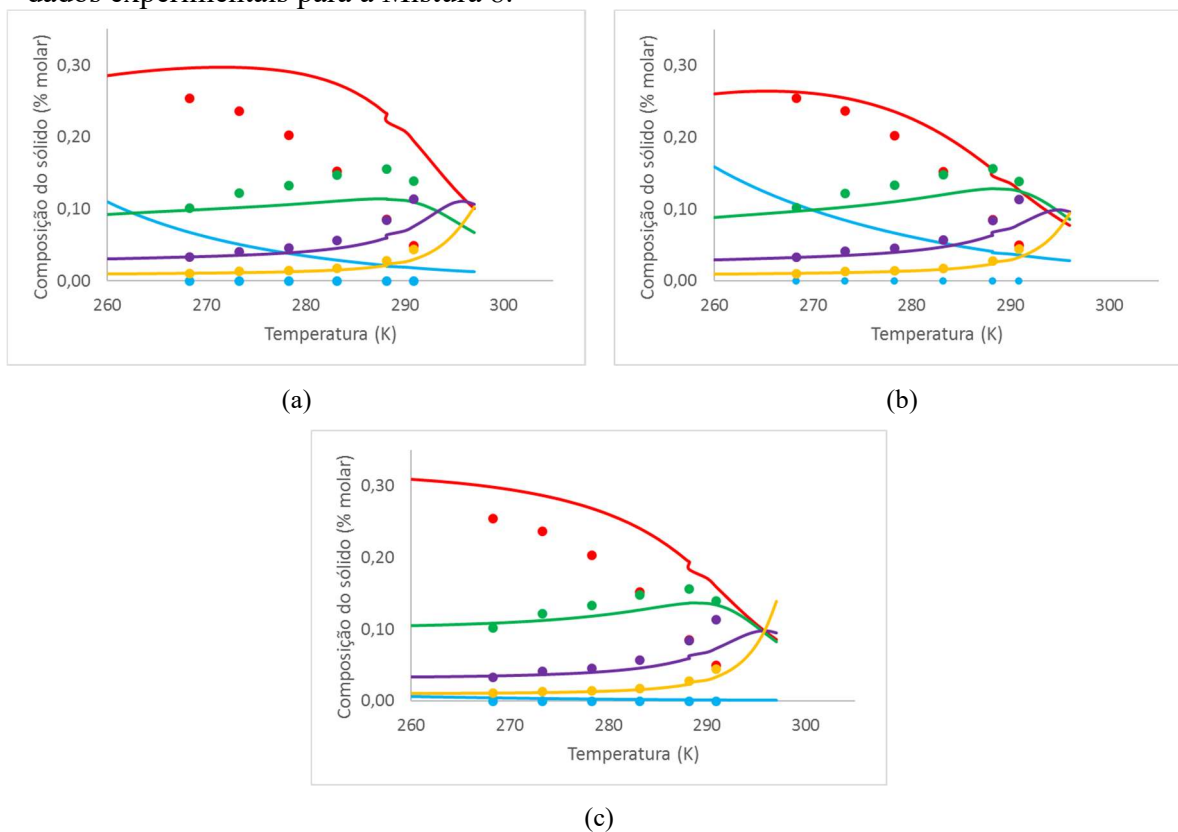
Os conjuntos de correlações A e G aplicados às Misturas 8, 9 e 10, da mesma forma que o observado para a Mistura 7, foram os que obtiveram as piores previsões para as curvas de precipitação (ver Figura 28 e Tabela 15). Os melhores resultados foram obtidos pelos conjuntos D, H e J, tendo o conjunto D o melhor resultado para a Mistura 10, o H para a Mistura 9 e o J para a Mistura 8. O conjunto J subestima a entalpia de fusão (Equações (152) e (173) da Tabela 44). Já o conjunto H subestima a temperatura de fusão do decano, aspecto já discutido nesta seção. Este conjunto, a temperaturas mais baixas, prevê uma quantidade menor de sólido precipitado, conforme observado na Figura 28, e da mesma forma que o ressaltado para a Mistura 7, também prevê para as Misturas 8, 9 e 10 uma menor quantidade de decano na fase sólida, o que é mais coerente com os dados experimentais, conforme pode ser observado na Figura 29, na Figura 30 e na Figura 31, que apresentam os resultados obtidos para as composições das fases sólidas para as Misturas 8, 9 e 10, respectivamente.

O fato do conjunto H prever uma menor quantidade de decano na fase sólida é o principal responsável pelo menor valor do erro (Equação (115)) relativo à composição da fase sólida para as Misturas 9 e 10. Para a Mistura 8, o conjunto com melhores resultados para a composição da fase sólida foi o D, que apesar de ter previsto uma maior quantidade de decano na fase sólida do que o H, teve uma concordância bem melhor para a fração molar do eicosano. Para melhor visualização desses resultados, foi incluída a Figura 29, com os resultados da previsão da composição da fase sólida da Mistura 8 para os conjuntos D e H, adicionando também o conjunto C, que obteve o pior resultado. O Apêndice C (Figura 68) apresenta os resultados para os demais conjuntos de correlações.

Observando a Figura 29, é possível perceber que com a redução da temperatura os componentes mais pesados precipitam primeiro (curvas amarela e roxa), tendo sua composição na fase sólida reduzida em menores temperaturas, à medida que componentes mais leves precipitam em maior quantidade (curvas vermelha e verde).

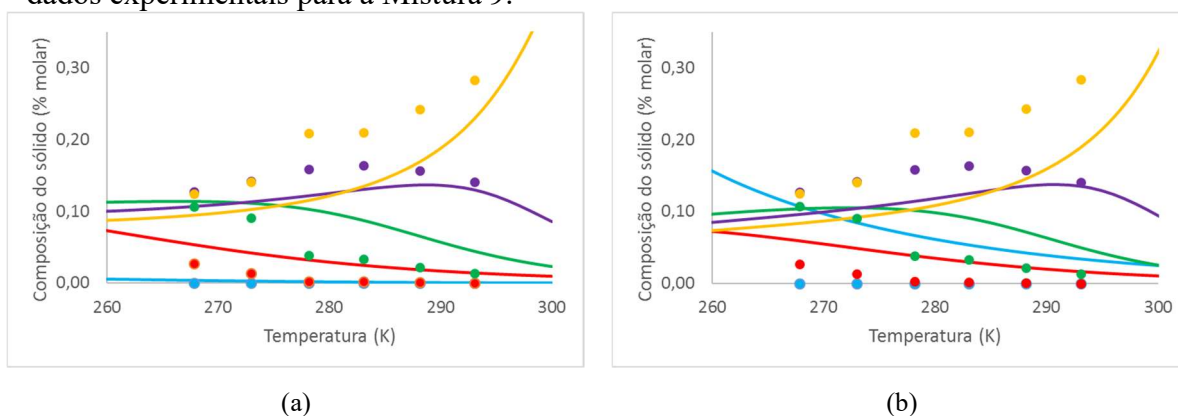
A Figura 30 apresenta os resultados das composições da fase sólida obtidas pelo conjunto H (melhor resultado) e G (pior resultado) para a Mistura 9. As composições encontradas pelo conjunto H (melhor resultado) e A (pior resultado) para a Mistura 10 são apresentadas na Figura 31. O resultado para todos os conjuntos encontra-se no Apêndice C (Figura 69 e Figura 70).

Figura 29 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 8.



Legenda: (a) Conjunto de correlações C (pior resultado). (b) Conjunto de correlações D (melhor resultado). (c) Conjunto de correlações H (melhor resultado para o decano). Dados experimentais de Pauly, Dauphin e Daridon (1998): \bullet $C_{10}H_{22}$; \bullet $C_{20}H_{42}$; \bullet $C_{23}H_{48}$; \bullet $C_{26}H_{54}$; \bullet $C_{29}H_{60}$. Composições modeladas: --- $C_{10}H_{22}$; --- $C_{20}H_{42}$; --- $C_{23}H_{48}$; --- $C_{26}H_{54}$; --- $C_{29}H_{60}$.

Figura 30 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 9.

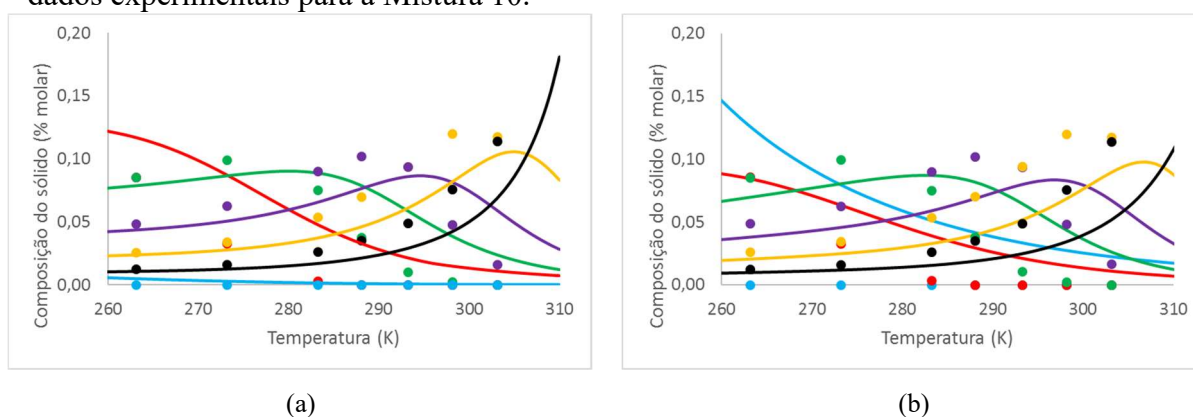


Legenda: (a) Conjunto de correlações H (melhor resultado). (b) Conjunto de correlações G (pior resultado). Dados experimentais de Pauly, Dauphin e Daridon (1998): \bullet $C_{10}H_{22}$; \bullet $C_{18}H_{38}$; \bullet $C_{21}H_{44}$; \bullet $C_{24}H_{50}$; \bullet $C_{27}H_{56}$. Composições modeladas: --- $C_{10}H_{22}$; --- $C_{18}H_{38}$; --- $C_{21}H_{44}$; --- $C_{24}H_{50}$; --- $C_{27}H_{56}$.

A precipitação para as Misturas 9 e 10 também se inicia majoritariamente pelos componentes mais pesados (representados pelas curvas pretas e amarelas na Figura 30 e na

Figura 31) e à medida que a temperatura vai sendo reduzida, essas curvas apresentam um comportamento descendente, uma vez que componentes mais leves precipitam em maior quantidade e fazem parte da fase sólida de maneira mais expressiva (curvas vermelha e verde). O decano (curva azul), muito mais leve que os demais componentes, não deveria participar significativamente da fase sólida, entretanto, a maior parte dos conjuntos de correlações prevê uma grande quantidade de decano na fase sólida com o emprego do modelo de SS.

Figura 31 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 10.



Legenda: (a) Conjunto de correlações H (melhor resultado). (b) Conjunto de correlações A (pior resultado).
 Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): \bullet $C_{10}H_{22}$; \bullet $C_{19}H_{40}$; \bullet $C_{23}H_{48}$; \bullet $C_{27}H_{56}$; \bullet $C_{31}H_{64}$; \bullet $C_{35}H_{72}$.
 Composições modeladas: --- $C_{10}H_{22}$; --- $C_{19}H_{40}$; --- $C_{23}H_{48}$; --- $C_{27}H_{56}$; --- $C_{31}H_{64}$; --- $C_{35}H_{72}$.

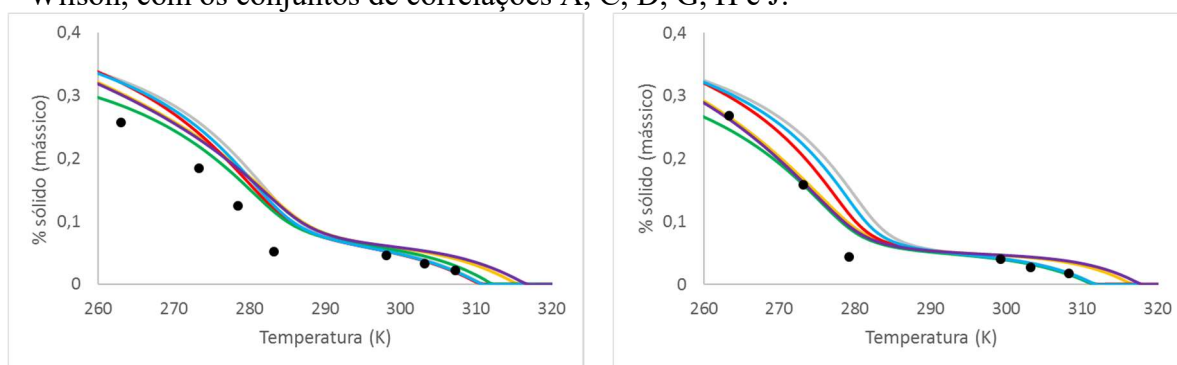
A seguir serão apresentados os resultados para as Misturas 11 e 12, que assim como as misturas anteriores apresentam o decano como solvente. Entretanto, apresentam dois conjuntos de n-alcenos com número de carbonos consecutivos, com diferenças de tamanhos de cadeias significativas entre esses dois conjuntos.

Observando a Figura 32 e a Tabela 15, que apresenta os erros da curva de precipitação calculados pela Equação (115) para as Misturas 7 a 12, conclui-se que o conjunto de correlações H conseguiu prever melhor a curva de precipitação. O mesmo ocorreu com a previsão das composições, conforme pode ser verificado na Figura 33 e na Figura 34, além da Tabela 16 (cálculo do erro da previsão da composição da fase sólida pela Equação (115)). O resultado de todas as correlações está contido no Apêndice C (Figura 71 e Figura 72).

As piores previsões tanto da curva de precipitação quanto para a composição das fases sólidas das Misturas 11 e 12 foram realizadas pelo conjunto de correlações C, que reproduz melhor a curva somente em temperaturas mais elevadas. Já o conjunto A, que apresenta as

correlações que geram resultados de propriedades mais próximas dos compostos puros e que havia obtido resultados ruins para as Misturas 7 a 10, obteve resultados melhores para as Misturas 11 e 12, conforme pode ser observado na Tabela 15 e na Tabela 16. O mesmo ocorreu para o conjunto G, que obteve resultados satisfatórios para as últimas misturas.

Figura 32 – Comparação de curvas de precipitação geradas pelo modelo de SS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC e da fase sólida pelo modelo de Wilson, com os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J.

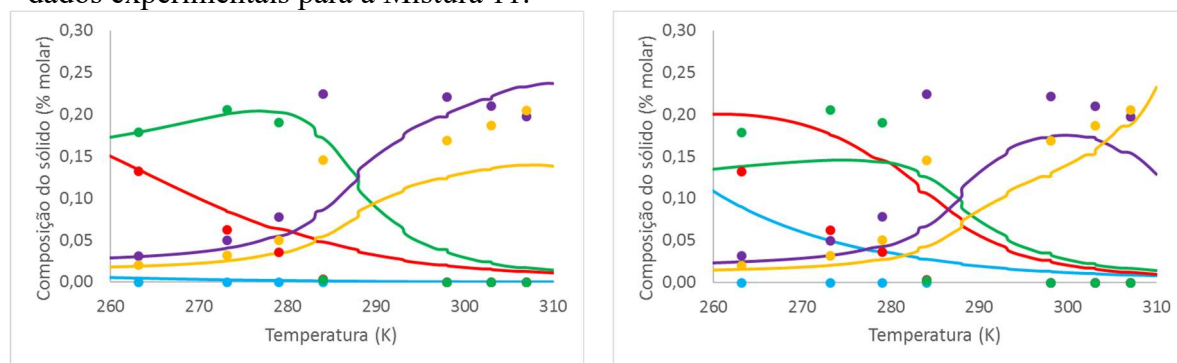


(a)

(b)

Legenda: (a) Mistura 11. (b) Mistura 12. ● : Dados retirados de Dauphin et al. (1999). — : Conjunto A; — : Conjunto C; — : Conjunto D; — : Conjunto G; — : Conjunto H; — : Conjunto J.

Figura 33 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 11.



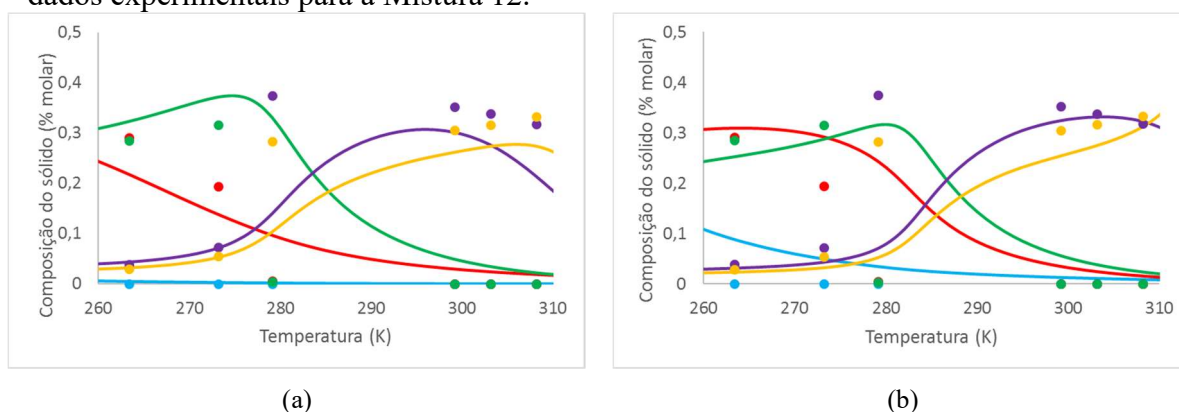
(a)

(b)

Legenda:(a) Conjunto de correlações H (melhor resultado). (b) Conjunto de correlações C (pior resultado). Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{18}H_{38}$; ● $C_{21}H_{44}$; ● $C_{33}H_{68}$; ● $C_{36}H_{74}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{21}H_{44}$; — $C_{33}H_{68}$; — $C_{36}H_{74}$.

A Tabela 15 e a Tabela 16 compilam as comparações das curvas de precipitação e das composições da fase sólida experimentais e modeladas para os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J, através do cálculo do erro (Equação (115)).

Figura 34 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 12.



Legenda: (a) Conjunto de correlações H (melhor resultado). (b) Conjunto de correlações C (pior resultado).
 Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{18}H_{38}$; ● $C_{20}H_{42}$; ● $C_{34}H_{70}$; ● $C_{36}H_{74}$.
 Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{20}H_{42}$; — $C_{34}H_{70}$; — $C_{36}H_{74}$.

Tabela 15 – Comparação de dados experimentais da curva de precipitação com os modelados pelo modelo de SS aplicando os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J para as Misturas 7 a 12 através do resultado da Equação (115).

Conjunto	A	C	D	G	H	J
Mistura 7	0,0229	0,0058	0,0049	0,0203	0,0051	0,0060
Mistura 8	0,0386	0,0291	0,0246	0,0386	0,0287	0,0229
Mistura 9	0,0286	0,0229	0,0208	0,0284	0,0204	0,0214
Mistura 10	0,0275	0,0222	0,0202	0,0271	0,0203	0,0207
Mistura 11	0,0174	0,0216	0,0171	0,0180	0,0126	0,0190
Mistura 12	0,0087	0,0233	0,0144	0,0094	0,0086	0,0192
Média	0,0240	0,0208	0,0170	0,0236	0,0159	0,0182

Tabela 16 – Comparação de dados experimentais das composições das fases sólidas com os modelados pelo modelo de SS aplicando os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J para as Misturas 7 a 12 através do resultado da Equação (115).

Conjunto	A	C	D	G	H	J
Mistura 7	0,0171	0,0121	0,0125	0,0168	0,0087	0,0130
Mistura 8	0,0087	0,0720	0,0043	0,0372	0,0069	0,0044
Mistura 9	0,0181	0,0183	0,0181	0,0185	0,0143	0,0176
Mistura 10	0,0127	0,0115	0,0112	0,0127	0,0099	0,0108
Mistura 11	0,0213	0,0225	0,0209	0,0216	0,0178	0,0212
Mistura 12	0,0360	0,0420	0,0385	0,0369	0,0332	0,0402
Média	0,0190	0,0297	0,0176	0,0240	0,0151	0,0179

Observando a Tabela 15 e a Tabela 16 conclui-se que o modelo de SS obteve os melhores resultados com os conjuntos de correlações D, H e J, tanto para a curva de

precipitação quanto para as composições das fases sólidas. Os conjuntos A e G tiveram os piores resultados para as Misturas 7 a 10 e o conjunto C para as Misturas 11 e 12. Dessa forma, a análise das correlações através da comparação das curvas calor vs. temperatura continuará com os conjuntos D, H e J, além do A, que apesar de não ter obtido os melhores resultados para curvas de precipitação é o que tem as correlações que geram valores de propriedades mais próximas dos compostos puros e por esse motivo será mantido na próxima avaliação.

3.1.2 Modelo de Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFS)

A Tabela 17 apresenta os valores de TIAC calculadas para a Mistura 4 (C_6H_{14} e $C_{16}H_{34}$ – 75,40% molar de hexano).

Tabela 17 – TIACs calculadas para a Mistura 4 pelo modelo MFS.

Conjunto de Correlações	MFS			
	TIAC (K)		Erro	
	γ_i^L	ϕ_i	γ_i^L	ϕ_i
A	265,63	269,12	9,37	5,88
B	239,71	219,29	35,29	55,71
C	273,31	275,73	1,69	0,73
D	269,07	271,94	5,93	3,06
E	267,16	270,01	7,84	4,99
F	250,12	255,84	24,88	19,16
G	266,89	270,53	8,11	4,47
H	264,32	267,70	10,68	7,30
I	239,71	249,55	35,29	25,45
J	271,84	274,60	3,16	0,40
K	267,54	270,36	7,46	4,64
L	268,42	271,23	6,58	3,77
M	267,00	270,54	8,00	4,46
N	266,87	269,65	8,13	5,35
O	264,32	210,21	10,68	64,79
P	239,89	249,54	35,11	25,46
Q	267,20	270,77	7,80	4,23

A Tabela 18 apresenta os valores de TIAC calculadas para a Mistura 5 (C_6H_{14} e $C_{17}H_{36}$ – 79,30% molar de hexano) e a Tabela 19 para a Mistura 6 ($C_{16}H_{34}$, $C_{28}H_{58}$ e $C_{41}H_{84}$ – 34,00% molar de hexano e 32,00% molar de octacosano).

Tabela 18 – TIACs calculadas para a Mistura 5 pelo modelo MFS.

Conjunto de Correlações	MFS			
	TIAC (K)		Erro	
	γ_i^L	ϕ_i	γ_i^L	ϕ_i
A	269,57	274,13	4,43	0,13
B	241,09	226,19	32,91	47,81
C	272,62	276,20	1,38	2,2
D	273,17	276,93	0,83	2,93
E	271,10	274,86	2,90	0,86
F	254,07	261,55	19,93	12,45
G	270,57	275,29	3,43	1,29
H	272,37	275,57	1,63	1,57
I	241,09	254,08	32,91	19,92
J	275,91	279,52	1,91	5,52
K	271,71	275,40	2,29	1,4
L	272,42	276,10	1,58	2,1
M	270,71	275,35	3,29	1,35
N	271,22	274,87	2,78	0,87
O	272,37	217,61	1,63	56,39
P	241,34	254,02	32,66	19,98
Q	270,91	275,58	3,09	1,58

Após observação das TIACs geradas para as Misturas 4, 5 e 6 (Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19) cabe destacar alguns pontos. Para as três misturas selecionadas utilizando o modelo de MFS houve uma diferença mais acentuada na representação da fase líquida por coeficientes de fugacidade ou de atividade, mantendo um mesmo conjunto de correlações. Dessa forma, é possível concluir que o modelo de MFS aplicado a essas misturas é mais sensível à escolha do modelo de representação da fase líquida do que o de SS foi para as Misturas 1 a 3.

Adicionalmente, as correlações que tiveram os piores resultados para as Misturas 4, 5 e 6 foram a B, I, P, F e O, que são as mesmas que obtiveram resultados ruins para as previsões de TIAC pelo modelo de SS para as Misturas 1, 2 e 3. Estes conjuntos, conforme já

explicitado na seção 3.1.1, utilizam correlações que preveem baixos valores para as entalpias de fusão, e os F, B e O também apresentam previsões para a temperatura de fusão bem abaixo de valores experimentais. Ressalta-se a escassez de dados experimentais de TIAC para misturas de n-parafinas com grande diferença de tamanho entre as cadeias, o que reduziu as possibilidades de análise.

Tabela 19 – TIACs calculadas para a Mistura 6 pelo modelo MFS.

Conjunto de Correlações	MFS			
	TIAC (K)		Erro	
	γ_i^L	ϕ_i	γ_i^L	ϕ_i
A	349,29	350,62	0,34	1,67
B	343,68	346,15	5,27	2,8
C	348,61	349,63	0,34	0,68
D	346,71	348,33	2,24	0,62
E	347,85	348,97	1,1	0,02
F	339,49	342,51	9,46	6,44
G	348,31	349,32	0,64	0,37
H	349,28	350,52	0,33	1,57
I	344,98	348,77	3,97	0,18
J	345,86	347,39	3,09	1,56
K	347,91	349,53	1,04	0,58
L	349,66	351,11	0,71	2,16
M	348,26	349,48	0,69	0,53
N	348,61	351,18	0,34	2,23
O	332,79	335,32	16,16	13,63
P	344,89	346,96	4,06	1,99
Q	348,32	349,60	0,63	0,65

A representação da fase líquida pelo coeficiente de fugacidade em geral apresentou melhores resultados aplicando a mesma correlação, quando comparado com a utilização do coeficiente de atividade. No entanto, foram obtidos bons resultados com coeficientes de atividade para a fase líquida, como o conjunto D para a Mistura 5, e os conjuntos A, C, H e N para a Mistura 6. Dessa forma, a fase líquida continuará sendo avaliada por ambas as representações.

Por fim, os conjuntos que obtiveram os cinco menores valores para o erro calculado a partir da Equação (115) para ambas as representações da fase líquida estão destacados na

Tabela 20. No entanto, para a próxima etapa continuarão os conjuntos que obtiveram os melhores resultados para a representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade, uma vez que o coeficiente de fugacidade não irá mais fazer parte da análise, conforme explicitado na seção 3.1.1. Ou seja, os conjuntos C, D, J, K, L continuarão sendo avaliados, além do conjunto A, que contém as correlações que geram valores de propriedades para n-parafinas puras mais próximos aos experimentais.

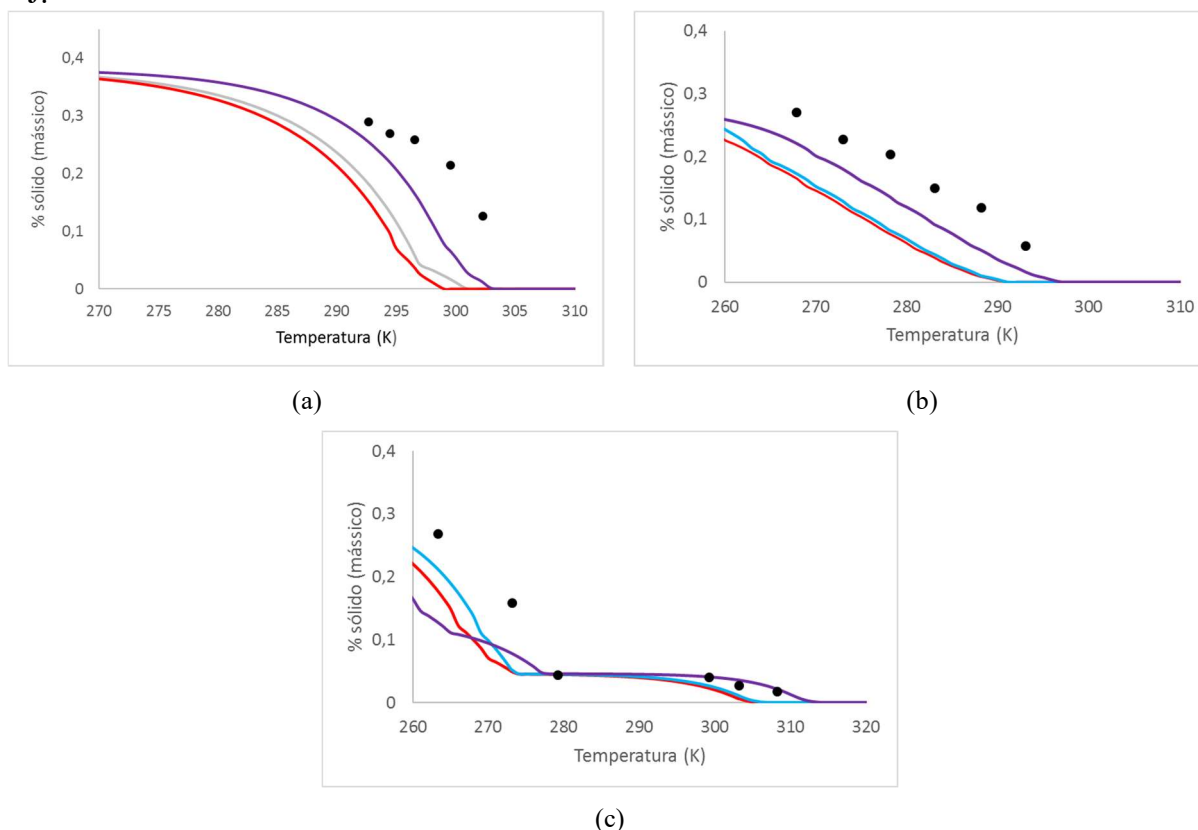
Tabela 20 – Erro calculado pela Equação (115) para a previsão das TIACs das Misturas 4, 5 e 6 pelo modelo de MFS.

Conjunto de Correlações	Erro – MFS	
	γ_i^L	ϕ_i
A	4,71	2,56
B	24,49	35,44
C	1,14	1,20
D	3,00	2,20
E	3,95	1,96
F	18,09	12,68
G	4,06	2,04
H	4,21	3,48
I	24,06	15,18
J	2,72	2,49
K	3,60	2,21
L	2,96	2,68
M	3,99	2,11
N	3,75	2,82
O	9,49	44,94
P	23,94	15,81
Q	3,84	2,15

A próxima etapa será distinta do realizado para o modelo de SS, pois não foram encontrados dados experimentais de curvas de precipitação de misturas que, seguindo os princípios apresentados na revisão bibliográfica, formariam múltiplas fases sólidas puras. Dessa forma, os resultados não serviriam para escolher os melhores conjuntos de correlações para representar o modelo de MFS. No entanto, a Figura 35 apresenta as curvas de precipitação para as Misturas 7, 9 e 12, utilizando os conjuntos de correlações A, D e J, que foram os selecionados para o modelo de SS a partir da comparação de dados experimentais de

TIAC e de curvas de precipitação e estão entre os que obtiveram melhores valores para a TIAC pelo modelo de MFS.

Figura 35 – Comparação de curvas de precipitação geradas pelo modelo de MFS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, D e J.



Legenda: (a) Mistura 7. (b) Mistura 9. (c) Mistura 12. ● : Dados experimentais retirados de (a) Pauly, Daridon e Coutinho (2004), (b) Pauly, Dauphin e Daridon (1998) e (c) Dauphin et al. (1999). — : Conjunto A; — : Conjunto D; — : Conjunto J.

O modelo de MFS aplicado às Misturas 7, 9 e 12 com os conjuntos de correlações A, D e J, com exceção da Mistura 12 em temperaturas mais elevadas, subestima a quantidade de sólido precipitado (vide Figura 35). Essa conclusão está consistente com as observações de Esmailzadeh, Fathikalajahi e Ghanaei (2006), que concluíram que os modelos de SS representam melhor os sistemas que contêm compostos com números de carbonos consecutivos do que o modelo de MFS, que prevê quantidades menores de cera precipitada.

Com relação aos conjuntos de correlações, com exceção da Mistura 12 a baixas temperaturas, o conjunto A foi o que mais se aproximou dos dados experimentais de quantidade de sólido precipitada.

3.1.3 Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas (MSS)

Para o modelo de MSS, além de avaliar os conjuntos de correlações apresentados na Tabela 7, são estudadas três representações para a fase sólida *rotator*: Ideal (conforme sugerido por Provost et al. (1999)), modelo de Wilson (utilizado para esse intuito por Heidemann et al. (2005)) e *Chain Delta Lattice* (desenvolvido por Coutinho, Andersen e Stenby (1996) para fase *rotator* de misturas binárias e estendido para misturas multicomponentes na presente tese). A fase líquida será representada apenas pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC, uma vez que a representação pelo modelo de fugacidade gerou curvas de precipitação com grande discrepância em relação aos dados experimentais, conforme foi discutido na seção 3.1.1.

A Tabela 21 apresenta os valores de TIAC calculadas para a Mistura 1 ($C_{16}H_{34}$ e $C_{18}H_{38}$ – 73,00% molar de hexadecano), a Tabela 22 para a Mistura 2 ($C_{17}H_{36}$ e $C_{19}H_{40}$ – 25,00% molar de heptadecano), a Tabela 23 para a Mistura 3 ($C_{18}H_{38}$, $C_{19}H_{40}$ e $C_{20}H_{42}$ – 48,00% molar de octadecano e 15,00% molar de nonadecano), a Tabela 24 para a Mistura 4 (C_6H_{14} e $C_{16}H_{34}$ – 75,40% molar de hexano), a Tabela 25 para a Mistura 5 (C_6H_{14} e $C_{17}H_{36}$ – 79,30% molar de hexano) e a Tabela 26 para a Mistura 6 ($C_{16}H_{34}$, $C_{28}H_{58}$ e $C_{41}H_{84}$ – 34,00% molar de hexano e 32,00% molar de octacosano). Os valores destacados nas tabelas referem-se àqueles que se encontram dentro do critério de reprodutibilidade (3,5° C) para transição de fase sólido-líquido estabelecido pela norma ASTM D4419-90 (2015).

Como o modelo de MSS possibilita a ocorrência de fases sólidas *rotator* ou ortorrômbica, foram acrescentadas colunas para indicar em qual fase sólida ocorreu a primeira precipitação nas tabelas supracitadas, sendo utilizados os símbolos (O) e (R) para as fases ortorrômbica e *rotator*, respectivamente. Assim como se a fase líquida (L) continua presente.

As Misturas 1, 2 e 3 tiveram suas TIACs modeladas pelo modelo de SS (Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13) e pelo de MSS (Tabela 21, Tabela 22 e Tabela 23). Ambas as metodologias, na aplicação da maior parte dos conjuntos de correlações, conseguiram obter previsões para a TIAC dentro do critério de reprodutibilidade da norma ASTM D4419-90 (2015) e com erros calculados pela Equação (115) baixos. Dessa forma, apenas pela comparação da TIAC não é possível estabelecer qual o modelo mais adequado para representar as Misturas 1, 2 e 3.

Tabela 21 – TIACs calculadas para a Mistura 1 pelo modelo de MSS.

Conjunto de Correlações	$\gamma_i^{S,rot}$ – Wilson			$\gamma_i^{S,rot}$ – <i>Chain Delta Lattice</i>			$\gamma_i^{S,rot}$ – Ideal		
	TIAC (K)	Fases	Erro	TIAC (K)	Fases	Erro	TIAC (K)	Fases	Erro
A	291,02	(O)+(L)	0,98	291,21	(R)+(L)	0,79	293,50	(R)+(L)	1,50
B	289,65	(O)+(L)	2,35	289,65	(O)+(L)	2,35	291,11	(R)+(L)	0,89
C	292,87	(O)+(L)	0,87	293,67	(R)+(L)	1,67	295,10	(R)+(L)	3,10
D	291,10	(O)	0,90	292,83	(R)+(L)	0,83	295,10	(R)+(L)	3,10
E	289,30	(R)+(L)	2,70	290,94	(R)+(L)	1,06	293,36	(R)+(L)	1,36
F	282,63	(O)+(L)	9,37	282,63	(O)+(L)	9,37	285,09	(R)+(L)	6,91
G	292,87	(O)+(L)	0,87	292,87	(O)+(L)	0,87	295,10	(R)+(L)	3,10
H	291,78	(O)+(L)	0,22	291,78	(O)+(L)	0,22	294,00	(R)+(L)	2,00
I	292,73	(O)	0,73	292,73	(O)	0,73	294,70	(R)+(L)	2,70
J	292,80	(O)+(L)	0,80	293,45	(R)+(L)	1,45	295,10	(R)+(L)	3,10
K	289,10	(O)	2,90	290,94	(R)+(L)	1,06	293,36	(R)+(L)	1,36
L	290,10	(O)	1,90	291,28	(R)+(L)	0,72	293,65	(R)+(L)	1,65
M	292,69	(O)+(L)	0,69	292,83	(R)+(L)	0,83	295,10	(R)+(L)	3,10
N	289,10	(O)	2,90	290,74	(R)+(L)	1,26	293,17	(R)+(L)	1,17
O	277,92	(O)+(L)	14,08	277,92	(O)+(L)	14,08	279,92	(R)+(L)	12,08
P	292,74	(O)+(L)	0,74	292,74	(O)+(L)	0,74	294,70	(R)+(L)	2,70
Q	292,71	(O)+(L)	0,71	292,85	(R)+(L)	0,85	295,10	(R)+(L)	3,10

O modelo de MSS, além do valor da TIAC, faz previsão de qual fase sólida surge no início da precipitação. No entanto, Ji et al. (2004), que reportaram os valores experimentais das TIACs para as Misturas 1 a 3, não mencionaram qual seria a fase sólida presente. Dessa forma, recorreu-se a outras fontes na literatura a fim de obter essa informação. Mondieig, Rajabalee e Metivaud (2004) apresentaram diagramas de fase para várias misturas binárias de n-parafinas, entre elas as Misturas 1 e 2, sendo nas composições avaliadas a fase *rotator* presente para ambas no início da precipitação. Não foram encontradas informações na literatura sobre as fases sólidas presentes na Mistura 3, no entanto é possível que também apresente a fase *rotator*, uma vez que há sua ocorrência nas misturas binárias de seus componentes.

A previsão da fase *rotator* no início da precipitação ocorreu nas três possíveis representação para essa fase (Wilson, *Chain Delta Lattice* e Ideal), mas apenas o conjunto de correlações E conseguiu prever essa situação para as três misturas nas três representações. Uma das características desse conjunto, que pode ser contribuinte para esse fato, é a utilização das mesmas equações para cálculo da temperatura e entalpia de transição sólido-sólido,

independentemente do tamanho da n-parafina e do fato da mesma ser par ou ímpar. O que não é realizado para os conjuntos C, H, J e L, por exemplo. Ressalta-se que os componentes puros da Mistura 1 não apresentariam a fase *rotator* de acordo com Broadhurst (1962) e Turner (1971), sendo algumas correlações construídas com base nas observações desses autores.

Tabela 22 – TIACs calculadas para a Mistura 2 pelo modelo de MSS.

Conjunto de Correlações	$\gamma_i^{S,rot}$ – Wilson			$\gamma_i^{S,rot}$ – Chain Delta Lattice			$\gamma_i^{S,rot}$ – Ideal		
	TIAC (K)	Fase sólida	Erro	TIAC (K)	Fase sólida	Erro	TIAC (K)	Fase sólida	Erro
A	303,18	(O)+(L)	1,18	303,18	(O)+(L)	1,18	303,38	(R)+(L)	1,38
B	303,14	(O)+(L)	1,14	303,14	(O)+(L)	1,14	303,14	(O)+(L)	1,14
C	303,10	(R)+(L)	1,10	303,68	(R)+(L)	1,68	304,59	(R)+(L)	2,59
D	303,26	(R)+(L)	1,26	303,74	(R)+(L)	1,74	304,61	(R)+(L)	2,61
E	301,92	(R)+(L)	0,08	302,34	(R)+(L)	0,34	303,30	(R)+(L)	1,30
F	295,72	(O)+(L)	6,28	295,72	(O)+(L)	6,28	295,91	(R)+(L)	6,09
G	304,44	(O)+(L)	2,44	304,44	(O)+(L)	2,44	304,61	(R)+(L)	2,61
H	301,84	(R)+(L)	0,16	302,39	(R)+(L)	0,39	303,38	(R)+(L)	1,38
I	304,22	(O)+(L)	2,22	304,22	(O)+(L)	2,22	304,38	(R)+(L)	2,38
J	304,55	(O)+(L)	2,55	304,55	(O)+(L)	2,55	304,70	(R)+(L)	2,70
K	301,83	(R)+(L)	0,17	302,34	(R)+(L)	0,34	303,30	(R)+(L)	1,30
L	301,67	(R)+(L)	0,33	302,15	(R)+(L)	0,15	303,10	(R)+(L)	1,10
M	304,38	(O)+(L)	2,38	304,38	(O)+(L)	2,38	304,61	(R)+(L)	2,61
N	302,01	(R)+(L)	0,01	302,51	(R)+(L)	0,51	303,46	(R)+(L)	1,46
O	291,80	(O)+(L)	10,20	291,80	(O)+(L)	10,20	291,80	(O)+(L)	10,20
P	304,22	(O)+(L)	2,22	304,22	(O)+(L)	2,22	304,39	(R)+(L)	2,39
Q	304,38	(O)+(L)	2,38	304,38	(O)+(L)	2,38	304,61	(R)+(L)	2,61

Considerando a fase *rotator* como ideal, houve, na aplicação da maior parte dos conjuntos para as três misturas, a previsão do início da precipitação com a presença da fase *rotator*. Entretanto, em muitos desses casos a TIAC foi prevista acima do valor experimental.

No trabalho de Ji et. al (2004) não foi mencionado quais fases sólidas ocorrem no início da precipitação das Misturas 4 e 5. No entanto, como o hexano é muito mais leve que o segundo componente em ambas as misturas, é esperado que o mesmo aja como solvente e a precipitação da n-parafina mais pesada ocorra em temperaturas mais baixas que sua temperatura de fusão como pura, possibilitando dessa forma a passagem diretamente para a fase ortorrômbica.

Tabela 23 – TIACs calculadas para a Mistura 3 pelo modelo de MSS.

Conjunto de Correlações	$\gamma_i^{S,rot}$ – Wilson			$\gamma_i^{S,rot}$ – <i>Chain Delta Lattice</i>			$\gamma_i^{S,rot}$ – Ideal		
	TIAC (K)	Fase sólida	Erro	TIAC (K)	Fase sólida	Erro	TIAC (K)	Fase sólida	Erro
A	300,12	(R)+(L)	3,88	303,71	(R)+(L)	0,29	305,28	(R)+(L)	1,28
B	289,16	(O)+(L)	14,84	297,10	(R)	6,90	301,30	(R)+(L)	2,70
C	303,79	(O)+(L)	0,21	305,42	(R)+(L)	1,42	306,59	(R)+(L)	2,59
D	302,82	(R)+(L)	1,18	304,82	(R)+(L)	0,82	306,40	(R)+(L)	2,40
E	301,72	(R)+(L)	2,28	303,40	(R)+(L)	0,60	305,16	(R)+(L)	1,16
F	291,01	(R)+(L)	12,99	295,76	(R)+(L)	8,24	297,88	(R)+(L)	6,12
G	301,15	(R)+(L)	2,85	304,82	(R)+(L)	0,82	306,40	(R)+(L)	2,40
H	300,11	(O)+(L)	3,89	303,39	(R)+(L)	0,61	305,34	(R)+(L)	1,34
I	295,21	(O)+(L)	8,79	302,93	(R)+(L)	1,07	306,13	(R)+(L)	2,13
J	302,87	(O)+(L)	1,13	304,17	(R)+(L)	0,17	305,70	(R)+(L)	1,70
K	301,25	(R)+(L)	2,75	303,40	(R)+(L)	0,60	305,16	(R)+(L)	1,16
L	301,46	(O)+(L)	2,54	303,20	(R)+(L)	0,80	304,93	(R)+(L)	0,93
M	301,14	(R)+(L)	2,86	304,82	(R)+(L)	0,82	306,40	(R)+(L)	2,40
N	301,41	(R)+(L)	2,59	303,59	(R)+(L)	0,41	305,35	(R)+(L)	1,35
O	283,67	(O)	20,33	289,24	(R)+(L)	14,76	294,10	(R)	9,90
P	295,21	(O)+(L)	8,79	302,93	(R)+(L)	1,07	306,13	(R)+(L)	2,13
Q	301,17	(R)+(L)	2,83	304,83	(R)+(L)	0,83	306,41	(R)+(L)	2,41

A ausência da passagem pela fase *rotator* foi prevista para a representação dessa fase tanto pelo modelo de Wilson, quanto pelo *Chain Delta Lattice* para as Misturas 4 e 5. Já para a suposição de solução ideal, foi predita a precipitação como fase *rotator* aplicando os conjuntos B, C e N para a Mistura 4, e com os conjuntos B e N para a Mistura 5.

O dado da TIAC da Mistura 6 foi retirado de Paunovic e Mehrotra (2000). Esses autores não observaram a passagem pela fase *rotator* do componente mais pesado dessa mistura, ou seja, não houve fase *rotator* no início da precipitação. Esta situação foi prevista para os três tipos de representação da fase *rotator* para todos os conjuntos de correlações, com exceção do conjunto N. Nesse caso foi prevista uma TIAC bem superior à observada experimentalmente, sendo observado que a correlação para cálculo da temperatura de fusão do conjunto N, Equação (118), apresenta valores maiores para compostos mais pesados que as demais correlações, o que contribuiu para esse resultado (vide Tabela 42).

A maior parte dos conjuntos de correlações previram a ocorrência da fase ortorrômbica logo abaixo da TIAC para as Misturas 4 a 6. Nesses casos não houve variação

da previsão da TIAC pelas diferentes formas de representação da fase *rotator*, já que a fase *rotator* não foi a mais estável no primeiro cristal.

Tabela 24 – TIACs calculadas para a Mistura 4 pelo modelo de MSS.

Conjunto de Correlações	$\gamma_i^{S,rot}$ – Wilson			$\gamma_i^{S,rot}$ – <i>Chain Delta Lattice</i>			$\gamma_i^{S,rot}$ – Ideal		
	TIAC (K)	Fase sólida	Erro	TIAC (K)	Fase sólida	Erro	TIAC (K)	Fase sólida	Erro
A	267,17	(O)+(L)	7,83	267,17	(O)+(L)	7,83	267,17	(O)+(L)	7,83
B	210,34	(O)+(L)	64,66	210,34	(O)+(L)	64,66	229,78	(R)+(L)	45,22
C	274,58	(O)+(L)	0,42	274,58	(O)+(L)	0,42	276,03	(R)+(L)	1,03
D	270,35	(O)+(L)	4,65	270,35	(O)+(L)	4,65	270,35	(O)+(L)	4,65
E	268,50	(O)+(L)	6,50	268,50	(O)+(L)	6,50	268,50	(O)+(L)	6,50
F	252,11	(O)+(L)	22,89	252,11	(O)+(L)	22,89	252,11	(O)+(L)	22,89
G	268,48	(O)+(L)	6,52	268,48	(O)+(L)	6,52	268,48	(O)+(L)	6,52
H	265,85	(O)+(L)	9,15	265,85	(O)+(L)	9,15	265,85	(O)+(L)	9,15
I	243,68	(O)+(L)	31,32	243,68	(O)+(L)	31,32	243,68	(O)+(L)	31,32
J	273,10	(O)+(L)	1,90	273,10	(O)+(L)	1,90	273,10	(O)+(L)	1,90
K	268,80	(O)+(L)	6,20	268,80	(O)+(L)	6,20	268,80	(O)+(L)	6,20
L	269,68	(O)+(L)	5,32	269,68	(O)+(L)	5,32	269,68	(O)+(L)	5,32
M	268,59	(O)+(L)	6,41	268,59	(O)+(L)	6,41	268,59	(O)+(L)	6,41
N	268,16	(O)+(L)	6,84	268,16	(O)+(L)	6,84	270,62	(R)+(L)	4,38
O*	-	(O)+(L)	-	-	(O)+(L)	-	188,13	(O)+(L)	86,87
P	243,87	(O)+(L)	31,13	243,87	(O)+(L)	31,13	243,87	(O)+(L)	31,13
Q	268,74	(O)+(L)	6,26	268,74	(O)+(L)	6,26	268,74	(O)+(L)	6,26

* Não ocorreu precipitação acima de 150K.

Os conjuntos de correlações B, I, P, F e O foram os que obtiveram piores previsões para as TIACs, independente dos modelos adotados (SS, MFS e MSS) para todas as misturas avaliadas. Esses conjuntos, conforme já abordado na seção 3.1.1, utilizam correlações que subestimam os valores das temperaturas de fusão, além de os conjuntos B, F e O também subestimarem os valores das entalpias de fusão.

A Tabela 27 apresenta o erro calculado pela Equação (115) para as Misturas 1 a 6 considerando as três representações da fase sólida *rotator*. Encontram-se destacados os cinco menores valores dos erros para cada representação.

Além dos conjuntos destacados na Tabela 27 (C, D, E, J, K e L), serão acrescentados à análise das curvas de precipitação das Misturas 7 a 12 o conjunto H, que está entre os

selecionados pelo modelo de SS, e o A, que apresenta as correlações que geram os valores das propriedades dos compostos puros com valores mais próximos aos experimentais.

Tabela 25 – TIACs calculadas para a Mistura 5 pelo modelo de MSS.

Conjunto de Correlações	$\gamma_i^{S,rot}$ – Wilson			$\gamma_i^{S,rot}$ – <i>Chain Delta Lattice</i>			$\gamma_i^{S,rot}$ – Ideal		
	TIAC (K)	Fase sólida	Erro	TIAC (K)	Fase sólida	Erro	TIAC (K)	Fase sólida	Erro
A	271,04	(O)+(L)	2,96	271,04	(O)+(L)	2,96	271,04	(O)+(L)	2,96
B	207,02	(O)+(L)	66,98	207,02	(O)+(L)	66,98	229,04	(R)+(L)	44,96
C	273,99	(O)+(L)	0,01	273,99	(O)+(L)	0,01	273,99	(O)+(L)	0,01
D	274,40	(O)+(L)	0,40	274,40	(O)+(L)	0,40	274,40	(O)+(L)	0,40
E	272,40	(O)+(L)	1,60	272,40	(O)+(L)	1,60	272,40	(O)+(L)	1,60
F	255,97	(O)+(L)	18,03	255,97	(O)+(L)	18,03	255,97	(O)+(L)	18,03
G	272,08	(O)+(L)	1,92	272,08	(O)+(L)	1,92	272,08	(O)+(L)	1,92
H	273,45	(O)+(L)	0,55	273,45	(O)+(L)	0,55	273,45	(O)+(L)	0,55
I	244,91	(O)+(L)	29,09	244,91	(O)+(L)	29,09	244,91	(O)+(L)	29,09
J	277,12	(O)+(L)	3,12	277,12	(O)+(L)	3,12	277,12	(O)+(L)	3,12
K	272,91	(O)+(L)	1,09	272,91	(O)+(L)	1,09	272,91	(O)+(L)	1,09
L	273,63	(O)+(L)	0,37	273,63	(O)+(L)	0,37	273,63	(O)+(L)	0,37
M	272,23	(O)+(L)	1,77	272,23	(O)+(L)	1,77	272,23	(O)+(L)	1,77
N	272,46	(O)+(L)	1,54	272,46	(O)+(L)	1,54	274,12	(R)+(L)	0,12
O*	-	(O)+(L)	-	-	(O)+(L)	-	-	(O)+(L)	-
P	245,18	(O)+(L)	28,82	245,18	(O)+(L)	28,82	245,18	(O)+(L)	28,82
Q	272,38	(O)+(L)	1,62	272,38	(O)+(L)	1,62	272,38	(O)+(L)	1,62

* Não ocorreu precipitação acima de 150K.

O modelo de MSS gerou o mesmo resultado para a Mistura 7 com os três tipos de representação da fase *rotator* (Wilson, *Chain Delta Lattice* e ideal), sendo a curva apresentada na Figura 36. O mesmo resultado para a curva de precipitação se justifica, pois, independente do conjunto de correlações utilizado, o algoritmo resultou na formação de uma solução sólida ortorrômbica.

Observando a Figura 36 é possível concluir que os conjuntos A e E tiveram um maior distanciamento em relação aos dados experimentais da curva de precipitação. Os demais conjuntos conseguiram produzir uma curva satisfatória, sendo os conjuntos D e J os que obtiveram os menores erros calculados pela Equação (115), expostos na Tabela 28, que apresenta a comparação dos resultados para as Misturas 7 a 12.

Tabela 26 – TIACs calculadas para a Mistura 6 pelo modelo de MSS.

Conjunto de Correlações	$\gamma_i^{S,rot}$ – Wilson			$\gamma_i^{S,rot}$ – <i>Chain Delta Lattice</i>			$\gamma_i^{S,rot}$ – Ideal		
	TIAC (K)	Fase sólida	Erro	TIAC (K)	Fase sólida	Erro	TIAC (K)	Fase sólida	Erro
A	349,85	(O)+(L)	0,90	349,85	(O)+(L)	0,90	349,85	(O)+(L)	0,90
B	344,73	(O)+(L)	4,22	344,73	(O)+(L)	4,22	344,73	(O)+(L)	4,22
C	349,19	(O)+(L)	0,24	349,19	(O)+(L)	0,24	349,19	(O)+(L)	0,24
D	347,39	(O)+(L)	1,56	347,39	(O)+(L)	1,56	347,39	(O)+(L)	1,56
E	348,53	(O)+(L)	0,42	348,53	(O)+(L)	0,42	348,53	(O)+(L)	0,42
F	340,16	(O)+(L)	8,79	340,16	(O)+(L)	8,79	340,16	(O)+(L)	8,79
G	348,87	(O)+(L)	0,08	348,87	(O)+(L)	0,08	348,87	(O)+(L)	0,08
H	349,99	(O)+(L)	1,04	349,99	(O)+(L)	1,04	349,99	(O)+(L)	1,04
I	345,86	(O)+(L)	3,09	345,86	(O)+(L)	3,09	345,86	(O)+(L)	3,09
J	346,50	(O)+(L)	2,45	346,50	(O)+(L)	2,45	346,50	(O)+(L)	2,45
K	348,59	(O)+(L)	0,36	348,59	(O)+(L)	0,36	348,59	(O)+(L)	0,36
L	350,27	(O)+(L)	1,32	350,27	(O)+(L)	1,32	350,27	(O)+(L)	1,32
M	348,82	(O)+(L)	0,13	348,82	(O)+(L)	0,13	348,82	(O)+(L)	0,13
N	359,10	(R)+(L)	10,15	359,10	(R)+(L)	10,15	359,10	(R)+(L)	10,15
O	333,85	(O)+(L)	15,10	333,85	(O)+(L)	15,10	333,85	(O)+(L)	15,10
P	345,77	(O)+(L)	3,18	345,77	(O)+(L)	3,18	345,77	(O)+(L)	3,18
Q	348,88	(O)+(L)	0,07	348,88	(O)+(L)	0,07	348,88	(O)+(L)	0,07

Comparando os valores médios dos erros obtidos pelos modelos de SS e MSS (Tabela 15 e Tabela 28) conclui-se que o modelo de MSS com o conjunto J foi o que apresentou os melhores resultados. Os conjuntos A, C e H tiveram melhor desempenho para o modelo de SS, enquanto o D e o J para o de MSS. Neste caso a diferença entre as suas metodologias (SS e MSS) é a representação da fase sólida, sendo Wilson para SS e UNIQUAC para o MSS, uma vez que apenas uma solução sólida foi prevista.

Apesar do conjunto E ter subestimado a quantidade de sólido formado (Figura 36), foi o conjunto que conseguiu prever melhor a composição da fase sólida, conforme pode ser observado na Figura 37(a) e na Tabela 30. Na Figura 37 ainda são apresentados os resultados para as composições geradas pelos conjuntos D e J, que obtiveram melhores resultados para a curva de precipitação, e o do conjunto C, que obteve a pior previsão para a composição. Os resultados da composição para os demais conjuntos encontram-se no Apêndice C (Figura 73).

Tabela 27 – Erro calculado pela Equação (115) para a previsão das TIACs das Misturas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 pelo modelo de MSS.

Conjunto de Correlações	Erro – MSS		
	Wilson	<i>Chain Delta Lattice</i>	Ideal
A	2,96	2,33	2,64
B	25,70	24,37	16,52
C	0,48	0,91	1,59
D	1,66	1,67	2,45
E	2,26	1,75	2,06
F	13,06	12,27	11,47
G	2,45	2,11	2,77
H	2,50	1,99	2,58
I	12,54	11,25	11,78
J	1,99	1,94	2,49
K	2,24	1,61	1,91
L	1,96	1,45	1,78
M	2,37	2,06	2,74
N	4,01	3,45	3,11
O	55,62	54,69	68,03
P	12,48	11,19	11,73
Q	2,31	2,00	2,68

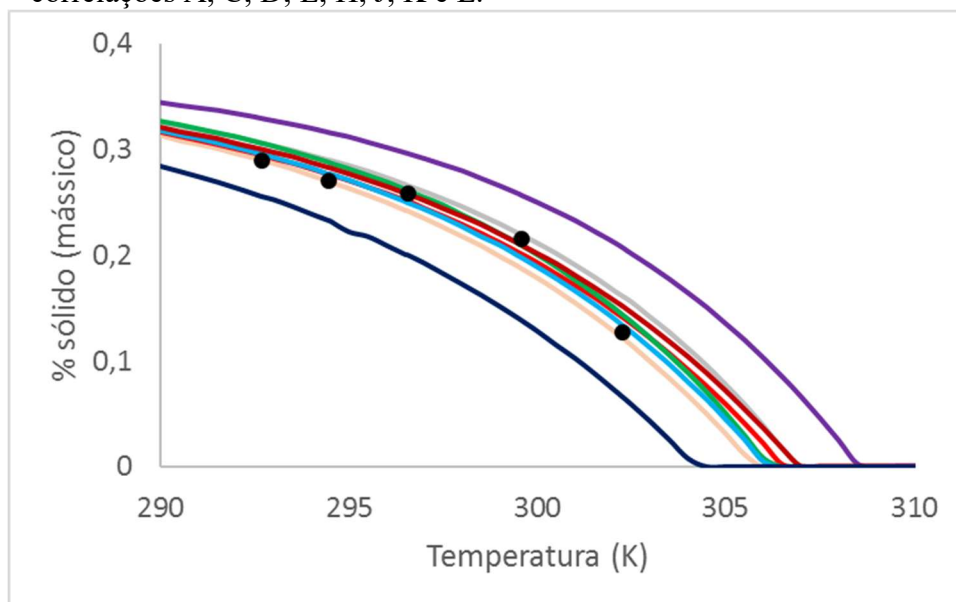
Comparando a Figura 37 com a Figura 27, percebe-se que a alteração da representação da fase sólida do modelo de Wilson para o de UNIQUAC levou a uma melhoria na previsão da composição da fase sólida. Apenas o conjunto H tinha conseguido prever uma pequena quantidade de decano na fase sólida pelo modelo de SS. Estes resultados estão de acordo com as observações de Coutinho, Mirante e Pauly (2006), que afirmaram que o UNIQUAC é mais eficiente na representação de compostos parafínicos mais leves, levando a melhores previsões para a fase sólida.

O modelo de *Chain Delta Lattice* não influenciou o resultado para a Mistura 7, no entanto, para as demais misturas previu o início da precipitação em temperaturas bem mais elevadas, com a formação de uma fase *rotator*. As curvas de precipitação para as Misturas 8 e 11 foram acrescentadas na Figura 38 a fim de ilustrar essa afirmação.

O motivo para o modelo de *Chain Delta Lattice* ter obtido resultados insatisfatórios reside na forma escolhida para a extensão da equação de *Chain Delta Lattice* para misturas multicomponentes, este modelo foi desenvolvido por Coutinho, Andersen e Stenby (1996) para misturas binárias. Na presente tese, a extensão para misturas multicomponentes foi

realizada com base no trabalho de Oliver (1968), entretanto, avaliando os coeficientes de atividade gerados para os componentes da Mistura 8 a 500K, percebe-se que, com exceção do decano (coeficiente de atividade com valor de $1,18 \times 10^{59}$), todos os demais coeficientes de atividade estão com valores muito baixos, variando entre $3,2 \times 10^{-6}$ (eicosano) e $5,7 \times 10^{-4}$ (tricosano). Estes valores muito baixos de coeficientes de atividade levaram a precipitação em temperaturas muito elevadas.

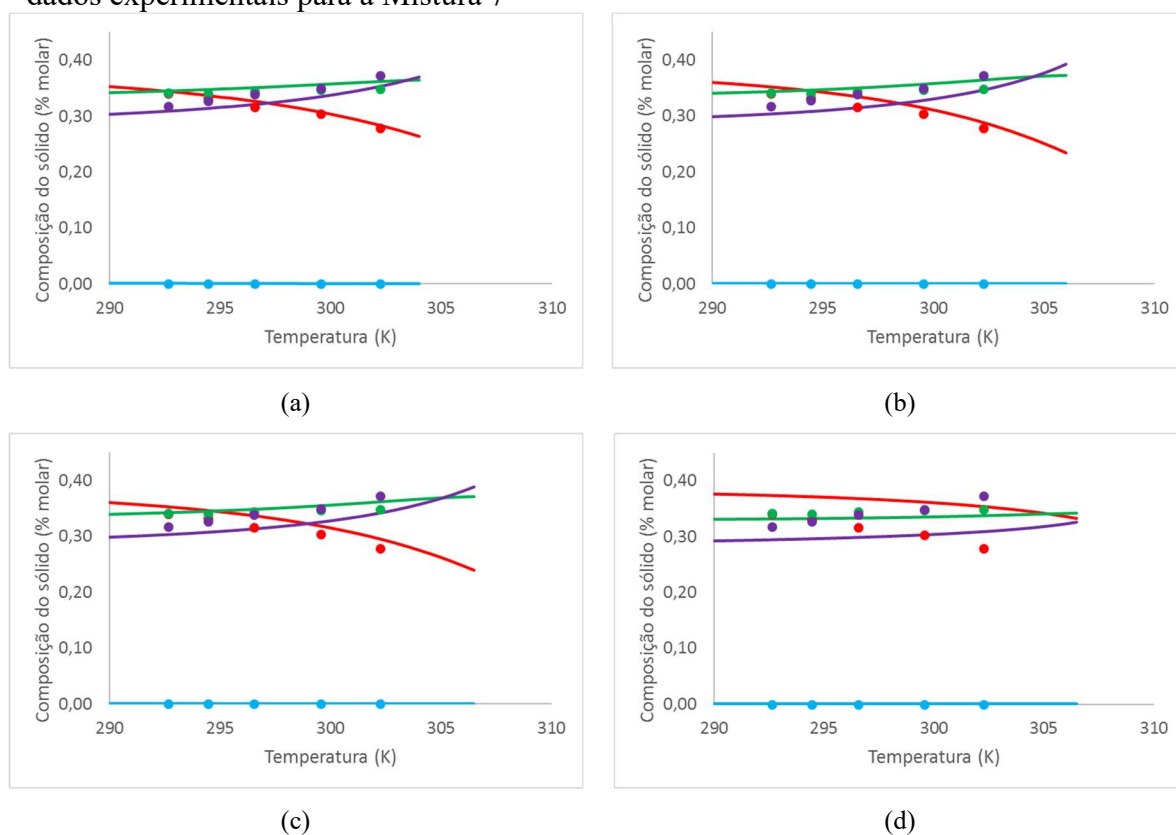
Figura 36 – Comparação de curvas de precipitação geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 7 com representação da fase *rotator* por Wilson, *Chain Delta Lattice* e Ideal (mesmo resultado) e representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L.



Legenda: ● : Dados retirados de Pauly, Daridon e Coutinho (2004). — : Conjunto A; — : Conjunto C; — : Conjunto D; — : Conjunto E; — : Conjunto H; — : Conjunto J; — : Conjunto K; — : Conjunto L.

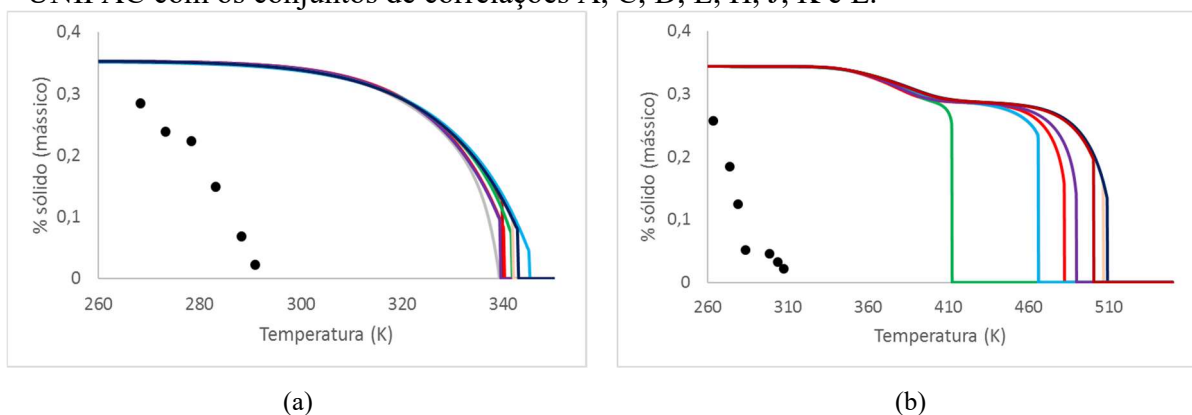
Adicionalmente, Coutinho, Andersen e Stenby (1996), que propuseram esse modelo para misturas binárias de n-parafinas, ressaltaram que o modelo de *Chain Delta Lattice* não pode ser utilizado para temperaturas muito distantes da temperatura de fusão dos compostos puros, minimizando sua capacidade preditiva na presença de solventes, pois, neste caso, a precipitação ocorre a temperaturas mais baixas do que as temperaturas de fusão dos componentes puros. Além disso, o modelo foi concebido para n-alcanos de 20 a 40 átomos de carbono.

Figura 37 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 7



Legenda: (a) Conjunto de correlações E (melhor resultado para composição da fase sólida). (b) Conjunto de correlações J (melhor resultado da curva de precipitação). (c) Conjunto de correlações D (segundo melhor resultado para a curva de precipitação). (d) Conjunto de correlações C (pior resultado para a composição da fase sólida). Dados experimentais de Pauly, Daridon e Coutinho (2004): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{24}H_{50}$; ● $C_{25}H_{52}$; ● $C_{26}H_{54}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{24}H_{50}$; — $C_{25}H_{52}$; — $C_{26}H_{54}$.

Figura 38 – Comparação de curvas de precipitação geradas pelo modelo de MSS com representação da fase *rotator* por *Chain Delta Lattice* e da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L.

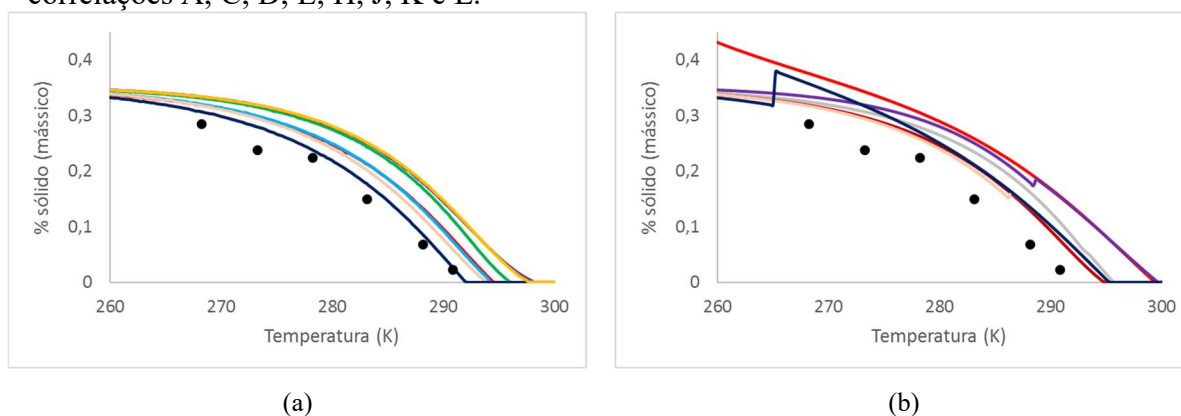


Legenda: (a) Mistura 8. (b) Mistura 11 ● : Dados retirados de (a) Pauly, Dauphin e Daridon (1998) e (b) Dauphin et al. (1999). — : Conjunto A; — : Conjunto C; — : Conjunto D; — : Conjunto E; — : Conjunto H; — : Conjunto J; — : Conjunto K; — : Conjunto L.

Pelo fato elucidado acima, o modelo de *Chain Delta Lattice* não será mais avaliado em misturas em que os componentes apresentam grande diferença de tamanho.

A Figura 39 apresenta as curvas de precipitação geradas com a fase *rotator* como ideal e representada pelo modelo de Wilson utilizando as correlações A, C, D, E, H, J, K e L para a Mistura 8. As curvas geradas com a consideração de que a fase *rotator* é representada pelo modelo de Wilson resultaram em apenas uma fase ortorrômbica presente para todos os conjuntos de correlações em toda a faixa de temperatura simulada. Com a fase *rotator* ideal e os conjuntos C, H, J e L também foi prevista a presença de apenas uma fase ortorrômbica, e por terem o mesmo resultado serão apresentados em apenas um gráfico da Figura 39. Os demais conjuntos de correlações previram o início da precipitação com formação de uma fase *rotator*, sendo que o conjunto D previu apenas uma fase *rotator* para todo o intervalo de temperatura estudado, enquanto os demais inseriram a passagem da fase *rotator* para a ortorrômbica, ocorrendo a 288,5K para o conjunto A, 266,25K para o conjunto E, e 286,5K para o conjunto K.

Figura 39 – Comparação de curvas de precipitação geradas para a Mistura 8 pelo modelo de MSS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L.



Legenda: (a) representação da fase *rotator* por Wilson. (b) considerando fase *rotator* ideal. ● : Dados Experimentais retirados de Pauly, Dauphin e Daridon (1998). — : Conjunto A; — : Conjunto C; — : Conjunto D; — : Conjunto E; — : Conjunto H; — : Conjunto J; — : Conjunto K; — : Conjunto L.

Comparando a Figura 39 com a Figura 28(a), assim como os valores calculados para o erro pela Equação (115), expostos na Tabela 15, na Tabela 28 e na Tabela 29, percebe-se que a curva de precipitação que mais se aproximou dos dados experimentais foi a gerada pelo conjunto E com o modelo de MSS e a fase *rotator* representada por Wilson.

Cabe destacar o fenômeno previsto pelas correlações A, E e K na Figura 39 (b), em que surge um degrau nas curvas de precipitação, resultando inclusive na redução de

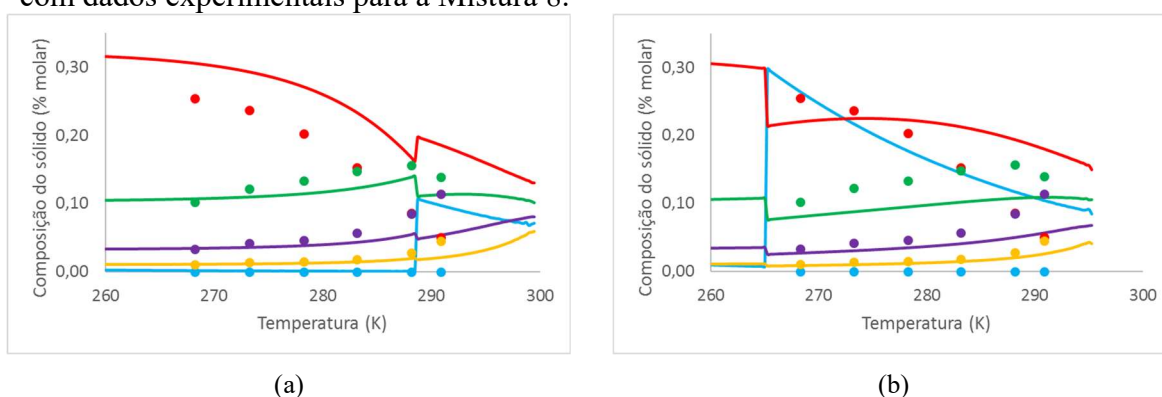
quantidade de sólido precipitado com a diminuição da temperatura. Esses degraus são resultantes da passagem da fase *rotator* para a ortorrômbica.

Nas transições sólido-sólido previstas pelas correlações A, E e K, correspondentes aos degraus da Figura 39 (b), houve descontinuidade nas composições das fases, podendo ser observada uma grande redução do decano na fase sólida na Figura 40 (a), (b) e (c). Essa redução foi a responsável pela diminuição da quantidade de sólido. É possível afirmar que esse fenômeno não ocorreu dessa maneira pela observação dos dados experimentais da composição da fase sólida (Figura 40) e dos valores dos erros calculados pela Equação (115) para os conjuntos A, E e K (Tabela 31), não sendo a fase sólida bem representada por essas correlações em conjunto com a consideração da sua idealidade.

A Figura 40 também contém as composições da fase sólida modeladas pelo conjunto L (ambas as representações da fase *rotator*, pois os resultados foram idênticos), o conjunto K com o modelo de Wilson (melhor resultado) e o conjunto H (responsável pelo pior resultado com Wilson). Os demais resultados de composições podem ser visualizados no Apêndice C (Figura 74). A composição de apenas alguns n-alcenos é apresentada, objetivando melhor visualização.

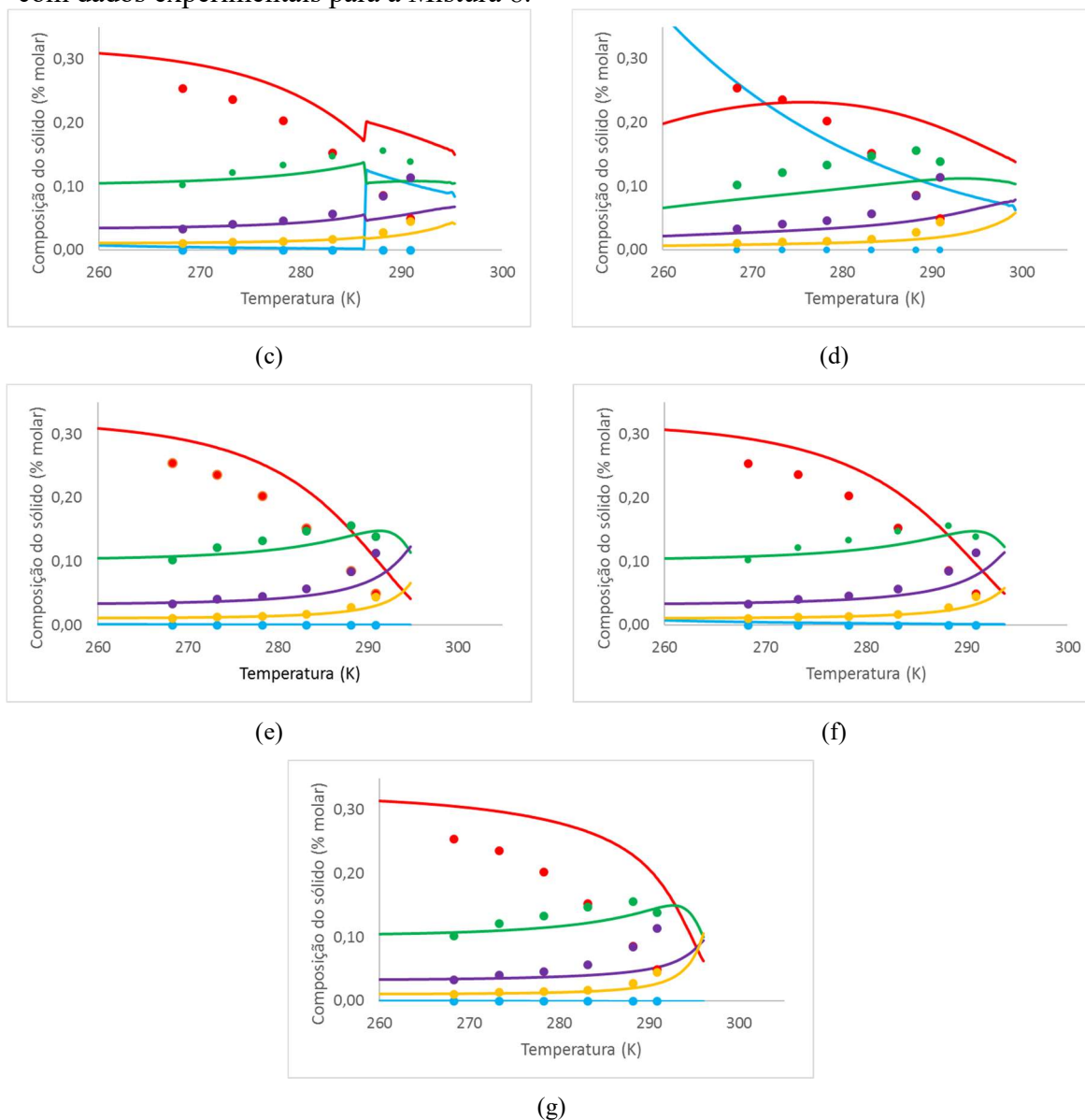
Outro ponto de destaque é a Figura 40 (d), que previu uma grande quantidade de decano na fase sólida, devido à previsão da fase *rotator* ideal em todo o intervalo de temperatura estudado.

Figura 40 (continua) – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 8.



Legenda: (a) Conjunto A com *rotator* ideal. (b) Conjunto E com *rotator* ideal. (c) Conjunto K com *rotator* ideal. (d) Conjunto D com *rotator* ideal. (e) Conjunto L com *rotator* ideal ou representado pelo modelo de Wilson (f) Conjunto K com Wilson (melhor resultado para Wilson). (g) Conjunto H com *rotator* ideal ou por Wilson (pior resultado para Wilson). Dados experimentais de Pauly, Dauphin e Daridon (1998): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{20}H_{42}$; ● $C_{23}H_{48}$; ● $C_{26}H_{54}$; ● $C_{29}H_{60}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{20}H_{42}$; — $C_{23}H_{48}$; — $C_{26}H_{54}$; — $C_{29}H_{60}$.

Figura 40 (conclusão) – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 8.



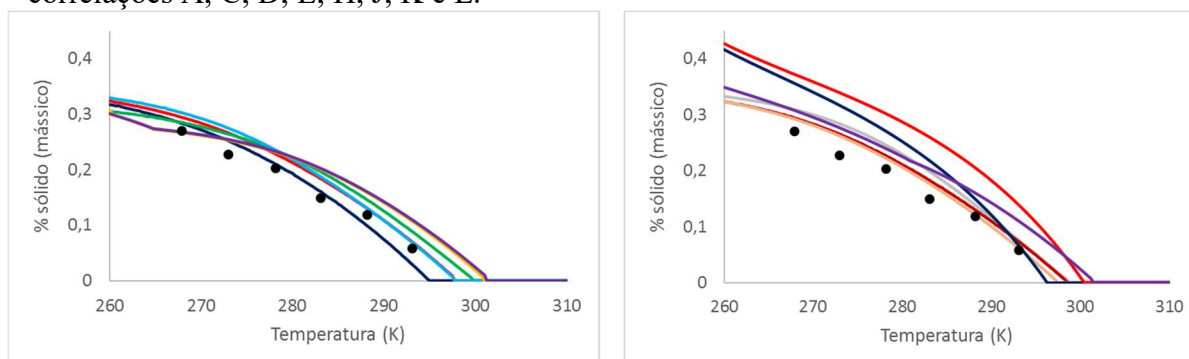
Legenda: (a) Conjunto A com *rotator* ideal. (b) Conjunto E com *rotator* ideal. (c) Conjunto K com *rotator* ideal. (d) Conjunto D com *rotator* ideal. (e) Conjunto L com *rotator* ideal ou representado pelo modelo de Wilson (f) Conjunto K com Wilson (melhor resultado para Wilson). (g) Conjunto H com *rotator* ideal ou por Wilson (pior resultado para Wilson). Dados experimentais de Pauly, Dauphin e Daridon (1998): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{20}H_{42}$; ● $C_{23}H_{48}$; ● $C_{26}H_{54}$; ● $C_{29}H_{60}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{20}H_{42}$; — $C_{23}H_{48}$; — $C_{26}H_{54}$; — $C_{29}H_{60}$.

Dirand et al. (1998) concluíram que as ceras parafínicas multicomponentes com uma distribuição consecutiva de números de carbono em suas cadeias formam apenas uma solução ortorrômbica. Dessa forma, apesar da Mistura 8 apresentar uma diferença significativa de tamanho entre o maior e o menor componente, mesmo sem considerar o decano, como todas as n-parafinas têm números de carbonos consecutivos, é possível que tenha ocorrido a formação de apenas uma fase ortorrômbica, estando dessa forma corretas as fases sólidas

previstas pelo modelo de MSS com Wilson e com fase *rotator* ideal para as correlações C, L, H e J.

A Figura 41 apresenta as curvas de precipitação para a Mistura 9, com a fase *rotator* como ideal e representada pelo modelo de Wilson. A previsão utilizando Wilson para a fase *rotator* resultou para a maior parte dos conjuntos de correlações na formação de apenas 1 fase sólida ortorrômbica. Apenas para o conjunto A houve a formação de duas fases ortorrômbicas a partir de 265,75K, que pode ser percebida pela alteração da inclinação da linha roxa na Figura 41 (a). Considerando a fase *rotator* como ideal, os conjuntos de correlações C, H, J, K, L obtiveram resultados idênticos à utilização de Wilson, com a previsão de 1 fase ortorrômbica, sendo apresentados em apenas um dos gráficos da Figura 41. Os conjuntos D e E previram uma fase *rotator*, enquanto o A obteve inicialmente com a redução da temperatura uma fase ortorrômbica e à medida que os componentes mais leves foram precipitando a ocorrência de duas fases sólidas (a 281K), sendo uma ortorrômbica e outra *rotator*.

Figura 41 – Comparação de curvas de precipitação geradas para a Mistura 9 pelo modelo de MSS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L.



(a)

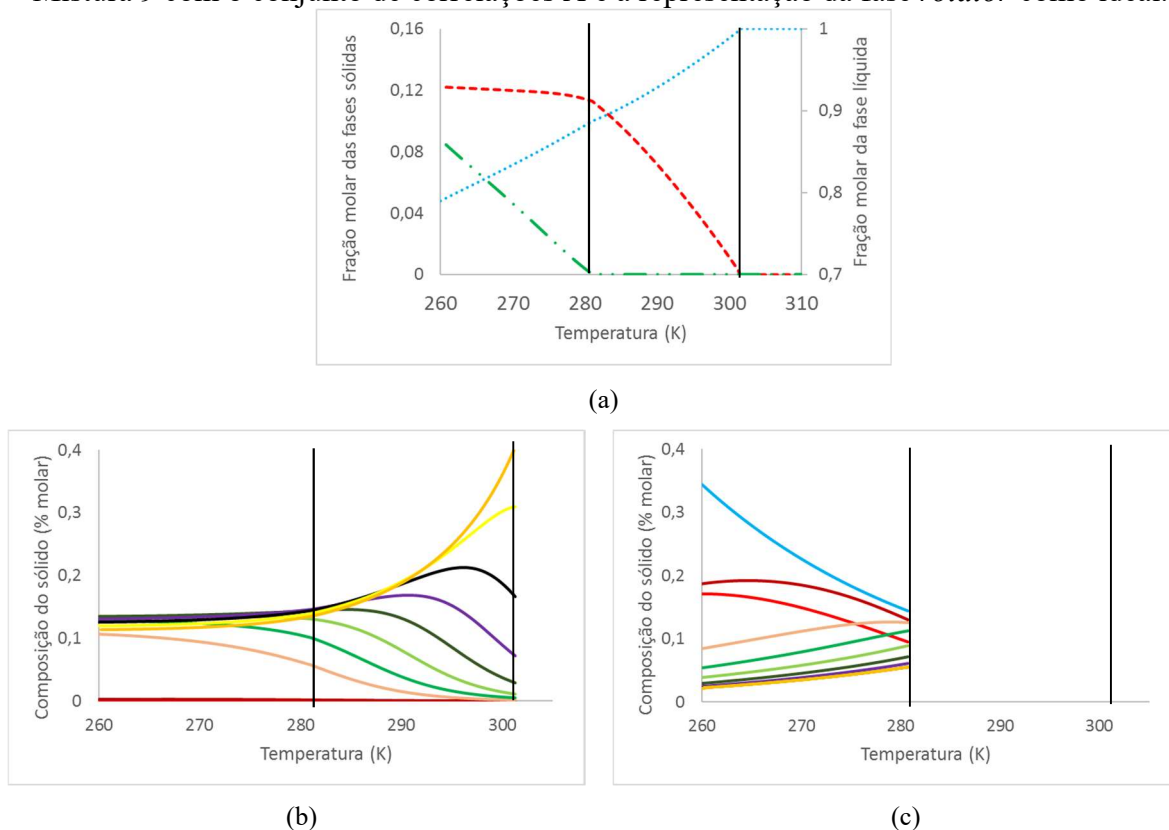
(b)

Legenda: (a) representação da fase *rotator* por Wilson. (b) considerando fase *rotator* ideal. ● : Dados Experimentais retirados de Pauly, Dauphin e Daridon (1998). — : Conjunto A; — : Conjunto C; — : Conjunto D; — : Conjunto E; — : Conjunto H; — : Conjunto J; — : Conjunto K; — : Conjunto L.

Os conjuntos D e E, quando aplicados ao modelo de MSS considerando a fase *rotator* ideal, encontram uma maior quantidade de sólido precipitado, pois prevêem uma grande quantidade de decano na sua composição, conforme pode ser observado na Figura 44 (e) e (f). O conjunto A na Figura 41 (b) também previu uma fase *rotator*, mas em conjunto com a fase ortorrômbica, sendo as n-parafinas menores preponderantes na fase *rotator*. Neste caso, a composição de cada fase sólida pode ser visualizada na Figura 42. Entretanto, como os dados

experimentais especificam apenas a composição global da fase sólida, na Figura 44 (a) também consta a composição global obtida pelo conjunto A.

Figura 42 – Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 9 com o conjunto de correlações A e a representação da fase *rotator* como ideal.



Legenda: (a) Evolução das frações de cada fase. (b) Composição da fase sólida ortorrômbrica que teve início a 301,25K. (c) Composição da fase sólida *rotator* que teve início a 281,00K. As temperaturas de surgimento de cada fase estão representadas por retas verticais. fração molar da fase líquida; - - - fração molar da fase ortorrômbrica; - · - fração molar da fase *rotator*; — C₁₀H₂₂; — C₁₈H₃₈; — C₁₉H₄₀; — C₂₀H₄₂; — C₂₁H₄₄; — C₂₂H₄₆; — C₂₃H₄₈; — C₂₄H₅₀; — C₂₅H₅₂; — C₂₆H₅₄; — C₂₇H₅₆.

Observando a Figura 42 (a) percebe-se que a partir do surgimento da primeira fase sólida ocorre a redução da fração do líquido, que neste caso não tem a inclinação na curva alterada quando inicia a formação da segunda fase sólida. A fase ortorrômbrica é iniciada a 301,25K, e, como pode ser visualizado na Figura 42 (b), nesta temperatura é composta majoritariamente pelos n-alcenos mais longos (C₂₅H₅₂, C₂₆H₅₄ e C₂₇H₅₆). À medida que a temperatura vai sendo reduzida, ocorre a precipitação de n-parafinas mais leves, que também vão compondo esta fase. Em uma determinada temperatura as n-parafinas mais leves da mistura (C₁₈H₃₈; C₁₉H₄₀; C₂₀H₄₂) começam a precipitar em maior quantidade, não sendo mais possível a existência de apenas uma fase sólida. Dessa forma, surge uma fase *rotator*, composta predominantemente dessas n-parafinas menores (Figura 42 (c)). O surgimento de

uma fase *rotator* em menores temperaturas se justifica pelo fato de que as n-parafinas que a compõem apresentam valores de transição sólido-sólido em muitas correlações, além de terem sido observadas essas transições de fase experimentalmente, conforme Ghogomu et al (1997) observou para o nonadecano e o eicosano. Apesar de não ser reportada a fase *rotator* para o octadecano, Mondieig, Rajabalee e Metivaud (2004) concluíram que a mistura de componentes estabiliza várias fases adicionais, que não estavam presentes nos n-alcenos puros, devido à presença de diferentes tipos de defeitos favorecidos pela diferença de tamanho das moléculas na estrutura cristalina. Dessa forma, é possível a formação de fase *rotator* a baixas temperaturas, no entanto, é difícil afirmar se realmente houve a formação de uma segunda fase sólida, pois Pauly, Dauphin e Daridon (1998) não reportaram essa informação. No caso em estudo, a previsão da composição global pelo conjunto A, considerando a fase *rotator* como ideal não foi a que obteve melhores resultados (Figura 44 (a) e Tabela 31), podendo não ter sido esse o fenômeno ocorrido ou a premissa da idealidade da fase *rotator* não é adequada.

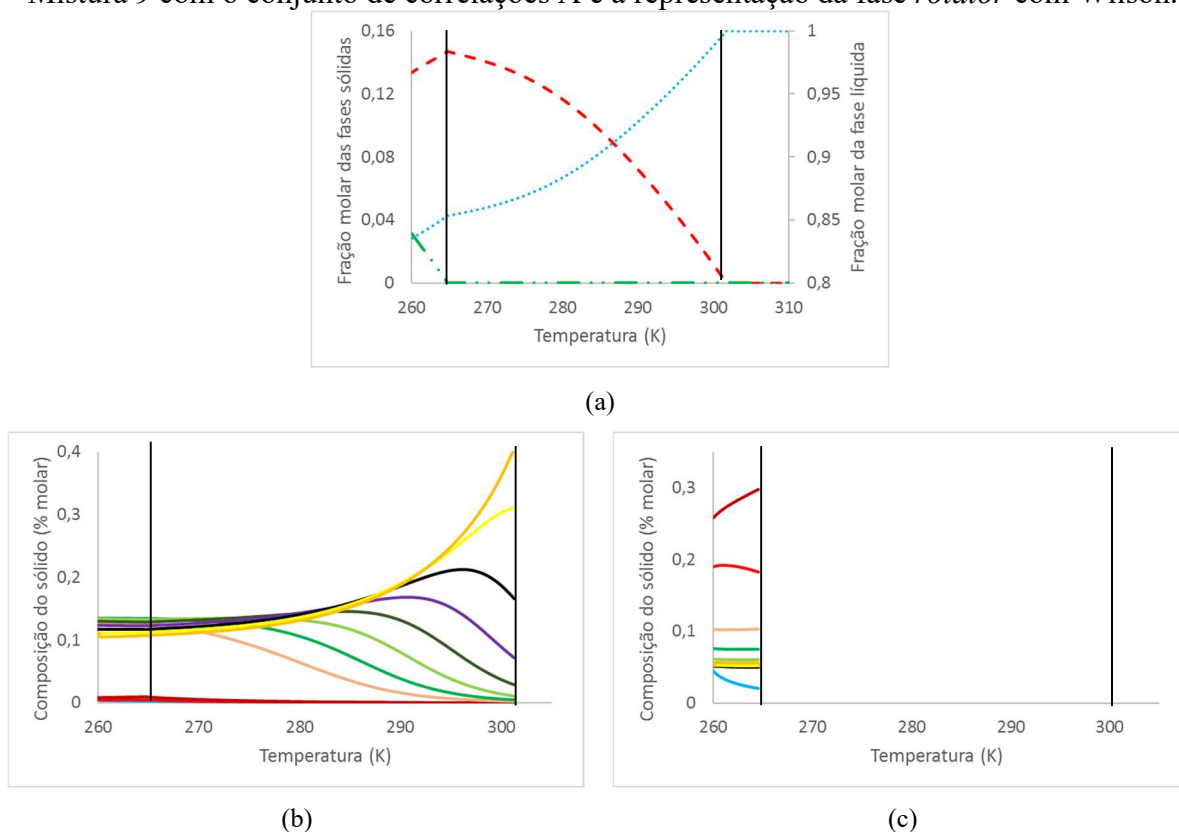
Esse mesmo conjunto de correlações (A), mas com a fase *rotator* representada por Wilson previu uma segunda fase ortorrômbica a partir de 265,75K. Com o surgimento da segunda fase sólida bem abaixo do caso anterior, ocorrendo a preferência de uma fase ortorrômbica em detrimento da *rotator*. A evolução para a precipitação dessa situação está descrita na Figura 43.

A precipitação prevista pelo conjunto A utilizando Wilson para representar a fase *rotator* (Figura 43) é similar àquela com a fase *rotator* ideal (Figura 42), com algumas particularidades: a segunda fase aparece em temperatura mais baixa; a fase ortorrômbica 1 tem sua quantidade reduzida no aparecimento da segunda fase sólida, uma vez que ocorre migração para essa nova fase; e a segunda fase apresenta menor quantidade de decano, uma vez que é ortorrômbica representada por UNIQUAC. O modelo UNIQUAC leva a melhores previsões para a fase sólida com compostos parafínicos mais leves (Coutinho, Mirante e Pauly, 2006).

As composições das fases sólidas na Figura 42 e na Figura 43 não trazem a comparação com dados experimentais, pois Pauly, Dauphin e Daridon (1998) apresentaram apenas a composição global do sólido. Dessa forma, foi incluída a Figura 44, que contém as composições globais da fase sólida geradas pela correlação A para ambas as representações da fase *rotator*. A Figura 44 também inclui as composições da fase sólida geradas pelos conjuntos K e L (melhores resultados para *rotator* ideal ou por Wilson, tendo a mesma previsão), conjuntos D e E (piores previsões com fase *rotator* ideal) e conjunto C (pior

resultado com Wilson). Os resultados para os demais conjuntos encontram-se no Apêndice C (Figura 75).

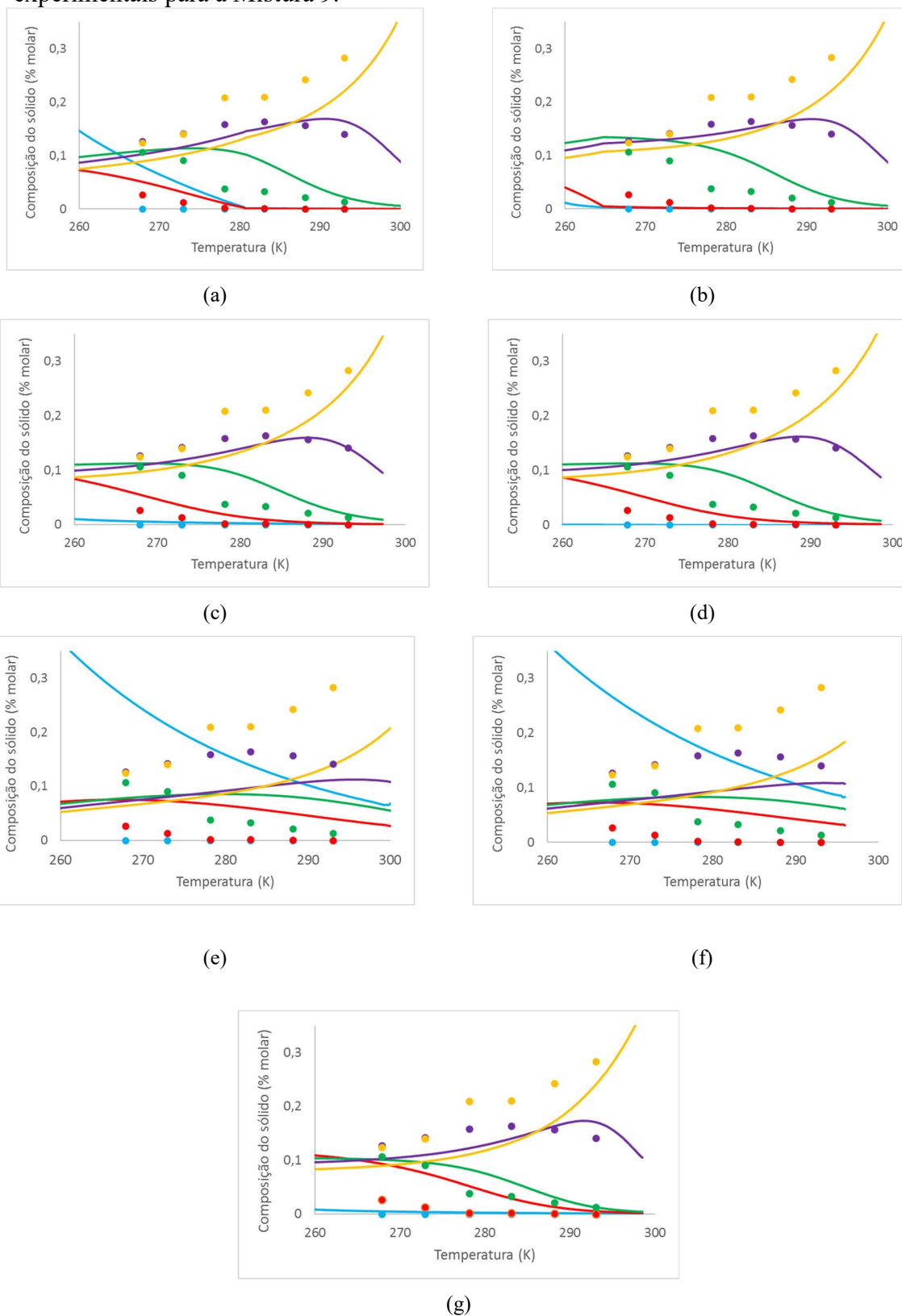
Figura 43 – Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 9 com o conjunto de correlações A e a representação da fase *rotator* com Wilson.



Legenda: (a) Evolução das frações de cada fase. (b) Composição da fase sólida ortorrômica que teve início a 301,00K. (c) Composição da fase sólida ortorrômica que teve início a 264,50K. As temperaturas de surgimento de cada fase estão representadas por retas verticais. fração molar da fase líquida; - - - fração molar da fase ortorrômica 1; - - - fração molar da fase ortorrômica 2; - - - C₁₀H₂₂; - - - C₁₈H₃₈; - - - C₁₉H₄₀; - - - C₂₀H₄₂; - - - C₂₁H₄₄; - - - C₂₂H₄₆; - - - C₂₃H₄₈; - - - C₂₄H₅₀; - - - C₂₅H₅₂; - - - C₂₆H₅₄; - - - C₂₇H₅₆.

Heidemann et al. (2005) previu até oito fases sólidas para a Mistura 9, com a fase *rotator* representada por Wilson e a ortorrômica por UNIQUAC. Entretanto, não apresentou a comparação entre a curva de precipitação e a composição global da fase sólida. Esse número de fases previstas é excessivo, uma vez que Dirand et al. (1998) concluíram que as ceras parafínicas multicomponentes com uma distribuição consecutiva de números de carbono em suas cadeias formam apenas uma solução ortorrômica.

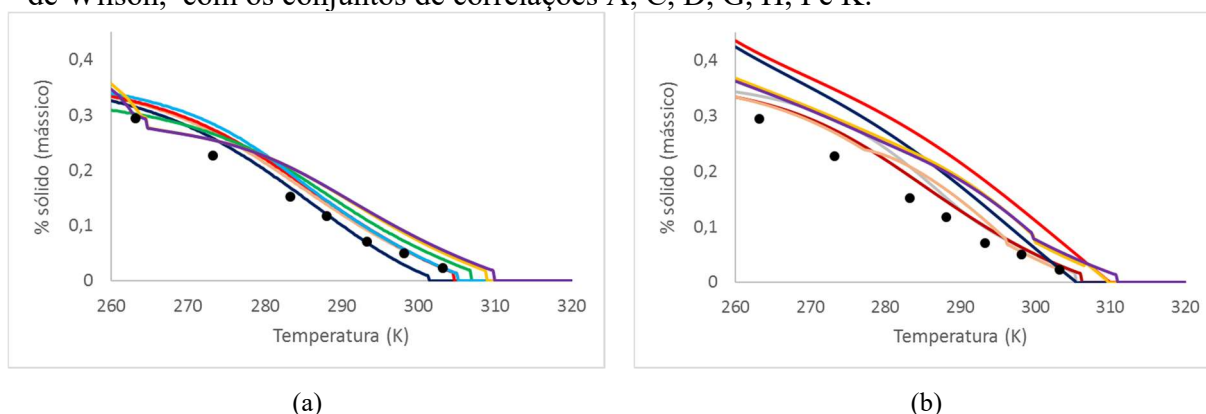
Figura 44 – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 9.



Legenda: (a) Conjunto A com *rotator* ideal. (b) Conjunto A com Wilson. (c) Conjunto K com *rotator* ideal ou representado pelo modelo de Wilson. (d) Conjunto L com *rotator* ideal ou por Wilson. (e) Conjunto D com *rotator* ideal. (f) Conjunto E com *rotator* ideal. (g) Conjunto C com Wilson. Dados experimentais de Pauly, Dauphin e Daridon (1998): ● C₁₀H₂₂; ● C₁₈H₃₈; ● C₂₁H₄₄; ● C₂₄H₅₀; ● C₂₇H₅₆. Composições modeladas: — C₁₀H₂₂; — C₁₈H₃₈; — C₂₁H₄₄; — C₂₄H₅₀; — C₂₇H₅₆.

A seguir (Figura 45) serão apresentadas as curvas de precipitação geradas para a Mistura 10. Com a fase *rotator* representada por Wilson, assim como para as misturas anteriores, a maior parte dos conjuntos resultou em apenas uma solução sólida ortorrômbica, tendo os conjuntos E e K a melhor concordância com os dados experimentais. Apenas o conjunto A previu com a redução da temperatura, uma, depois duas e posteriormente uma fase ortorrômbica. Essa mistura tem características similares às duas anteriores (Mistura 8 e 9), com decano e uma sequência de n-parafinas consecutivas, entretanto, tem um número maior de componentes, o que pode ter causado diferenciação em relação aos resultados anteriores. As fases sólidas previstas pelo conjunto A com Wilson estão demonstradas na Figura 46 e serão discutidas ainda nesta seção.

Figura 45 – Comparação de curvas de precipitação para a Mistura 10 geradas pelo modelo de SS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC e da fase sólida pelo modelo de Wilson, com os conjuntos de correlações A, C, D, G, H, I e K.



Legenda: (a) representação da fase *rotator* por Wilson. (b) considerando fase *rotator* ideal. ● : Dados Experimentais para retirados de Dauphin et al. (1999). — : Conjunto A; — : Conjunto C; — : Conjunto D; — : Conjunto E; — : Conjunto H; — : Conjunto J; — : Conjunto K; — : Conjunto L.

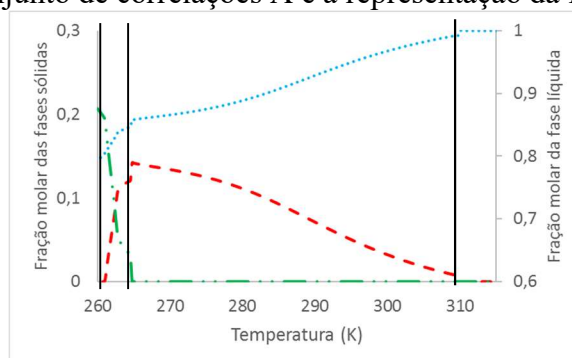
Na consideração da fase *rotator* ideal, os conjuntos C, H, J e L tiveram resultados idênticos aos com o modelo de Wilson, e por esse motivo foram apresentados em apenas um dos gráficos da Figura 45. Os conjuntos D e E, assim como havia ocorrido para a Mistura 9, previram apenas uma fase *rotator*, resultando em maiores quantidades de sólido precipitado pela estimativa excessiva de decano no sólido (Figura 48 (e) e (f)). Resultados similares aos da Mistura 9 foram obtidos pelo conjunto A para a Mistura 10, com a formação de fase ortorrômbica no início da precipitação e a posterior coexistência de duas fases, ortorrômbica e *rotator*. Esta com predominância do decano, octadecano, nonadecano e eicosano.

O conjunto K com a fase *rotator* ideal foi o que obteve um maior número de transições sólido-sólido, tendo no início da precipitação uma fase *rotator*, depois uma ortorrômbica,

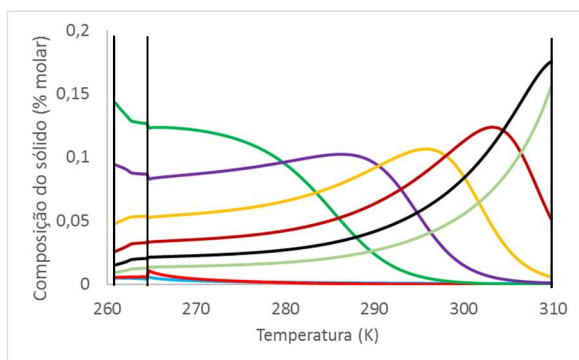
posteriormente a coexistência entre uma ortorrômbica e uma *rotator* e por fim apenas 1 ortorrômbica. A evolução das fases sólidas para esse caso está demonstrada na Figura 47 e será discutida posteriormente.

A Figura 46 apresenta a modelagem das fases sólidas previstas pelo conjunto A, representando-se a fase *rotator* por Wilson.

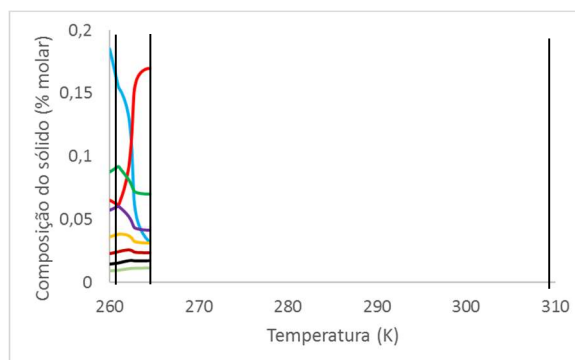
Figura 46 – Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 10 com o conjunto de correlações A e a representação da fase *rotator* com Wilson.



(a)



(b)



(c)

Legenda: (a) Evolução das frações de cada fase. (b) Composição da fase sólida ortorrômbica que teve início a 309,75 K e deixou de existir em 261,00K. (c) Composição da fase sólida ortorrômbica que teve início a 264,75K. As temperaturas de surgimento de cada fase estão representadas por retas verticais. fração molar da fase líquida; - - - fração molar da fase ortorrômbica; - * - fração molar da fase *rotator*; - - - C₁₀H₂₂; - - - C₁₈H₃₈; - - - C₂₁H₄₄; - - - C₂₄H₅₀; - - - C₂₇H₅₆. - - - C₃₀H₆₂; - - - C₃₃H₆₈; - - - C₃₆H₇₄.

O conjunto A com Wilson para a fase *rotator* previu a precipitação da seguinte forma: (i) formação de uma fase ortorrômbica a 309,75K com composição maior dos componentes com maior peso molecular; (ii) precipitação dos componentes com tamanho intermediário que passam a fazer parte da fase ortorrômbica, reduzindo a fração molar dos mais pesados nesta fase; (iii) começam a precipitar com maior intensidade os componentes mais leves, como o decano e o octadecano, levando à formação de uma segunda fase ortorrômbica; (iii) o decano precipita ainda mais, ocasionando a formação de apenas uma fase ortorrômbica, com

predominância do solvente na sua composição. Observa-se na Figura 46 (a), que quando a segunda fase ortorrômbica surge, começa o decaimento da fração molar da primeira fase ortorrômbica, assim como o aumento da inclinação da linha relacionada à fase líquida, devido, principalmente, ao aumento da precipitação do decano.

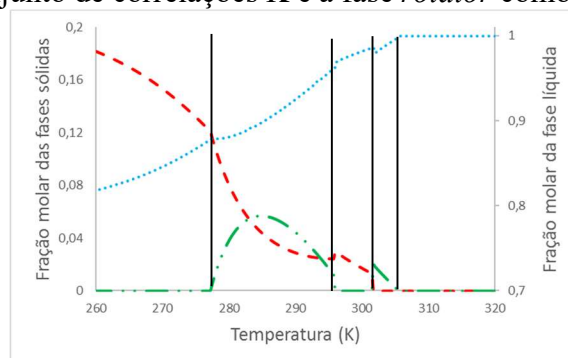
A Figura 47 apresenta a composição de cada fase sólida e a fração de cada uma delas utilizando a correlação K e considerando a fase *rotator* como ideal. Com a diminuição da temperatura, a primeira fase a surgir é a *rotator*, que seguindo o observado para os outros casos, apresenta uma grande quantidade de decano na sua composição. Em 301,50K (segunda reta vertical da direita para a esquerda nas Figura 47 (a), (b) e (c)), ocorre a transição sólido-sólido, iniciando a fase ortorrômbica. Como a fase ortorrômbica representada pelo modelo UNIQUAC possibilita uma pequena quantidade de decano e demais compostos mais leves na sua composição, quando comparado com o modelo ideal, ocorre, inclusive um aumento da quantidade de líquido, também visualizado por degraus na Figura 45 (b). Esses degraus ocorrem nas duas transições *rotator*-ortorrômbica (301,50K e 277,00K).

Há uma faixa de temperatura de coexistência entre as duas fases, entre 295,75K e 277,00K, em que a fase *rotator* é composta majoritariamente por componentes mais leves e a ortorrômbica inicia com n-parafinas maiores e, à medida que a temperatura vai sendo reduzida, aumenta a presença de n-alcanos menores.

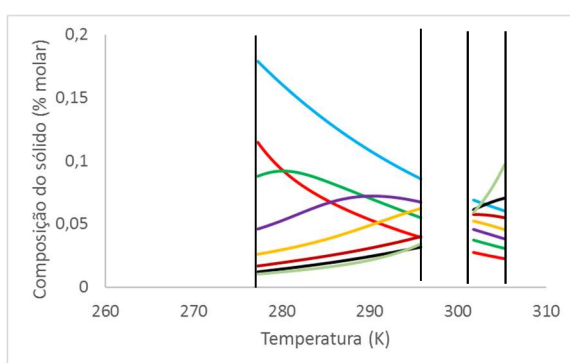
A Figura 46 e a Figura 47 apresentaram as composições de cada fase sólida, no entanto, foi reportada apenas a composição global da Mistura 10 no trabalho de Dauphin et al. (1999). Por esse motivo, foi incluída a Figura 48, que além dos conjuntos A (Wilson) e K (Ideal), cujos resultados já foram expostos, contém os melhores resultados encontrados pela comparação da composição global para o modelo de Wilson (conjunto K) e a consideração da idealidade (conjunto L) da fase *rotator*. Além dos piores resultados, conjunto D e E para a idealidade e E para Wilson. A Figura 76 apresenta os resultados para os demais conjuntos de correlações.

Os conjuntos D e E (Figura 48 (e) e (f)) previram apenas uma fase *rotator* ideal em todo o intervalo de temperatura estudado, levando à superestimação da quantidade dos componentes mais leves, sendo esse o principal fator responsável pelos elevados valores do erro calculado pela Equação (115), apresentados na Tabela 31. Ressalta-se também que os conjuntos A (Wilson) e K (ideal) que previram mais de uma fase sólida não foram os que obtiveram menores erros para a composição global, o que pode ser interpretado como um indicativo de que não há mais de uma fase sólida, ou os sólidos não estão sendo representados pelos melhores modelos.

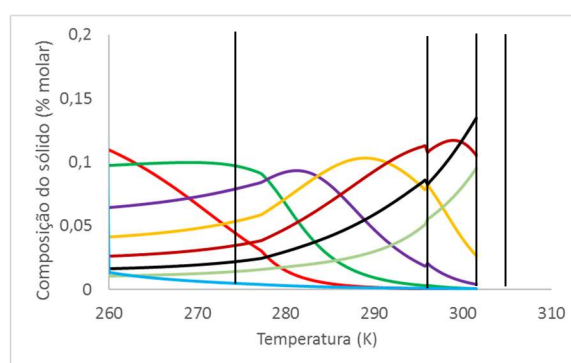
Figura 47 – Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 10 com o conjunto de correlações K e a fase *rotator* como ideal.



(a)



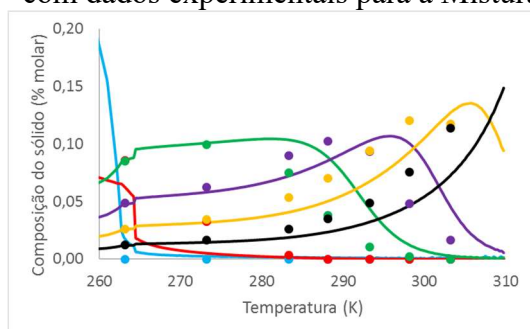
(b)



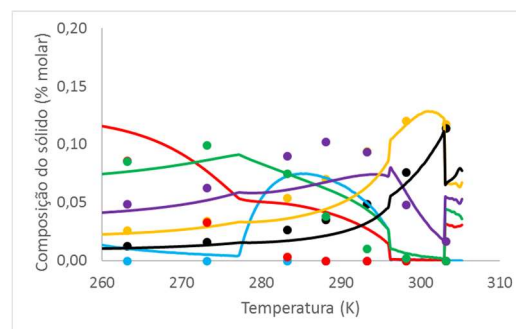
(c)

Legenda: (a) Evolução das frações de cada fase. (b) Composição da fase sólida *rotator*, que teve início a 305,25K, acabou a 301,50K, reapareceu em 295,75K, com posterior desaparecimento a 277,00K. (c) Composição da fase sólida ortorrômbica que teve início a 301,50K. As temperaturas de surgimento de cada fase estão representadas por retas verticais. fração molar da fase líquida; - - - fração molar da fase ortorrômbica; - · - fração molar da fase *rotator*; — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{21}H_{44}$; — $C_{24}H_{50}$; — $C_{27}H_{56}$; — $C_{30}H_{62}$; — $C_{33}H_{68}$; — $C_{36}H_{74}$.

Figura 48 (continua) – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 10.



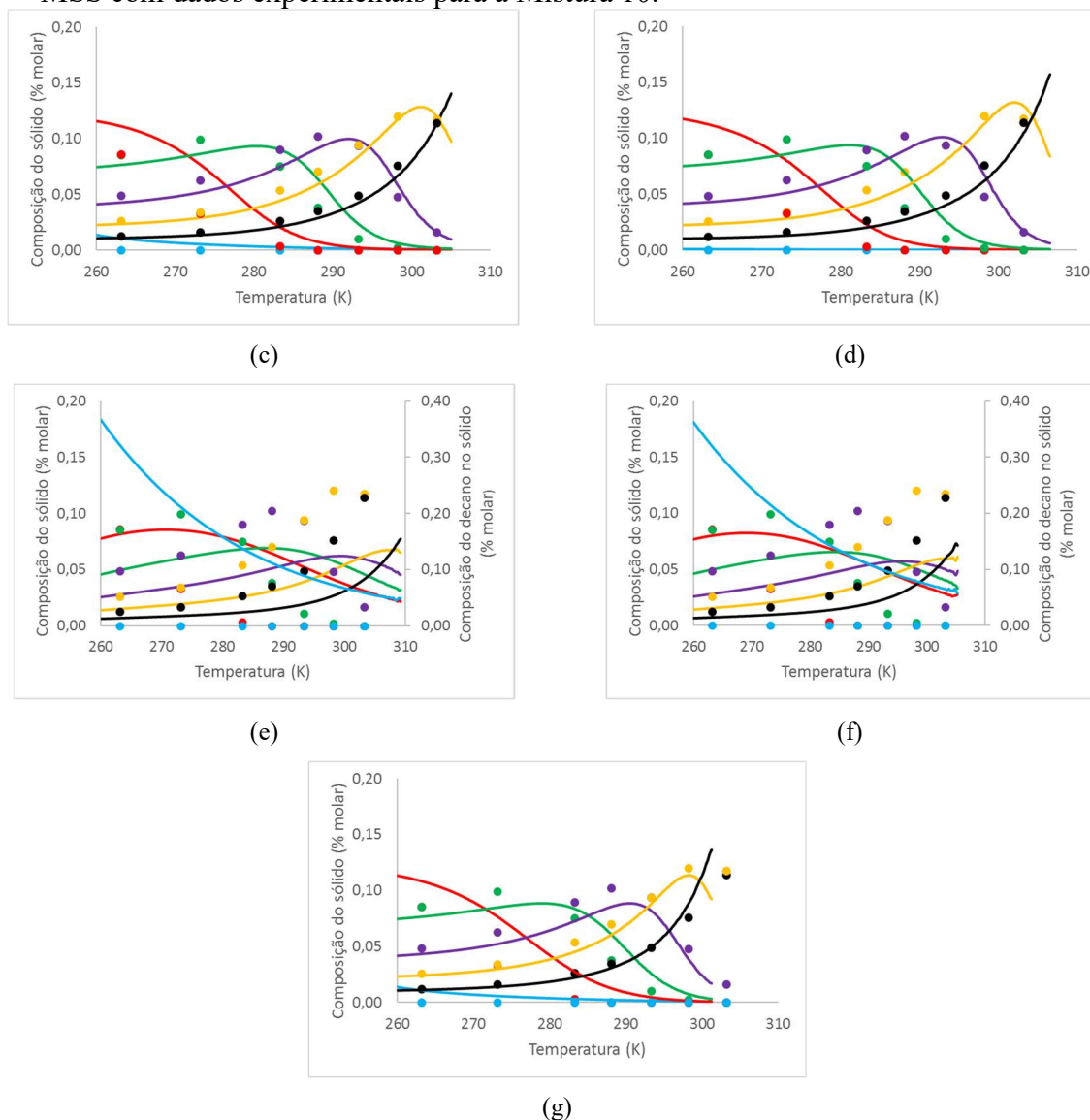
(a)



(b)

Legenda: (a) Conjunto A com Wilson. (b) Conjunto K com *rotator* ideal. (c) Conjunto K com Wilson. (d) Conjunto L com *rotator* ideal ou representado pelo modelo de Wilson. (e) Conjunto D com *rotator* ideal. (f) Conjunto E com *rotator* ideal. (g) Conjunto E com Wilson. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{19}H_{40}$; ● $C_{23}H_{48}$; ● $C_{27}H_{56}$; ● $C_{31}H_{64}$; ● $C_{35}H_{72}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{19}H_{40}$; — $C_{23}H_{48}$; — $C_{27}H_{56}$; — $C_{31}H_{64}$; — $C_{35}H_{72}$.

Figura 48 (conclusão) – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 10.

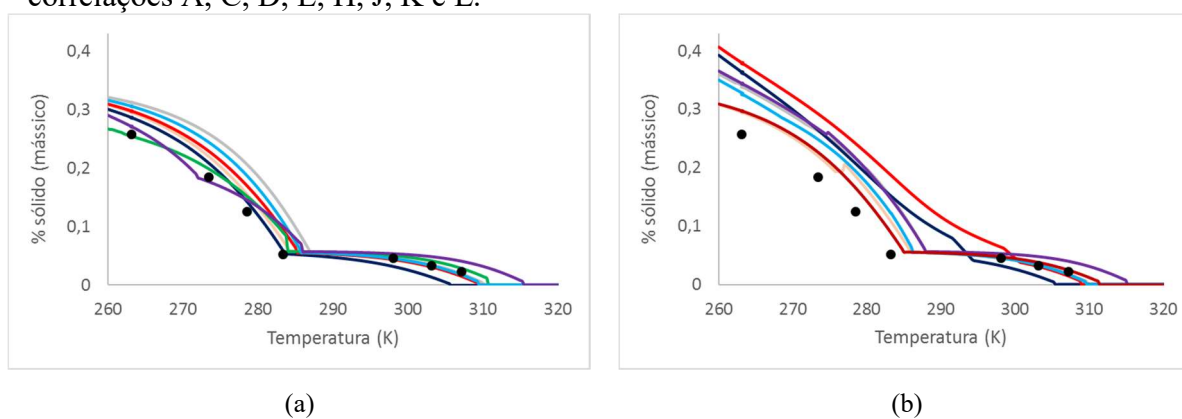


Legenda: (a) Conjunto A com Wilson. (b) Conjunto K com *rotator* ideal. (c) Conjunto K com Wilson. (d) Conjunto L com *rotator* ideal ou representado pelo modelo de Wilson. (e) Conjunto D com *rotator* ideal. (f) Conjunto E com *rotator* ideal. (g) Conjunto E com Wilson. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): \bullet $C_{10}H_{22}$; \bullet $C_{19}H_{40}$; \bullet $C_{23}H_{48}$; \bullet $C_{27}H_{56}$; \bullet $C_{31}H_{64}$; \bullet $C_{35}H_{72}$. Composições modeladas: --- $C_{10}H_{22}$; --- $C_{19}H_{40}$; --- $C_{23}H_{48}$; --- $C_{27}H_{56}$; --- $C_{31}H_{64}$; --- $C_{35}H_{72}$.

As Misturas 7 a 10 tinham como característica comum a presença, com exceção do decano, de todas as n-parafinas com números de átomos de carbono consecutivos, atributo que poderia levar a formação de apenas uma solução sólida (Dirand et al., 1998). As Misturas 11 e 12, cujos resultados passarão a ser abordados, possuem dois conjuntos de n-parafinas com números de átomos de carbono consecutivos, com uma diferença de tamanho entre esses grupos, o que levaria a formação de mais de uma fase sólida.

Para a Mistura 11 apenas os conjuntos L e H tiveram os mesmos resultados pelas duas representações da fase *rotator*, sendo as curvas de precipitação geradas apresentadas em apenas um dos gráficos da Figura 49, que apresenta os resultados para todos os conjuntos estudados. O conjunto H previu inicialmente, com o decréscimo da temperatura, uma fase ortorrômbica e posteriormente a coexistência de duas fases ortorrômbicas. A diferença da previsão pelo conjunto L em relação ao H foi a evolução das duas fases ortorrômbicas para uma só, ainda com a redução da temperatura. Estes conjuntos obtiveram os melhores resultados para curvas de precipitação e previsão das composições globais da fase sólida com a premissa de idealidade da fase *rotator*. Com Wilson, o conjunto H foi o melhor para previsão da curva de precipitação e ambos os conjuntos estão entre os melhores na previsão da composição da fase sólida.

Figura 49 – Comparação de curvas de precipitação geradas para a Mistura 11 pelo modelo de MSS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L.



Legenda: (a) representação da fase *rotator* por Wilson. (b) considerando fase *rotator* ideal. ● : Dados Experimentais retirados de Dauphin et al. (1999). — : Conjunto A; — : Conjunto C; — : Conjunto D; — : Conjunto E; — : Conjunto H; — : Conjunto J; — : Conjunto K; — : Conjunto L.

Observando a Figura 49, percebe-se que todos os conjuntos de correlações, para ambas as representações da fase *rotator*, apresentam pelo menos uma descontinuidade da inclinação da curva de precipitação. O conjunto A com Wilson apresenta duas, relacionadas ao início da segunda e da terceira fases ortorrômbicas. A evolução da fase sólida para esse caso será abordada em seguida e está representada na Figura 51. Os conjuntos D, E, J e K com Wilson apresentaram as mesmas previsões de fases sólidas que a L, anteriormente abordada, cujo fenômeno é similar ao apresentado na Figura 46, ocorrido pelo conjunto A com a representação da fase *rotator* por Wilson na Mistura 10. Neste caso, durante a coexistência de duas fases ortorrômbicas, uma é rica nos componentes que possuem entre 18 e 22 átomos de

carbono, enquanto a outra tem proeminência de 32 a 36 átomos. Já o conjunto C com Wilson previu as mesmas fases sólidas do H, já abordadas.

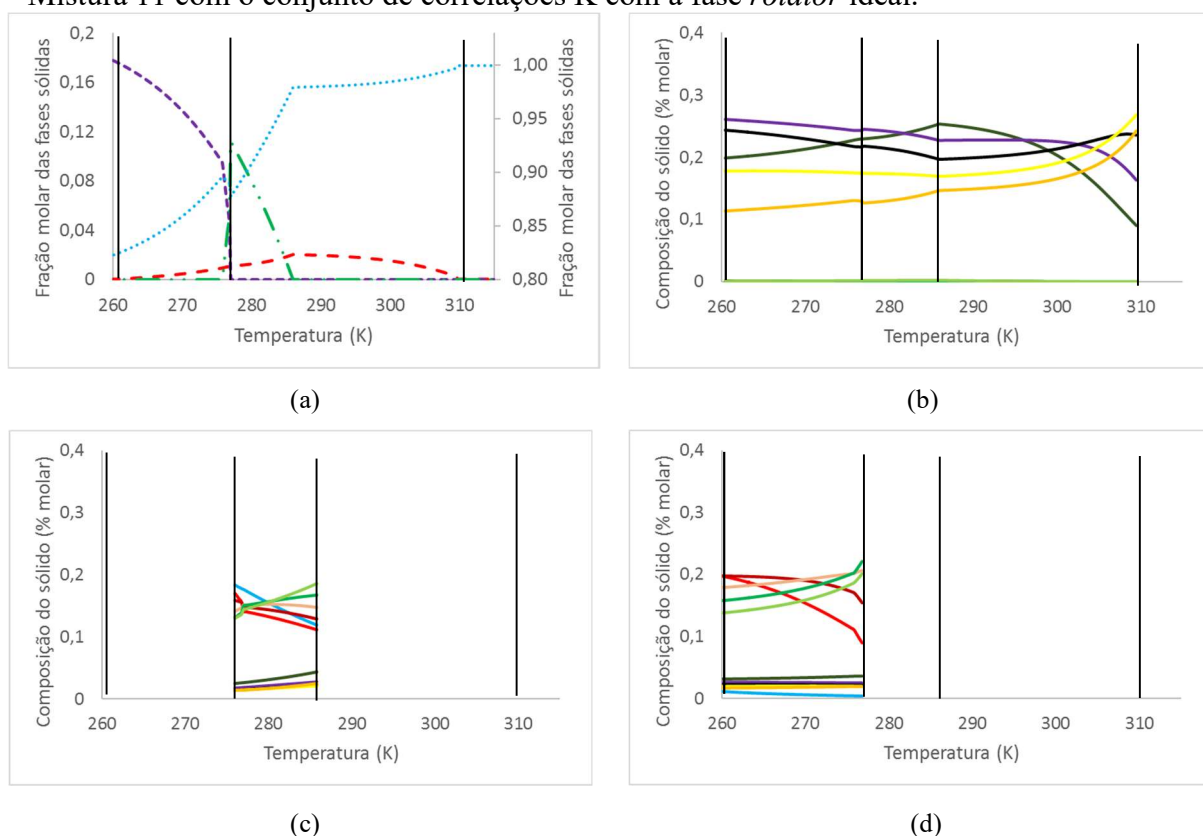
Com a premissa da idealidade para a fase *rotator*, os conjuntos D e E foram os que previram uma maior quantidade de sólido precipitado. Estes previram no início da precipitação uma fase ortorrômbica, que evoluiu para a formação de uma fase *rotator*. O conjunto E teve um pequeno intervalo de temperatura (293,25K a 290,75K) em que ambas as fases (ortorrômbica e *rotator*) coexistiram. Os demais conjuntos (A, C e J) com a consideração de idealidade da fase *rotator*, previram a seguinte sequência de fases sólidas com a redução da temperatura: (i) ortorrômbica; (ii) *rotator* e ortorrômbica; e (iii) *rotator* e duas ortorrômbicas. O conjunto K obteve a sequência exposta anteriormente, com posterior previsão de duas fases ortorrômbicas e em temperaturas ainda mais baixas uma fase ortorrômbica. Pelo fato do conjunto K com a premissa da idealidade da fase *rotator* ter apresentado o fenômeno mais complexo em relação às fases sólidas formadas e ainda estar entre os conjuntos com melhores previsões para a curva de precipitação e a composição global da fase sólida, o mesmo foi selecionado para apresentação da evolução das fases, na Figura 50.

Observando a Figura 50, é possível avaliar a precipitação prevista pelo conjunto K com a fase *rotator* ideal. Neste caso a precipitação inicia-se com a formação de uma fase ortorrômbica, composta majoritariamente por hexatriacontano, pentatriacontano e tetratriacontano. À medida que a temperatura vai sendo reduzida, aumenta a quantidade de tritriacontano e dotriacontano nesta fase, que será composta majoritariamente por esses cinco componentes em todo o intervalo de temperatura estudado (Figura 50 (b)). Em temperaturas mais baixas, o segundo conjunto de n-parafinas consecutivas começa a precipitar, ocorrendo a formação de uma fase *rotator* (Figura 50 (c)). A fase *rotator* passa por uma transição sólido-sólido resultando em uma fase ortorrômbica (Figura 50 (d)). Tanto a fase *rotator* quanto a ortorrômbica 2 são compostas principalmente por n-parafinas com número de carbono, entre 18 e 22, diferenciando-se expressivamente na quantidade de decano presente, que conforme abordado nessa seção, tem sua quantidade superestimada com a fase *rotator* ideal. Por esse motivo, ocorre um degrau na fração da fase líquida na Figura 50 (a) a 275,75K, com o retorno do decano à fase líquida (Figura 52 (b)).

A Figura 51 apresenta a evolução das fases sólidas previstas pelo conjunto A com Wilson empregado para a fase *rotator*. Neste caso é prevista a formação de três fases ortorrômbicas, tendo alterações de inclinação na curva da fração da fase líquida no início de cada uma delas. A fase ortorrômbica 1 é composta pelo grupo de n-parafinas com número de

carbonos consecutivos maiores (de 32 a 36), a fase ortorrômbica 2 apresenta grande quantidade de eicosano a docosano, e a fase ortorrômbica 3 a maior presença de $C_{18}H_{38}$ e $C_{19}H_{40}$. A Mistura 11 possui pequena quantidade de compostos mais pesados, dessa forma, com a redução da temperatura, a fase ortorrômbica 1 vai diminuindo, à medida que seus componentes vão migrando para as fases ortorrômbicas 2 e 3.

Figura 50 – Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 11 com o conjunto de correlações K com a fase *rotator* ideal.

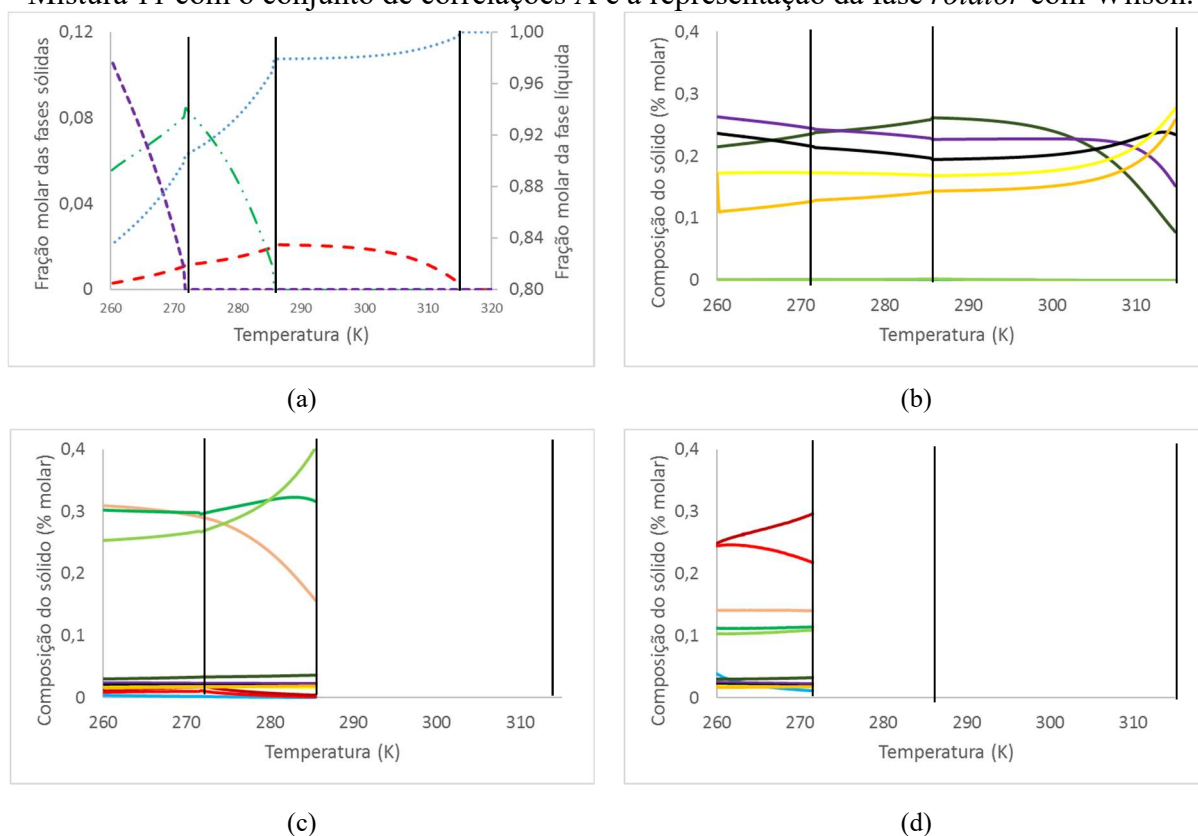


Legenda: (a) Evolução das frações de cada fase. (b) Composição da fase ortorrômbica 1 que iniciou a 309,50K e cessou a 260,25. (c) Composição da fase *rotator* que iniciou a 285,75K e cessou a 275,75. (d) Composição da fase ortorrômbica 2 que iniciou a 275,75K. As temperaturas de surgimento de cada fase estão representadas por retas verticais. fração molar do líquido; - - - fração molar da fase ortorrômbica 1; - - - fração molar da fase *rotator*; - - - fração molar da fase ortorrômbica 2. $C_{10}H_{22}$; $C_{18}H_{38}$; $C_{19}H_{40}$; $C_{20}H_{42}$; $C_{21}H_{44}$; $C_{22}H_{46}$; $C_{32}H_{66}$; $C_{33}H_{68}$; $C_{34}H_{70}$; $C_{35}H_{72}$; $C_{36}H_{74}$.

A fim de comparar as composições das fases sólidas previstas com dados experimentais, foi incluída a Figura 52. Estão incluídos os resultados das correlações A (Wilson) e K (ideal), cujas evoluções das fases sólidas foram abordadas. Além dos conjuntos H (Wilson e ideal), que teve a melhor previsão para curva de precipitação considerando ambas as representações da fase *rotator*, L (Wilson e ideal), com melhor previsão da composição da fase sólida para a premissa de idealidade da fase *rotator*, K (Wilson) com maior conformidade para as composições com Wilson. Ademais, foram incluídos os

resultados dos conjuntos C (Wilson) e D (ideal), que tiveram os piores resultados para curvas de precipitação e estão entre piores para as composições globais das fases sólidas. O conceito de pior e melhor está atrelado aos valores dos erros calculados pela Equação (115). Os resultados para os demais conjuntos encontram-se no Apêndice C (Figura 77).

Figura 51 – Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 11 com o conjunto de correlações A e a representação da fase *rotator* com Wilson.



Legenda: (a) Evolução das frações de cada fase. (b) Composição da fase sólida ortorrômbica que teve início a 314,75K. (c) Composição da fase sólida ortorrômbica que teve início a 285,50K. (d) Composição da fase sólida ortorrômbica que teve início a 271,5K. As temperaturas de surgimento de cada fase estão representadas por retas verticais. fração molar da fase líquida; --- fração molar da fase ortorrômbica 1; -•-•- fração molar da fase ortorrômbica 2; - - - - fração molar da fase ortorrômbica 3. — C₁₀H₂₂; — C₁₈H₃₈; — C₁₉H₄₀; — C₂₀H₄₂ — C₂₁H₄₄; — C₂₂H₄₆; — C₃₂H₆₆; — C₃₃H₆₈; — C₃₄H₇₀; — C₃₅H₇₂; — C₃₆H₇₄.

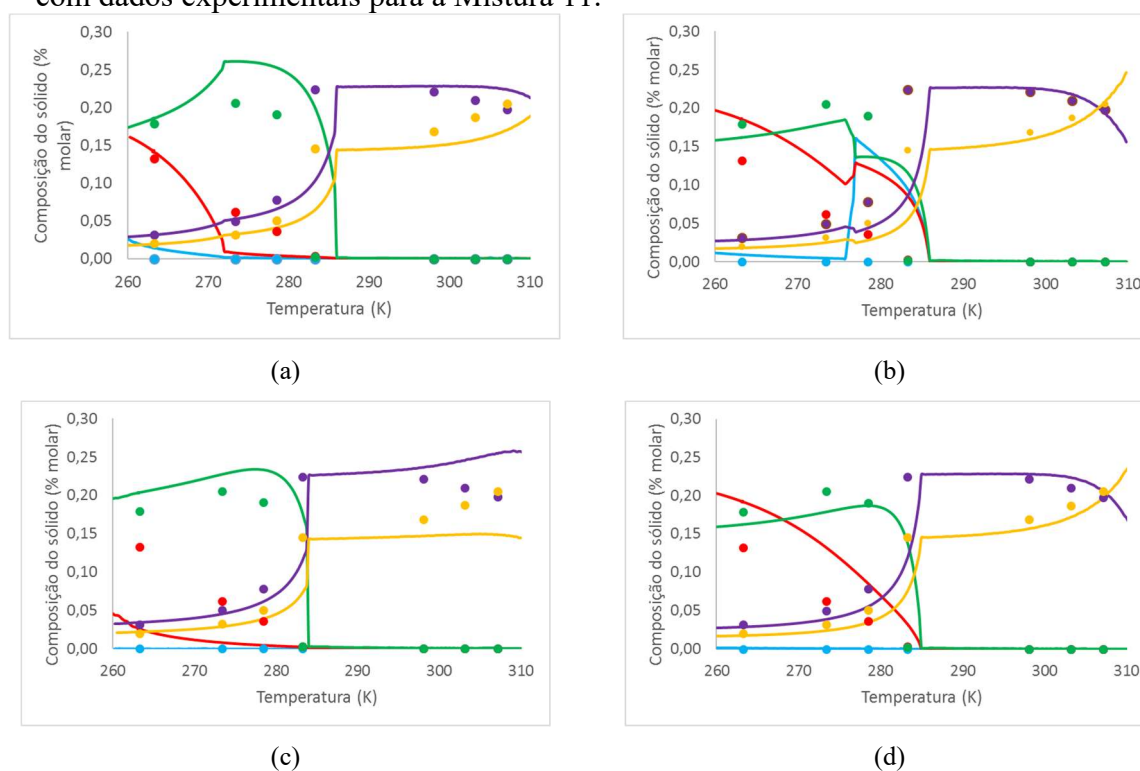
As curvas de precipitação geradas para a Mistura 12 estão apresentadas na Figura 53. Apenas o conjunto L obteve o mesmo resultado com ambas as representações para a fase *rotator*. Neste caso foi prevista a formação de duas fases ortorrômbicas.

Com Wilson representando a fase *rotator*, foram obtidas duas fases ortorrômbicas para os conjuntos C, L, K, E, D e J. O conjunto E a baixas temperaturas retornou para apenas uma fase ortorrômbica. Os conjuntos A e H previram 3 fases ortorrômbicas, tendo o A evoluído para 2 fases sólidas em baixas temperaturas. Os conjuntos A e E tiveram menores erros

calculados pela Equação (115) para as curvas de precipitação. O conjunto A também obteve o menor valor de erro calculado em relação às composições globais. A previsão das fases sólidas para o conjunto A está exposta na Figura 54. Os valores calculados de todos os erros estão contidos na Tabela 28 e na Tabela 30.

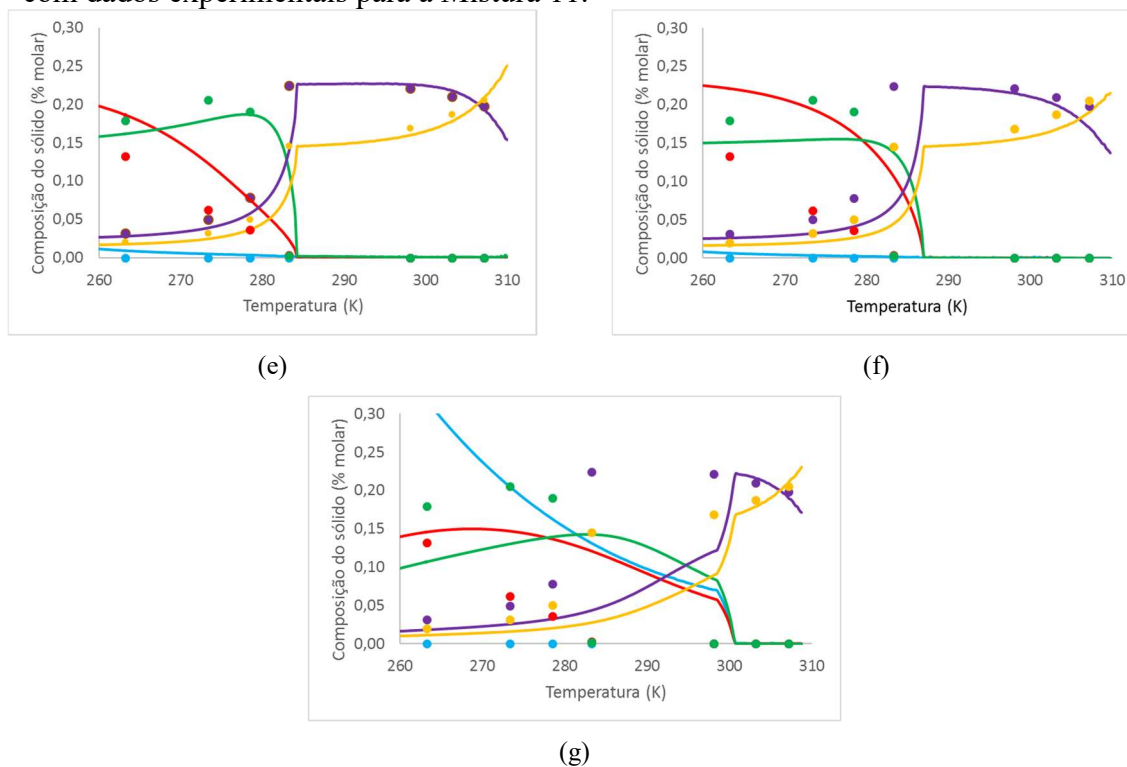
O conjunto A com Wilson para a fase *rotator* previu três fases sólidas ortorrômbricas (Figura 54). A primeira mais rica nos compostos mais pesados, $C_{34}H_{70}$, $C_{35}H_{72}$ e $C_{36}H_{74}$, a segunda com predominância do eicosano e a terceira com grande quantidade de octadecano, nonadecano e eicosano. Ressalta-se que a segunda tem a fração molar bem inferior à terceira, apesar da Mistura 12 apresentar quantidade significativa de eicosano. A maior quantidade desse composto ficou presente na fase ortorrômbrica 3, tendo, inclusive, a fase ortorrômbrica 2 se extinguido.

Figura 52 (continua) – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 11.



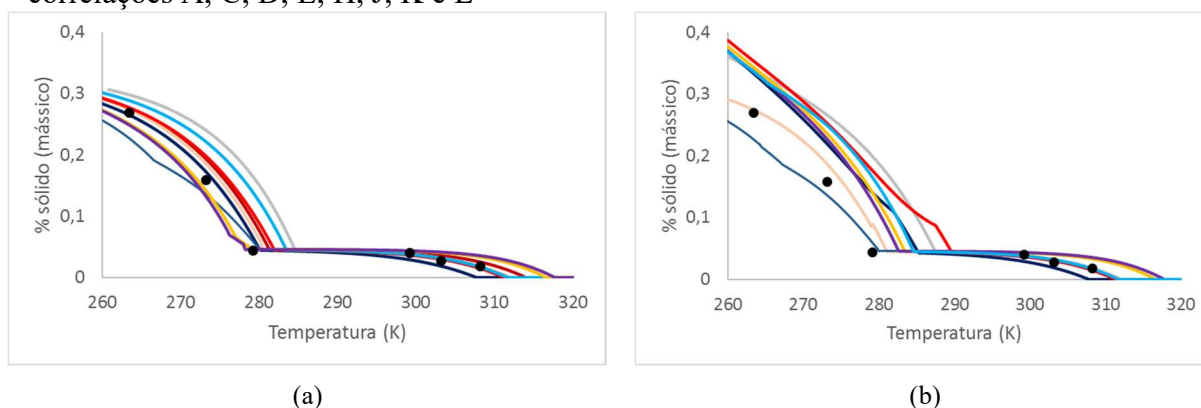
Legenda: (a) Conjunto A com Wilson. (b) Conjunto K com *rotator* ideal. (c) Conjunto H com *rotator* ideal ou representado pelo modelo de Wilson. (d) Conjunto L com *rotator* ideal ou por Wilson. (e) Conjunto K com Wilson. (f) Conjunto C com Wilson. (g) Conjunto D com *rotator* ideal. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{18}H_{38}$; ● $C_{21}H_{44}$; ● $C_{33}H_{68}$; ● $C_{36}H_{74}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{21}H_{44}$; — $C_{33}H_{68}$; — $C_{36}H_{74}$.

Figura 52 (conclusão) – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 11.



Legenda: (a) Conjunto A com Wilson. (b) Conjunto K com *rotator* ideal. (c) Conjunto H com *rotator* ideal ou representado pelo modelo de Wilson. (d) Conjunto L com *rotator* ideal ou por Wilson. (e) Conjunto K com Wilson. (f) Conjunto C com Wilson. (g) Conjunto D com *rotator* ideal. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{18}H_{38}$; ● $C_{21}H_{44}$; ● $C_{33}H_{68}$; ● $C_{36}H_{74}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{21}H_{44}$; — $C_{33}H_{68}$; — $C_{36}H_{74}$.

Figura 53 – Comparação de curvas de precipitação geradas para a Mistura 12 pelo modelo de MSS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L

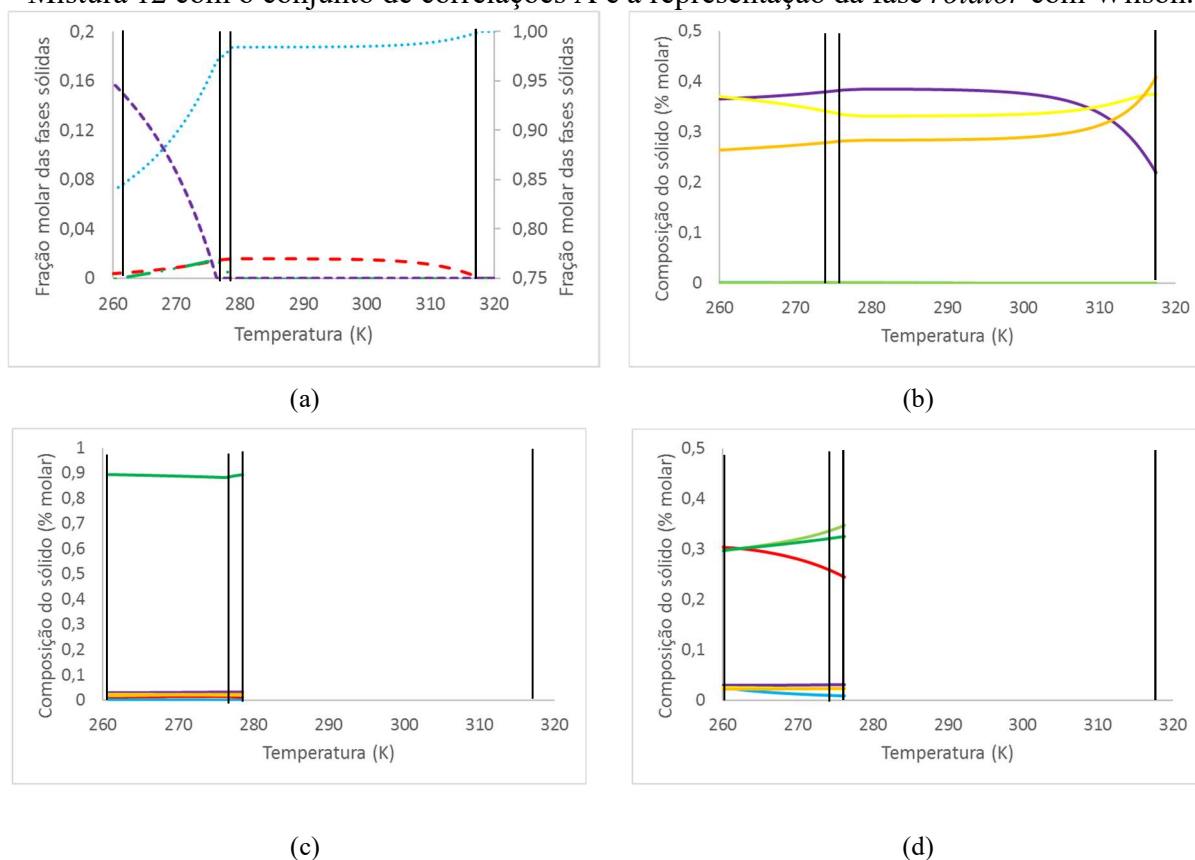


Legenda: (a) representação da fase *rotator* por Wilson. (b) considerando fase *rotator* ideal. ● : Dados Experimentais retirados de Dauphin et al. (1999). — : Conjunto A; — : Conjunto C; — : Conjunto D; — : Conjunto E; — : Conjunto H; — : Conjunto J; — : Conjunto K; — : Conjunto L.

No geral foi prevista uma quantidade bem maior de sólido precipitado com a consideração da fase *rotator* ideal (Figura 53 (c)). Os conjuntos A e C previram uma fase

ortorrômbica no início da precipitação, com posterior coexistência dessa fase com uma *rotator*, composta por n-parafinas mais leves. Os conjuntos D e E também apresentaram esse comportamento, entretanto, em temperaturas mais baixas evoluíram para 1 fase *rotator*. Ambos os conjuntos estão entre os que obtiveram os piores resultados, tanto para a curva de precipitação quanto para a composição global da fase sólida. O conjunto J previu a seguinte sequência de fases sólidas com a redução da temperatura: (i) ortorrômbica; (ii) ortorrômbico+*rotator*; (iii) duas ortorrômbicas; (iv) *rotator*+duas ortorrômbicas; (v) três ortorrômbicas.

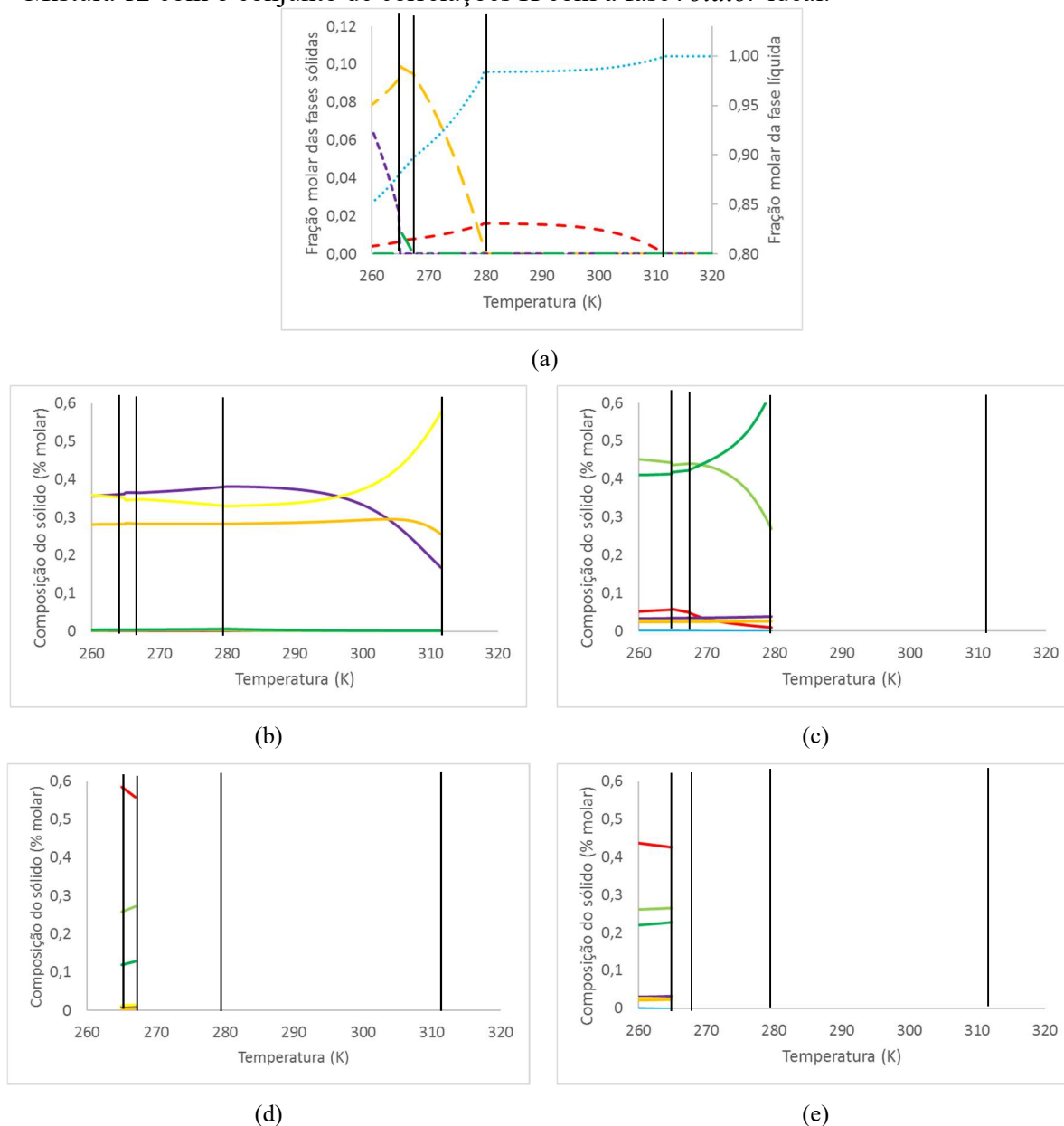
Figura 54 – Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 12 com o conjunto de correlações A e a representação da fase *rotator* com Wilson.



O conjunto K apresentou inicialmente uma fase ortorrômbica, que coexistiu posteriormente com uma *rotator*, em seguida surgiu mais uma fase ortorrômbica, ocorrendo, logo depois a extinção da fase *rotator*. Este conjunto obteve bons resultados, que foram

superados apenas pelo conjunto H, cuja evolução da previsão das fases sólidas está apresentada na Figura 55.

Figura 55 – Previsão do fenômeno de precipitação pelo modelo de MSS gerada para a Mistura 12 com o conjunto de correlações H com a fase *rotator* ideal.

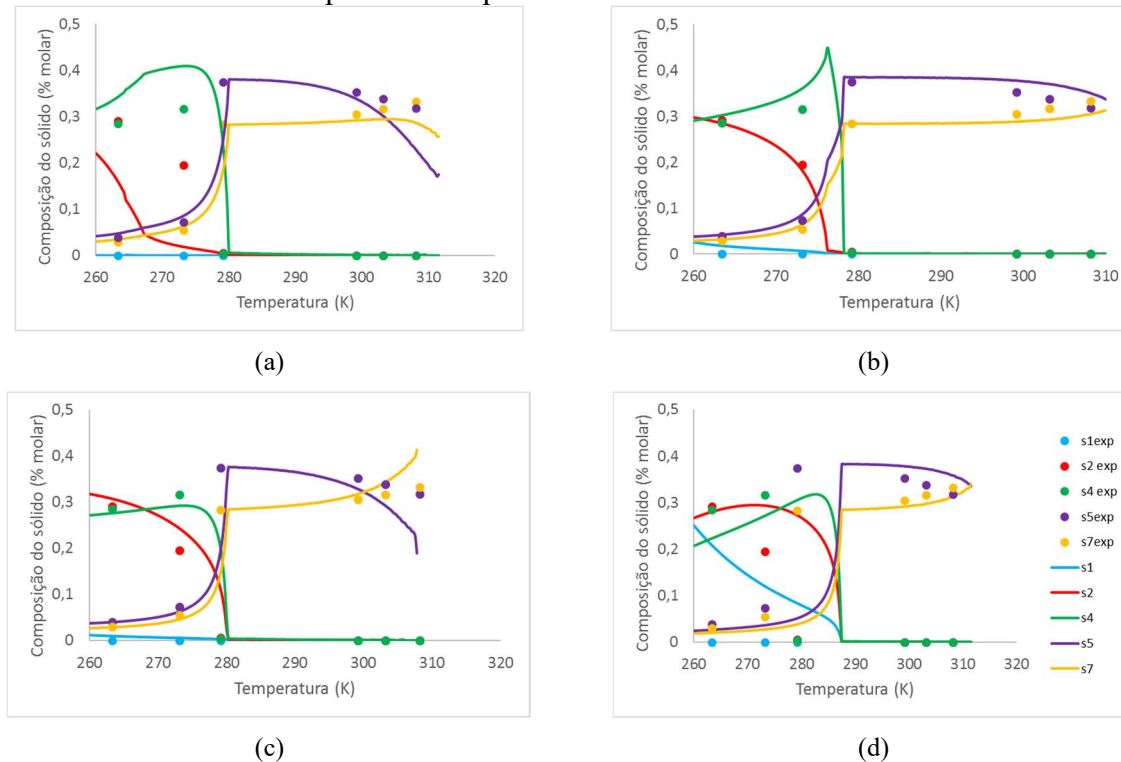


Legenda: (a) Evolução das frações de cada fase. (b) Composição da fase sólida ortorrômbica 1 que teve início a 311,50K. (c) Composição da fase sólida ortorrômbica 2 que teve início a 279,50K. (d) Composição da fase sólida *rotator* que teve início a 267,00K, se extinguindo a 264,75K. (e) Composição da fase sólida ortorrômbica 3 que teve início a 264,75K. As temperaturas de surgimento de cada fase estão representadas por retas verticais. fração molar da fase líquida; - - - fração molar da fase ortorrômbica 1; — fração molar da fase ortorrômbica 2; — fração molar da fase *rotator*; — fração molar da fase ortorrômbica 3. — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{19}H_{40}$; — $C_{20}H_{42}$; — $C_{34}H_{70}$; — $C_{35}H_{72}$; — $C_{36}H_{74}$.

Foram previstas pelo conjunto H com a fase *rotator* ideal, três fases sólidas ortorrômbicas, uma mais rica em $C_{34}H_{70}$, $C_{35}H_{72}$ e $C_{36}H_{74}$ (Figura 55 (b)), a segunda com predominância de nonadecano e eicosano (Figura 55 (c)), e a terceira com octadecano como componente principal, seguida do nonadecano e do eicosano (Figura 55 (e)). Os n-alcenos que fazem parte da terceira fase ortorrômbica primeiramente integraram uma fase sólida *rotator* (Figura 55 (d)), que sofreu transição sólido-sólido. Embora esse sequenciamento de formação de soluções sólidas seja possível, o melhor resultado foi obtido pelo conjunto A com a fase *rotator* representada por Wilson, já abordado anteriormente.

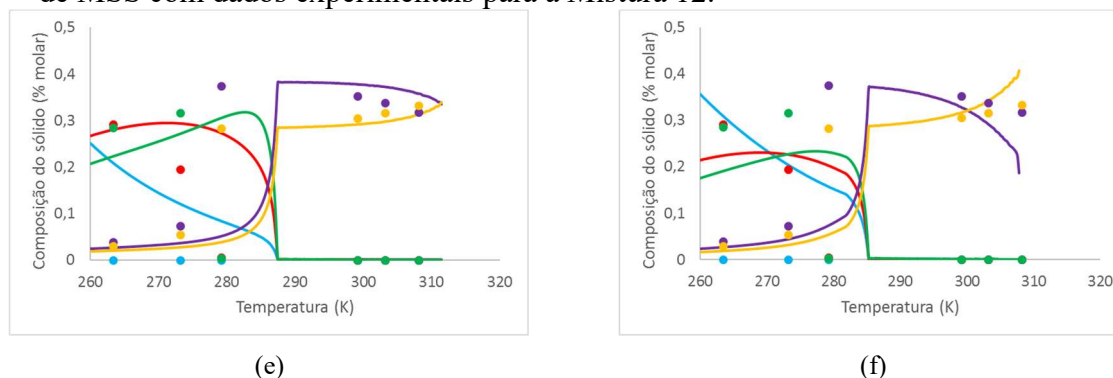
A Figura 56 expõe o conjunto H (ideal), que obteve os menores erros para a curva de precipitação e a composição global da fase sólida quando a premissa de idealidade da fase *rotator* foi assumida. Além do conjunto A (Wilson) e E (Wilson), que obtiveram os melhores resultados para as composições e a curva de precipitação, respectivamente. As piores previsões também foram incluídas nesta mesma figura: Conjunto C (Wilson); Conjunto C (ideal); e Conjunto E (ideal).

Figura 56 (continua) – Comparação de composições globais da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 12.



Legenda: (a) Conjunto H com *rotator* ideal. (b) Conjunto A com Wilson. (c) Conjunto E com Wilson. (d) Conjunto C Wilson. (e) Conjunto C com *rotator* ideal (f) Conjunto E com *rotator* ideal. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{18}H_{38}$; ● $C_{20}H_{42}$; ● $C_{34}H_{70}$; ● $C_{36}H_{74}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{20}H_{42}$; — $C_{34}H_{70}$; — $C_{36}H_{74}$.

Figura 56 (conclusão) – Comparação de composições globais da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 12.



Legenda: (a) Conjunto H com *rotator* ideal. (b) Conjunto A com Wilson. (c) Conjunto E com Wilson. (d) Conjunto C Wilson. (e) Conjunto C com *rotator* ideal (f) Conjunto E com *rotator* ideal. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{18}H_{38}$; ● $C_{20}H_{42}$; ● $C_{34}H_{70}$; ● $C_{36}H_{74}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{20}H_{42}$; — $C_{34}H_{70}$; — $C_{36}H_{74}$.

A Tabela 28 e a Tabela 29 apresentam os erros calculados pela Equação (115) para as curvas de precipitação para as Misturas 7 a 12, com a representação da fase *rotator* por Wilson e ideal, respectivamente. A Tabela 30 e Tabela 31 apresentam o erro calculado para as composições globais das fases sólidas.

Tabela 28 – Comparação de dados experimentais da curva de precipitação com os modelados pelo modelo de MSS, com a fase *rotator* representada por Wilson aplicando os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L para as Misturas 7 a 12 através do resultado da Equação (115).

Conjunto	A	C	D	E	H	J	K	L
Mistura 7	0,0230	0,0088	0,0046	0,0249	0,0060	0,0045	0,0064	0,0061
Mistura 8	0,0362	0,0301	0,0222	0,0097	0,0329	0,0220	0,0181	0,0212
Mistura 9	0,0155	0,0163	0,0108	0,0077	0,0132	0,0129	0,0087	0,0105
Mistura 10	0,0158	0,0152	0,0110	0,0075	0,0124	0,0126	0,0094	0,0113
Mistura 11	0,0086	0,0211	0,0125	0,0078	0,0072	0,0165	0,0094	0,0113
Mistura 12	0,0066	0,0248	0,0125	0,0060	0,0084	0,0195	0,0078	0,0105
Média	0,0176	0,0194	0,0123	0,0106	0,0134	0,0147	0,0100	0,0118

Com os resultados apresentados, conclui-se que a consideração da idealidade da fase *rotator* não é adequada para misturas com uma quantidade grande de solvente, pois leva a previsões de quantidades excessivas desse componente na fase sólida. Os melhores resultados com essa consideração, foram aqueles em que não houve a ocorrência da fase *rotator*, o que sucedeu, por exemplo, na utilização do conjunto H (Ji et al., 2004) para todas as misturas. Dessa forma, os bons resultados são provenientes da representação da fase ortorrômbica por UNIQUAC.

Tabela 29 – Comparação de dados experimentais da curva de precipitação com os modelados pelo modelo de MSS, com a fase *rotator* ideal aplicando os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L para as Misturas 7 a 12 através do resultado da Equação (115).

Conjunto	A	C	D	E	H	J	K	L
Mistura 7	0,0230	0,0088	0,0046	0,0249	0,0060	0,0045	0,0064	0,0061
Mistura 8	0,0384	0,0301	0,0444	0,0268	0,0329	0,0220	0,0215	0,0212
Mistura 9	0,0183	0,0163	0,0404	0,0265	0,0132	0,0129	0,0087	0,0105
Mistura 10	0,0248	0,0152	0,0397	0,0285	0,0124	0,0126	0,014171	0,0113
Mistura 11	0,0256	0,0249	0,0346	0,0267	0,0072	0,0195	0,013927	0,0113
Mistura 12	0,0211	0,0334	0,0303	0,0220	0,0084	0,0274	0,008867	0,0105
Média	0,0252	0,0215	0,0323	0,0259	0,0134	0,0165	0,0123	0,0118

Tabela 30 – Comparação de dados experimentais das composições globais das fases sólidas com os modelados pelo modelo de MSS, com a fase *rotator* representada por Wilson aplicando os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L para as Misturas 7 a 12 através do resultado da Equação (115).

Conjunto	A	C	D	E	H	J	K	L
Mistura 7	0,0066	0,0122	0,0054	0,0036	0,0141	0,0051	0,0042	0,0050
Mistura 8	0,0099	0,0126	0,0092	0,0078	0,0115	0,0088	0,0074	0,0080
Mistura 9	0,0112	0,0147	0,0117	0,0110	0,0113	0,0124	0,0103	0,0107
Mistura 10	0,0079	0,0069	0,0053	0,0102	0,0060	0,0055	0,0042	0,0050
Mistura 11	0,0233	0,0255	0,0216	0,0259	0,0217	0,0233	0,0185	0,0204
Mistura 12	0,0065	0,0402	0,0338	0,0381	0,0252	0,0380	0,0282	0,0315
Média	0,0109	0,0187	0,0145	0,0161	0,0150	0,0155	0,0122	0,0134

Tabela 31 – Comparação de dados experimentais das composições globais das fases sólidas com os modelados pelo modelo de MSS, com a fase *rotator* ideal aplicando os conjuntos de correlações A, C, D, E, H, J, K e L para as Misturas 7 a 12 através do resultado Equação (115).

Conjunto	A	C	D	E	H	J	K	L
Mistura 7	0,0066	0,0122	0,0054	0,0036	0,0141	0,0051	0,0042	0,0050
Mistura 8	0,0123	0,0126	0,0192	0,0184	0,0115	0,0088	0,0126	0,0080
Mistura 9	0,0129	0,0147	0,0295	0,0284	0,0113	0,0124	0,0103	0,0107
Mistura 10	0,0115	0,0069	0,0187	0,0173	0,0060	0,0055	0,0103	0,0050
Mistura 11	0,0275	0,0271	0,0321	0,0351	0,0217	0,0252	0,0247	0,0204
Mistura 12	0,0437	0,0466	0,0480	0,0575	0,0252	0,0451	0,0310	0,0315
Média	0,0191	0,0200	0,0255	0,0267	0,0150	0,0170	0,0155	0,0134

Os conjuntos D (Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikaljahi, 2007) e E (Coutinho et al., 2006) foram os que tiveram piores resultados em conjunto com a idealidade da fase *rotator*, tendo os mesmos previsto a presença da fase *rotator* em baixas temperaturas, resultando na superestimação da quantidade de sólido precipitado e na presença significativa de decano na fase sólida.

Foram encontrados erros menores para as Misturas 7 a 12 com a representação da fase *rotator* por Wilson. Isso não significa que esse modelo consegue representar bem a fase *rotator*, uma vez que para nenhuma das misturas estudadas houve a previsão da ocorrência dessa fase por Wilson. É possível que a fase *rotator* realmente não tenha sido observada experimentalmente para essas misturas, pois todas possuem uma grande quantidade de solvente, o que resulta em precipitações em temperaturas mais baixas do que as de fusão, podendo ocorrer a passagem direta da fase líquida para a ortorrômbica.

Pode-se afirmar que a Mistura 7 foi melhor representada pelos conjuntos K (Coutinho e Dauridon, 2001) e L (Coutinho, 2000), que estão entre os melhores na previsão da composição global da fase sólida e tiveram bons resultados para a curva de precipitação.

As Misturas 8 a 10, que possuem, com exceção do solvente, todas as n-parafinas com número consecutivo de átomos de carbono, também foram melhor representadas pelos conjuntos K e L (com Wilson). O conjunto E foi o que obteve melhores previsões para a curva de precipitação, mas falhou na identificação da composição global das fases.

O conjunto A conseguiu prever as melhores composições globais para a fase sólida para as Misturas 11 e 12, que apresentam dois grupos de n-parafinas com número de átomos de carbono consecutivos, com um distanciamento entre si. Os conjuntos K e L continuaram a ter bons resultados.

Outro ponto de destaque desta seção é a variação da quantidade de fases sólidas presentes, assim como as temperaturas de surgimento de cada uma, dependendo do conjunto de correlações utilizado. Como os dados experimentais não mencionam as fases sólidas que estavam presentes nas misturas, não é possível afirmar quais conjuntos fizeram as melhores previsões neste critério, com exceção dos conjuntos D e E, que previram a fase *rotator* em baixas temperaturas, o que levou a grandes quantidades de sólido precipitado.

3.1.4 Comparação entre os modelos SS, MFS e MSS

Na seção 3.1 foram apresentados resultados gerados para as TIACs e as curvas de precipitação pelos modelos de SS, MFS e MSS. Foi avaliada a performance dos modelos SS e MSS para misturas com pequena diferença de tamanho entre seus componentes, enquanto para misturas com diferenças de tamanho significativo, foram gerados resultados pelos modelos MFS e MSS.

Com relação apenas a previsão da TIAC, não foi possível estabelecer qual o modelo mais adequado, SS ou MSS, para representar as misturas com pequena diferença de tamanho entre seus componentes. Entretanto, para as curvas de precipitação o modelo de MSS com a fase *rotator* representada por Wilson teve desempenho superior ao modelo de SS, com menores erros calculados. Ressalta-se também que a alteração a representação da fase sólida ortorrômbica do modelo de SS (que usa Wilson) para o de MSS (o qual utiliza UNIQUAC) levou a uma melhoria na previsão da composição da fase sólida.

A comparação dos modelos de MFS e MSS foi realizada apenas para a TIAC, uma vez que não foram encontradas na literatura curvas de precipitação em que os componentes apresentam diferenças de tamanho bem significativas. Com a comparação apenas da TIAC, não foi possível estabelecer qual modelo, MFS ou MSS, melhor representa as misturas que apresentam grande diferença de tamanho entre seus componentes. A comparação entre os modelos continuará na próxima seção, com a avaliação de curvas de calor vs. temperatura.

3.2 Previsão de Curvas calor *versus* temperatura

Esta seção será dividida em três partes. A primeira avaliará a capacidade preditiva do modelo SS na modelagem de termogramas para misturas com pequenas diferenças de tamanho entre seus componentes (Misturas 13 a 15). A segunda apresentará as curvas de calor vs. temperatura para misturas com grande diferença de tamanho entre seus componentes (Misturas 16 a 18), considerando o modelo MFS. Por fim, serão apresentados os resultados para as Misturas 13 a 18, gerados pelo modelo de MSS. As composições das Misturas foram apresentadas na Tabela 10.

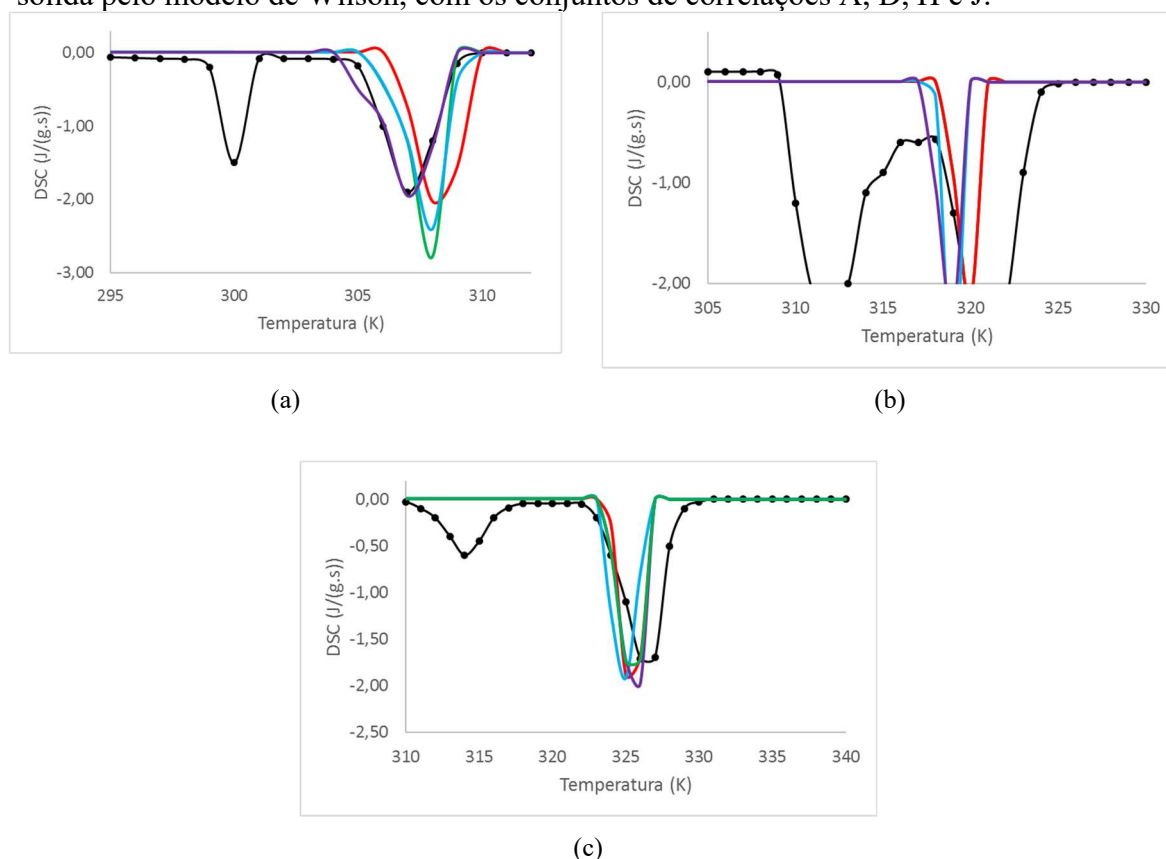
3.2.1 Modelo de Solução Sólida (SS)

Os conjuntos de correlações que serão utilizados para a análise da curva calor vs. temperatura para o modelo de SS são os A, D, H e J, selecionados na seção 3.1.1. As Misturas 13 a 15 apresentam apenas um ou dois átomos de carbono de diferença entre seus

componentes, favorecendo a formação de uma solução sólida. A fase líquida está representada pelo modelo de *Flory Free-Volume* com o termo residual de UNIFAC.

A Figura 57 apresenta a comparação entre as curvas DSC experimentais e os termogramas modelados a partir do modelo SS com os conjuntos A, D, H e J para as Misturas 13, 14 e 15. A curva DSC experimental para a Mistura 13 foi obtida com uma taxa de resfriamento de 2°C/min (Fu et al., 2011b), enquanto as das Misturas 14 e 15 foram adquiridas com taxas de aquecimento de 0,5°C/min (Nouar et al., 1998a) e de 1°C/min (Oliveira, 1998), respectivamente. A curva DSC apresentada por Nouar et al. (1998a) não expôs o término dos picos, e, por esse motivo, os picos modelados são exibidos seguindo essa mesma premissa na Figura 57 (b).

Figura 57 – Comparação de curvas calor vs temperatura experimentais e geradas pelo modelo de SS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC e da fase sólida pelo modelo de Wilson, com os conjuntos de correlações A, D, H e J.



Legenda: (a) Mistura 13. (b) Mistura 14. (c) Mistura 15. ●: Termograma experimental retirados de (a) Fu et al. (2011b), (b) Nouar et al. (1998a) e (c) Oliveira (1998). —: Conjunto A; —: Conjunto D; —: Conjunto H; —: Conjunto J.

Ressalta-se que as curvas DSC experimentais possuem dois picos, relacionados a transição líquido-sólido e sólido-sólido (da direita para a esquerda). Entretanto, as curvas

teóricas apresentam apenas um pico, relacionado a transição sólido-líquido. Esse resultado era esperado para o modelo de SS, já que não considera a transição sólido-sólido.

As posições dos picos previstas pelos conjuntos A, D, H e J foram próximas, diferenciando-se entre si por no máximo 2°C, havendo inclusive a sobreposição dos conjuntos D e H para a Mistura 14 (Figura 57 (b)).

As curvas calor vs. temperatura modeladas ficaram à direita da experimental para a Mistura 13 (Figura 57 (a)), sendo que a experimental neste caso foi obtida com taxa de resfriamento, e à esquerda das experimentais para as Misturas 14 e 15 (Figura 57 (b) e (c)), obtidas com taxas de aquecimento. Esses comportamentos se justificam, uma vez que em um ensaio DSC a transição de fase não ocorre exatamente no equilíbrio termodinâmico (Srivastava et al., 1993a), o que pode ter causado um atraso na posição dos eventos térmicos. Ressalta-se que a modelagem do termograma considera que as transições ocorrem no equilíbrio termodinâmico, não levando em conta os efeitos cinéticos.

O octadecano, componente da Mistura 13 (Figura 57 (a)), segundo Broadhurst (1962) e Turner (1971) não apresenta a transição sólido-sólido. A fase *rotator* também não foi identificada para o eicosano por Broadhurst (1962) e Turner (1971), entretanto, Ghogomu et al. (1997) observaram a transição sólido-sólido para esse n-alceno. Adicionalmente, Mondieig, Rajabalee e Metivaud (2004) concluíram que a mistura de componentes estabiliza várias fases adicionais, que não estavam presentes nos n-alcenos puros, devido à presença de diferentes tipos de defeitos favorecidos pela diferença de tamanho das moléculas na estrutura cristalina. Dessa forma, apesar do octadecano puro não apresentar a transição sólido-sólido, é possível que a mesma ocorra para a Mistura 13.

Fu et al. (2011) afirmaram que, com a diminuição da temperatura, a Mistura 13 apresenta inicialmente a coexistência entre uma fase ortorrômbica e uma triclinica (responsável pelo primeiro pico da Figura 57 (a), da direita para a esquerda) e com a redução adicional da temperatura ocorre a transição para duas fases triclinicas, responsável pelo segundo pico. Apesar do modelo de SS não considerar a existência de fases triclinicas, foi possível obter razoavelmente a posição do primeiro pico.

Os componentes da Mistura 14 também apresentam mais de uma fase sólida. Segundo Broadhurst (1962) e Turner (1971), o $C_{22}H_{46}$ puro apresenta as fases *rotator* e triclinica, enquanto o $C_{23}H_{46}$ as fases *rotator* e ortorrômbica. Metivaud et al. (1999) observou para o docosano as mesmas fases previstas por Broadhurst (1962) e Turner (1971). Denicolo, Craievich e Doucet (1984) observaram duas fases *rotator* e uma ortorrômbica para o

tricosano. Rajaballe et al. (1999a) identificou para o $C_{23}H_{46}$ duas fases ortorrômbricas e três *rotator*.

Nouar et al. (1998a) notaram três transições sólido-sólido para a Mistura 14, com os picos do ensaio DSC mais proeminentes nas transições líquido-*rotator* e *rotator*-ortorrômbrica, como pode ser observado na Figura 57 (b). Como o modelo de SS prevê apenas a transição líquido-sólido, a modelagem apresentou apenas um pico.

Os componentes da Mistura 15 apresentam a transição sólido-sólido, resultando em dois picos no ensaio DSC experimental. Em 1984, Denicolo, Craievich e Doucet concluíram que o $C_{24}H_{50}$ apresenta, quando puro, uma fase triclínica e uma *rotator*. Para esse n-alceno, Mondieig, Rajabalee e Metivaud (2004) visualizaram duas fases *rotator* e uma triclínica. Já o hexacosano, Segundo Rajabalee et al. (1999b) apresenta as seguintes fases: líquido, *rotator*, monoclínica e triclínica (metaestável).

Misturas entre $C_{24}H_{50}$ e $C_{26}H_{54}$ foram estudadas por Achour-Boudjema et al. (1995), sendo reportado pelos autores a presença de fases triclínicas com composições próximas à dos compostos puros e três fases ortorrômbricas. Para todas as composições foram observadas transições *rotator*-fase cristalina não *rotator*. Dessa forma, os dois picos da Figura 57 (b) estão provavelmente relacionados a estas transições de fase, pois as demais apresentam efeitos térmicos menores.

A fim de comparar o desempenho de cada conjunto de correlações, foi calculada a função objetivo pela Equação (109), sendo os valores apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 – Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs temperatura modeladas a partir das correlações A, D, H e J para as Misturas 13, 14 e 15 pelo modelo de SS com as experimentais: Mistura 13 (Fu et al., 2011b), Mistura 14 (Nouar et al., 1998a) e Mistura 15 (Oliveira, 1998).

Conjunto	A	D	H	J
Mistura 13	1,6340	2,5697	2,5622	2,5623
Mistura 14	8,1964	8,1924	9,1381	8,1927
Mistura 15	1,6650	2,6148	2,6143	2,6064
Média	3,8318	4,4590	4,7715	4,4538

Os conjuntos que obtiveram os melhores resultados foram o A e o J. Sendo o A o que apresenta as correlações que produzem resultados para as propriedades dos compostos puros mais próximas dos valores experimentais.

3.2.2 Modelo de Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFS)

Da mesma forma que para o modelo de SS, serão apresentadas as curvas calor vs. temperatura modeladas com a representação da fase líquida pela combinação entre *Flory Free-Volume* e termo residual de UNIFAC. Entretanto, será discutido um número maior de conjuntos de correlações (A, C, D, J, K e L), uma vez que não houve avaliação dos mesmos por comparação de curvas experimentais, conforme explicitado na seção 3.1.2.

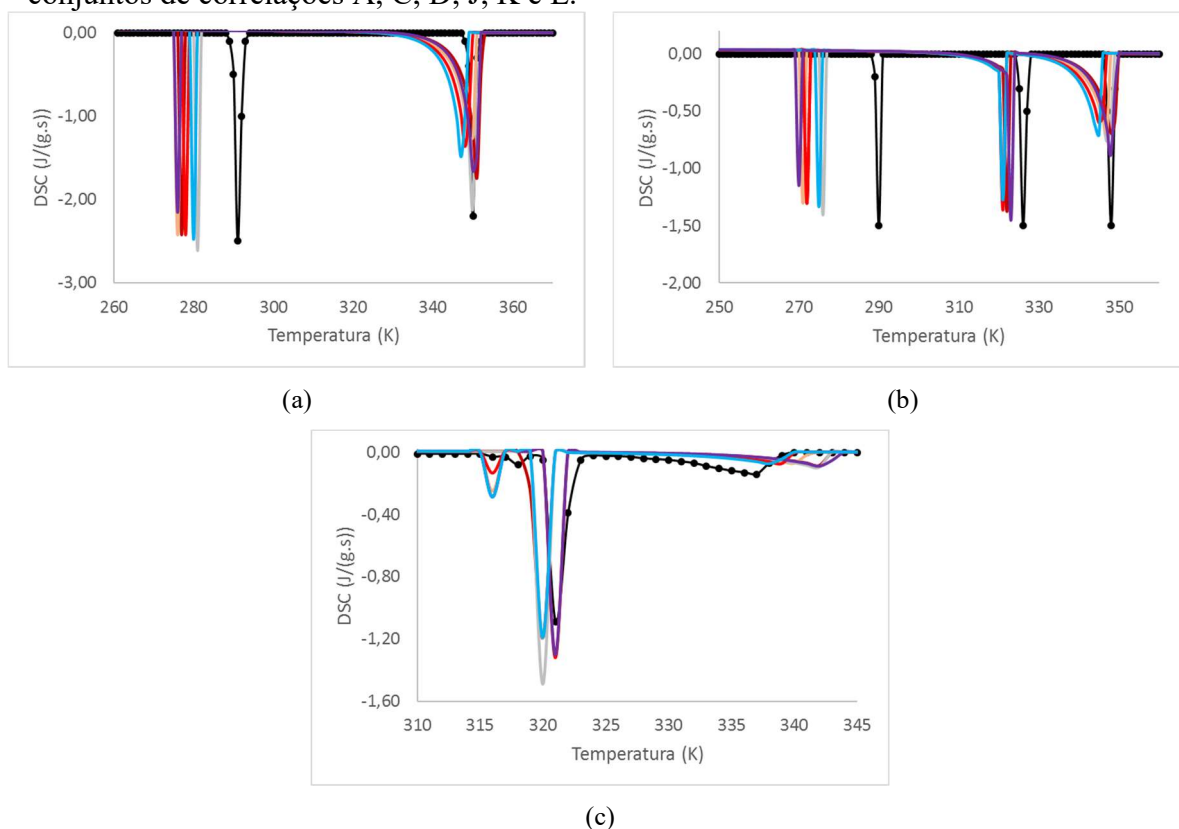
De acordo com Petitjean et al. (2002), apenas misturas com grandes diferenças de tamanho entre os componentes levam à formação de misturas eutéticas. Dessa forma, as Misturas 16 a 18 foram selecionadas, pois favorecem a formação de múltiplas fases sólidas puras. Ressalta-se que dados de termogramas experimentais de misturas com essas características são raros na literatura, limitando a quantidade de misturas que podem ser testadas.

A comparação entre as curvas DSC experimentais e o termograma modelado a partir do modelo MFS com os conjuntos A, C, D, J, K e L para as Misturas 16, 17 e 18 é apresentada na Figura 58. As curvas DSC experimentais para as Misturas 16, 17 e 18 foram obtidas com uma taxa de aquecimento de 1°C/min. Os dados experimentais das Misturas 16 e 17 foram retirados de Paunovic e Mehrotra (2000), enquanto os da Mistura 18 de Oliveira (1998).

O hexadecano, componente das Misturas 16 e 17, não apresenta a fase *rotator*, de acordo com Broadhurst (1962), Turner (1971) e Ghogomu (1997). Broadhurst (1962) e Turner (1971) concordam que o hentetetracontano exibe as fases sólidas *rotator* e ortorrômbica. Entretanto, Paunovic e Mehrotra (2000) observaram apenas um pico nas curvas experimentais de DSC de ambos os compostos puros, relacionado à transição líquido-sólido.

A maior parte das misturas de C₁₆H₃₄ e C₄₁H₈₄ apresentam dois picos, relacionados à transição sólido-líquido de ambos os componentes, incluindo a composição da Mistura 16 (Figura 58 (a)), de acordo com as curvas experimentais obtidas por Paunovic e Mehrotra (2000). Esses autores também observaram que as fases sólidas não são puras, apesar da grande diferença de tamanho entre os componentes, fato que pode explicar a discordância entre valores calculados e experimentais da temperatura de ocorrência do segundo pico (da direita para a esquerda).

Figura 58 – Comparação de curvas calor vs temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MFS com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, C, D, J, K e L.



Legenda: (a) Mistura 16. (b) Mistura 17. (c) Mistura 18. ●: Termogramas experimentais retirados de: (a) e (b) Paunovic e Mehrotra (2000) e (c) Oliveira (1998). —: Conjunto A; —: Conjunto C; —: Conjunto D; —: Conjunto J; —: Conjunto K; —: Conjunto L.

Além do hexano e do hentriacontano, a Mistura 17 também apresenta o octacosano. Mondieg, Rajabalee e Metivaud (2004) afirmaram que este composto puro apresenta as fases sólidas monoclinica e *rotator*. Paunovic e Mehrotra (2000) também observaram dois picos no termograma experimental do $C_{28}H_{58}$ puro. No entanto, para a Mistura 17 foram observados três picos por esses autores, tendo desaparecido o relativo à transição sólido-sólido do octacosano. Nos termogramas modelados para todos os conjuntos considerados foram previstos três picos, assim como o experimental. Não houve a previsão da transição sólido-sólido do octacosano, uma vez que, dependendo da correlação utilizada, a temperatura de transição sólido-sólido para esse composto varia entre 328K (conjunto D) e 331K (conjunto C), intervalo de temperatura acima da do pico relacionado à precipitação do octacosano. Ou seja, quando ocorre a precipitação desse composto, o mesmo já se encontra abaixo da temperatura de transição sólido-sólido, e por isso ocorre a passagem do líquido diretamente para uma fase ortorrômbica.

Três picos experimentais foram obtidos para a Mistura 18 (Figura 58 (c)), relacionados, da direita para a esquerda, à transição líquido-sólido do $C_{40}H_{82}$, à precipitação do $C_{24}H_{50}$ e à transição sólido-sólido do tetracosano (Oliveira, 1998).

O tetracontano pode se apresentar nas fases *rotator* ou ortorrômbica, segundo Broadhurst (1962) e Turner (1971). Entretanto, os valores de transições sólido-sólido calculadas pelo conjunto de correlações estudados variam entre 350K (Conjunto J) e 356K (Conjunto L), valores superiores ao do início da precipitação. Ocorrendo, dessa forma a passagem direta da fase líquida para a ortorrômbica para esse componente.

As fases sólidas do tetracosano puro já foram abordadas na Seção 3.2.1, sendo reportado por Mondieig, Rajabalee e Metivaud (2004) duas fases *rotator* e uma triclinica. Entretanto, o efeito térmico da transição *rotator*-fase cristalina não rotator é preponderante (Dirand et al., 2002; Chevallier et al., 2001). Dessa forma, apenas uma transição sólido-sólido do tetracosano aparece na curva DSC experimental (Figura 58 (c)). As curvas modeladas com os conjuntos C e L previram apenas a transição líquido-sólido do tetracontano, pois as temperaturas de transição calculadas por suas correlações, para esse componente, foram 321K e 320K, superiores ao início da precipitação prevista. Os demais conjuntos (A, D, J e K) anteciparam esse terceiro pico, pois estimam a temperatura de transição sólido-sólido entre 316K e 317K, abaixo das temperaturas antevistas para a precipitação.

Apesar dos conjuntos A, D, J e K terem previsto o terceiro pico, não conseguiram prever sua posição correta. A diferença pode estar relacionada ao fato de que a fase do tetracosano não é completamente pura, e como o ensaio DSC foi realizado com uma taxa de aquecimento, pode ter ocorrido a transição para a fase *rotator* em temperatura superior à que seria observada para uma substância pura, premissa do modelo de MFS.

A fim de comparar os resultados obtidos por cada conjunto de correlações, a Tabela 33 foi inserida, contendo os valores da função objetivo calculadas para as Misturas 16 a 18.

Tabela 33 – Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs temperatura modeladas a partir das correlações A, C, D, J, K e L para as Misturas 16, 17 e 18 pelo modelo de MFS com as experimentais: Misturas 16 e 17 (Paunovic e Mehrotra, 2000), Mistura 18 (Oliveira, 1998).

Conjunto	A	C	D	J	K	L
Mistura 16	9,8927	7,3385	8,9344	8,0273	9,9034	9,4017
Mistura 17	7,7210	5,8381	7,2780	6,3289	7,5371	7,1274
Mistura 18	1,8910	4,1912	1,0693	0,9591	1,3737	4,1916
Média	6,5016	5,7893	5,7605	5,1051	6,2714	6,9069

Os conjuntos D e J foram os que obtiveram os menores valores para a função objetivo. O C foi o melhor para as Misturas 16 e 17, com dados experimentais de Paunovic e Mehrotra (2000) e o J para a Mistura 18 (Oliveira, 1998).

3.2.3 Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas (MSS)

O modelo de múltiplas soluções sólidas é capaz de prever, conforme a própria denominação, mais de uma solução, que pode se apresentar em qualquer composição, até mesmo fases sólidas com apenas um componente. Dessa forma, a predição da curva calor vs. temperatura será avaliada para as Misturas 13 a 18, sendo que três possuem pequena diferença de tamanho entre seus componentes e as outras apresentam diferenças bem significativas.

Outra característica desse modelo é a transição sólido-sólido, que o modelo de SS não é capaz de prever. Apesar de terem sido apresentadas as fases sólidas previstas pelo modelo de MSS na Seção 3.1.3, não foi possível avaliar se as fases preditas estavam corretas, nem a temperatura de transição sólido-sólido, nem quantas e quais fases estariam presentes. Isto porque não havia informação da composição de cada fase, nem as temperaturas de transição nos trabalhos da literatura dos quais foram retirados os dados experimentais.

Na posse de termogramas experimentais, é possível comparar as temperaturas de transição sólido-sólido, assim como quais fases sólidas estão presentes, uma vez que essa informação foi reportada por alguns autores. Assim, será possível avaliar melhor os tipos de representação da fase *rotator*.

Apesar da representação da fase *rotator* com Wilson ter obtido melhores resultados para as curvas de precipitação na Seção 3.1.3, a premissa da idealidade desta fase é avaliada na presente seção, pois o grande problema identificado para a representação da curva de precipitação foi a presença de solvente, característica que não está presente nas Misturas 13 a 18.

A fase *rotator* sendo representada pelo modelo de *Chain Delta Lattice* será avaliada para as Misturas 13 a 15, que apresentam pequena diferença de tamanho entre seus componentes. Uma vez que, conforme avaliado na Seção 3.1.3, esse modelo foi descartado em misturas com componentes muito distintos em massa molar.

A fase líquida será representada pela combinação entre *Flory Free-Volume* e termo residual de UNIFAC e a fase ortorrômbica por UNIQUAC.

Os conjuntos de correlações A, K e L foram os que obtiveram melhores resultados na Seção 3.1.3, e por esse motivo foram selecionados para gerar as curvas calor vs. temperatura. Adicionalmente, será acrescentado o conjunto J, que foi o que melhor representou os termogramas pelo modelo de MFS e teve bons resultados para o modelo de SS.

A Figura 59 apresenta as curvas calor vs. temperatura modeladas para a Mistura 13, considerando a fase *rotator* ideal, representada pelos modelos de Wilson e *Chain Delta Lattice Parameter* multicomponente.

Conforme já abordado na Seção 3.2.1, os picos experimentais da Figura 59 são referentes às transições líquido-sólido e sólido-sólido. Em todas as representações da fase *rotator*, excetuando-se o conjunto A, foram obtidos comportamentos similares para a precipitação da Mistura 13, com a passagem inicialmente para uma fase *rotator* (primeiro pico) e posterior transição sólido-sólido para uma fase ortorrômbica (segundo pico), sempre da direita para a esquerda. Com o conjunto A, também houve a passagem inicial da fase líquida para uma *rotator*, entretanto, o segundo pico é referente à formação de uma fase ortorrômbica, que passa a coexistir com a fase *rotator*. Essa coexistência ocorre até o final do intervalo de temperatura estudado para a premissa da idealidade da fase *rotator* e o modelo de *Chain Delta Lattice*. Com Wilson foi observada a passagem desta fase *rotator* para uma ortorrômbica, resultando em duas fases ortorrômicas (terceiro pico da linha roxa da Figura 59 (a) e (b)). Ressalta-se que o conjunto A utiliza diferentes correlações para cálculo da temperatura de transição de fase sólido-sólido para o octadecano e o eicosano, sendo um contribuinte para esse resultado.

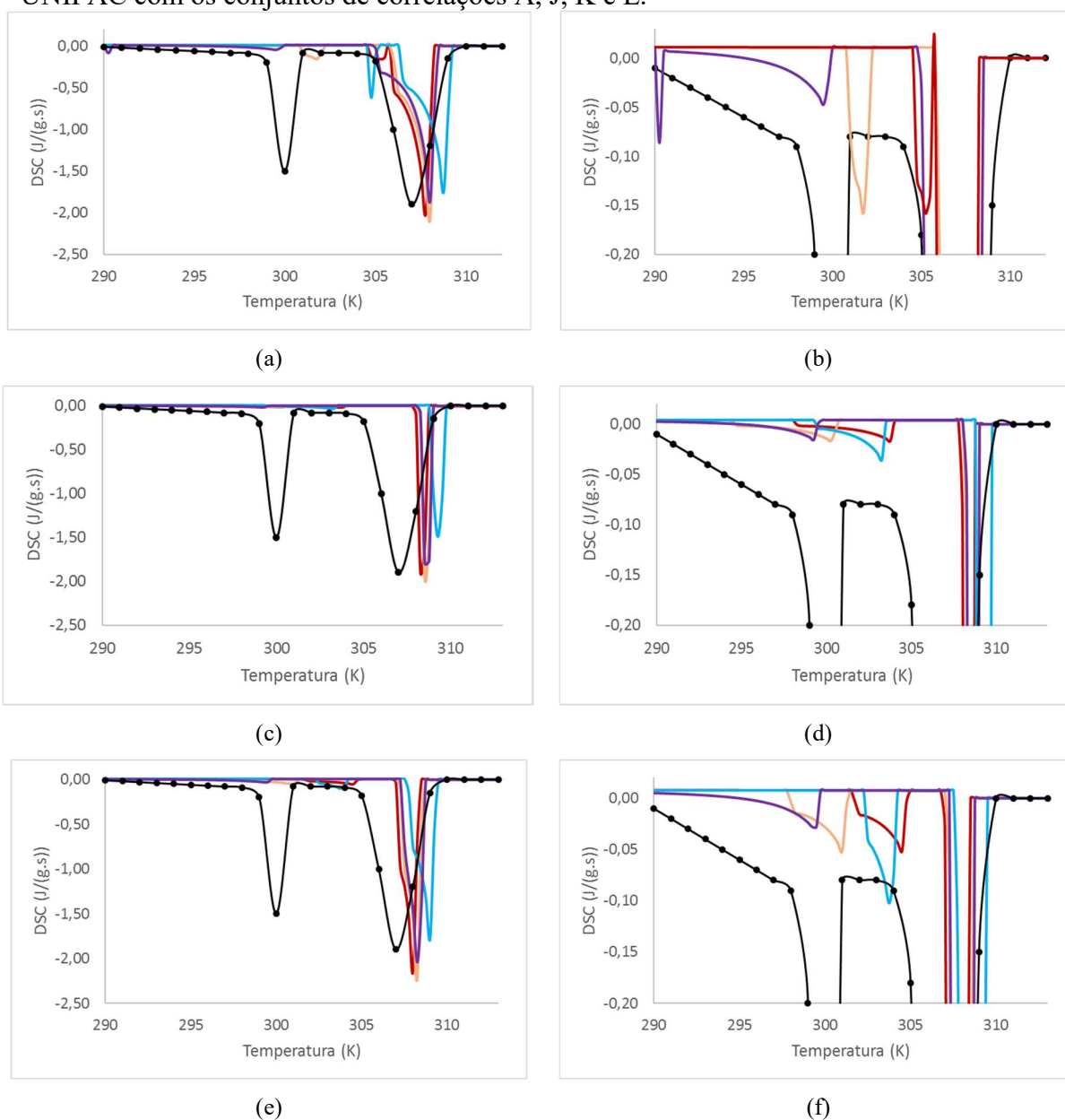
Os conjuntos J e L geraram picos muito próximos entre si com Wilson, tendo a menor concordância com a curva experimental, levando aos piores valores para a função objetivo calculada pela Equação (109), conforme Tabela 34.

A Figura 60 e a Figura 61 apresentam os termogramas modelados para as Misturas 14 e 15, respectivamente, possibilitando a comparação com os ensaios DSC experimentais, que foram retirados da literatura (Nouar et al., 1998a; Oliveira, 1999). Nouar et al. (1998a) não apresentaram o término dos picos das curvas dos ensaios DSC, dessa forma, os picos modelados expostos na Figura 60 também seguiram essa premissa.

Os dois picos experimentais presentes na Figura 60 e na Figura 61 são referentes à transição líquido-*rotator* e *rotator*-ortorrômico, conforme já abordado na Seção 3.2.1. Com a premissa da idealidade da fase *rotator* e com o modelo *Chain Delta Lattice Parameter* foram previstos dois picos para as Misturas 14 e 15, com transições compatíveis com as

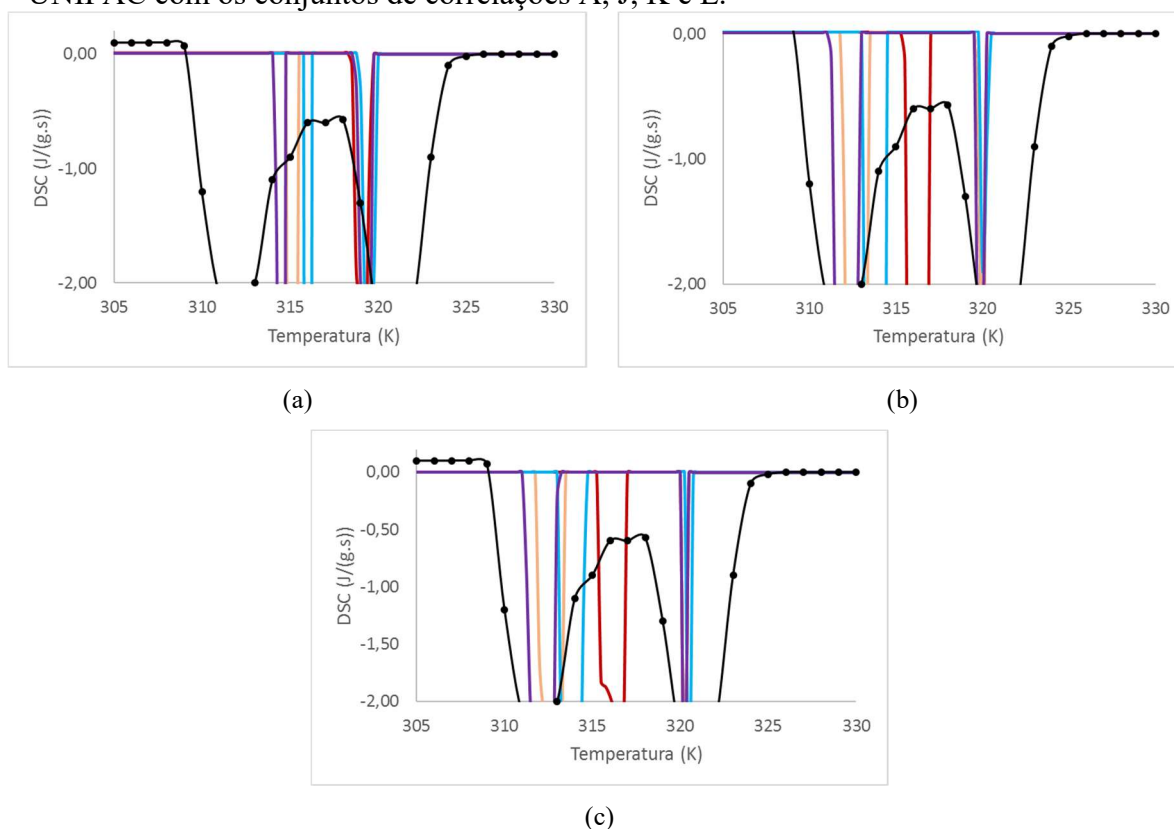
experimentais. A melhor localização dos picos foi obtida com os conjuntos A e K (Figura 60(b) e (c) e na Figura 61(b), (c) e (d)).

Figura 59 – Comparação de curvas calor vs. temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 13 com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, J, K e L.



Legenda: (a) Com Wilson representando a fase *rotator*. (b) Com Wilson representando a fase *rotator* (ampliação sem o conjunto J). (c) Com a fase *rotator* ideal. (d) Com a fase *rotator* ideal (ampliação). (e) Com *Chain Delta Lattice* representando a fase *rotator*. (f) Com *Chain Delta Lattice* representando a fase *rotator* (ampliação). —●—: Termograma experimental retirado de Fu et al. (2011b). —: Conjunto A; —: Conjunto J; —: Conjunto K; —: Conjunto L.

Figura 60 – Comparação de curvas calor vs. temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 14 com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, J, K e L.

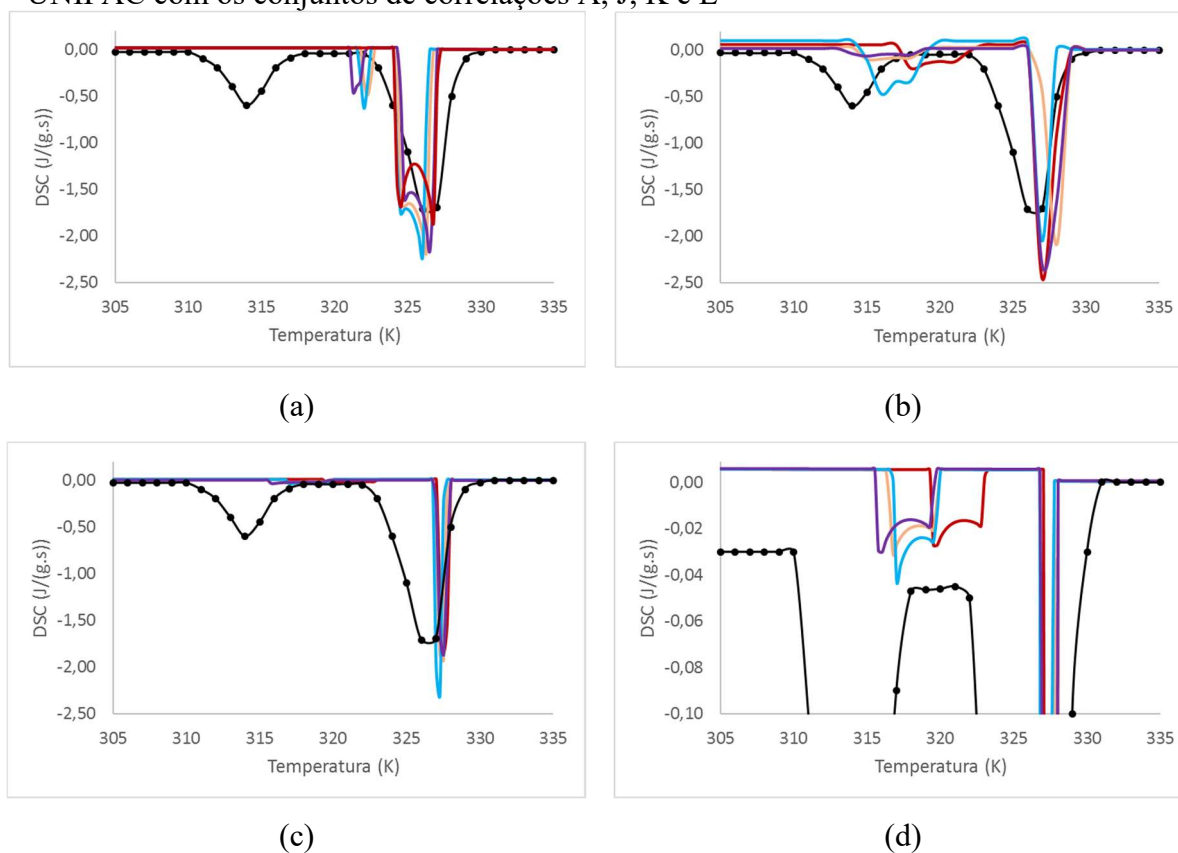


Legenda: (a) Com Wilson representando a fase *rotator*. (b) Com *Chain Delta Lattice* representando a fase *rotator*. (c) Com a fase *rotator* ideal. —●—: Termograma experimental retirado de Nouar et al. (1998a). —: Conjunto A; —: Conjunto J; —: Conjunto K; —: Conjunto L.

O modelo de Wilson também previu as transições líquido-*rotator* e *rotator*-ortorrômico para as Misturas 14 e 15 com os conjuntos A, J e K. Sendo o primeiro fenômeno térmico composto por dois picos acoplados para a Mistura 15 (Figura 61 (a)). O conjunto L também apresentou o primeiro fenômeno com dois picos acoplados, mas previu a passagem direta da fase líquida para a ortorrômica, sem a ocorrência de pico adicional. Entretanto, obteve menor valor para a função objetivo calculada pela Equação (109), uma vez que não foi adicionada penalidade referente a números de picos diferentes (Tabela 36).

Avaliando as curvas modeladas, percebe-se que assim como para o modelo de SS, as curvas modeladas ficaram à direita da experimental para a Mistura 13, que foi obtida por Fu et al. (2011b) por ensaio de resfriamento, e à esquerda para as Misturas 14 e 15, obtidas por Nouar et al. (1998a) e Oliveira (1998) via aquecimento. Fato que pode ser justificado, pois a modelagem considera o equilíbrio termodinâmico, não levando em conta os efeitos cinéticos que ocorrem no âmbito experimental.

Figura 61 – Comparação de curvas calor vs. temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 15 com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, J, K e L



Legenda: (a) Com Wilson representando a fase *rotator*. (b) Com a fase *rotator* ideal. (c) Com *Chain Delta Lattice* representando a fase *rotator*. (d) Com *Chain Delta Lattice* representando a fase *rotator* (ampliação).
 ● : Termograma experimental retirado de Oliveira (1998). — : Conjunto A; — : Conjunto J; — : Conjunto K; — : Conjunto L.

A Tabela 34, a Tabela 35 e a Tabela 36 apresentam os valores das funções objetivo calculados pela Equação (109) para as curvas calor vs. temperatura obtidas pelos conjuntos de correlações A, J, K e L com as três representações para a fase *rotator* para as Misturas 13, 14 e 15, respectivamente. A Tabela 37 apresenta a média aritmética entre os valores de funções objetivo calculados para as três misturas supracitadas.

Observando a Tabela 34, a Tabela 35, a Tabela 36 e a Tabela 37 conclui-se que a idealidade da fase *rotator* com os conjuntos A e K consegue reproduzir melhor as curvas DSC experimentais de misturas com pequenas diferenças de tamanho entre seus componentes. O modelo de Wilson, que obteve os melhores resultados na Seção 3.2.3 para misturas com solventes, não conseguiu prever bem a temperatura de transição de fase sólido-sólido para as Misturas 13, 14 e 15. Para essas misturas, o modelo de MSS obteve desempenho superior ao do SS, resultando em menores valores de função objetivo (Tabela 37 e Tabela 32).

Tabela 34 – Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs. temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Misturas 13 (Fu et al., 2011b).

Representação da fase rotator	Conjunto A	Conjunto J	Conjunto K	Conjunto L
Wilson	2,1272	2,5955	1,0651	2,7185
Ideal	0,9210	2,0341	0,8130	2,0435
Chain Delta Lattice	0,8140	2,1851	0,8514	2,3716

Tabela 35 – Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Misturas 14 (Nouar et al., 1998a).

Representação da fase rotator	Conjunto A	Conjunto J	Conjunto K	Conjunto L
Wilson	1,5320	2,0934	1,7679	8,1931
Ideal	0,7709	1,2023	0,8233	2,2918
Chain Delta Lattice	0,8775	1,3130	0,9799	2,3182

Tabela 36 – Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs. temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Misturas 15 (Oliveira, 1998).

Representação da fase rotator	Conjunto A	Conjunto J	Conjunto K	Conjunto L
Wilson	6,7657	6,6305	6,7559	5,2269
Ideal	2,3586	1,2079	2,3539	3,7545
Chain Delta Lattice	2,8526	3,1913	3,1415	4,4372

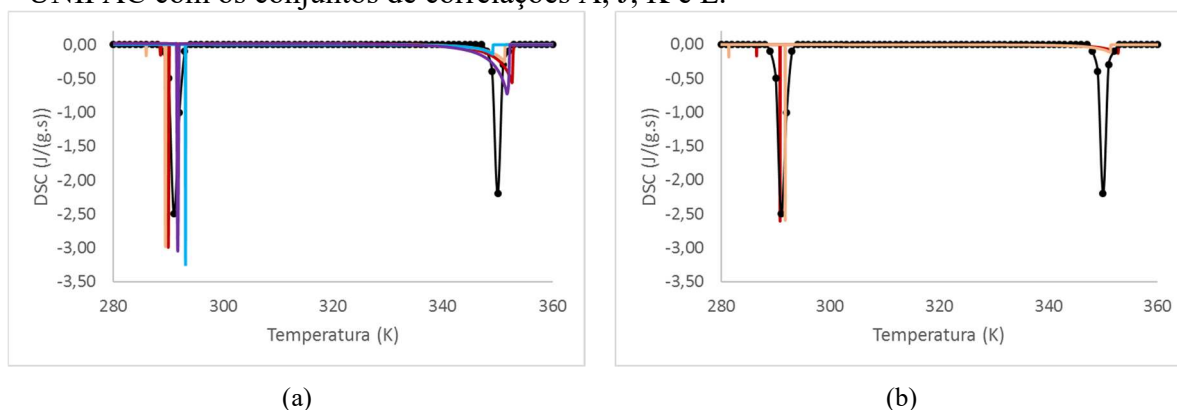
Tabela 37 – Média das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs. temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Misturas 13 (Fu et al.,2011b), Mistura 14 (Nouar et al. 1998a) e Mistura 15 (Oliveira, 1998).

Representação da fase rotator	Conjunto A	Conjunto J	Conjunto K	Conjunto L
Wilson	3,4750	3,7731	3,1963	5,3795
Ideal	1,3502	1,4814	1,3301	2,6966
Chain Delta Lattice	1,5147	2,2298	1,6576	3,0423

A seguir serão avaliados os termogramas modelados para as Misturas 16, 17 e 18, que possuem grande diferença de tamanho entre suas cadeias carbônicas. O modelo de *Chain Delta Lattice* não fará parte da análise, uma vez que não é adequado para esse tipo de mistura.

A Figura 62 apresenta as curvas calor vs. temperatura obtidas pelo modelo de MSS para a Mistura 16.

Figura 62 – Comparação de curvas calor vs. temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 16 com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, J, K e L.



Legenda: (a) Com Wilson representando a fase *rotator*. (b) Com a fase *rotator* ideal. Os conjuntos A e J tiveram o mesmo resultado em (a) e (b) sendo suprimidos de (b) para facilitar a visualização. —●—: Termograma experimental retirado de Oliveira (1998). —: Conjunto A; —: Conjunto J; —: Conjunto K; —: Conjunto L.

Os conjuntos A e J obtiveram os mesmos resultados para as duas representações da fase *rotator*, devido à ocorrência apenas de fases ortorrômbricas, sempre representadas por UNIQUAC. Nestes casos, no início da precipitação ocorreu a formação de uma fase ortorrômbrica praticamente pura em $C_{41}H_{84}$, com traços de $C_{16}H_{34}$. Posteriormente, houve a predição de nova fase ortorrômbrica com pelo menos 95% molar de hexadecano. A diferença da previsão entre esses conjuntos está na temperatura em que ocorreu cada fenômeno térmico, que pode ser visualizado na Figura 62 (a). Em ambos os casos, houve maior concordância entre as posições dos picos do que o modelo de MFS (Figura 58), reforçando a teoria de que não há a formação de múltiplas fases sólidas puras, conforme foi observado experimentalmente para essa mistura por Paunovic e Mehrotra, 2000.

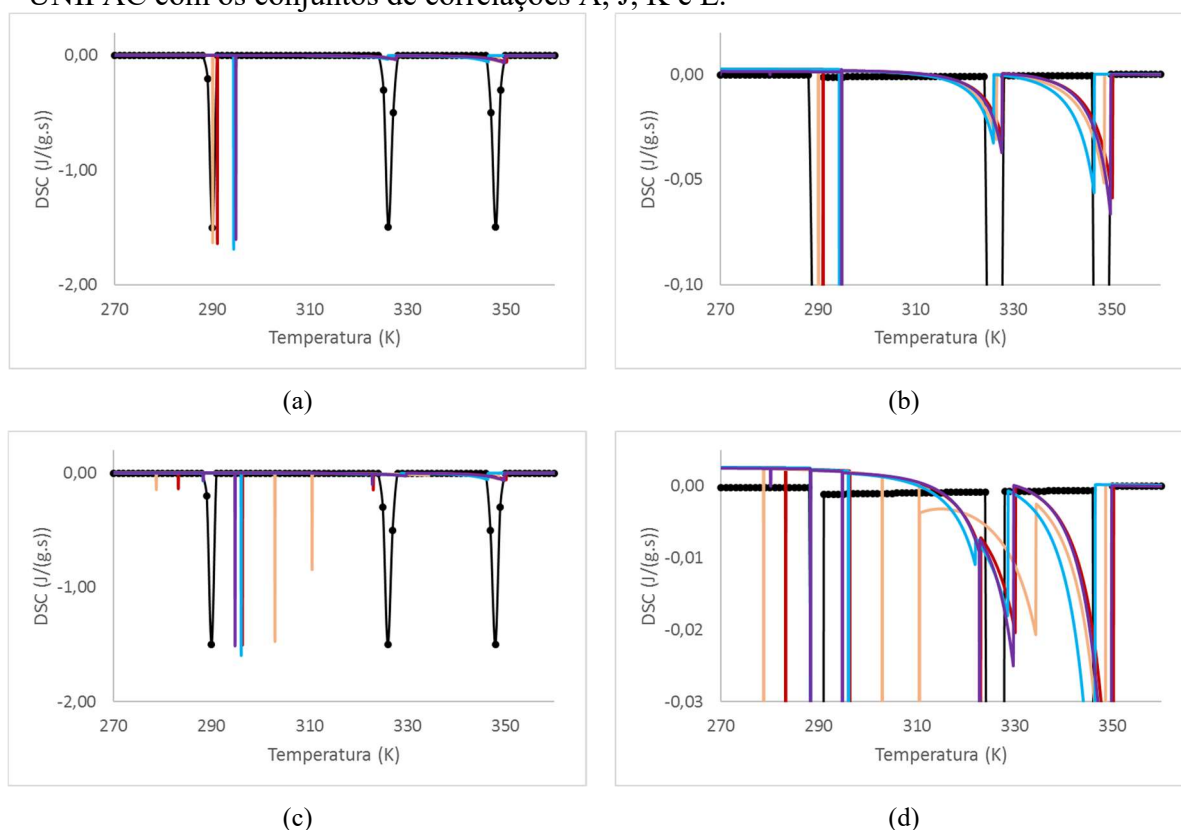
Os conjuntos K e L, tanto com a fase *rotator* ideal quanto com representação por Wilson, previram a seguinte sequência de eventos: (i) surgimento de uma fase ortorrômbrica praticamente pura em hentetracontano; (ii) coexistência entre a fase ortorrômbrica e uma *rotator* predominantemente composta por hexadecano; (iii) transição de fase *rotator*-ortorrômbrica, passando a existir duas fases ortorrômbricas, uma praticamente pura em $C_{41}H_{84}$ e outra com mais de 95% de hexadecano.

A grande diferença entre as previsões considerando a premissa da idealidade da fase *rotator* e a representação por Wilson é a quantidade de hentetracontano na fase *rotator*. Com Wilson a mesma é praticamente pura em hexadecano, enquanto com a fase *rotator* ideal o conteúdo de $C_{41}H_{84}$ varia entre 5% molar (conjunto L) e 11% molar (conjunto K).

Para a Mistura 16, as melhores previsões foram realizadas pelos conjuntos A e J, que previram adequadamente o número de picos, inclusive com a predição bem razoável de sua localização. A previsão foi melhor do que a realizada pelo modelo de MFS (Figura 58).

As curvas calor vs. temperatura geradas para a Mistura 17 pelo modelo de MSS encontram-se na Figura 63.

Figura 63 – Comparação de curvas calor vs temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 17 com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, J, K e L.



Legenda: (a) Com Wilson representando a fase *rotator*. (b) Com Wilson representando a fase *rotator* (ampliação). (c) Com a fase *rotator* ideal. (d) Com a fase *rotator* ideal (ampliação). —●— : Termograma experimental retirado de Oliveira (1998). — : Conjunto A; — : Conjunto J; — : Conjunto K; — : Conjunto L.

A fase *rotator* não foi prevista para a Mistura 17 por nenhum conjunto de correlações quando estava representada pelo modelo de Wilson, ocorrendo em todos os casos a predição de três picos, relacionados à precipitação de cada um dos componentes, levando a formação

de três fases ortorrômbricas. A primeira fase ortorrômbrica formada contém apenas traços de octacosano e hexadecano, sendo praticamente composta de hentetetracontano puro. A segunda fase ortorrômbrica contém pelo menos 96% de octacosano para todos os conjuntos, sendo 3% de $C_{41}H_{84}$. Por fim, a terceira fase ortorrômbrica contém cerca de 83% de hexadecano e 13% de octacosano. Apesar da similaridade das previsões para os quatro conjuntos de correlações, houve diferenças na localização das transições de fase, podendo ser observadas por meio da Figura 63 (a). Os conjuntos K e L foram os que obtiveram melhor localização dos picos.

Foi possível obter uma boa correlação entre a localização dos picos das Misturas 16 e 17, não ocorrendo deslocamento das curvas previstas para a esquerda, como havia ocorrido para as Misturas 14 e 15, cujos dados foram obtidos via ensaios de aquecimento. Pode ter ocorrido uma compensação de erros no modelo, uma vez que os efeitos cinéticos continuam sendo desconsiderados no modelo de MSS.

Com premissa de idealidade da fase *rotator* foi obtida a mesma localização do primeiro pico (da direita para a esquerda) do que a predita com Wilson, relacionado à precipitação do hentetetracontano para todos os conjuntos. Esse resultado deve-se ao fato da previsão da fase formada por $C_{41}H_{84}$ ser ortorrômbrica, representada em ambos os casos por UNIQUAC.

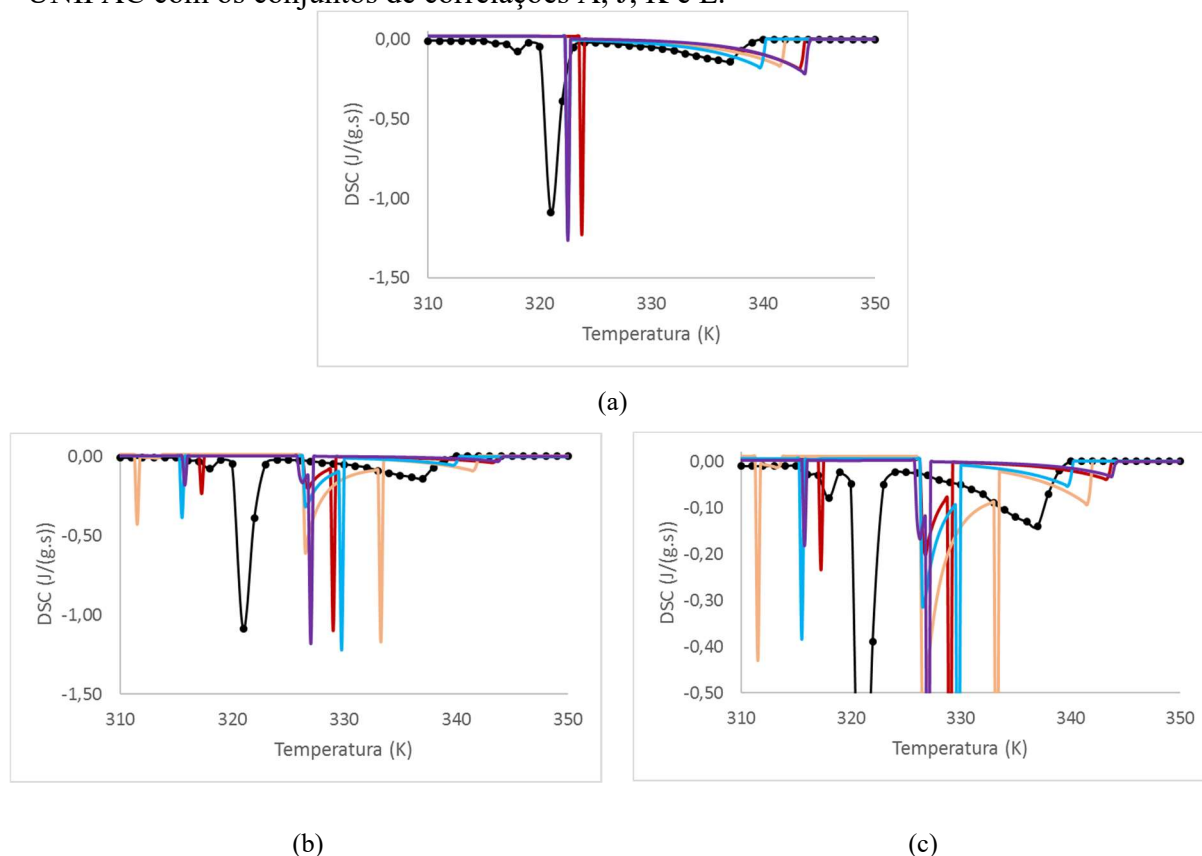
A mesma sequência de formação de fases foi prevista pelos conjuntos A, J, K e L com fase *rotator* ideal: (i) formação de fase ortorrômbrica com pelo menos 99,9% de hentetetracontano; (ii) aparecimento de fase *rotator* com composição que varia entre 45 a 70% de octacosano, 6 a 50% de hexadecano e 3 e 30% de hentetetracontano, dependendo do conjunto adotado; (iii) transição *rotator*-ortorrômbrica, resultando na coexistência entre duas fases ortorrômbricas, uma com 99,9% de $C_{41}H_{84}$ e outra com cerca de 97% de $C_{28}H_{58}$ e 3% de hentetetracontano; (iv) aparecimento de fase *rotator* que coexiste com as duas fases ortorrômbricas anteriores, tendo o hexadecano como componente principal (entre 48 e 76% deste componente, entre 21 e 35% de octacosano e 3 e 17% de hentetetracontano); (v) sistema constituído por três fases ortorrômbricas, uma com 99,9% de $C_{41}H_{84}$, a segunda com cerca de 96% de $C_{28}H_{58}$ e 3% de $C_{41}H_{84}$ e a última com 83% de $C_{16}H_{34}$ e 13% de $C_{28}H_{58}$, mesmo sistema encontrado com a fase *rotator* representada por Wilson a baixas temperaturas.

A representação da fase *rotator* por Wilson teve melhor previsão dos fenômenos térmicos, por não ter possibilitado a formação dessa fase, resultando na predição do mesmo número de picos e com boa previsibilidade de localização, principalmente com os conjuntos

K e L. O modelo de MSS com Wilson para a fase *rotator* teve desempenho superior ao modelo de MFS para a Mistura 17.

A Figura 64 exibe as curvas calor vs. temperatura obtidas pelo modelo de MSS para a Mistura 18.

Figura 64 – Comparação de curvas calor vs temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MSS para a Mistura 18 com representação da fase líquida pelo coeficiente de atividade pela combinação do modelo de *Flory Free-Volume* e do termo residual de UNIFAC com os conjuntos de correlações A, J, K e L.



Legenda: (a) Com Wilson representando a fase *rotator*. (b) Com a fase *rotator* ideal. (c) Com a fase *rotator* ideal (ampliação). —●— : Termograma experimental retirado de Oliveira (1998). — : Conjunto A; — : Conjunto J; — : Conjunto K; — : Conjunto L.

A utilização do modelo de Wilson para a fase *rotator* (Figura 64) previu apenas dois picos para a Mistura 18, relacionados à transição líquido-ortorrômica dos componentes, resultando em uma fase com 99,9% de tetracontano e outra com cerca de 96,5% de tetracosano. O conjunto J foi o que obteve a posição dos picos mais próximos aos experimentais. Na Figura 64 houve sobreposição dos segundos picos para os conjuntos A, J e K.

Com a fase *rotator* ideal foi obtida a seguinte sequência de eventos para os conjuntos A, J, K e L com a redução da temperatura: (i) formação de uma fase ortorrômica com cerca

de 99,9% de tetracontano; (ii) com o aumento da precipitação do tetracosano, a fase ortorrômbica deixa de existir dando lugar a uma *rotator* com composição que varia entre 54 e 78% de $C_{24}H_{50}$, dependendo do conjunto empregado; (iii) a fase líquida deixa de existir, ficando presente apenas uma fase *rotator*; (iv) surge uma fase ortorrômbica (cerca de 98% de tetracontano), que coexiste com a *rotator* (com 82% de tetracosano); (v) a fase *rotator* deixa de existir, coexistindo a partir desse momento duas fases ortorrômbicas, uma com cerca de 99,9% de tetracontano e outra com 97% de tetracosano.

O comportamento de todos os conjuntos foi similar ao descrito no parágrafo anterior, tendo apenas o conjunto K apresentado um pequeno pico para a etapa (iv), conforme pode ser visualizado em baixas temperaturas na Figura 64 (c).

No caso da Mistura 18, houve um deslocamento dos picos modelados para a esquerda, o que pode ser explicado pelo fato de terem sido desconsiderados os efeitos cinéticos na modelagem, que ocorrem no ensaio experimental. Adicionalmente, apesar da mesma sequência de fenômenos térmicos ter sido observada para os quatro conjuntos, as temperaturas de ocorrência foram diferentes, levando a distintas posições dos picos.

A Tabela 38, a Tabela 39 e a Tabela 40 apresentam os valores das funções objetivos calculados para as Misturas 16, 17 e 18, respectivamente, para os conjuntos A, J, K e L e a fase *rotator* ideal e representada pelo modelo de Wilson. A Tabela 41 exibe a média das funções objetivo calculadas para as Misturas 16 a 18. Pode-se concluir que para misturas com grande diferença de tamanho o modelo de Wilson para a fase *rotator* com os conjuntos J e K obtém os melhores resultados.

Tabela 38 – Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs. temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Mistura 16 (Paunovic e Mehrotra, 2000).

Representação da fase <i>rotator</i>	Conjunto A	Conjunto J	Conjunto K	Conjunto L
Wilson	3,1452	3,2997	3,9022	4,2781
Ideal	3,1452	3,2997	3,6387	4,2545

Para as Misturas 16 e 17 foram obtidas melhores representações da curva calor vs. temperatura com o modelo de MSS (Tabela 38, a Tabela 39 e Tabela 33), entretanto devido ao fato do modelo de Wilson com a aplicação do MSS não ter conseguido obter a transição sólido-sólido para a Mistura 18 e a premissa da idealidade da fase *rotator* não ter obtido bons resultados para as misturas com grande diferença de tamanho entre seus componentes (com o

modelo de MSS), houve melhores resultados com o emprego do modelo de MFS (Tabela 33 e Tabela 40).

Tabela 39 – Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Mistura 17 (Paunovic e Mehrotra, 2000).

Representação da fase rotator	Conjunto A	Conjunto J	Conjunto K	Conjunto L
Wilson	3,4208	2,3617	0,9877	1,5392
Ideal	6,1375	6,4445	8,1114	6,3582

Tabela 40 – Comparação das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para a Mistura 18 (Oliveira, 1998).

Representação da fase rotator	Conjunto A	Conjunto J	Conjunto K	Conjunto L
Wilson	5,0762	3,2515	4,0282	5,0636
Ideal	7,0636	7,1647	8,1868	5,9814

Tabela 41 – Média das funções objetivo calculadas pela Equação (109), comparando as curvas calor vs temperatura modeladas a partir das correlações A, J, K e L para as Misturas 16 e 17 (Paunovic e Mehrotra, 2000) e Mistura 18 (Oliveira, 1998).

Representação da fase rotator	Conjunto A	Conjunto J	Conjunto K	Conjunto L
Wilson	3,8807	2,9710	2,9727	3,6270
Ideal	5,4488	5,6363	6,6456	5,5314

Embora o modelo de MSS seja promissor na modelagem de curvas calor vs. temperatura, com previsão das transições sólido-sólido, são necessários estudos mais aprofundados relacionados ao melhor modelo para representação da fase sólida *rotator*, pois o modelo de *Chain Delta Lattice* não pode ser utilizado para misturas em que o tamanho dos componentes é muito diverso; a premissa da idealidade desta fase para estas misturas (16, 17 e 18) também não obteve bons resultados; e o modelo de Wilson com MSS, conseguiu prever bem o termograma para as Misturas 17 e 18, no entanto o bom desempenho deve-se principalmente pela ausência da previsão da fase *rotator*, cujo modelo deveria representar. Adicionalmente, a posição da transição sólido-sólido nas misturas com pequena diferença de tamanho entre os componentes (Misturas 13 a 15) fica bem distante da experimental com o modelo de Wilson para a fase *rotator*.

O modelo de Wilson aplicado à fase sólida de n-parafinas foi desenvolvido por Coutinho et al. (1996) para a fase ortorrômbica, sendo justificada sua adequabilidade justamente pela baixa capacidade de rotação das moléculas ao longo de seus eixos e a redução dos efeitos entrópicos devido à redução de vibrações moleculares. Uma vez que esse comportamento não é característico de fases *rotator* e a partir dos resultados obtidos na modelagem da curva calor vs. temperatura pelo modelo de MSS, conclui-se que o modelo de Wilson não é uma representação para a fase *rotator* que descreve adequadamente suas propriedades, conforme foi sugerido e utilizado por Heidemann et al. (2005).

3.3 Estimativa das composições

Através da comparação entre curvas DSC experimentais e termogramas modelados conforme Seção 2.4, pretende-se estimar a composição da alimentação de uma mistura de n-parafinas, informando quais são os componentes dessa mistura. O procedimento para realizar essa comparação emprega o algoritmo enxame de partículas, abordado na Seção 2.5.

A estimativa das composições foi realizada apenas para os modelos SS e MFS. Apesar do modelo de MSS ser promissor na execução desse procedimento, ainda é necessário aprimorar o modelo de representação da fase *rotator*, além de reduzir o tempo de avaliação da função objetivo (109), que está excessivo. Esse tempo excessivo torna proibitiva a avaliação da estimativa das composições pelo modelo de MSS.

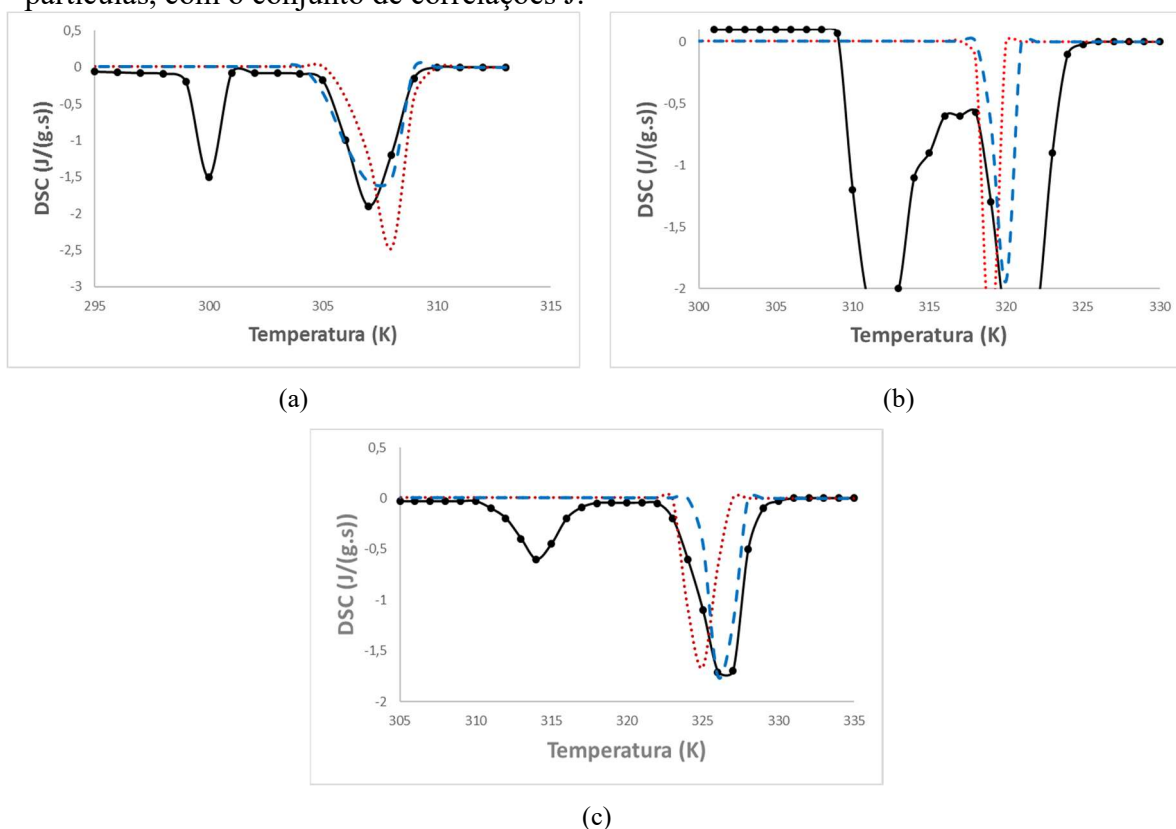
O conjunto J foi selecionado para o procedimento, uma vez que foi o melhor para o modelo de MFS e obteve bons resultados para o SS. O erro relativo para as composições previstas está apresentado considerando o erro da função de Gauss com intervalo de confiança de 95,45%.

3.3.1 Modelo de Solução Sólida (SS)

Foram estimadas as composições das Misturas 13 a 15 pelo modelo de SS. As curvas calor vs. temperatura dessas misturas, geradas com a composição experimental, foram apresentadas na seção 3.1.1, assim como foram discutidas as fases sólidas presentes.

As composições médias encontradas pelo exame de partículas foram: $(13,50 \pm 0,01)$ % para o $C_{18}H_{38}$ na Mistura 13, $(7,13 \pm 0,01)$ % para o $C_{22}H_{46}$ na Mistura 14 e $(16,20 \pm 0,01)$ % para o $C_{24}H_{50}$ na Mistura 15. A Figura 65 apresenta as curvas calor vs. temperatura modeladas pelo modelo de SS com as composições experimentais e as previstas pelo algoritmo exame de partículas.

Figura 65 – Comparação de curvas calor vs. temperatura experimentais e geradas pelo modelo de SS para as composições experimentais e encontradas pelo algoritmo exame de partículas, com o conjunto de correlações J.



Legenda: (a) Mistura 13 - $C_{18}H_{38}$ (10,00% molar)/ $C_{20}H_{42}$ (Fu et al., 2011b), composição encontrada pelo algoritmo: $C_{18}H_{38}$ $(13,50\% \pm 0,01)$ molar. (b) Mistura 14 - $C_{22}H_{46}$ (15,00% molar)/ $C_{23}H_{48}$ (Nouar et al., 1998a), composição encontrada pelo algoritmo: $C_{22}H_{46}$ $(7,13\% \pm 0,01)$ molar. (c) Mistura 15 - $C_{24}H_{50}$ (26,52% molar)/ $C_{26}H_{54}$ (Oliveira, 1998), composição encontrada pelo algoritmo: $C_{24}H_{50}$ $(16,20\% \pm 0,01)$ molar.
 —●—: Termograma experimental. — — curva modelada com a composição prevista pelo algoritmo.
 curva modelada com a composição experimental.

Avaliando a Figura 65 e as composições encontradas pelo algoritmo exame de partículas, percebe-se que foram estimadas composições maiores para o $C_{18}H_{38}$ na Mistura 13, cujo dado experimental foi obtido em curva de resfriamento, e menores para os componentes mais leves das Misturas 14 e 15, em que o termograma experimental foi gerado via aquecimento. Esse aspecto já foi discutido na seção 3.2.1, e deve-se ao fato de que as transições de fase no ensaio experimental não ocorrem no equilíbrio termodinâmico

(Srivastava et al., 1993a), levando a um atraso na posição dos eventos térmicos em comparação aos modelados, que não levam em conta os efeitos cinéticos.

Embora tenham ocorrido diferenças entre as composições experimentais e as estimadas, percebe-se, observando as curvas vermelha e azul da Figura 65, que as posições dos picos das curvas modeladas com a composição experimental e as encontradas via enxame de partículas, diferem-se em apenas 1K. Dessa forma, levando em conta que a transição de fase do ensaio DSC não ocorre no equilíbrio termodinâmico (Srivastava et al., 1993a) e que o critério de reprodutibilidade para a transição de fase sólido-líquido estabelecido pela norma ASTM D4419-90 (2015) é de 3,5°C, considera-se que o enxame de partícula teve um resultado bem satisfatório na estimativa da composição das Misturas 13 a 15 pelo modelo de SS, apenas com a previsão do pico relativo a transição sólido-líquido.

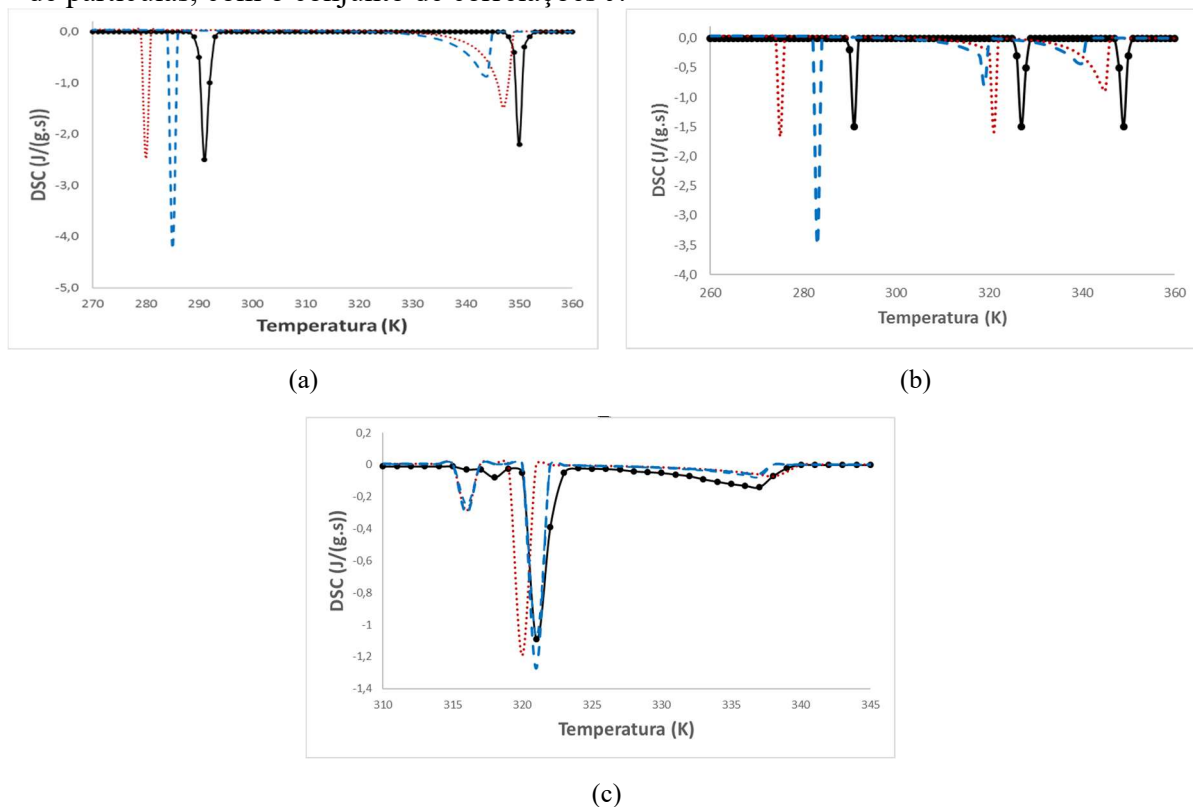
3.3.2 Modelo de Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFS)

A seguir, na Figura 66, são apresentadas as curvas calor vs. temperatura modeladas pelo modelo de MFS geradas com as composições experimentais e as encontradas pelo enxame de partícula para as Misturas 16 a 18. As curvas calor vs. temperatura dessas misturas, geradas com a composição experimental foram apresentadas na Seção 3.2.2, assim como foram discutidas as fases sólidas presentes.

Foi obtido pelo algoritmo enxame de partículas uma composição de (69,70%±0,01) para o hexadecano na Mistura 16. Para a Mistura 17 foi prevista a seguinte composição: C₁₆H₃₄ (57,00%±0,01) molar/ C₂₈H₅₈ (26,29%±0,01) molar. A posição do primeiro pico (da direita para a esquerda) da Mistura 16 e as posições dos dois primeiros picos para a Mistura 17, modelados com as composições experimentais (curvas vermelhas na Figura 66 (a) e (b)), ficaram mais próximas do que as posições desses picos geradas com a composição encontrada pelo algoritmo enxame de partículas. Entretanto, o último pico para essas duas misturas ficou mais próximo ao experimental com a composição predita pelo algoritmo enxame de partículas (curvas azuis na Figura 66 (a) e (b)). Nenhum dos picos modelados com as composições encontradas pelo algoritmo enxame de partículas para as Misturas 16 e 17 ficaram próximos aos experimentais, mas a soma das distâncias entre os picos modelados e os experimentais

$\|T_{pico}^{exp} - T_{pico}^{mod}\|$ nesse caso foi menor, devido à menor distância entre as posições dos últimos picos em relação aos experimentais.

Figura 66 – Comparação de curvas calor vs temperatura experimentais e geradas pelo modelo de MFS para as composições experimentais e encontradas pelo algoritmo enxame de partículas, com o conjunto de correlações J.



Legenda: (a) Mistura 16 - $C_{16}H_{34}$ (50,00% molar)/ $C_{41}H_{84}$ (Paunovic e Mehrotra, 2000), composição encontrada pelo algoritmo: $C_{16}H_{34}$ ($69,70\% \pm 0,01$) molar. (b) Mistura 17 - $C_{16}H_{34}$ (34,00% molar)/ $C_{28}H_{58}$ (32,00% molar)/ $C_{41}H_{84}$ (Paunovic e Mehrotra, 2000), composição encontrada pelo algoritmo: $C_{16}H_{34}$ ($57,00\% \pm 0,01$) molar/ $C_{28}H_{58}$ ($26,29\% \pm 0,01$) molar. (c) Mistura 18 - $C_{24}H_{50}$ (83,30% molar)/ $C_{40}H_{82}$ (Oliveira, 1998), composição encontrada pelo algoritmo: $C_{24}H_{50}$ ($86,76\% \pm 0,01$) molar. —●—: Termograma experimental. — — curva modelada com a composição prevista pelo algoritmo. curva modelada com a composição experimental.

O fato do modelo de MFS não ter conseguido prever a posição do último pico foi abordado na Seção 3.2.2, e deve-se principalmente ao fato de que, conforme mencionado por Paunovic e Mehrotra (2000), as fases sólidas não são puras, apesar da grande diferença de tamanho entre os componentes. O modelo de MSS conseguiu prever melhores posições para esses picos com a composição experimental, levando à precipitação de sólidos compostos majoritariamente por hexadecano (evento térmico associado ao último pico) que não são puros, com cerca de 95% de $C_{16}H_{34}$ para a Mistura 16 e 83% para a Mistura 17, conforme exposto na Seção 3.2.3.

O algoritmo enxame de partículas previu uma composição de $(86,6\% \pm 0,01)$ molar para o tetracosano na Mistura 18, próxima à experimental, de 83,3%. Apesar do ensaio ter sido realizado por uma curva de aquecimento, a composição predita para o tetracosano foi superior à experimental, o oposto do que ocorreu para as Misturas 14 e 15 pelo modelo de SS. Fato que pode estar relacionado a uma compensação de erros, entre os termos do modelo de MFS.

Conforme já abordado na Seção 3.2.2, os picos estão relacionados às transições sólido-líquido de ambos os componentes e à transição sólido-sólido do tetracosano. A posição do terceiro pico não conseguiu ser prevista nem com a composição experimental, nem com a encontrada via algoritmo enxame de partículas, o que pode ter ocorrido devido à fase sólida não ser pura.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Três modelagens termodinâmicas para a precipitação de parafinas foram estudadas, referidas como modelo de solução sólida (SS), modelo de múltiplas fases sólidas puras (MFS) e modelo de múltiplas soluções sólidas (MSS). Foram desenvolvidos algoritmos de cálculo para a geração da curva de precipitação, além da curva calor *versus* temperatura e de uma metodologia para encontrar a composição de misturas de n-alcenos a partir de ensaios de calorimetria diferencial de varredura.

A influência da representação da fase líquida pelo coeficiente de fugacidade, equação de Peng-Robinson, e pelo coeficiente de atividade, combinação do modelo *Flory Free-Volume* e do termo residual do modelo UNIFAC, foi avaliada. Apesar de terem sido obtidos bons resultados para a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) empregando a equação de Peng-Robinson para a fase líquida, tanto pelo modelo de SS quanto pelo de MFS, quando essa representação é mantida para essa fase na previsão da curva de precipitação, o resultado torna-se insatisfatório, com distanciamento significativo dos dados experimentais, levando ao aumento da quantidade de sólido precipitado.

O modelo de SS obteve bons resultados na previsão de curvas de precipitação para misturas que, com exceção do solvente, não possuem grande diferença de tamanho entre seus componentes. Entretanto, para as misturas com amplo espectro de tamanho de n-alcenos, o modelo de SS superestima a quantidade de sólido precipitado, além de prever uma quantidade maior de solvente na fase sólida.

Com o modelo UNIQUAC é permitida a formação de múltiplas soluções sólidas. Dessa forma, a presença de componentes com grandes diferenças de tamanho na mesma solução é minimizada, reduzindo a possibilidade de interação pela ocorrência de dobra da n-parafina mais longa. Adicionalmente, o modelo UNIQUAC é mais eficiente na representação de compostos parafínicos mais leves, levando a melhores previsões para a fase sólida (Coutinho, Mirante e Pauly, 2006).

Com o modelo de MFS ocorreu a subestimação da quantidade de sólido precipitado em relação aos dados experimentais e ao previsto pelos modelos de SS e MSS. Esmailzadeh, Fathikalajahi e Ghanaei (2006) corroboram com essa conclusão.

Além das três metodologias para previsão do fenômeno de precipitação de parafinas, foram avaliadas três representações para a fase *rotator* no modelo de MSS: Ideal (conforme sugerido por Provost et al., 1999), modelo de Wilson (utilizado para esse intuito por

Heidemann et al., 2005) e *Chain Delta Lattice* multicomponente (desenvolvido por Coutinho, Andersen e Stenby (1996) para fase *rotator* de misturas binárias e estendido para misturas multicomponentes na presente tese).

A idealidade da fase *rotator* não obteve bons resultados para misturas com uma quantidade grande de solvente, levando a previsões de quantidades excessivas desse componente na fase sólida. Foram encontrados erros menores para a curva de precipitação e previsão da composição global da fase sólida com a representação da fase *rotator* por Wilson.

Curvas calor vs. temperatura para misturas com pequena diferença de tamanho entre seus componentes foram geradas pelos modelos de SS e MSS. As curvas modeladas neste caso seguiram a seguinte tendência: ficaram à direita da experimental para curvas de resfriamento e à esquerda para curvas de aquecimento. Esses comportamentos se justificam, uma vez que a modelagem proposta não leva em conta os efeitos cinéticos.

O modelo de MSS conseguiu reproduzir melhor as curvas DSC experimentais de misturas com pequenas diferenças de tamanho entre seus componentes, utilizando a premissa da idealidade da fase *rotator*. O modelo de Wilson, que obteve os melhores resultados para curvas de precipitação com misturas com solventes, não conseguiu prever bem a temperatura de transição sólido-sólido para essas misturas. O modelo de MSS obteve desempenho superior ao do SS para essas misturas, resultando em menores valores de função objetivo. Um contribuinte para esse fato refere-se à incapacidade do modelo de SS prever o evento térmico relacionado a transição sólido-sólido, que ocorreu nestas misturas, levando ao acréscimo de penalidade. O modelo de *Chain Delta Lattice* obteve melhor previsão da posição dos picos para essas misturas do que Wilson.

A premissa da idealidade da fase *rotator* em conjunto com o modelo de MSS obteve resultados ruins para misturas com grande diferença de tamanho entre seus componentes, com falhas no número e na localização dos picos, com previsões da presença da fase *rotator*.

Para as misturas com grande diferença de tamanho entre seus componentes foram obtidas melhores representações da curva calor vs. temperatura com o modelo de MSS com Wilson para a fase *rotator*, principalmente por não ter possibilitado a formação dessa fase. O modelo de MFS não conseguiu prever a posição adequada dos picos dessas misturas, pois apesar da grande diferença de tamanho entre os componentes, foi observado que as fases sólidas não são puras (Paunovic e Mehrotra, 2000), tendo o modelo de MSS obtido um melhor desempenho.

Pelo exposto, embora o modelo de MSS seja promissor na modelagem de curvas calor vs. temperatura, com previsão das transições sólido-sólido, são necessários estudos mais

aprofundados relacionados ao melhor modelo para representação da fase sólida *rotator*. O modelo de Wilson aplicado a fase sólida de n-parafinas foi desenvolvido por Coutinho et al. (1996) para a fase ortorrômbica, mas não descreveu de forma adequada as propriedades da fase *rotator*, mesmo tendo sido sugerido e utilizado por Heidemann et al. (2005). Conclui-se que o modelo de Wilson prevê não-idealidade maior do que a esperada para misturas de n-parafinas com tamanhos bem próximos, situação na qual os modelos ideal e *Chain Delta Lattice* obtiveram resultados satisfatórios.

Cerca de sessenta correlações de propriedades de n-parafinas foram estudadas, a fim de estabelecer quais levariam à melhor previsão do fenômeno de precipitação de parafinas. Após comparação com dados de propriedades de compostos puros, as correlações foram separadas em conjuntos, de acordo com recomendações de autores que sugeriram modelos de precipitação de parafinas. O desempenho desses conjuntos foi avaliado, considerando os resultados modelados para a TIAC, e as curvas de precipitação e calor vs. temperatura. Após avaliação das TIACs concluiu-se que aqueles que continham correlações que geravam valores para entalpia e temperatura de fusão bem inferiores aos dados experimentais eram os que levavam a piores resultados.

Para as curvas de precipitação pelo modelo de SS os melhores conjuntos de correlações foram os propostos por Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikaljahi (2007), por Ji et al. (2004) e por Nichita, Goual e Firoozabad (2001). Na modelagem da curva calor vs. temperatura, sem a presença de solvente, foram obtidas melhores previsões com o conjunto que obteve a melhor comparação com os dados experimentais dos compostos puros e os propostos por Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikaljahi (2007) e Nichita, Goual e Firoozabad (2001). Ao término da avaliação dos termogramas, o modelo de MFS obteve melhores resultados com os conjuntos propostos por Chen et al. (2007), Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikaljahi (2007) e Nichita, Goual e Firoozabad (2001).

Quanto ao modelo de MSS, dependendo do conjunto adotado, há uma grande variação de fases sólidas presentes, assim como da temperatura de transição sólido-sólido. Após a avaliação das curvas de precipitação foi concluído que os melhores conjuntos seriam os propostos por Coutinho e Dauridon (2001) e por Coutinho (2000), além do melhor quando comparados com os dados experimentais dos compostos puros, que obteve bons resultados para misturas que possuem dois grupos com n-parafinas com números consecutivos de átomos de carbono, com diferença de tamanho entre ambos os agrupamentos. Na avaliação das curvas calor vs. temperatura o melhor conjunto foi o que obteve a melhor comparação com os dados experimentais dos compostos puros, e os propostos por Nichita, Goual e

Firoozabad (2001) e Coutinho e Dauridon (2001) para misturas com pequena diferença de tamanho entre os componentes, e os propostos por Nichita, Goual e Firoozabad (2001) e Coutinho e Dauridon (2001) para grandes diferenças de tamanho.

Embora tenha sido realizado um estudo extensivo de conjuntos de correlações, fica difícil determinar qual é o melhor para todos os casos. Observando os conjuntos estudados, percebe-se que o proposto por Nichita, Goual e Firoozabad (2001) foi o esteve mais presente entre os melhores resultados, e por esse motivo foi o utilizado na estimativa das composições de misturas de n-parafinas pelos modelos de SS e MFS. Entretanto, essa conclusão pode ser alterada, caso venha a ser utilizado um novo modelo para representação da fase *rotator*.

Através da comparação entre curvas DSC experimentais e os termogramas modelados foi estimada a composição da alimentação de misturas com pequena diferença de tamanho entre seus componentes pelo modelo de SS e de misturas com diferenças de tamanho significativo pelo de MFS, informando quais são os componentes dessa mistura. O procedimento para realizar essa comparação emprega o algoritmo enxame de partículas.

Embora tenha havido diferenças entre as composições experimentais e as estimadas pelo modelo de SS, as posições dos picos das curvas modeladas com a composição experimental e a encontrada via enxame de partículas, diferem-se em apenas 1K. Dessa forma, levando em conta que a transição de fase do ensaio DSC não ocorre no equilíbrio termodinâmico e que o critério de reprodutibilidade para a transição de fase sólido-líquido estabelecido pela norma ASTM D4419-90 (2015) é de 3,5°C, considera-se que o enxame de partículas teve um resultado bem satisfatório na estimativa da composição das misturas pelo modelo de SS. O modelo de MFS não previu bem a composição de misturas com grande diferença de tamanho entre seus componentes. Destaca-se, no entanto, que foi observada experimentalmente a formação de fases sólidas não puras, contrariando a premissa do modelo de MFS.

Ressalta-se que a consideração da fase sólida *rotator* e de fases sólidas ortorrômicas concomitantemente no fenômeno de precipitação de parafinas havia sido realizado apenas no trabalho de Heidemann et al. (2005). Ainda assim, nesse trabalho não foram comparadas as curvas experimentais e as composições globais das fases sólidas, além de terem sido previstas muitas fases sólidas para misturas com componentes que apresentam números de carbono consecutivos, atributo que deveria levar à formação de apenas uma solução sólida (Dirand et al., 1998). A consideração da transição sólido-sólido é crucial na previsão da curva calor vs. temperatura, pois corresponde a evento térmico bem significativo em ensaios DSC.

Outra contribuição do presente trabalho é a metodologia de geração da curva calor vs. temperatura, que pode ser utilizada para avaliar a melhor representação da fase *rotator*, assim como para comparar os termogramas modelados com os experimentais, de forma a prever uma possível composição para as misturas. Ressalta-se que uma das principais limitações dos modelos termodinâmicos de precipitação de parafinas é justamente a determinação da distribuição de n-parafinas em uma mistura (Coto et al., 2010). Dessa forma, caso esse modelo venha a ser estendido para misturas mais complexas, pode levar a boas previsões dessa distribuição de n-parafinas, contribuindo para melhores previsões do fenômeno.

Coto et al. (2010) propôs uma metodologia para prever a distribuição de n-parafinas utilizando ensaios DSC e HTGC, entretanto, foi considerado apenas o modelo de MFS, com a fase líquida ideal e sem a previsão da transição sólido-sólido. A metodologia apresentada neste trabalho prevê a formação de múltiplas soluções sólidas, com a possibilidade de ocorrer, inclusive, a transição sólido-sólido, além de utilizar dados de apenas um ensaio laboratorial (DSC).

Essa metodologia é promissora, entretanto, é necessário continuar o estudo, principalmente para determinar a melhor representação da fase *rotator* e a extensão dessa metodologia para misturas mais complexas e cortes de petróleo. Adicionalmente, é necessário melhorar o tempo de avaliação da função objetivo para o modelo de MSS, para viabilizar a sua aplicação na estimativa das composições de misturas.

REFERÊNCIAS

- ABRAMS, D. S. PRAUSNITZ, J. M. *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. AIChE Journal*, v. 21, p. 116-128, 1975.
- ACHOUR, Z. et al. Thermodynamic properties of the n-alkanes C₁₉H₄₀ to C₂₆H₅₄ and their binary phase diagrams. *Journal of Thermal Analysis*, v. 51, p. 477-488, 1998.
- ACHOUR-BOUDJEMA, Z.; BOUROUKBA, M.; DIRAND, M. Binary phase diagram of molecular alloys of the consecutive even-numbered n-alkanes n-tetracosane (C₂₄H₅₀) and n-hexacosane (C₂₆H₅₄). *Thermochimica Acta*, v. 276, p. 243-256, 1996.
- ACHOUR-BOUDJEMA, Z. et al. Structural behavior of n-tetracosane and n-hexacosane mixtures. *Journal of Molecular Structure*, v. 354, p. 197-211, 1995.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4419-90: Standard test method for measurement of transition temperatures of petroleum waxes by differential scanning calorimetry (dsc). West Conshohocken, 2015, 4 p.
- BARBILLON, P. et al. Variation d'enthalpie subie de 260 K a 340 K par les 11-paraffines. comprises entrel' octadecane et l'hexacosane. *Journal de Chimie Physique et de Physico-chimie Biologique*, v. 88, p. 91-113, 1991.
- BRIARD, A.; BOUROUKBA, M.; DIRAND, M. Estimation of the enthalpy of formation of multi-alkane synthetic mixtures: measurement by mixing calorimetry and modeling by the UNIQUAC model. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 49, p. 899-906, 2004.
- BRIARD, A. et al. Thermodynamic and structural analyses and mechanisms of the crystallization of multi-alkane model mixtures similar to petroleum cuts. *Fuel*, v. 85, p. 764-777, 2006.
- BRIARD, A. et al. Thermodynamic properties of multi-alkane synthetic and real petroleum mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 49, p. 1201-1213, 2004.
- BROADHURST, M. G. An Analysis of the solid phase behavior of normal paraffins. *Journal of Research*, v. 66A, p. 241-249, 1962.
- CHAZHENGINA, S. Y. et al. Phase Transitions of n-Alkanes as Rotator Crystals. *Journal of Molecular Structure*, v. 647, p. 243-257, 2003.
- CHEN, W. et al.; Thermodynamic phase equilibria of wax precipitation in crude oils. *Fluid Phase Equilibria*, v. 255, p. 31-36, 2007.
- CHEVALLIER, V. et al. Crystallization of a multiparaffinic wax in tetradecane. *Fuel*, v. 79, p. 1743-1750, 2000.

CHEVALLIER, V. et al. Mixtures of numerous different n-alkanes: 1 structural studies by x-ray diffraction at room temperature: correlation between the crystallographic long c parameter and the average composition of multi-alkane phases. *Polymer*, v. 40, p. 2121-2128, 1999a.

CHEVALLIER, V. et al. Mixtures of numerous different n-alkanes: 2 studies by x-ray diffraction and differential thermal analysis with increasing temperature. *Polymer*, v. 40, p. 2129-2137, 1999b.

CHEVALLIER, V. et al. Temperature and enthalpies of solid-solid and melting transitions of the odd-numbered n-alkanes C₂₁, C₂₃, C₂₅, C₂₇, and C₂₉. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 46, p. 1114-1122, 2001.

COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION INC. Copper-Nickel Creates Two Dream-team Alloys for Sea-water Applications. *Innovations*, 2006.

COTO, B. et al.; Analysis of paraffin precipitation from petroleum mixtures by means of DSC: Iterative procedure considering solid-liquid equilibrium equations. *Fuel*, v. 89, p. 1087-1094, 2010.

COUTINHO, J. A. P.; A thermodynamic model for predicting wax formation in jet and diesel fuels. *Energy and Fuels*, v. 14, p. 625-631, 2000.

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.; 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.; ANDERSEN, S. I.; STENBY, E. H.; Solid-liquid equilibrium of n-alkanes using the chain delta lattice parameter model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, p. 138-145, 1996.

COUTINHO, J. A. P.; DAURIDON, J. L. Low Pressure modeling of wax formation in crude oils. *Energy & Fuels*, v. 15, p. 1454-1460, 2001.

COUTINHO, J. A. P. et al. A Local Composition Model for Paraffinic Solid Solutions. *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 12, p. 3273-3282, 1996.

COUTINHO, J. A. P. et al.; Reliable wax predictions for flow assurance. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 1081-1088, 2006.

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, 2006.

COUTINHO, J. A. P.; RUFFIER-MÉRAY, V. Experimental measurements and thermodynamic modeling of wax formation in undercooled solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 4977-4983, 1997.

COUTINHO, J. A. P.; STENBY, E. H.; Predictive local composition models for solid/liquid equilibrium in n-alkane systems: wilson equation for multicomponent systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 918-925, 1996.

CRAIG, S. R. et al. Investigation into the structures of some normal alkanes within the homologous series $C_{13}H_{28}$ to $C_{60}H_{122}$ using high-resolution synchrotron x-ray powder diffraction. *Journal of Materials Chemistry*, v. 4, p. 977-981, 1994.

DADGOSTAR, N.; SHAW, J. M. A Predictive correlation for the constant-pressure specific heat capacity of pure and ill-defined liquid hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, v. 313, p. 211-226, 2012.

DAUPHIN, C. et al. Wax content measurements in partially frozen paraffinic systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 161, p. 135-151, 1999.

DENICOLO, I.; CRAIEVICH, A. F.; DOUCET, J. X-ray diffraction and calorimetric phase study of a binary paraffin: $C_{23}H_{48}$ - $C_{24}H_{50}$. *Journal of Chemical Physics*, v. 80, p. 6200-6203, 1984.

DIPPR Data Compilation of Pure Compounds Properties. Disponível em: <<http://www.aiche.org/dippr>>.

DIRAND, M.; ACHOUR-BOUDJEMA, Z. Structural evolution versus temperature of the β phase of the *n*-eicosane/*n*-docosane system: *rotator* transitions. *Journal of Molecular Structure*, v. 375, p. 243-248, 1996.

DIRAND, M. et al. Multicomponent paraffin waxes and petroleum solid deposits: structural and thermodynamic state. *Fuel*, v. 77, p. 1253-1260, 1998.

DIRAND, M. et al. Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 47, p. 115-143, 2002a.

DIRAND, M. et al. Temperatures and enthalpies of (solid + solid) and (solid + liquid) transitions of n-alkanes. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 34, p. 1255-1277, 2002b.

DORSET, D. L. Crystal structure of n-paraffin solid solutions: an electron diffraction study. *Macromolecules*, v. 18, p. 2158-2163, 1985.

DOUCET, J.; DENICOLO, I.; CRAIEVICH, A. X-ray study of the “*rotator*” phase of the odd-numbered paraffins $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$ e $C_{21}H_{44}$. *Journal of Chemical Physics*, v. 75, p. 1523-1529, 1981.

DOUCET, J. et al. Evidence of a phase transition in the *rotator* phase of oddnumbered paraffins $C_{23}H_{48}$ and $C_{25}H_{52}$. *Journal of Chemical Physics*, v. 75, p. 5125-5127, 1981.

- DURUPT, N. et al. Heat capacities of liquid long-chain alkanes. *Thermochimica Acta*, v. 274, p. 73 -80, 1996.
- ELBRO, H. S.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. A new simple equation for the prediction of solvent activities in polymer solutions. *Macromolecules*, v. 23, p. 4707 - 4714, 1991
- ESCOBAR-REMOLINA, J. C. M.; BARRIOS-ORTIZ, W.; SANTOYO-RAMIREZ, G. Multi-solid model modified to predict paraffin precipitation in petroleum fluids at high temperatures and pressures. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, v. 3, p. 35-52, 2009.
- 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.
- ESMAEILZADEH, F.; FATHI KALJAH, J.; GHANAEI, E. Investigation of different activity coefficient models in thermodynamic modeling of wax precipitation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 248, p. 7-18, 2006.
- FAUST, H. R. The thermal analysis of waxes and petrolatums. *Thermochimica Acta*, v. 26., p. 383-398, 1978.
- FINKE. H.L.. et al. Benzothiophene: heat capacity. heat of transition. heat of fusion and entropy. an order-disorder transition. *Journal of the American Chemical Society*, v. 76, p. 854-857, 1954.
- FLORY, P. J. Fifteenth spiers memorial lecture: thermodynamics of polymer solutions. *Discussions of the Faraday Society*, v. 49, p. 7-29, 1970.
- FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, p. 1086-1099, 1975.
- FU, D. et al. Confined crystallization of binary n-alkane mixtures: stabilization of new *rotator* phase by enhanced surface freezing and weakened intermolecular interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p.15031-15036, 2011a.
- FU, D. et al. Crystallization behavior of binary even-even n-alkane mixtures in microcapsules: effect of composition and confined geometry on solid-solid phase separation. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 115, p.4632-4638, 2011b.
- FUENTES, M. D. R. Asseguramiento de flujo em crudos de petróleo: estudio de la precipitación de parafinas. 2010. 577 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Ambiental) –Universidad Rei Juan Carlos, Madrid, 2010.
- GARNER, W.E.; VAN BIBBER, K.; KING, AM. The melting points and heats of crystallization of the normal long-chain hydrocarbons, *Journal of Chemical Society*, p. 1533-1541, 1931.

GASEM, K. A. et al. A modified temperature dependence for the Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 181, p. 113-125, 2001.

GERSON, A. R. et al. The role of growth environment on the crystallization of normal alkanes in the homologous series from C₁₈H₃₈ to C₂₉H₆₀. *Journal of Crystal Growth*, v. 128, p. 1176-1181, 1993.

GHANAIE, E.; ESMAEILZADEH, F.; FATHIKALJAH, J. A new predictive thermodynamic model in the wax formation phenomena at high pressure condition. *Fluid Phase Equilibria*, v. 254, p. 126-137, 2007.

GHANAIE, E.; ESMAILZADEH, F.; FATHIKALJAH, J. High pressure phase equilibrium of wax: A new thermodynamic model. *Fuel*, p. 900-909, 2014.

GHANAIE, E.; ESMAILZADEH, F.; FATHIKALJAH, J. New multi-solid thermodynamic model for the prediction of wax formation. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, p. 44-49, 2008.

GHANAIE, E.; ESMAEILZADEH, F.; FATHIKALJAH, J. Wax formation from paraffinic mixtures: A simplified thermodynamic model based on sensitivity analysis together with a new modified predictive UNIQUAC. *Fuel*, v. 99, p. 235-244, 2012.

GHOGOMU, P. M. et al. Dissolution of some normal alkanes in ethylbenzene: deduction of the enthalpy of mixing two n-alkanes in the solid state. *Thermochimica Acta*, v. 294, p. 147-155, 1997a.

GHOGOMU, P. M. et al. On the ideality of liquid mixtures of long-chain n-alkanes. *Thermochimica Acta*, v. 306, p. 68-71, 1997b.

GHOGOMU, P. M. et al. The solubility of n-alkanes C₁₃H₂₈ to C₃₆H₇₄ and of some binaries in various organic solvents. *Journal of Thermal Analysis*, v. 53, p. 49-56, 1998.

GILBERT, E. P. et al. N-paraffin solid solutions: modification of phase separation with carbon number. *Chemical Physics Letters*, v. 255, p. 373-377, 1996.

GOPINATHAN, N.; SARAF, D. N. Predict heat of vaporization of crudes and pure components Revised II. *Fluid Phase Equilibria*, v. 179, p. 277-284, 2001.

HAMMAMI, A.; MEHROTRA, A. K. Liquid-solid-solid thermal behavior of n-C₄₄H₉₀+n-C₅₀H₁₀₂ and n-C₂₅H₅₂+n-C₂₈H₅₈ paraffinic binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 111, p. 253-272, 1995.

HANDOO, J. et al. Thermal properties of some petroleum waxes in relation to their composition. *Fuel*, v. 68, p. 1346-1348, 1989.

HEIDEMANN, R. A. et al. Wax Precipitation Modeled with Many Mixed Solid Phases. *AIChE Journal*, v. 51, n. 1, p. 298-308, 2005.

JL, H. Y. et al. Wax phase equilibria: developing a thermodynamic model using a systematic approach. *Fluid Phase Equilibria*, v. 216, p. 201-207, 2004.

- JIN, Y.; WUNDERLICH, B. Heat capacities of paraffins and polyethylene. *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, p. 9000-9007, 1991.
- JOUTI, B. et al. Phase diagram of n-heneicosane and n-tricosane molecular alloys. *Journal of Molecular Structure*, v. 382, p. 49-56, 1996.
- JOUTI, B. et al. Structural evolutions of the n-heneicosane and n-tricosane molecular alloys at 293K. *Journal of Molecular Structure*, v. 356, p. 191-199, 1995.
- KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle Swarm Optimization. *Proceedings IEEE International Conference on Neural Networks*, p. 1942-1948, 1995.
- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A Modified UNIFAC Group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26, p. 2274-2286, 1987.
- LAŠTOVKA, V. ET AL. A similarity variable for estimating the heat capacity of solid organic compounds part ii. application: heat capacity calculation for ill-defined organic solids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 268, p. 134-141, 2008.
- LEIBOVICI, C. F.; NEOSCHIL, J. A solution of rachford-rice equations for multiphase Systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 112, p. 217-221, 1995.
- LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J. M.; Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE Journal*, v. 42, n. 1, p.239-248, 1996.
- LOURDIN, D. et al. Thermobarometric and differential scanning calorimetric study of the polymorphism of some even and odd paraffins (C26, C27, C40, C60). *Thermochimica Acta*, v. 204, p. 99-110, 1992.
- LOURENS, J. A. J.; REYNHARDT, E. C. NMR Investigation in fischer-tropsch waxes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 12, p. 1963-1971, 1979.
- LUYT, A. S.; KRUPA, I. Thermal behaviour of low and high molecular weight paraffin waxes used for designing phase change materials. *Thermochimica Acta*, v. 467, p. 117-120, 2008.
- MARIANO, J. B. *Impactos Ambientais do Refino de Petróleo*. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2005.
- 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, p. 1895-1907, 1997.
- MARINHO JR, I. P. *Petróleo: Política e Poder*. Rio de Janeiro: Ed. José Olympio S.A., 1989.
- MARONCELLI, M. et al. Nonplanar conformers and the phase behaviour of solid n-alkanes. *Journal of American Chemical Society*, v. 104, p. 6237-6247, 1982.

- MARTÍNEZ, M. L. *A Indústria do Petróleo*. [S.l.]: Gazeta Mercantil S.A., 1999.
- MARTOS, C. et al. Characterization of brazilian crude oil samples to improve the prediction of wax precipitation in flow assurance problems. *Energy and Fuels*, v. 24, p. 2221-2226, 2010.
- MATHESON, R. R.; SMITH, P.; A simple thermodynamic analysis of solid-solution formation in binary systems of homologous extended-chain alkanes. *Polymers*, v. 26, p. 288-292, 1985.
- METIVAUD, V. et al. Solid-Solid and Solid-Liquid equilibria in the heneicosane-docosane binary System. *Chemistry of Materials*, v. 11, p. 117-122, 1999.
- MICHELSEN, M. L. Calculation of multiphase equilibrium. *Computers & Chemical Engineering*, v. 18, p. 545-550, 1994.
- MICHELSEN, M. L. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, p. 1-19, 1982.
- MONDIEIG, D.; RAJABALEE, F.; METIVAUD, V. N-alkane Binary Molecular Alloys. *Chemistry of Materials*, v. 16, p. 786-798, 2004.
- MORGAN, D. L.; KOBAYASHI, R. Extension of pitzer csp models for vapor pressures and heats of vaporization to long-chain hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, v. 94, p. 51-87, 1994.
- MOTOC, I.; MARSHALL, G. R. Van der waals volume fragmental constants. *Chemical Physics Letters*, v. 116, p. 415 – 419, 1985.
- NELSON, R. R.; WEBB, W.; DIXON, J.A. First-order phase transitions of six normal paraffins at elevated pressures. *The Journal of Chemical Physics*, v. 33, p. 1756-1764, 1960.
- NICHITA, D. V.; GOUAL, L.; FIROOZABADI, A. Wax precipitation in gas condensate mixtures. *SPE Production & Facilities*, p. 250-259, 2001.
- NIST National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/>>.
- NOUAR, H. et al. Binary phase diagram of the system: n-docosane-n-tricosane. *Journal of Molecular Structure*, v. 443, p. 197-204, 1998a.
- NOUAR, H. et al. Diagram of the n-tricosane-n-tetracosane mixtures: Corrections. *Thermochimica Acta*, v. 293, p. 87-92, 1997a.
- NOUAR, H. et al. Structural evolutions of n-docosane and n-tricosane mixtures at room temperature. *Journal of Molecular Structure*, v. 415, p. 277-284, 1997b.
- NOUAR, H. et al. Ternary Mixtures of n-docosane, n-tricosane, and n-tetracosane. *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, v. 53, p. 21-26, 1998b.

OLIVEIRA, A. P. Estudo Experimental e Modelagem Termodinâmica da Precipitação de Parafinas em Sistemas Modelos. 248 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

OKUNO, R. Modeling of Multiphase Behavior for Gas Flooding Simulation. 345 f. Dissertation (Doctor of Philosophy) – The University of Texas, Austin, 2009.

OLIVER, E. D. Multicomponent Margules Equations. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 7, p. 335-335, 1968.

PAULY, J.; DARIDON, J. L.; COUTINHO, J. A. P. Solid deposition as a function of temperature in the $nC_{10}+(nC_{24}-nC_{25}-nC_{26})$ system. *Fluid Phase Equilibria*, v. 224, p. 237-244, 2004.

PAULY, J.; DAUPHIN, C.; DARIDON, J. L. Liquid–solid equilibria in a decane+multi-paraffins system. *Fluid Phase Equilibria*, v. 149, p. 191-207, 1998.

PAUNOVIC, I.; MEHROTRA, A. K.; Liquid-solid phase transformation of $C_{16}H_{34}$, $C_{28}H_{56}$ and $C_{41}H_{84}$ and their binary and ternary mixtures. *Thermochimica Acta*, v. 356, p. 27-38, 2000.

PEDERSEN, K. S.; SKOVBORG, P.; Wax precipitation from north sea crude oils. 4. Thermodynamic Modeling. *Energy & Fuels*, v. 5, p. 924-932, 1991.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, p. 59-64, 1976.

PETITJEAN, D. et al. Influence of addition of pure components on the structural state of multi-n-alkane mixtures. *Fuel*, v. 80, p. 2007-2011, 2001.

PETITJEAN, D. et al. Structural behavior of molecular alloys: n-pentacontane ($n-C_{50}H_{102}$)-n-pentacosane ($n-C_{25}H_{52}$); n-pentacontane($n-C_{50}H_{102}$)-n-tricosane ($n-C_{23}H_{48}$) at room temperature. *Polymer*, v. 43, p. 345-349, 2002.

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

PROVOST, E. et al. Experimental determination and representation of binary and ternary diagrams of n-hexacosane, n-octacosane and n-heptane. *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, v. 53, p. 27-33, 1998.

PROVOST, E. et al. Phase diagram of n-hexacosane and n-octacosane: experimental determination and calculation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 31, p. 1135-1150, 1999.

RAHIMPOUR, M.R. et al. Wax formation assessment of condensate in south pars gas processing plant sea pipeline (a case study). *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 10, p. 25-40, 2013.

RAJABALEE, F. et al. Thermodynamic analysis of solid-solid and solid-liquid equilibria in binary system composed of n-alkanes: application to the system tricosane+pentacosane. *Chemistry of Materials*, v. 11, p. 2788-2795, 1999a.

RAJABALEE, F. et al. Structural and energetic behavior of mixed samples in the hexacosane/octacosane system: solid-solid and solid-liquid equilibria. *Helvetica Chimica Acta*, v. 82, p. 1916-1929, 1999b.

RIAZI, M. R.; AL-SAHHAF, T. A. physical properties of n-alkanes and n-alkylhydrocarbons: application to petroleum mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research*, v. 34, p. 4145-4148, 1995.

RIAZI, M. R.; DAUBERT, T. E. Characterization parameters for petroleum fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research*, v. 26, p. 755-759, 1987.

SABOUR, A. et al. Modifications to the binary phase diagram of the alkane mixtures n-C23-n-C24. *Thermochimica Acta*, v. 249, p. 269-283, 1995.

SCHAERER, A. A. et al. Properties of pure normal alkanes in the C17 to C36 range, *Journal of American Chemical Society*, v. 77, p. 2017-2019, 1955.

SEYER, W.F.; PATTERSON, R.F.; KEAYS, J.L., The density and transition points of the n-paraffin hydrocarbons, *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, p. 179-82, 1944.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*; 5. ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000.

SOFYAN, Y.; GHAJAR, A. J.; GASEM, K. A. M.; A systematic method to predict cloud point temperature and solid precipitation. *Petroleum Science and Technology*, v. 21, n. 3 e 4, p. 409-424, 2003.

SRIVASTAVA, S. P. et al. Phase transitions in n-alkanes and petroleum waxes: a review. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 54, p. 639-670, 1993a.

SRIVASTAVA, S. P. et al. Phase Transitions in Petroleum Waxes: Correlation with Properties. *Fuel*, v. 72, p. 1345-1349, 1993b.

STEPHENSON, R. M.; MALANOWSKI, S. *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier, 1987.

TABATABAEI-NEJAD, S. A.; KHODAPANAH, E. An Investigation on the sensitivity analysis of the parameters of proposed wax precipitation model. *Petroleum Science and Technology*, v. 68, p. 89-98, 2009.

TURNER, W. R. normal alkanes. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 10, p. 238-260, 1971.

TWU, C. H. An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 16, p. 137-150, 1984.

UNGAR, G. Structure of *rotator* phases in n-alkanes. *Journal of Chemical Physics*, v. 87, p. 689-695, 1983.

VAFSAIE-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.

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, 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 wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 53, p. 377-396, 1989.

YANG, J.; Prediction of wax precipitation with new modified regular solution model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 423, p. 128-137, 2016.

APÊNDICE A – Variações nos modelos e correlações utilizadas

Os modelos termodinâmicos de precipitação de parafinas utilizam diferentes correlações para cálculo das propriedades, como temperaturas e entalpias de fusão e de transição sólido-sólido e diferenças entre as capacidades caloríficas das fases sólida e líquida, abordadas a seguir.

A.1. TEMPERATURA DE FUSÃO

A Equação (116) foi proposta por Won (1986), além desse autor a mesma foi utilizada nos trabalhos de Pedersen e Skovborg (1991); Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar (2000); Nichita, Goual e Firoozabadi (2001); Sofyan, Ghajar e Gasem (2003); Esmailzadeh, Fathi Kaljahi e Ghanaei (2006); e Ghanaei, Esmailzadeh e Fathi Kaljahi (2007, 2008). A unidade das temperaturas de fusão em todas as correlações desta seção está em K.

$$T_i^f = 374,5 + 0,02617 \cdot MM_i - \frac{20172}{MM_i} \quad (116)$$

A Equação (117) foi proposta por Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz em 1996. Essa Equação foi utilizada para o cálculo da temperatura de fusão de compostos naftênicos e aromáticos nos trabalhos de Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar (2000) e Chen et al. (2007).

$$T_i^f = 336,46 - 419,01 \cdot \exp(-0,008546 \cdot MM_i) \quad (117)$$

Coutinho (1998) usou a Equação (118), também utilizada por Heidemann et al. em 2005.

$$T_i^f = 0,0091 \cdot n_i^3 - 0,7636 \cdot n_i^2 + 23,775 \cdot n_i + 66,968 \quad (118)$$

No ano de 2000, Coutinho utilizou a Equação (119) para cálculo da temperatura de fusão para compostos com número de carbono inferiores a 16 e a Equação (120) para os demais compostos.

$$T_i^f = 0,004 \cdot n_i^3 - 2,2133 \cdot n_i^2 + 46,197 \cdot n_i - 45,777 \quad (119)$$

$$T_i^f = 0,0028 \cdot n_i^3 - 0,3185 \cdot n_i^2 + 13,559 \cdot n_i + 143,15 \quad (120)$$

Coutinho e Dauridon (2001), Coutinho et al. (2006) e Coutinho, Mirante e Pauly (2006) utilizaram a Equação (121) para o cálculo da temperatura de fusão.

$$T_i^f = (421,63 - 1935991 \cdot \exp(-7,8945 \cdot (n_i - 1)^{0,07194})) \quad (121)$$

Ji et al. (2004) diferenciaram as n-parafinas pares e ímpares para o cálculo da temperatura de fusão. A Equação (122) foi utilizada para as n-parafinas ímpares com número de carbono menor ou igual a 9 e a Equação (123) para números de carbono ímpares maiores que 9 e menores ou iguais a 43. Para os n-alcenos pares essa propriedade foi estimada para compostos menores ou iguais a 10 através da Equação (125) e para compostos com número de carbono maior do que 10 e menores ou iguais a 42 através da Equação (126). Por fim, a Equação (124) foi utilizada para compostos pares e ímpares com número de carbono maior do que 43.

$$T_i^f = 0,3512 \cdot n_i^3 - 7,6438 \cdot n_i^2 + 72,898 \cdot n_i - 73,9 \quad (122)$$

$$T_i^f = 156,9 - 2,086 \cdot n_i + 0,0122 \cdot n_i^2 - \frac{775,598}{n_i} + 76,2189 \cdot \log(n_i) \quad (123)$$

$$T_i^f = 414,3 \cdot \frac{n_i - 1,5}{n_i + 5} \quad (124)$$

$$T_i^f = 0,0998 \cdot n_i^3 - 1,0812 \cdot n_i^2 + 18,602 \cdot n_i - 49,216 \quad (125)$$

$$T_i^f = 0,0031 \cdot n_i^3 - 0,3458 \cdot n_i^2 + 14,277 \cdot n_i + 137,73 \quad (126)$$

Escobar-Remolina, em 2006, propôs a Equação (127).

$$T_i^f = 370,12 + 0,002403 \cdot MM_i - \frac{15760,33}{MM_i} - 139,67 \cdot \exp(-0,008546 \cdot MM_i) \quad (127)$$

Para a estimativa da temperatura de fusão de n-alcanos, Chen et al. (2007) utilizaram a Equação (128) para compostos com massa molar maiores que 450g/mol e a Equação (116) para os demais n-alcanos. Esses autores utilizaram a Equação (117) para os outros compostos.

$$T_i^f = 411,4 - \frac{32326}{MM_i} \quad (128)$$

Tabatabaei-Nejad e Khodapanah (2009) utilizaram a Equação (129) para o cálculo da temperatura de fusão das n-parafinas ímpares e a Equação (130) para as pares, enquanto a Equação (131) foi empregada para iso-parafinas e naftênicos.

$$T_i^f = 156,871 - 2,086 \cdot n_i + 0,01223 \cdot n_i^2 - \frac{775,598}{n_i} + 76,2190 \cdot \log(n_i) \quad (129)$$

$$T_i^f = -426,659 - 16,560 \cdot n_i + 0,12380 \cdot n_i^2 + \frac{690,670}{n_i} + 326,469 \cdot \log(n_i) \quad (130)$$

$$T_i^f = -62,401 - 2,543 \cdot n_i + \frac{1287,38}{n_i^2} + 140,370 \cdot \log(n_i) \quad (131)$$

No ano de 2013, Rahimpour et al. empregaram as Equações (132) e (133), sendo a primeira para compostos com massa molar inferior a 600g/mol.

$$T_i^f = 3 \cdot 10^{-6} + 1,9226 \cdot MM_i - 4 \cdot 10^{-3} \cdot MM_i^2 \quad (132)$$

$$T_i^f = 370,12 + 0,002403 \cdot MM_i - \frac{15760,33}{MM_i} - 139,67 \quad (133)$$

A.2. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO DE FASE SÓLIDO-SÓLIDO

Coutinho e Stenby (1996) empregaram a Equação (134) para cálculo da temperatura de transição sólido-sólido. A unidade das temperaturas de transição de fase sólido-sólido em todas as correlações está em K.

$$T_i^t = 0,003776898 \cdot n_i^3 - 0,4195133 \cdot n_i^2 + 17,13945 \cdot n_i + 94,2068 \quad (134)$$

No ano de 1998, Coutinho utilizou a correlação indicada na Equação (135) . Essa mesma equação foi empregada no trabalho de Heidemann et al. em 2005.

$$T_i^t = 0,0041.n_i^3 - 0,4483.n_i^2 + 17,876.n_i + 89,288 \quad (135)$$

Coutinho (2000) utilizou a Equação (136) para cálculo da temperatura de transição para compostos com número de carbono inferiores a 16 e a Equação (137) para os demais compostos.

$$T_i^t = -0,0038.n_i^3 - 0,1159.n_i^2 + 13,386.n_i + 108,79 \quad (136)$$

$$T_i^t = 0,0038.n_i^3 - 0,4126.n_i^2 + 16,741.n_i + 99,885 + \log(n_i) \quad (137)$$

Coutinho e Dauridon (2001), Coutinho et al. (2006), Coutinho, Mirante e Pauly (2006) e Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikaljahi (2007) utilizaram a Equação (138) para o cálculo da temperatura de transição de fase sólido-sólido.

$$T_i^t = 420,42 - 134784.\exp(-4,344.(n_i + 6,592)^{0,14627}) \quad (138)$$

Ji et al. (2004) empregaram a Equação (139) para as n-parafinas ímpares com número de carbono maior do que 9 e menor ou igual a 43 e a Equação (140) para as n-parafinas pares com número de carbono menor ou igual a 22 e maior ou igual a 42. Para os demais compostos os autores estipularam que a temperatura de transição de fase sólido-sólido é igual a temperatura de fusão.

$$T_i^t = 0,0039.n_i^3 - 0,42.n_i^2 + 17,28.n_i + 95,4 - \log(n_i) \quad (139)$$

$$T_i^t = 0,0032.n_i^3 - 0,3249.n_i^2 + 12,78.n_i + 154,19 - \log(n_i) \quad (140)$$

Nichita, Goual e Firoozabadi (2001) propuseram a Equação (141), utilizada também por Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikaljahi (2008).

$$T_i^t = 366,39775 + 0,03609.MM_i - \frac{20879,6}{MM_i} \quad (141)$$

Chen et al. (2007) empregaram a Equação (142) para as n-parafinas ímpares com número de carbono maior ou igual a 9 e menor ou igual a 43 e a Equação (143) para as n-parafinas pares com número de carbono menor ou igual a 22 e maior ou igual a 42. Para os demais componentes foi atribuído que a temperatura de transição sólido-sólido é igual a de fusão.

$$T_i^t = 0,0039.n_i^3 - 0,4249.n_i^2 + 17,2812.n_i + 93,1012 \quad (142)$$

$$T_i^t = 0,0032.n_i^3 - 0,3249.n_i^2 + 12,7811.n_i + 157,1936 \quad (143)$$

A.3. ENTALPIA DE FUSÃO

A Equação (144) foi empregada por Won (1986), Esmailzadeh, Fathi Kaljahi e Ghanaei (2006), Ghanaei, Esmailzadeh e Fathi Kaljahi (2007) e Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar (2000); a unidade da entalpia de fusão está em cal/mol.

$$\Delta^f H_i = 0,1426.MM_i.T_i^f \quad (144)$$

Won (1989) utilizou a Equação (145), também em cal/mol.

$$\Delta^f H_i = 50 + 39.MM_i \quad (145)$$

Em 1991, Pedersen modificou a equação proposta inicialmente por Won (1986), resultando na Equação (146). Sofyan, Ghajar e Gasem (2003) utilizaram esta equação no seu trabalho.

$$\Delta^f H_i = 0,07341.MM_i.T_i^f \quad (146)$$

A Equação (147) foi proposta por Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz em 1996. Assim como as correlações anteriores, a unidade da entalpia de fusão está em cal/mol. Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar (2000) utilizaram essa mesma equação para calcular a entalpia de fusão de naftênicos e aromáticos.

$$\Delta^f H_i = 0,05276 \cdot MM_i \cdot T_i^f \quad (147)$$

Em 1998, Coutinho utilizou a Equação (148) , em kJ/mol, que relaciona a entalpia de fusão com o número de átomos de carbono da n-parafina. Esta mesma correlação foi empregada no trabalho de Heidemann et al. em 2005.

$$\Delta^f H_i = 0,0034 \cdot n_i^3 - 0,2318 \cdot n_i^2 + 7,3261 \cdot n_i - 34,532 \quad (148)$$

Coutinho (2000) aplicou a Equação (149) para compostos com número de carbono inferior a 19 e a Equação (150) para os demais compostos, ambos os resultados são dados em kJ/mol.

$$\Delta^f H_i = -0,0009 \cdot n_i^3 - 0,0011 \cdot n_i^2 + 3,6119 \cdot n_i - 16,282 \quad (149)$$

$$\Delta^f H_i = 0,0036 \cdot n_i^3 - 0,2376 \cdot n_i^2 + 7,4 \cdot n_i - 34,814 \quad (150)$$

A Equação (151) foi utilizada por Coutinho e Dauridon (2001), Coutinho et al. (2006) e Coutinho, Mirante e Pauly (2006) e os resultados são dados em kJ/mol.

$$\Delta^f H_i = 0,00355 \cdot n_i^3 - 0,2376 \cdot n_i^2 + 7,4 \cdot n_i - 34,814 \quad (151)$$

Nichita, Goual e Firoozabadi (2001) propuseram a Equação (152) para a entalpia total de transição de fase (fusão + transição sólido-sólido) para os n-alcanos com massa molar inferior a 282g/mol e a Equação (153) para a entalpia de fusão para os demais compostos, ambas estão em cal/mol. Essas correlações são utilizadas no trabalho de Ghanaei, Esmaeilzadeh e Fathi Kaljahi (2008).

$$\Delta^{tot} H_i = 0,1777 \cdot MM_i \cdot T_i^f \quad (152)$$

$$\Delta^f H_i = 0,1186 \cdot MM_i \cdot T_i^f \quad (153)$$

Ji et al. (2004) propuseram quatro equações para a entalpia total de transição de fase (fusão + transição sólido-sólido). A Equação (154) para n-parafinas ímpares com número de carbono menor ou igual a 9, a Equação (155) para n-parafinas ímpares com número de carbono maior que 9 e menor ou igual a 33, a Equação (156) para parafinas pares com

número de carbono inferior ou igual a 34 e a Equação (157) para n-parafinas pares e ímpares com 34 ou mais átomos de carbono. Para n-alcanos ímpares com número de carbono igual ou inferior a 9 e maior do que 43 foi considerado pelos autores que a entalpia de fusão é igual a entalpia total de transição de fase, assim como para as n-parafinas pares com número de carbono igual ou inferior a 20 e maior do que 42. Adicionalmente, para as n-parafinas ímpares com números de carbono entre 9 e 43, este inclusive, a entalpia de fusão foi estimada como 74% da entalpia total (Equação (158)). Por fim, a Equação (159) é aplicável a n-parafinas pares com número de carbono entre 20 e 42, este inclusive.

$$\Delta^{tot}H_i = 0,119.MM_i.T_i^f + 672,2 \quad (154)$$

$$\Delta^{tot}H_i = 0,167.MM_i.T_i^f + 432,47 \quad (155)$$

$$\Delta^{tot}H_i = 0,180.MM_i.T_i^f + 522,7 \quad (156)$$

$$\Delta^{tot}H_i = 0,139.MM_i.T_i^f + 3984,8 \quad (157)$$

$$\Delta^fH_i = 0,74.\Delta^{tot}H_i \quad (158)$$

$$\Delta^fH_i = 0,64.\Delta^{tot}H_i \quad (159)$$

Escobar-Remolina (2006) propôs a Equação (160) para cálculo da entalpia de fusão. Essa correlação foi utilizada também por Rahimpour et al. (2013) e está em cal/mol.

$$\Delta^fH_i = 0,107834.MM_i.T_i^f \quad (160)$$

Chen et al. (2007) propôs a utilização da Equação (161) para n-parafinas ímpares com átomos de carbono entre 7 e 21, a Equação (162) para n-alcanos com número de carbono maior ou igual a 8 e menor do que 22, a Equação (163) para n-alcanos com átomos de carbono maior ou igual a 21 e menor que 38, a Equação (164) para n-alcanos com número de carbono maior ou igual a 38, A Equação (165) para naftênicos e a Equação (166) para aromáticos. Todas as equações estão em cal/mol.

$$\Delta^fH_i = 0,5754.MM_i.T_i^f \quad (161)$$

$$\Delta^fH_i = 0,8064.MM_i.T_i^f \quad (162)$$

$$\Delta^fH_i = 0,4998.MM_i.T_i^f \quad (163)$$

$$\Delta^f H_i = 0,6741. MM_i. T_i^f \quad (164)$$

$$\Delta^f H_i = 0,2216. MM_i. T_i^f \quad (165)$$

$$\Delta^f H_i = 47,04. MM_i. T_i^f \quad (166)$$

Tabatabaei-Nejad e Khodapanah (2009) utilizaram a Equação (167).

$$\Delta^f H_i = 0,0526. MM_i. T_i^f \quad (167)$$

A.4. ENTALPIA DE TRANSIÇÃO DE FASE SÓLIDO-SÓLIDO

Coutinho e Stenby (1996) propôs a Equação (168), em kcal/mol.

$$\Delta^t H_i = -0,00118138. n_i^3 + 0,08283144. n_i^2 - 1,47185. n_i + 9,480751 \quad (168)$$

Em 1998, Coutinho utilizou a Equação (169), em kJ/mol, que relaciona a entalpia de fusão com o número de átomos de carbono da n-parafina. Esta mesma correlação foi empregada no trabalho de Heidemann et al. em 2005.

$$\Delta^t H_i = -0,005. n_i^3 + 0,3475. n_i^2 - 6,1759. n_i + 39,77 \quad (169)$$

Coutinho (2000) aplicou a Equação (170) para compostos com número de carbono inferior a 19 e a Equação (171) para os demais compostos, ambos os resultados são dados em kJ/mol.

$$\Delta^t H_i = 0,0009. n_i^3 + 0,0011. n_i^2 + 0,1668. n_i + 3,693 \quad (170)$$

$$\Delta^t H_i = -0,0032. n_i^3 + 0,2353. n_i^2 - 3,912. n_i + 25,261 \quad (171)$$

O cálculo da entalpia de transição de fase sólido-sólido nos trabalhos de Coutinho e Dauridon (2001), Coutinho, Mirante e Pauly (2006) e Ghanaei, Esmailzadeh e Fathi Kaljahi (2014) são encontrados através da diminuição do valor da entalpia de fusão (Equação (151))

da entalpia total de transição de fase (fusão + transição sólido-sólido) Equação (172), os resultados são dados em kJ/mol.

$$\Delta^{tot}H_i = 3,7791 \cdot n_i - 12,654 \quad (172)$$

Nichita, Goual e Firoozabadi (2001) propuseram a Equação (152) para a entalpia total de transição de fase (fusão + transição sólido-sólido) para os n-alcanos com massa molar inferior a 282g/mol e a Equação (173) para a entalpia de transição de fase sólido-sólido para os demais compostos, ambas estão em cal/mol. Essas correlações são utilizadas no trabalho de Ghanaei, Esmacilzadeh e Fathi Kaljahi (2008).

$$\Delta^tH_i = 0,0577 \cdot MM_i \cdot T_i^f \quad (173)$$

Ji et al. (2004) propuseram quatro equações para a entalpia total de transição de fase (fusão + transição sólido-sólido), Equações (154), (155), (156) e (157), explicitadas na seção anterior. Para n-alcanos ímpares com número de carbono igual ou inferior a 9 e maior do que 43 foi considerado pelos autores que a entalpia de transição de fase sólido-sólido é nula, assim como para as n-parafinas pares com número de carbono igual ou inferior a 20 e maior do que 42. Adicionalmente, para as n-parafinas ímpares com números de carbono entre 9 e 43, este inclusive, a entalpia de transição de fase sólido-sólido foi estimada como 26% da entalpia total (Equação (174)). Por fim, a Equação (175) é aplicável a n-parafinas pares com número de carbono entre 20 e 42, este inclusive.

$$\Delta^tH_i = 0,26 \cdot \Delta^{tot}H_i \quad (174)$$

$$\Delta^tH_i = 0,36 \cdot \Delta^{tot}H_i \quad (175)$$

Chen et al. (2007) propôs a utilização da Equação (176) para n-parafinas ímpares com átomos de carbono entre 9 e 43, estes inclusive, e a Equação (177) para n-alcanos pares com número de carbono entre 22 e 42, estes inclusive. Para os demais compostos a entalpia de transição de fase sólido-sólido foi considerada nula.

$$\Delta^tH_i = -4,9602 \cdot n_i^3 + 347,9015 \cdot n_i^2 - 6180,1417 \cdot n_i + 39805,146 \quad (176)$$

$$\Delta^t H_i = -4,9661.n_i^3 + 348,7432.n_i^2 - 6181,7767.n_i + 44019,633 \quad (177)$$

Para estimar a entalpia de transição de fase sólido-sólido Ghanaei, Esmacilzadeh e Fathi Kaljahi (2007) subtraíram a entalpia de fusão dada pela Equação (144) da entalpia da entalpia total de transição de fase (fusão + transição sólido-sólido), dada pela Equação (172).

A.5. DIFERENÇA ENTRE AS CAPACIDADES CALORÍFICAS DAS FASES SÓLIDA E LÍQUIDA

A Equação (178) foi proposta por Pedersen e Skovborg em 1991. Ademais, foi utilizada nos trabalhos de Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz (1996); Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar (2000); Nichita, Goual e Firoozabadi (2001); Sofyan, Ghajar e Gasem (2003); Esmailzadeh, Fathi Kaljahi e Ghanaei (2006); Ghanaei, Esmacilzadeh e Fathi Kaljahi (2007, 2008) e Tabatabaei-Nejad e Khodapanah (2009). O resultado dessa equação está em cal/(mol.K).

$$\Delta C p_i = 0,3033.MM_i - 4,6355.10^{-4}MM_i.T_i^f \quad (178)$$

Ji et al. (2004) calcularam $\Delta C p_i$ a partir de correlações da capacidade calorífica das fases sólida e líquida, Equações (179) , (180), (181), (182) e (183). A Equação (180) foi utilizada para n-parafinas pares, a Equação (181) para ímpares com número de átomos de carbono menor ou igual a 20 e a Equação (182) para os demais ímpares. As unidades das capacidades caloríficas estão em cal/(mol.K).

$$C p^L = (0,01.n_i - 0,0138).T + 4,529.n_i + 3,8457 \quad (179)$$

$$C p^S = (0,3571.n_i + 2,1667).1.10^{-6}.T^3 - (0,2014.n_i + 0,43).1.10^{-3}.T^2 + (0,4579.n_i + 0,8105).1.10^{-1}.T - (0,0678.n_i - 0,058).10 \quad (180)$$

$$C p^S = (0,0929.n_i + 4,9286).1.10^{-6}.T^3 - (0,0993.n_i + 1,5929).1.10^{-3}.T^2 + (0,3604.n_i + 1,9115).1.10^{-1}.T - (0,0459.n_i + 0,2022).10 \quad (181)$$

$$C p^S = (1,6964.n_i - 22,5).1.10^{-6}.T^3 - (1,167.n_i - 19,525).1.10^{-3}.T^2 + (2,4703.n_i - 39,848).1.10^{-1}.T - (1,5093.n_i - 31,209).10 \quad (182)$$

$$\Delta Cp_i = Cp^S - Cp^L \quad (183)$$

Escobar-Remolina (2006) propôs a Equação (184). Essa correlação foi utilizada também por Rahimpour et al. (2013) e está em cal/(mol.K).

$$\Delta Cp_i = 0,2557 \cdot MM_i - 4,4245 \cdot 10^{-4} MM_i \cdot T_i^f \quad (184)$$

Chen et al. (2007) propôs a utilização da Equação (185).

$$\Delta Cp_i = 1,2739 \cdot MM_i - 1,9467 \cdot 10^{-3} \cdot MM_i \cdot T \quad (185)$$

A.6. CAPACIDADE CALORÍFICA DA FASE LÍQUIDA

Para o cálculo da curva calorimétrica podem ser utilizadas diferentes correlações para as capacidades caloríficas das fases. Para a fase líquida as opções são a Equação (179), proposta por Ji et al. (2004) e a Equação (187), proposta por Dadgostar e Shaw (2012). Para a estimativa dessa propriedade esses autores utilizam o conceito de similaridade, definido na Equação (186).

$$\alpha Cp_i = \frac{\sum_{i=1}^{ncomp} v_{icomp}}{\sum_{i=1}^{ncomp} v_{icomp} \cdot MM_{icomp}} \quad (186)$$

Sendo v_{icomp} o coeficiente estequiométrico do elemento i em um composto e MM_{icomp} a massa molar do elemento químico i .

$$\begin{aligned} Cp_i^L = & (-0,3416 \cdot \alpha Cp_i + 2,2671 \cdot \alpha Cp_i^2) \cdot 24,5 \\ & + (0,1064 \cdot \alpha Cp_i - 0,3874 \cdot \alpha Cp_i^2) \cdot T \\ & + (-9,8231 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha Cp_i + 4,182 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha Cp_i^2) \end{aligned} \quad (187)$$

Em 2012, Ghanaei, Esmaeilzadeh e Fathikaljahi propuseram a Equação (188).

$$\frac{Cp_i^l}{R} = 2. (3,9198 + 4,8056. 10^{-4}. T) + (n_i - 2). (2,041 + 5,6227. 10^{-3}. T) \quad (188)$$

A.7. CAPACIDADE CALORÍFICA DA FASE SÓLIDA

Para o cálculo da curva calorimétrica podem ser utilizadas diferentes correlações para as capacidades caloríficas das fases. Para a fase sólida uma das opções são as Equações (180), (181) e (182), propostas por Ji et al. (2004).

Outra proposta é a de Laštovka et al. (2008). Para a estimativa dessa propriedade esses autores também utilizam o conceito de similaridade, definido na Equação (186). A capacidade calorífica é calculada através da Equação (189).

$$\begin{aligned} Cp_i^s = 3. (0,013183. \alpha Cp_i & \quad (189) \\ & + 0,249381. \alpha Cp_i^2). R. \left(\frac{151,8675}{T}\right)^2 \cdot \frac{\exp\left(\frac{151,8675}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{151,8675}{T}\right) - 1\right)^2} \\ & + (0,026526. \alpha Cp_i - 0,024942. \alpha Cp_i^2). T \\ & + (0,000025. \alpha Cp_i - 0,000123. \alpha Cp_i^2). T^2 \end{aligned}$$

Em 2012, Ghanaei, Esmailzadeh e Fathikaljahi propuseram correlações diferentes para fases *rotator* e fases cristalinas não *rotator*, as Equações (190) e (191), respectivamente.

$$\begin{aligned} \frac{Cp_i^{S,rot}}{R} = 2. (-2,3143 - 1,2977. 10^{-3}. T) & \quad (190) \\ & + (n_i - 2). (4,258. 10^{-1} + 1,9924. 10^{-2}. T) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{Cp_i^{S,ord}}{R} = 2. (2,4007. 10^{-2}. T) & \quad (191) \\ & + (n_i - 2). (3,4118. T^{-1} - 6,1827. 10^{-1} + 2,9289. 10^{-2}. T \\ & - 1,4447. 10^{-4}. T^2 + 2,8386. 10^{-7}. T^3) \end{aligned}$$

A.8. ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

O conjunto de Equações (192), (193), (194), (195) e (196) foi proposto por Morgan e Kobayashi no ano de 1994 para cálculo da entalpia de vaporização. Essas correlações foram utilizadas nos trabalhos de Coutinho (1998, 2000); Coutinho e Dauridon (2001); Heidemann et al. (2005); Coutinho, Mirante e Pauly (2006) e Esmailzadeh, Fathi Kaljahi e Ghanaei (2006) e Ghanaei, Esmailzadeh e Fathi Kaljahi (2014).

$$x\Delta H_i = 1 - Tr \quad (192)$$

$$\Delta^{vap(o)}H_i = 5,2804 \cdot x\Delta H_i^{0,3333} + 12,8650 \cdot x\Delta H_i^{0,8333} + 1,1710 \cdot x\Delta H_i^{1,2083} - 13,1160 \cdot x\Delta H_i + 0,4858 \cdot x\Delta H_i^2 - 1,0880 \cdot x\Delta H_i^3 \quad (193)$$

$$\Delta^{vap(1)}H_i = 0,80022 \cdot x\Delta H_i^{0,3333} + 273,23 \cdot x\Delta H_i^{0,8333} + 465,08 \cdot x\Delta H_i^{1,2083} - 638,51 \cdot x\Delta H_i - 145,12 \cdot x\Delta H_i^2 + 74,049 \cdot x\Delta H_i^3 \quad (194)$$

$$\Delta^{vap(2)}H_i = 7,2543 \cdot x\Delta H_i^{0,3333} - 346,45 \cdot x\Delta H_i^{0,8333} - 610,48 \cdot x\Delta H_i^{1,2083} + 839,89 \cdot x\Delta H_i + 160,05 \cdot x\Delta H_i^2 - 50,711 \cdot x\Delta H_i^3 \quad (195)$$

$$\Delta^{vap}H_i = (\Delta^{vap(o)}H_i + \omega_i \cdot \Delta^{vap(1)}H_i + \omega_i^2 \cdot \Delta^{vap(2)}H_i) \cdot R \cdot Tc_i \quad (196)$$

Chen et al. (2007) utilizou a correlação proposta por Gopinathan e Saraf (2001) para cálculo dessa propriedade, conforme a equação (197). A entalpia está em J/mol e a temperatura de ebulição em K. Propostas para o cálculo da gravidade específica são apresentadas na seção A.10 desse Apêndice.

$$\Delta^{vap}H_i = 1,081 \cdot 10^3 + SG_i^{-1,418 \cdot 10^{-2}} \cdot Tb_i \frac{31,98 \cdot \log(Tb_i) + 22,12 \cdot Tb_i^{-1,573}}{MM_i} \quad (197)$$

A.9. FATOR ACÊNTRICO

Morgan e Kobayashi (1994) propuseram a Equação (198) para cálculo do fator acêntrico. Esmailzadeh, Fathi Kaljahi e Ghanaei (2006) utilizaram essa equação no seu trabalho.

$$\omega_i = -0,000185397 \cdot n_i^2 + 0,0448946 \cdot n_i + 0,0520750 \quad (198)$$

Riazi e Al-sahhaf (1995) propuseram a Equação (199) para n-alcanos, a Equação (200) para n-alquilciclopentanos, a Equação (201) para n-alquilciclohexanos e a Equação (202) para n-alquilbenzenos. Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar (2000) utilizaram essas correlações. Ademais, estes autores calcularam o fator acêntrico de compostos aromáticos com massa molar igual ou inferior a 800g/mol através da Equação (203) e consideraram essa propriedade igual a dois para os demais compostos aromáticos.

$$\omega_i = -0,3 + \exp(-3,06826 + 1,04987 \cdot MM_i^{0,2}) \quad (199)$$

$$\omega_i = -0,3 + \exp(-8,25682 + 5,33934 \cdot MM_i^{0,08}) \quad (200)$$

$$\omega_i = -0,6 + \exp(-5,00861 + 3,04868 \cdot MM_i^{0,1}) \quad (201)$$

$$\omega_i = \exp(-14,97 + 9,48345 \cdot MM_i^{0,08}) \quad (202)$$

$$\omega_i = \exp(-36,1544 + 30,94 \cdot MM_i^{0,026261}) \quad (203)$$

A correlação (204) foi usada por Sofyan, Ghajar e Gasem (2003) e Chen et al. (2007).

$$\omega_i = (5,492^{0,6851} - (5,492^{0,6851} - 0,1515^{0,6851}) \exp(-0,6851 \cdot 0,06859 \cdot (n_i^{0,6667} - 3^{0,6667}))^{\frac{1}{0,6851}} \quad (204)$$

Escobar-Remolina, Barrios-Ortiz e Santoyo-Ramires (2009) utilizaram a Equação (205) para cálculo do fator acêntrico.

$$\omega_i = -0,29980249 + \exp(-6,2532603 + 3,6448832 \cdot MM_i^{0,10001297}) \quad (205)$$

A.10. TEMPERATURA CRÍTICA

Em 1984, Twu propôs o conjunto de Equações (206) , (207) e (208) para cálculo da Temperatura Crítica. A temperatura está em °R. Os autores que utilizaram essas correlações

foram: Chen et al. (2007), Coutinho (2006), Escobar-Remolina (2006), Esmailzadeh, Fathi Kaljahi e Ghanaei (2006), Heidemann et al. (2005), Ji et al. (2004), Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar (2000) e Ghanaei, Esmailzadeh e Fathi Kaljahi (2014).

$$\theta_i^{critico} = \ln(MM_i) \quad (206)$$

$$Tb_i = \exp\left(5,71419 + 2,71579 \cdot \theta_i^{critico} - 0,286590 \cdot \theta_i^{critico^2} - \frac{39,8544}{\theta_i^{critico}} - \frac{0,122488}{\theta_i^{critico^2}}\right) - 24,7522 \cdot \theta_i^{critico} + 35,3155 \cdot \theta_i^{critico^2} \quad (207)$$

$$Tc_i = Tb_i \cdot \left(0,533272 + 0,191017 \cdot 10^{-3} \cdot Tb_i + 0,779681 \cdot 10^{-7} \cdot Tb_i^2 - 0,284376 \cdot 10^{-10} \cdot Tb_i^3 + \frac{0,959468 \cdot 10^{28}}{Tb_i^{13}}\right)^{-1} \quad (208)$$

Uma das correlações proposta por Riazi e Daubert (1987) para cálculo da temperatura crítica de frações de petróleo está apresentada na Equação (209).

$$Tc_i = 10,6443 \cdot (Tb_i)^{0,81067} \cdot SG_i^{0,53691} \exp(-5,1747 \cdot 10^{-4} \cdot Tb_i - 0,5444 \cdot SG_i + 3,5995 \cdot 10^{-4} \cdot Tb_i \cdot SG_i) \quad (209)$$

Riazi e Al-Sahhaf (1995) propuseram as Equações (210) e (211) para n-alcanos, as Equações (212) e (213) para n-alquilciclopentanos, as Equações (214) e (215) para n-alquilciclohexanos e as Equações (216) e (217) para n-alquilbenzenos. As temperaturas estão em °R.

$$Tb_i = 1070 - \exp\left(6,98291 - 0,02013 \cdot MM_i^{\frac{2}{3}}\right) \quad (210)$$

$$Tc_i = \frac{Tb_i}{1,15 - \exp(-0,41966 - 0,02436 \cdot MM_i^{0,58})} \quad (211)$$

$$Tb_i = 1028 - \exp\left(6,95649 - 0,02239 \cdot MM_i^{\frac{2}{3}}\right) \quad (212)$$

$$Tc_i = \frac{Tb_i}{1,2 - \exp(0,06765 - 0,13763 \cdot MM_i^{0,35})} \quad (213)$$

$$Tb_i = 1100 - \exp\left(7,00275 - 0,01977 \cdot MM_i^{\frac{2}{3}}\right) \quad (214)$$

$$Tc_i = \frac{Tb_i}{1,032 - \exp(-0,11095 - 0,1363 \cdot MM_i^{0,4})} \quad (215)$$

$$Tb_i = 1015 - \exp\left(6,91062 - 0,02247 \cdot MM_i^{\frac{2}{3}}\right) \quad (216)$$

$$Tc_i = \frac{Tb_i}{1,03 - \exp(-0,29875 - 0,06814 \cdot MM_i^{0,5})} \quad (217)$$

A correlação (218) foi utilizada por Sofyan, Ghajar e Gasem (2003).

$$Tc_i = \left(981,8^{1,276} - (981,8^{1,276} - 370,1^{1,276}) \cdot \exp(-1,276 \cdot 0,1435 \cdot (n_i^{0,6667} - 3^{0,6667}))\right)^{\frac{1}{1,276}} \quad (218)$$

Escobar-Remolina, Barrios-Ortiz e Santoyo-Ramires (2009) utilizaram a Equação (219) para cálculo da temperatura crítica.

$$Tc_i = 1021,2652 - \exp(6,931212 - 0,04650801 \cdot MM_i^{0,61593120}) \quad (219)$$

A.11. PRESSÃO CRÍTICA

Em 1984, Twu propôs o conjunto de Equações (206), (207), (208), (220) e (221) para cálculo da Pressão Crítica. A pressão está em psia. Os autores que utilizaram essas correlações foram: Chen et al. (2007), Coutinho et al. (2006), Escobar-Remolina (2006), Esmailzadeh, Fathi Kaljahi e Ghanaei (2006), Heidemann et al. (2005) e Ji et al. (2004).

$$\varphi_i = 1 - \frac{Tb_i}{Tc_i} \quad (220)$$

$$Pc_i = (3,83354 + 1,19629 \cdot \sqrt{\varphi_i} + 34,8888 \cdot \varphi_i + 36,1952 \cdot \varphi_i^2 + 104,193 \cdot \varphi_i^4)^2 \quad (221)$$

Uma das correlações proposta por Riazi e Daubert (1987) para cálculo da pressão crítica de frações de petróleo está apresentada na Equação (222).

$$P_{c_i} = 6,162 \cdot 10^6 \cdot (Tb_i)^{-4,8014} \cdot SG_i^{3,1939 \cdot 10^{-3}} \cdot \exp(-0,4844 \cdot Tb_i + 4,8046 \cdot SG_i - 4,725 \cdot 10^{-3} \cdot Tb_i \cdot SG_i) \quad (222)$$

Riazi e Al-sahhaf (1995) propuseram a Equação (223) para n-alcanos, a Equação (224) para n-alquilciclopentanos, a Equação (225) para n-alquilciclohexanos e a Equação (226) para n-alquilbenzenos. As pressões estão em bar.

$$P_{c_i} = \exp(4,65757 - 0,13423 \cdot MM_i^{0,5}) \quad (223)$$

$$P_{c_i} = \exp(7,25857 - 1,13139 \cdot MM_i^{0,26}) \quad (224)$$

$$P_{c_i} = \exp(12,3107 - 5,53366 \cdot MM_i^{0,1}) \quad (225)$$

$$P_{c_i} = \exp(9,77968 - 3,07555 \cdot MM_i^{0,15}) \quad (226)$$

A correlação (227) foi utilizada por Sofyan, Ghajar e Gasem (2003), a pressão está em MPa.

$$P_{c_i} = 4,244 \cdot \exp(-0,3757 \cdot (n_i^{0,5684} - 3^{0,5684})) \quad (227)$$

Escobar-Remolina, Barrios-Ortiz e Santoyo-Ramires (2009) utilizaram a Equação (228) para cálculo da pressão crítica (kPa).

$$P_{c_i} = \exp(9,454848 - 0,14982748 \cdot MM_i^{0,49234406}) \quad (228)$$

Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar (2000) utilizaram as correlações de Riazi e Al-Sahhaf (1995) para compostos mais leves, Equações (223), (224), (225) e (226), para compostos com massa molar superior a 300g/mol foram empregadas as Equações (229), (230) e (231), para compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos, respectivamente.

$$P_{c_i} = 0,67909 + 22,18 \cdot \exp(-0,00284 \cdot MM_i) \quad (229)$$

$$P_{c_i} = 2,588 + 27,629 \cdot \exp(-0,0045 \cdot MM_i) \quad (230)$$

$$P_{c_i} = 4,85 + 42,93 \cdot \exp(-0,00561 \cdot MM_i) \quad (231)$$

A.12. VOLUME CRÍTICO

Em 1984, Twu propôs o conjunto de Equações (206) , (207), (208), (220) e (232) para cálculo do Volume Crítico, em $\text{ft}^3/(\text{lb.mol})$. Os autores que utilizaram essas correlações foram: Vafaie-Sefti, Mousavi-Dehghani e Bahar (2000), Chen et al. (2007) e Coutinho et al. (2006).

$$V_{C_i} = (1 - (0,419869 - 0,505839 \cdot \varphi_i - 1,56436 \cdot \varphi_i^3 - 9481,7 \cdot \varphi_i^{14}))^{-8} \quad (232)$$

Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz (1996) utilizaram a Equação (233) .

$$V_{C_i} = \frac{R \cdot T_{C_i}}{P_{C_i}} (0,29 - 0,085 \cdot \omega_i) \quad (233)$$

A.13. GRAVIDADE ESPECÍFICA

Twu (1984) propôs o conjunto de Equações (206) , (207), (208), (220) e (234) para cálculo da gravidade específica. Os autores que utilizaram essas correlações foram: Chen et al. (2007) e Coutinho et al. (2006).

$$SG_i = 0,843593 - 0,128624 \cdot \varphi_i - 3,36159 \cdot \varphi_i^3 - 13749,5 \cdot \varphi_i^{12} \quad (234)$$

Escobar-Remolina, Barrios-Ortiz e Santoyo-Ramires (2009) utilizaram a Equação (235) para cálculo da gravidade específica.

$$SG_i = 1,0551257 - \exp(3,7021308 - 2,98904640 \cdot MM_i^{0,10440169}) \quad (235)$$

A.14. VOLUME DE VAN DER WAALS

Motoc e Marshall (1985) propuseram a Equação (236) para cálculo do volume de Van der Waals, em A^3 , sendo Vdw_{Xi} é o volume de Van der Waals referente ao fragmento Xi e a_{Xi} é o número de fragmentos na molécula considerada. Com a substituição das constantes para n-alcenos, a Equação (236) passa para a forma da Equação (237).

$$Vdw_i = \sum_{i\text{comp}} a_{Xi} \cdot Vdw_{Xi} \quad (236)$$

$$Vdw_i = (n_i - 2) \cdot 12,77 + 2 \cdot 16,15 \quad (237)$$

Coutinho (1999) mencionou a Equação (238) para cálculo do volume de Van der Waals para n_i unidades de metileno.

$$Vdw_i = 10,23 \cdot n_i \quad (238)$$

A.15. VOLUME MOLAR

Marano e Holder (1997) propuseram o conjunto de Equações (239), (240), (241) e (242) para cálculo do volume molar. A Equação (241) para parafinas e a Equação (242) para olefinas, ambas em $\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{mol})$.

$$\Delta V^\infty_i = 12,7924 + 0,0150627 \cdot T - 1,30794 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1,59611 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \quad (239)$$

$$\Delta V^0_i = 8592,3 - 85,7292 \cdot T + 0,280284 \cdot T^2 - 4,48451 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 \quad (240)$$

$$Vm_i = \Delta V^\infty_i \cdot (n_i + 1,388524) - \Delta V^0_i \cdot \exp(-5,519846 \cdot (n_i - 1,388524)^{0,0570632}) \quad (241)$$

$$Vm_i = \Delta V^\infty_i \cdot (n_i + 1,061318) - \Delta V^0_i \cdot \exp(-5,519846 \cdot (n_i - 1,061318)^{0,0570632}) \quad (242)$$

Em 1986, Won propôs a Equação (243) para cálculo do volume molar.

$$Vm_i = \frac{MM_i}{0,8155 + 0,6272 \cdot 10^{-4} \cdot MM_i - \frac{13,06}{MM_i}} \quad (243)$$

APÊNDICE B – Comparação entre dados experimentais e valores encontrados pelas correlações

Na literatura são encontradas diversas correlações necessárias para a modelagem termodinâmica de precipitação de n-parafinas, no Apêndice A é apresentada uma grande quantidade dessas equações. No presente Apêndice são exibidas as tabelas comparando os valores experimentais com os calculados pelas correlações para as seguintes propriedades: temperatura (Tabela 42) e entalpia de fusão (Tabela 44), temperatura (Tabela B. 2) e entalpia de transição de fase sólido-sólido (Tabela B.4), capacidade calorífica do líquido (Tabela B. 5) e do sólido (Tabela 47), entalpia de vaporização (Tabela 48), fator acêntrico (Tabela 49), temperatura crítica (Tabela 50), pressão crítica (Tabela 51), volume crítico (Tabela 52), volume de Van der Waals (Tabela 53) e volume molar (Tabela 54 (**continua**)).

Tabela 42 (continua) – Comparação das correlações utilizadas para cálculo da temperatura de fusão com dados experimentais em K.

	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₅ H ₃₂	C ₂₀ H ₄₂	C ₂₅ H ₅₂	C ₃₀ H ₆₂	C ₃₂ H ₆₆	C ₃₅ H ₇₂	C ₃₆ H ₇₄	C ₄₀ H ₈₂	C ₅₀ H ₁₀₂	C ₆₀ H ₁₂₂	\sum Erro
Valores	243,51 ¹	283,07 ¹	309,58 ¹	326,65 ¹	338,65 ¹	342,35 ¹	347,20 ²	349,05 ¹	354,10 ³	365,30 ⁴	375,00 ³	-
Experimentais												
Equação (116)	236,45	285,09	310,50	326,53	337,86	341,56	346,48	347,98	353,41	364,23	372,67	-
Equação (117)	212,25	268,25	299,00	315,89	325,16	327,57	330,26	330,96	333,05	335,43	336,15	-
Equação (118)	237,46	282,50	309,83	326,28	338,68	344,03	353,85	357,81	378,61	484,22	710,11	-
Equações (119) e (120)	198,86	162,69	309,33	326,81	338,87	342,64	347,60	349,13	355,11	374,85	414,89	-

¹ DIPPR; ²Garner, Van Bibber e King, 1931. ³NIST. ⁴Seyer, Patterson e Keays, 1944.

Tabela 42 (conclusão) – Comparação das correlações utilizadas para cálculo da temperatura de fusão com dados experimentais em K.

		C ₁₀ H ₂₂	C ₁₅ H ₃₂	C ₂₀ H ₄₂	C ₂₅ H ₅₂	C ₃₀ H ₆₂	C ₃₂ H ₆₆	C ₃₅ H ₇₂	C ₃₆ H ₇₄	C ₄₀ H ₈₂	C ₅₀ H ₁₀₂	C ₆₀ H ₁₂₂	\sum Erro
Erro	Equação	0,6420	0,1838	0,0837	0,0106	0,0722	0,2407	0,1252	0,1284	0,0099	0,0127	0,1744	1,6836
Eq. (115)	Equações (128) (129) e (131)	0,2363	0,0037	0,4883	0,0028	1,5710	1,7381	0,0425	2,0301	2,1370	1,7719	0,1265	10,1483

Tabela 43 – Comparação das correlações utilizadas para cálculo da temperatura de transição de fase sólido-sólido com dados experimentais em K.

		C ₁₅ H ₃₂	C ₂₀ H ₄₂	C ₂₅ H ₅₂	C ₃₀ H ₆₂	C ₃₅ H ₇₂	\sum Erro
	Valores Experimentais	270,9 ¹	309,4 ²	320,0 ³	332,2 ⁴	344,7 ⁴	-
	Equação (134)	269,7	299,4	319,5	332,8	342,1	-
	Equação (135)	270,4	300,3	320,1	332,8	341,6	-
	Equações (136) e (137)	273,7	303,1	323,1	336,8	346,9	-
	Equação (138)	271,6	299,9	319,6	334,2	345,4	-
	Equações (139) e (140)	270,6	215,9	322,6	328,2	349,4	-
	Equação (141)	275,8	302,7	319,9	332,3	341,8	-
	Equações (142) e (143)	269,9	215,9	320,5	334,6	344,7	-
Erro Eq. (115)	Equação (134)	0,2490	1,9889	0,0977	0,1209	0,5163	2,9729
	Equação (135)	0,1004	1,8124	0,0126	0,1196	0,6264	2,6714
	Equações (136) e (137)	0,5596	1,2579	0,6258	0,9152	0,4331	3,7916
	Equação (138)	0,1368	1,8998	0,0748	0,4034	0,1420	2,6567
	Equações (139) e (140)	0,0691	18,6880	0,5237	0,8042	0,9314	21,0165
	Equação (141)	0,9735	1,3306	0,0153	0,0149	0,5737	2,9080
	Equações (142) e (143)	0,2042	18,6880	0,1012	0,4833	0,0094	19,4860

¹Finke et al., 1954; ²Schaerer et al., 1955; ³Barbillon, 1991; ⁴Garner, Van Bibber e King, 1931;

No cálculo da entalpia de fusão através das Equações (144) , (146) , (147) , (152) e (153) , (154) a (159), (160) e (167) foi utilizada a Equação (121) para cálculo da temperatura de fusão, essa correlação obteve a menor diferença em relação a dados experimentais, conforme apresentado na Tabela 42 .

Tabela 44 (continua)– Comparação das correlações utilizadas para cálculo da entalpia de fusão com dados experimentais em J/mol.

	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₅ H ₃₂	C ₂₀ H ₄₂	C ₂₅ H ₅₂	C ₃₀ H ₆₂	C ₃₂ H ₆₆	C ₃₆ H ₇₄	C ₄₀ H ₈₂	C ₅₀ H ₁₀₂	C ₆₀ H ₁₂₂	\sum Erro
Valores Experimentais	2,87E+04 ¹	3,46E+04 ¹	6,99E+04 ¹	5,77E+04 ¹	6,88E+04 ¹	7,66E+04 ¹	8,88E+04 ¹	1,33E+05 ²	1,85E+05 ³	1,87E+05 ²	-
Equação (144)	2,00E+04	3,59E+04	5,22E+04	6,88E+04	8,55E+04	9,22E+04	1,06E+05	1,19E+05	1,53E+05	1,88E+05	-
Equação (145)	2,34E+04	3,49E+04	4,63E+04	5,78E+04	6,92E+04	7,38E+04	8,30E+04	9,22E+04	1,15E+05	1,38E+05	-
Equação (146)	1,03E+04	1,85E+04	2,69E+04	3,54E+04	4,40E+04	4,75E+04	5,44E+04	6,14E+04	7,90E+04	9,66E+04	-
Equação (147)	7,38E+03	1,33E+04	1,93E+04	2,54E+04	3,16E+04	3,41E+04	3,91E+04	4,41E+04	5,68E+04	6,95E+04	-
Equação (148)	1,89E+04	3,47E+04	4,65E+04	5,69E+04	6,84E+04	7,40E+04	8,74E+04	1,05E+05	1,77E+05	3,05E+05	-
Equações (149) e (150)	1,88E+04	3,46E+04	4,65E+04	5,69E+04	6,84E+04	7,40E+04	8,74E+04	1,05E+05	1,77E+05	3,05E+05	-
Equação (151)	1,90E+04	3,47E+04	4,65E+04	5,72E+04	6,92E+04	7,50E+04	8,93E+04	1,08E+05	1,85E+05	3,21E+05	-
Equações (152) e (153)	2,49E+04	4,47E+04	1,93E+04	2,54E+04	3,15E+04	3,40E+04	3,90E+04	4,40E+04	5,66E+04	6,92E+04	-
Equações (154) a (159)	1,75E+04	3,25E+04	4,65E+04	5,69E+04	6,84E+04	7,40E+04	8,74E+04	1,05E+05	1,77E+05	3,05E+05	-
Equação (160)	1,51E+04	2,71E+04	3,95E+04	5,20E+04	6,47E+04	6,97E+04	8,00E+04	9,02E+04	1,16E+05	1,42E+05	-
Equações (161) a (166)	2,70E+04	3,46E+04	3,95E+04	5,20E+04	6,47E+04	6,97E+04	8,00E+04	9,02E+04	1,16E+05	1,42E+05	-
Equação (167)	7,36E+03	1,32E+04	1,93E+04	2,54E+04	3,15E+04	3,40E+04	3,90E+04	4,40E+04	5,66E+04	6,92E+04	-

¹DIPPR; ²Lourdin et al., 1992; ³Hammami e Mehrotra, 1995.

Tabela 44 (conclusão) – Comparação das correlações utilizadas para cálculo da entalpia de fusão com dados experimentais em J/mol.

		$C_{10}H_{22}$	$C_{15}H_{32}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{25}H_{52}$	$C_{30}H_{62}$	$C_{32}H_{66}$	$C_{36}H_{74}$	$C_{40}H_{82}$	$C_{50}H_{102}$	$C_{60}H_{122}$	\sum Erro
Erro Eq. (115)	Equação (144)	7,96E+02	1,19E+02	1,60E+03	1,00E+03	1,52E+03	1,42E+03	1,54E+03	1,29E+03	2,87E+03	8,33E+01	1,22E+04
	Equação (145)	4,79E+02	2,76E+01	2,14E+03	5,26E+00	3,83E+01	2,49E+02	5,31E+02	3,75E+03	6,36E+03	4,44E+03	1,80E+04
	Equação (146)	1,68E+03	1,46E+03	3,91E+03	2,03E+03	2,26E+03	2,64E+03	3,13E+03	6,55E+03	9,64E+03	8,20E+03	4,15E+04
	Equação (147)	1,94E+03	1,94E+03	4,60E+03	2,94E+03	3,38E+03	3,86E+03	4,52E+03	8,12E+03	1,17E+04	1,07E+04	5,36E+04
	Equação (148)	8,87E+02	8,14E+00	2,13E+03	7,90E+01	3,60E+01	2,38E+02	1,27E+02	2,56E+03	7,02E+02	1,07E+04	1,75E+04
	Equações (149) e (150)	8,98E+02	1,95E+00	2,13E+03	7,90E+01	3,60E+01	2,38E+02	1,27E+02	2,56E+03	7,02E+02	1,07E+04	1,75E+04
	Equação (151)	8,85E+02	1,07E+01	2,12E+03	5,31E+01	3,36E+01	1,42E+02	4,18E+01	2,29E+03	5,82E+00	1,22E+04	1,77E+04
	Equações (152) e (153)	3,50E+02	9,23E+02	4,60E+03	2,94E+03	3,39E+03	3,87E+03	4,53E+03	8,13E+03	1,17E+04	1,07E+04	5,11E+04
	Equações (154) a (159)	1,02E+03	1,94E+02	2,13E+03	7,90E+01	3,60E+01	2,38E+02	1,27E+02	2,56E+03	7,02E+02	1,07E+04	1,78E+04
	Equação (160)	1,24E+03	6,76E+02	2,76E+03	5,21E+02	3,79E+02	6,20E+02	8,06E+02	3,93E+03	6,27E+03	4,08E+03	2,13E+04
	Equações (161) a (166)	1,60E+02	1,01E+00	2,76E+03	5,21E+02	3,79E+02	6,20E+02	8,06E+02	3,93E+03	6,27E+03	4,08E+03	1,95E+04
	Equação (167)	1,94E+03	1,94E+03	4,60E+03	2,94E+03	3,39E+03	3,87E+03	4,53E+03	8,13E+03	1,17E+04	1,07E+04	5,37E+04

Tabela 45 – Comparação das correlações para cálculo da entalpia de transição de fase sólido/sólido com dados experimentais em J/mol.

	$C_{25}H_{52}$	$C_{30}H_{62}$	$C_{35}H_{72}$	\sum Erro
Valores Experimentais	2,65E+04 ¹	3,65E+04 ²	4,11E+04 ²	-
Equações (144) e (172)	1,31E+04	1,54E+04	1,76E+04	-
Equações (152) e (173)	2,78E+04	3,45E+04	4,13E+04	-
Equação (168)	1,43E+03	1,91E+03	2,10E+03	-
Equação (169)	2,44E+04	3,22E+04	3,49E+04	-
Equações (170) e (171)	2,45E+04	3,33E+04	3,94E+04	-
Equação (172)	2,47E+04	3,15E+04	3,43E+04	-
Equações (174) e (175)	8,92E+03	2,03E+04	1,92E+04	-
Equações (176) e (177)	2,52E+04	3,84E+04	3,70E+04	-
Erro Eq. (115)				
Equações (144) e (172)	7,02E+03	7,81E+03	7.814,63	1,93E+04
Equações (152) e (173)	4,40E+02	6,58E+02	5,78E+01	1,16E+03
Equação (168)	8,36E+03	1,15E+04	1,30E+04	3,29E+04
Equação (169)	6,88E+02	1,41E+03	2,05E+03	4,16E+03
Equações (170) e (171)	6,59E+02	1,07E+03	5,68E+02	2,30E+03
Equação (172)	6,10E+02	1,65E+03	2,27E+03	4,53E+03
Equações (174) e (175)	5,86E+03	5,39E+03	7,29E+03	1,85E+04
Equações (176) e (177)	4,21E+02	6,22E+02	1,36E+03	2,40E+03

¹Barbillon, 1991; ²Garner, Van Bibber e King, 1931.

Tabela 46 (continua) – Comparação das correlações utilizadas para cálculo da capacidade calorífica da fase líquida com dados experimentais em J/(kmol.K).

	$C_{10}H_{22}$	$C_{15}H_{32}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{25}H_{52}$	$C_{30}H_{62}$	$C_{32}H_{66}$	$C_{36}H_{74}$	$C_{50}H_{102}$	\sum Erro
Valores Experimentais	8,32E+05 ¹	4,87E+05 ¹	6,38E+05 ¹	8,10E+05 ¹	9,57E+05 ¹	1,03E+06 ¹	1,22E+06 ¹	1,75E+06 ²	-
Temperatura de Referência (K)	348,93	324,24	325,76	326,65	338,65	342,35	353,00	380,00	-
Equação (179)	3,31E+05	4,85E+05	6,49E+05	8,13E+05	9,90E+05	1,06E+06	1,21E+06	1,74E+06	-
Equações (186) e (187)	3,31E+05	4,71E+05	6,26E+05	7,81E+05	9,54E+05	1,02E+06	1,17E+06	1,69E+06	-
Equação (188)	3,34E+05	4,85E+05	6,47E+05	8,09E+05	9,86E+05	1,06E+06	1,21E+06	1,73E+06	-

¹DIPPR; ²Durupt, 1996.

Tabela 46 (conclusão) – Comparação das correlações utilizadas para cálculo da capacidade calorífica da fase líquida com dados experimentais em J/(kmol.K).

		$C_{10}H_{22}$	$C_{15}H_{32}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{25}H_{52}$	$C_{30}H_{62}$	$C_{32}H_{66}$	$C_{36}H_{74}$	$C_{50}H_{102}$	\sum Erro
Erro Eq. (115)	Equação (179)	6,25E+04	2,49E+02	1,33E+03	3,87E+02	4,15E+03	4,29E+03	1,38E+03	2,17E+03	7,65E+04
	Equações (186) e (187)	6,26E+04	1,97E+03	1,49E+03	3,54E+03	3,27E+02	4,13E+02	6,33E+03	7,99E+03	8,47E+04
	Equação (188)	6,22E+04	2,40E+02	1,10E+03	8,17E+01	3,61E+03	3,73E+03	1,90E+03	2,42E+03	7,53E+04

¹DIPPR; ²Durupt, 1996.

Tabela 47 – Comparação das correlações utilizadas para cálculo da capacidade calorífica da fase sólida com dados experimentais em J/(kmol.K).

		$C_{15}H_{32}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{25}H_{52}$	$C_{30}H_{62}$	$C_{32}H_{66}$	$C_{36}H_{74}$	$C_{44}H_{74}$	$C_{50}H_{102}$	\sum Erro
Valores Experimentais		6,09E+05	4,79E+05	6,01E+05	8,09E+05	9,96E+05	8,75E+05	1,06E+06	1,24E+06	-
Temperatura de Referência (K)		278,61	258,54	262,42	301,00	324,42	305,25	300,00	300,00	-
	Equações (180) e (182)	4,15E+05	8,36E+05	5,42E+05	1,10E+06	1,30E+06	1,12E+06	1,08E+06	1,07E+06	-
	Equação (189)	3,45E+05	4,31E+05	5,42E+05	7,21E+05	8,15E+05	8,72E+05	1,05E+06	1,19E+06	-
	Equações (190) e (191)	7,56E+05	9,99E+05	1,33E+06	1,94E+06	2,32E+06	1,79E+06	2,19E+06	2,51E+06	-
Erro Eq. (115)	Equações (180) e (182)	1,94E+04	3,57E+04	5,90E+03	2,87E+04	3,04E+04	2,49E+04	1,67E+03	1,65E+04	1,63E+05
	Equação (189)	2,64E+04	4,74E+03	5,82E+03	8,78E+03	1,81E+04	2,74E+02	9,57E+02	4,45E+03	6,96E+04
	Equações (190) e (191)	1,47E+04	5,20E+04	7,26E+04	1,13E+05	1,33E+05	9,18E+04	1,13E+05	1,27E+05	7,18E+05

¹DIPPR; ²Garner, Van Bibber e King, 1931; ³Jin e Wunderlich, 1991.

Tabela 48 – Comparação das correlações utilizadas para cálculo da entalpia de vaporização com dados experimentais em J/(mol).

	Valores Experimentais	Temperatura de Referência (K)	Equações (192) a (196)	Equação (197)	Erro Eq. (115)	
					Equações (192) a (196)	Equação (197)
C₁₀H₂₂	5,10E+04 ¹	302,60	1,23E+04	7,62E+04	3,23E+03	2,10E+03
C₁₅H₃₂	7,54E+04 ¹	305,40	1,83E+04	9,52E+04	4,76E+03	1,65E+03
C₂₀H₄₂	9,59E+04 ¹	309,58	2,42E+04	1,10E+05	5,98E+03	1,16E+03
C₂₅H₅₂	1,15E+05 ¹	326,65	2,95E+04	1,21E+05	7,14E+03	5,26E+02
C₃₀H₆₂	1,34E+05 ¹	338,65	3,48E+04	1,31E+05	8,24E+03	2,38E+02
C₃₂H₆₆	1,41E+05 ¹	342,35	3,69E+04	1,34E+05	8,69E+03	5,82E+02
C₃₆H₇₄	1,56E+05 ¹	349,05	4,12E+04	1,40E+05	9,53E+03	1,28E+03
C₄₀H₈₂	1,32E+05 ²	557-798	2,78E+04	1,45E+05	8,70E+03	1,11E+03
C₄₅H₉₂	1,41E+05 ¹	582-827	3,13E+04	1,51E+05	9,14E+03	8,61E+02
C₅₀H₁₀₂	1,49E+05 ²	603-852	3,47E+04	1,56E+05	9,52E+03	6,22E+02
C₅₅H₁₁₂	1,56E+05 ²	622-874	3,82E+04	1,61E+05	9,84E+03	3,96E+02
C₆₀H₁₂₂	1,63E+05 ²	638-893	4,16E+04	1,65E+05	1,01E+04	1,83E+02
					9,49E+04	1,07E+04

¹DIPPR; ²Stephenson e Malanowski, 1987.

Tabela 49 (continua) – Comparação das correlações utilizadas para cálculo do fator acêntrico com dados experimentais.

	C₁₀H₂₂	C₁₅H₃₂	C₂₀H₄₂	C₂₅H₅₂	C₃₀H₆₂	C₃₂H₆₆	C₃₆H₇₄	\sum <i>Erro</i>
Valores Experimentais	0,4923 ¹	0,6863 ¹	0,9069 ¹	1,1053 ¹	1,3072 ¹	1,3766 ¹	1,5260 ¹	-
Equação (205)	0,4645	0,6764	0,8693	1,0500	1,2220	1,2889	1,4199	-
Equações (199) a (203)	0,4879	0,6977	0,8946	1,0840	1,2688	1,3418	1,4867	-
Equação (204)	0,4833	0,6934	0,8866	1,0659	1,2331	1,2970	1,4200	-
Equação (198)	0,4825	0,6838	0,8758	1,0586	1,2321	1,2989	1,4280	-

¹DIPPR.

Tabela 49 (conclusão) – Comparação das correlações utilizadas para cálculo do fator acêntrico com dados experimentais.

		C ₁₀ H ₂₂	C ₁₅ H ₃₂	C ₂₀ H ₄₂	C ₂₅ H ₅₂	C ₃₀ H ₆₂	C ₃₂ H ₆₆	C ₃₆ H ₇₄	\sum Erro
Erro Eq. (115)	Equação. (205)	0,0040	0,0014	0,0054	0,0079	0,0122	0,0125	0,0151	0,0585
	Equações (199) a (203)	0,0006	0,0016	0,0018	0,0030	0,0055	0,0050	0,0056	0,0231
	Equação (204)	0,0013	0,0010	0,0029	0,0056	0,0106	0,0114	0,0151	0,0479
	Equação (198)	0,0014	0,0004	0,0044	0,0067	0,0107	0,0111	0,0140	0,0487

Tabela 50 – Comparação das correlações utilizadas para cálculo da temperatura crítica com dados experimentais em K.

		C ₁₀ H ₂₂	C ₁₅ H ₃₂	C ₂₀ H ₄₂	C ₂₅ H ₅₂	C ₃₀ H ₆₂	C ₃₂ H ₆₆	C ₃₆ H ₇₄	\sum Erro
Valores Experimentais		617,7 ¹	708,0 ¹	768,0 ¹	812,0 ¹	844,0 ¹	855,0 ¹	874,0 ¹	-
Equações (206) a (208)		618,9	708,6	769,6	814,3	848,7	860,4	881,2	-
Equação (209)		850,1	950,1	1.012,5	1.054,5	1.084,3	1.093,9	1.110,2	-
Equações (210) a (217)		618,2	706,8	766,8	810,0	842,5	853,2	871,8	-
Equação (218)		618,5	707,1	766,9	809,9	842,1	852,8	871,1	-
Equação (219)		639,2	731,3	793,7	838,7	872,3	883,5	902,7	-
Erro Eq. (115)	Equação (206) a (208)	1,65E-01	8,71E-02	2,32E-01	3,23E-01	6,67E-01	7,70E-01	1,02E+00	3,27E+00
	Equação (209)	3,32E+01	3,46E+01	3,49E+01	3,46E+01	3,43E+01	3,41E+01	3,37E+01	2,40E+02
	Equações (210) a (217)	7,48E-02	1,67E-01	1,74E-01	2,82E-01	2,18E-01	2,52E-01	3,18E-01	1,49E+00
	Equação (218)	1,19E-01	1,25E-01	1,56E-01	2,97E-01	2,70E-01	3,18E-01	4,08E-01	1,69E+00
	Equação (219)	3,07E+00	3,33E+00	3,68E+00	3,81E+00	4,05E+00	4,07E+00	4,10E+00	2,61E+01

¹DIPPR.

Para o cálculo da temperatura crítica através da Equação (209) e da pressão crítica pela Equação (222) foram empregadas as Equações (206), (207), (208), (220) e (234) para estimativa da gravidade específica e a Equação (210) para cálculo de T_b .

Tabela 51– Comparação das correlações utilizadas para cálculo da pressão crítica com dados experimentais em Pa.

	$C_{10}H_{22}$	$C_{15}H_{32}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{25}H_{52}$	$C_{30}H_{62}$	$C_{32}H_{66}$	$C_{36}H_{74}$	\sum Erro
Valores Experimentais	2,1E+06 ¹	1,5E+06 ¹	1,2E+06 ¹	9,5E+05 ¹	8,0E+05 ¹	7,5E+05 ¹	6,8E+05 ¹	-
Equações (220) a (221)	2,1E+06	1,5E+06	1,1E+06	8,6E+05	7,0E+05	6,4E+05	5,5E+05	-
Equação (222)	3,3E+05	1,8E+05	1,1E+05	8,0E+04	6,0E+04	5,4E+04	4,5E+04	-
Equações(223) a (226)	2,1E+06	1,5E+06	1,1E+06	8,5E+05	6,7E+05	6,1E+05	5,1E+05	-
Equação (227)	2,1E+06	1,5E+06	1,1E+06	8,2E+05	6,4E+05	5,8E+05	4,8E+05	-
Equação (228)	2,3E+06	1,6E+06	1,1E+06	8,7E+05	6,7E+05	6,1E+05	5,1E+05	-
Equações (229) a (231)	2,1E+06	1,5E+06	1,1E+06	8,8E+05	7,3E+05	6,8E+05	5,9E+05	-
Erro Eq. (115)								
Equações (220) a (221)	2,7E+02	1,5E+03	8,6E+03	1,2E+04	1,5E+04	1,5E+04	1,8E+04	7,1E+04
Equação (222)	2,5E+05	1,9E+05	1,5E+05	1,2E+05	1,1E+05	9,9E+04	9,1E+04	1,0E+06
Equações(223) a (226)	2,1E+03	1,3E+03	8,1E+03	1,5E+04	1,9E+04	2,0E+04	2,4E+04	8,9E+04
Equação (227)	2,9E+03	8,0E+02	1,0E+04	1,8E+04	2,3E+04	2,4E+04	2,9E+04	1,1E+05
Equação (228)	2,5E+04	1,3E+04	2,2E+03	1,2E+04	1,8E+04	2,0E+04	2,4E+04	1,1E+05
Equações (229) a (231)	2,1E+03	1,3E+03	8,1E+03	9,7E+03	9,3E+03	9,5E+03	1,2E+04	5,3E+04

¹DIPPR.

No cálculo do volume crítico pela Equação (233) foram empregadas as Equações (229) a (231) para cálculo da pressão crítica, as Equações (210) a (217) para a estimativa da temperatura crítica e as Equações (199) a (203) para o fator acêntrico, que foram as que obtiveram resultados mais próximos aos experimentais, conforme

Tabela 52 – Comparação das correlações utilizadas para cálculo do volume crítico com dados experimentais em m^3/kmol .

	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{74}$	\sum <i>Erro</i>
Valores Experimentais	6,2E-01 ¹	9,7E-01 ¹	1,3E+00 ¹	1,7E+00 ¹	2,1E+00 ¹	2,2E+00 ¹	2,5E+00 ¹	-
Equação (232)	6,0E-01	9,1E-01	1,2E+00	1,5E+00	1,8E+00	1,9E+00	2,1E+00	-
Equação (233)	6,0E-01	9,1E-01	1,2E+00	1,5E+00	1,7E+00	1,8E+00	2,0E+00	-
Erro Eq. (115) Equação (232)	2,1E-03	7,9E-03	1,7E-02	2,8E-02	4,0E-02	4,6E-02	5,9E-02	2,0E-01
Equação (233)	2,3E-03	8,5E-03	1,5E-02	2,9E-02	4,9E-02	5,8E-02	7,7E-02	2,4E-01

¹DIPPR.Tabela 53 – Comparação das correlações utilizadas para cálculo do volume de Van der Waals em m^3/kmol .

	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{74}$	\sum <i>Erro</i>
Valores Experimentais	1,09E+02 ¹	1,60E+02 ¹	2,12E+02 ¹	2,63E+02 ¹	3,14E+02 ¹	3,34E+02 ¹	3,75E+02 ¹	-
Equações (236) e (237)	1,35E+02	1,98E+02	2,62E+02	3,26E+02	3,90E+02	4,15E+02	4,67E+02	-
Equação (238)	1,02E+02	1,54E+02	2,05E+02	2,56E+02	3,07E+02	3,27E+02	3,68E+02	-
Erro Eq. (115) Equações (236) e (237)	3,61E+00	5,43E+00	7,24E+00	9,06E+00	1,09E+01	1,16E+01	1,30E+01	6,08E+01
Equação (238)	9,86E-01	9,79E-01	9,86E-01	9,79E-01	9,86E-01	9,77E-01	9,89E-01	6,88E+00

¹DIPPR.Tabela 54 (continua) – Comparação das correlações utilizadas para cálculo do volume molar em m^3/kmol .

	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{74}$	\sum <i>Erro</i>
Valores Experimentais	1,96E-01	2,78E-01	3,66E-01	4,53E-01	5,41E-01	5,77E-01	6,51E-01	-
Equações (239) e (242)	1,96E-01	2,78E-01	3,60E-01	4,43E-01	5,25E-01	5,58E-01	6,24E-01	-
Equação (243) e (238)	1,94E-01	2,77E-01	3,59E-01	4,41E-01	5,21E-01	5,53E-01	6,17E-01	-

Tabela 54 (conclusão) – Comparação das correlações utilizadas para cálculo do volume molar em m³/kmol.

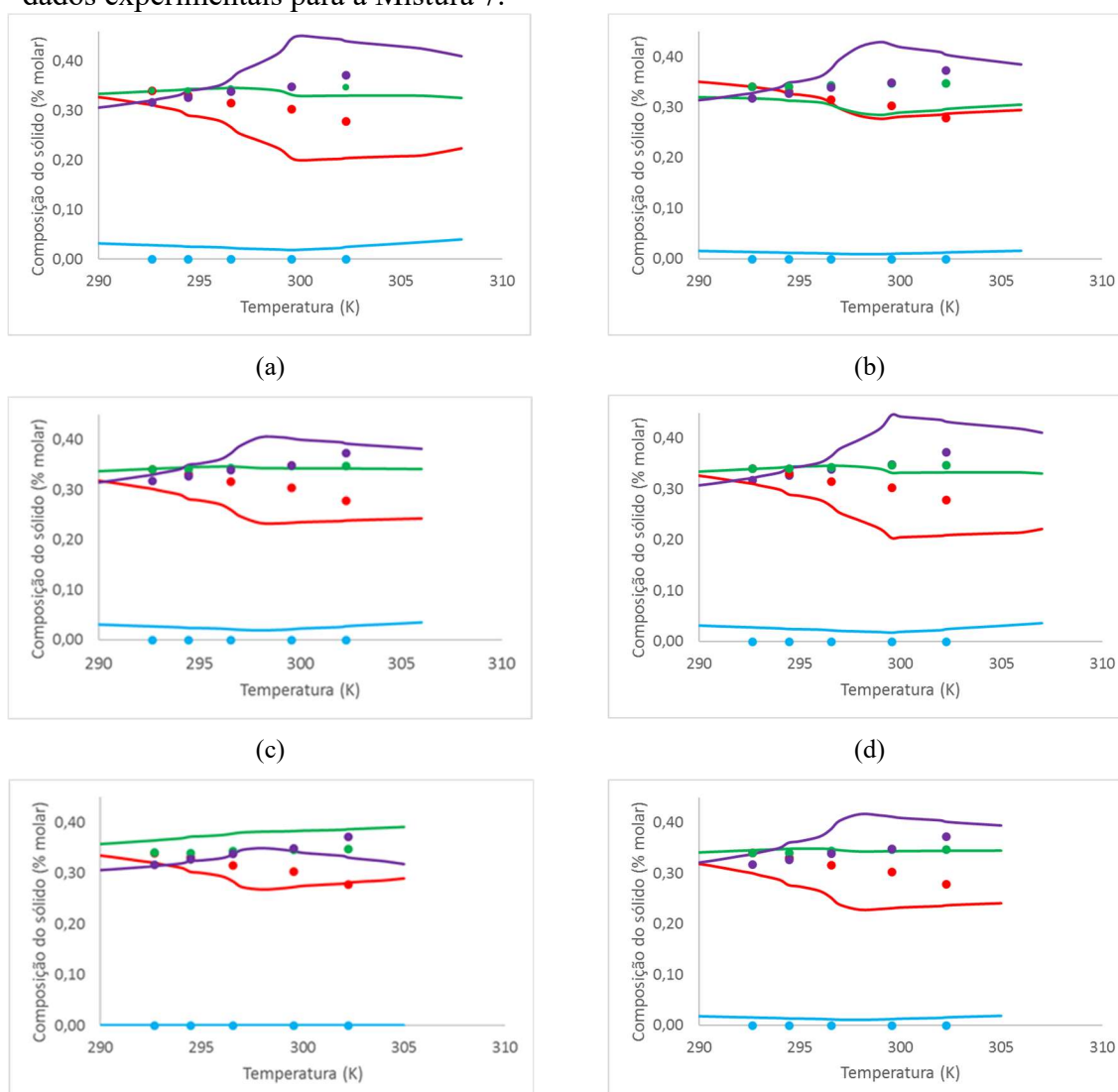
	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₅ H ₃₂	C ₂₀ H ₄₂	C ₂₅ H ₅₂	C ₃₀ H ₆₂	C ₃₂ H ₆₆	C ₃₆ H ₇₄	\sum <i>Erro</i>
Valores Experimentais	1,96E-01	2,78E-01	3,66E-01	4,53E-01	5,41E-01	5,77E-01	6,51E-01	-
Equações (239) e (242)	1,96E-01	2,78E-01	3,60E-01	4,43E-01	5,25E-01	5,58E-01	6,24E-01	-
Equação (243) e (238)	1,94E-01	2,77E-01	3,59E-01	4,41E-01	5,21E-01	5,53E-01	6,17E-01	-
Erro Eq. (115) Equações (239) e (242)	9,00E-05	4,40E-05	8,84E-04	1,45E-03	2,22E-03	2,66E-03	3,81E-03	1,12E-02
Equação (243)	2,32E-04	1,38E-04	1,05E-03	1,73E-03	2,75E-03	3,32E-03	4,80E-03	1,40E-02

¹DIPPR.

APÊNDICE C – Resultados Complementares

A Figura 67 apresenta a comparação das composições das fases sólidas geradas pelo modelo de SS com dados experimentais, para os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J. Os resultados obtidos pelos conjuntos A e H já foram apresentados na Figura 27, mas foram inseridos a fim de facilitar a comparação.

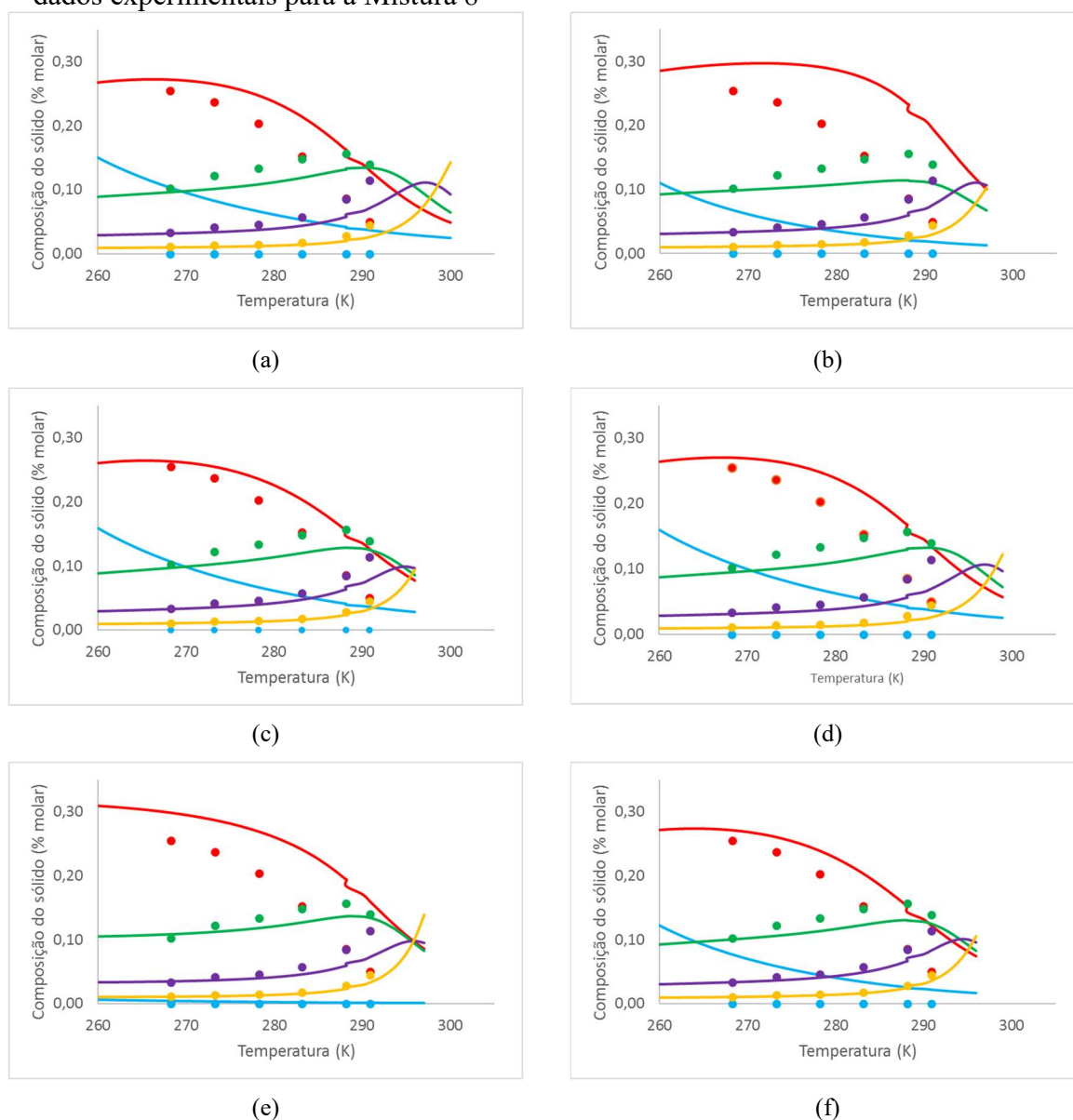
Figura 67 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 7.



Legenda: (a) Conjunto de correlações A. (b) Conjunto de correlações C. (c) Conjunto de correlações D. (d) Conjunto de correlações G. (e) Conjunto de correlações H. (f) Conjunto de correlações J. Dados experimentais de Pauly, Daridon e Coutinho (2004): ● C₁₀H₂₂; ● C₂₄H₅₀; ● C₂₅H₅₂; ● C₂₆H₅₄. Composições modeladas: — C₁₀H₂₂; — C₂₄H₅₀; — C₂₅H₅₂; — C₂₆H₅₄.

A compilação dos resultados gerados para as composições das fases sólidas pelo modelo de SS com os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J para a Mistura 8 está presente na Figura 68. Da mesma forma que para a Mistura 7, foram incluídos os resultados obtidos por todos os conjuntos avaliados, mesmo os que já estavam presentes na seção 3.1.1, para facilitar as comparações.

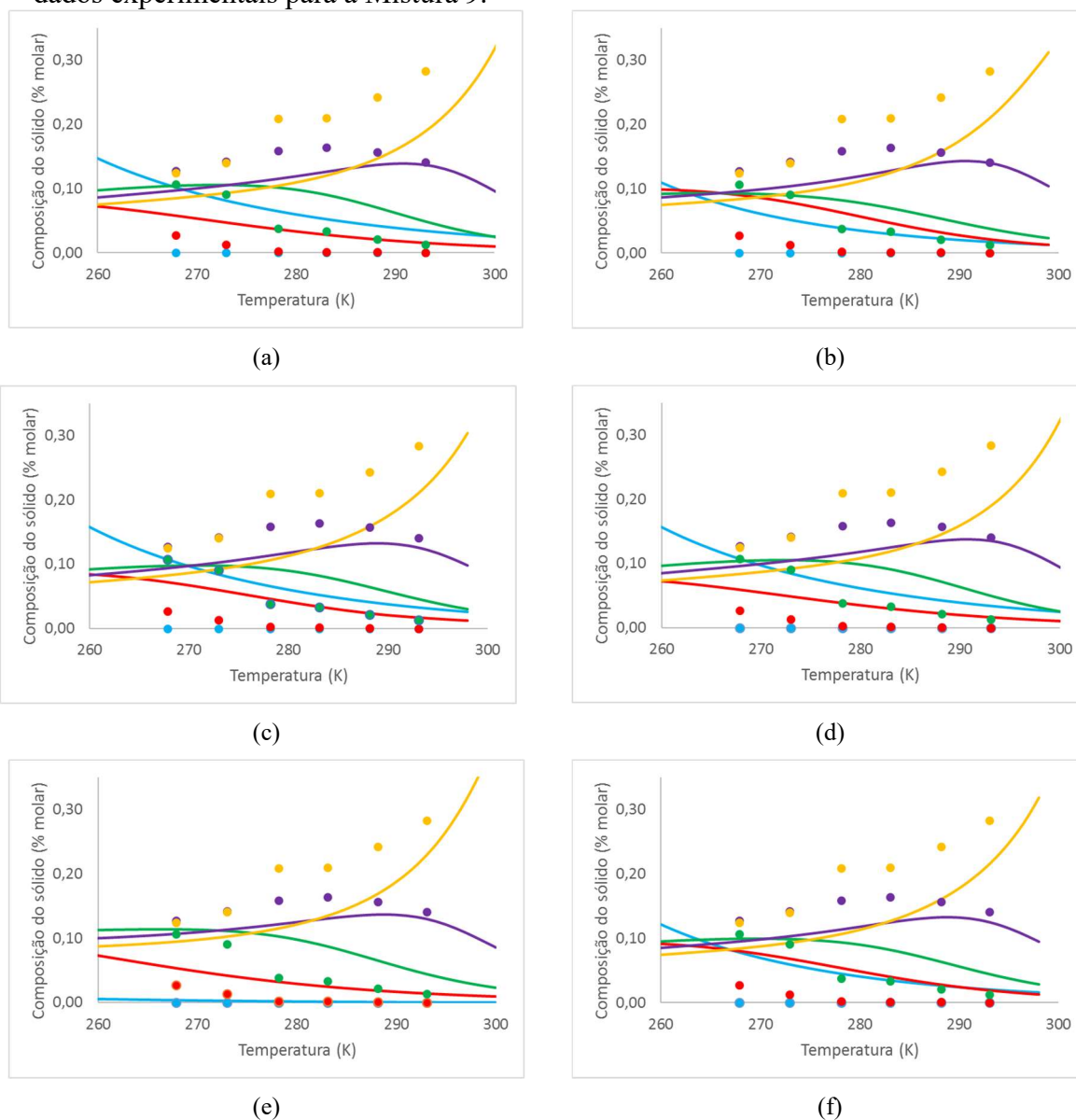
Figura 68 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 8



Legenda: (a) Conjunto de correlações A. (b) Conjunto de correlações C. (c) Conjunto de correlações D (d) Conjunto de correlações G. (e) Conjunto de correlações H. (f) Conjunto de correlações J. Dados experimentais de Pauly, Dauphin e Daridon (1998): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{20}H_{42}$; ● $C_{23}H_{48}$; ● $C_{26}H_{54}$; ● $C_{29}H_{60}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{20}H_{42}$; — $C_{23}H_{48}$; — $C_{26}H_{54}$; — $C_{29}H_{60}$.

A Figura 69 apresenta os resultados das composições das fases sólidas geradas pelo modelo de SS com os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J para a Misturas 9.

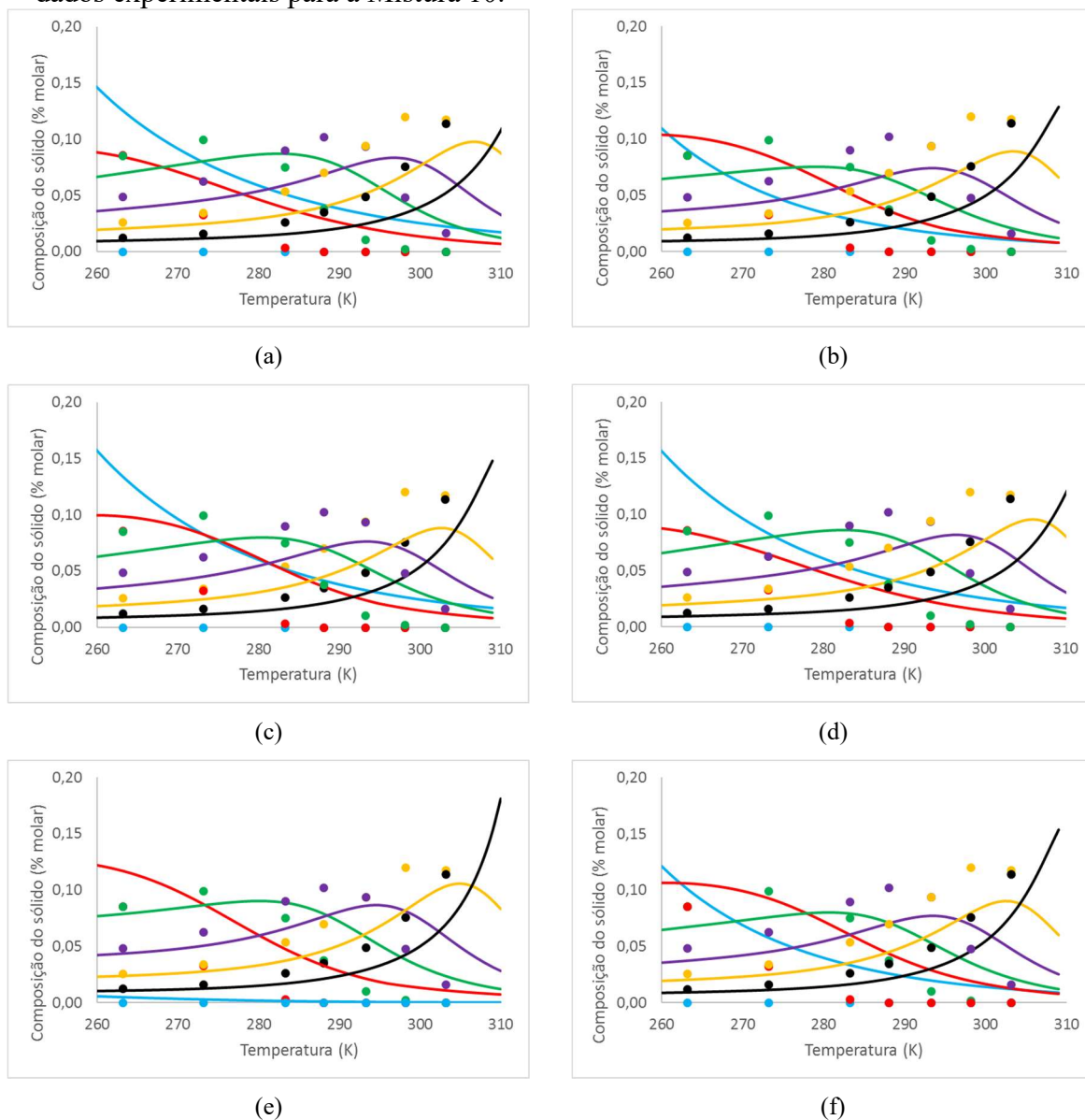
Figura 69 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 9.



Legenda: (a) Conjunto de correlações A. (b) Conjunto de correlações C. (c) Conjunto de correlações D (d) Conjunto de correlações G. (e) Conjunto de correlações H. (f) Conjunto de correlações J. Dados experimentais de Pauly, Dauphin e Daridon (1998): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{18}H_{38}$; ● $C_{21}H_{44}$; ● $C_{24}H_{50}$; ● $C_{27}H_{56}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{21}H_{44}$; — $C_{24}H_{50}$; — $C_{27}H_{56}$.

Resultados similares aos anteriores são apresentados para a Mistura 10 na Figura 70, com os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J.

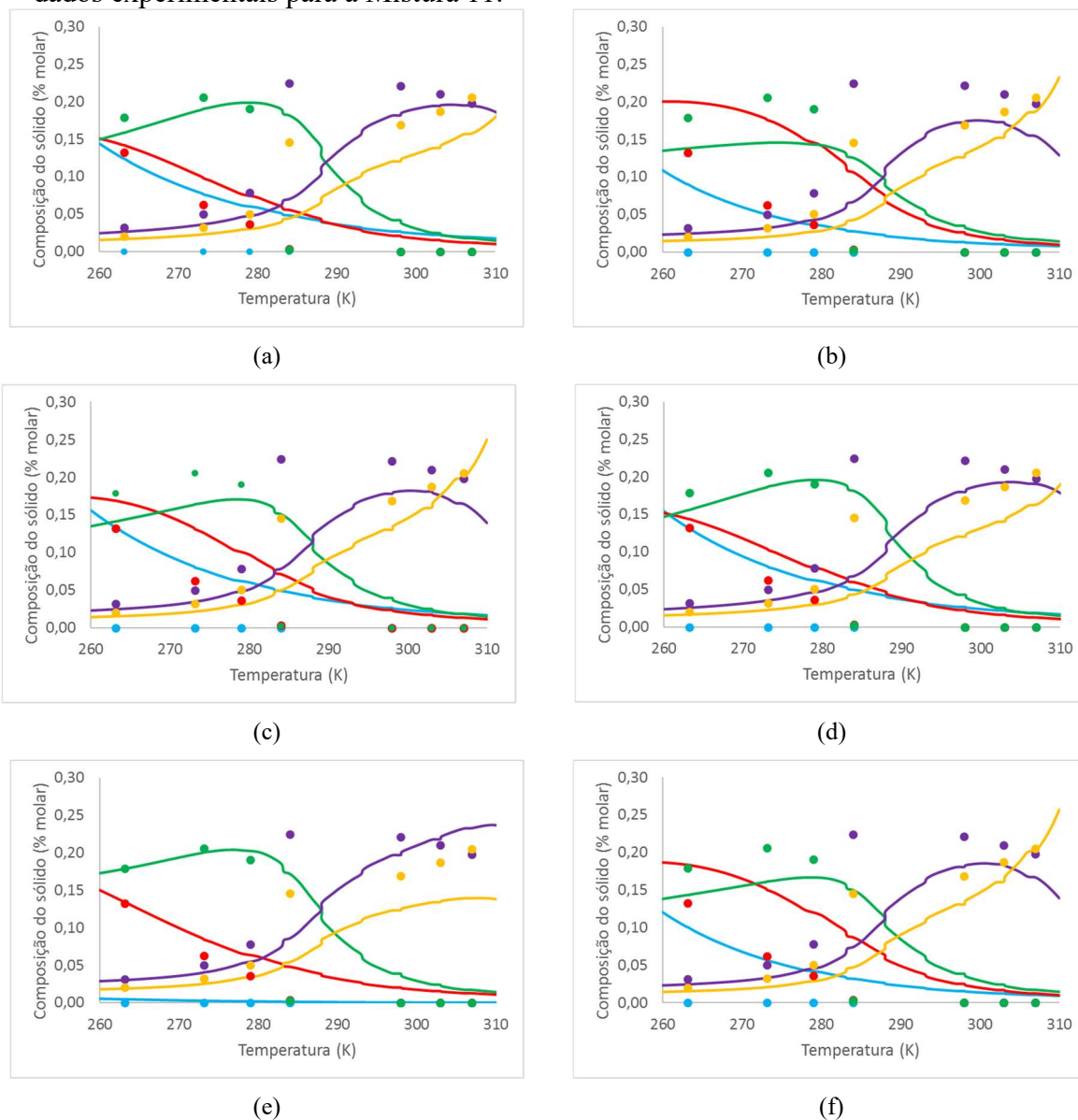
Figura 70 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 10.



Legenda: (a) Conjunto de correlações A. (b) Conjunto de correlações C. (c) Conjunto de correlações D (d) Conjunto de correlações G. (e) Conjunto de correlações H. (f) Conjunto de correlações J. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{19}H_{40}$; ● $C_{23}H_{48}$; ● $C_{27}H_{56}$; ● $C_{31}H_{64}$; ● $C_{35}H_{72}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{19}H_{40}$; — $C_{23}H_{48}$; — $C_{27}H_{56}$; — $C_{31}H_{64}$; — $C_{35}H_{72}$.

Para a Mistura 11, as composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com os conjuntos de correlações A, C, D, G, H e J estão dispostas na Figura 71 .

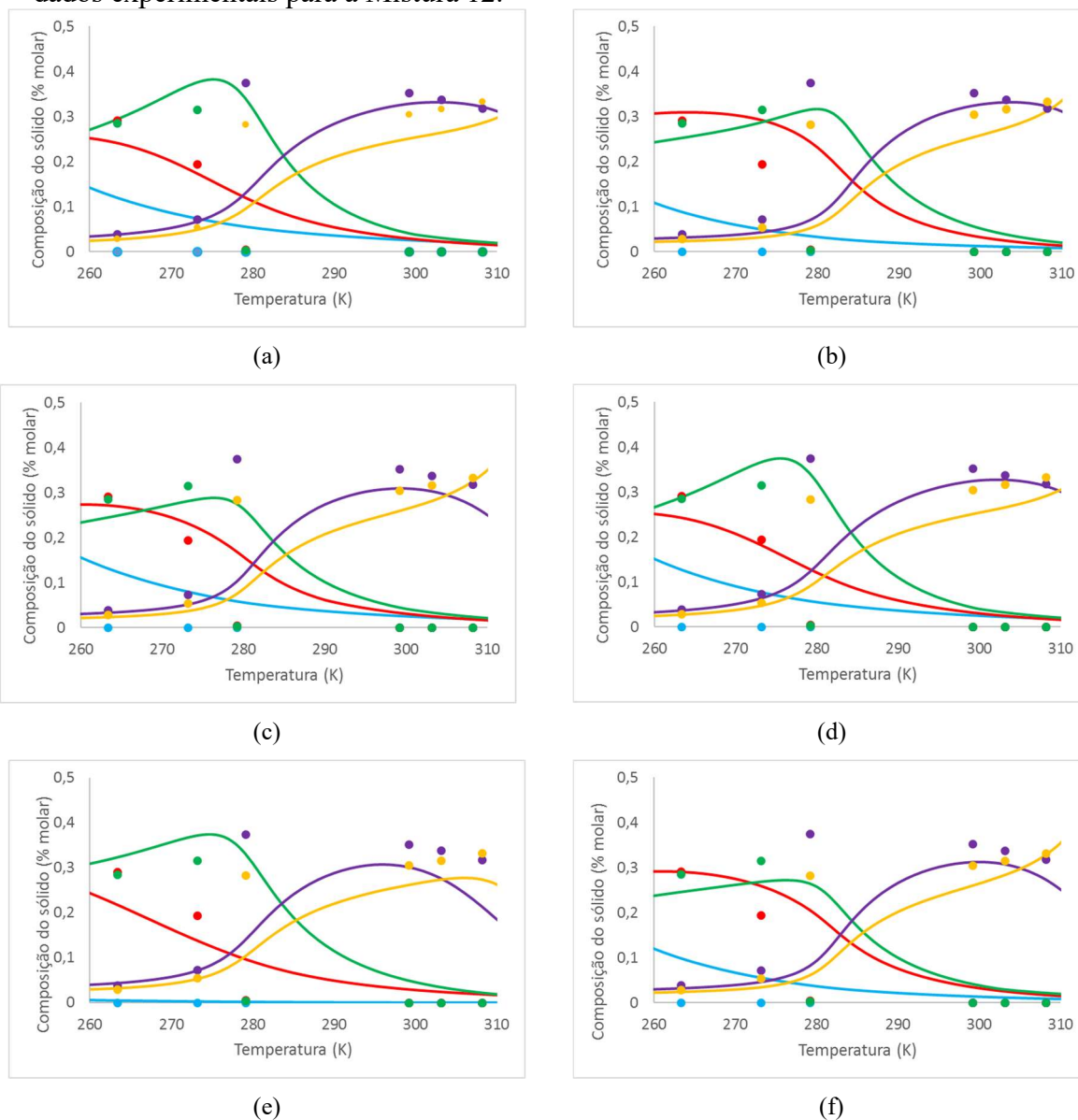
Figura 71 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 11.



Legenda: (a) Conjunto de correlações A. (b) Conjunto de correlações C. (c) Conjunto de correlações D. (d) Conjunto de correlações G. (e) Conjunto de correlações H. (f) Conjunto de correlações J. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{18}H_{38}$; ● $C_{21}H_{44}$; ● $C_{33}H_{68}$; ● $C_{36}H_{74}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{21}H_{44}$; — $C_{33}H_{68}$; — $C_{36}H_{74}$.

A Figura 72 apresenta resultados similares aos anteriores para a Mistura 12, com o modelo de SS.

Figura 72 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de SS com dados experimentais para a Mistura 12.

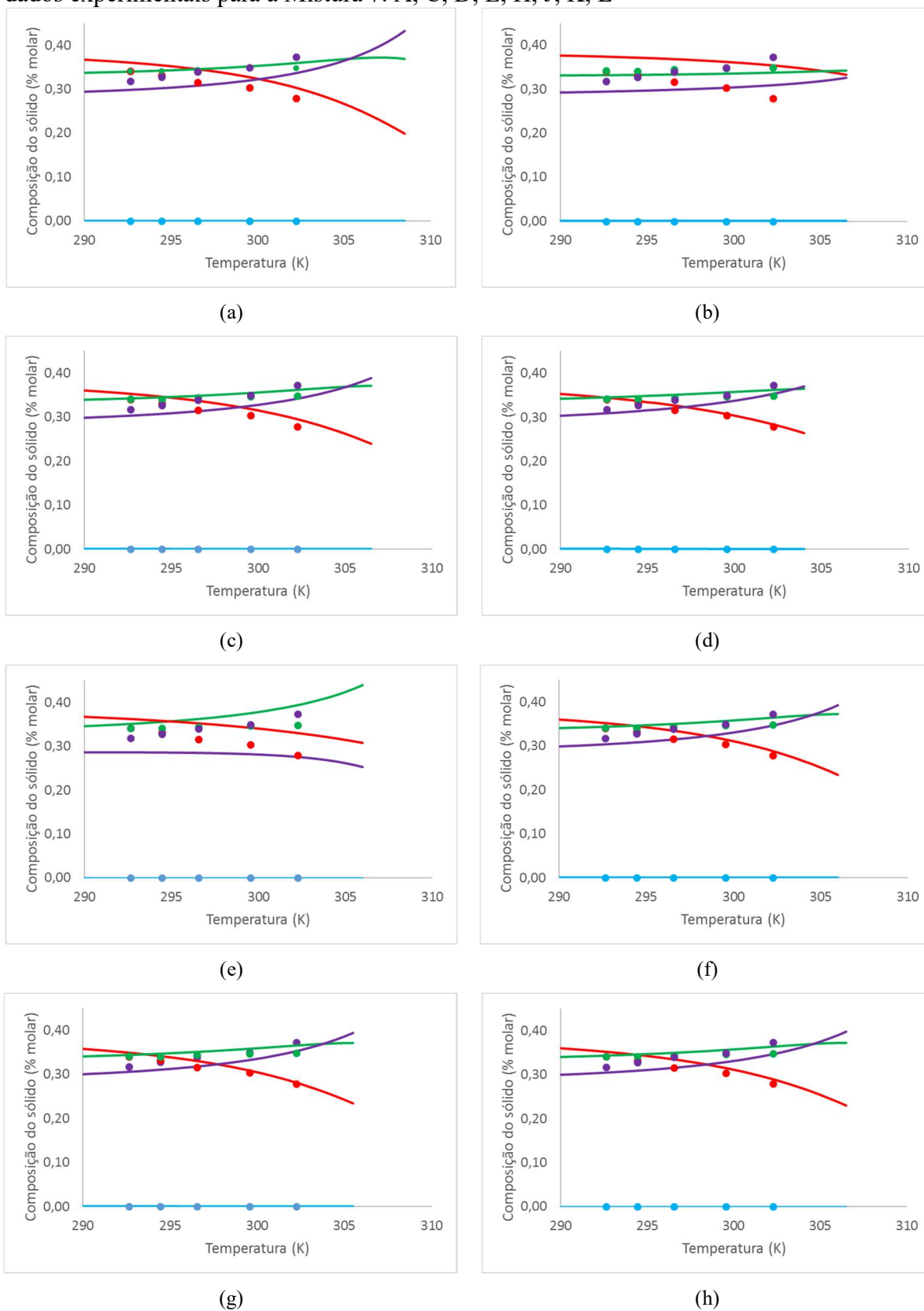


Legenda: (a) Conjunto de correlações A. (b) Conjunto de correlações C. (c) Conjunto de correlações D (d) Conjunto de correlações G. (e) Conjunto de correlações H. (f) Conjunto de correlações J. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{18}H_{38}$; ● $C_{20}H_{42}$; ● $C_{34}H_{70}$; ● $C_{36}H_{74}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{20}H_{42}$; — $C_{34}H_{70}$; — $C_{36}H_{74}$.

A seguir serão apresentadas as composições das fases sólidas para as Misturas 7 a 12 pelo modelo de MSS. A Figura 73 Figura 74 apresenta as composições da fase sólida para a Mistura 7 considerando a fase *rotator* como ideal e representada pelo modelo de Wilson. Apenas as composições que não foram incluídas na Figura 37 estão contidas na Figura 73.

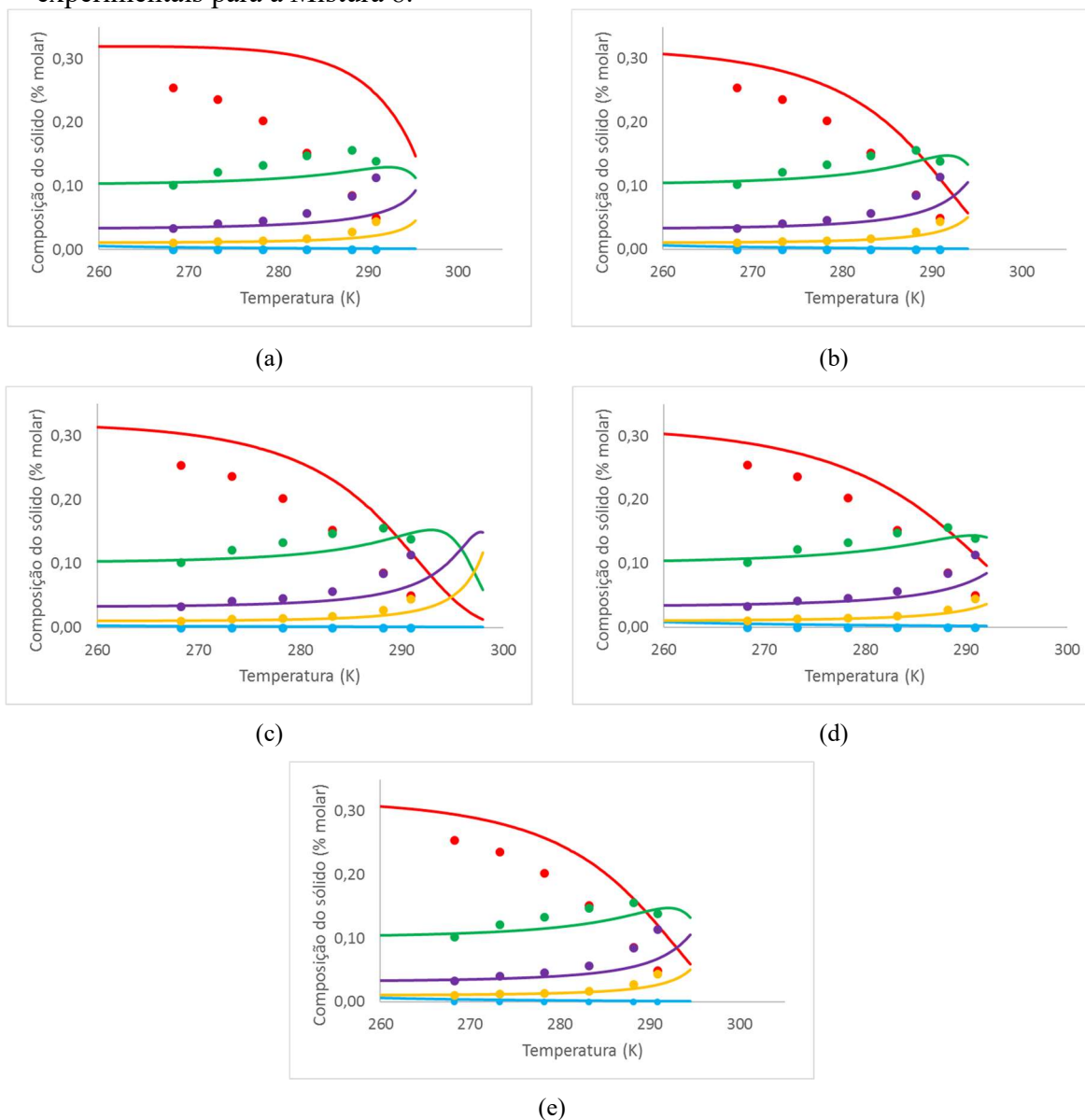
A Figura 74 apresenta as composições da fase sólida para a Mistura 8, considerando a fase *rotator* como ideal e representada pelo modelo de Wilson.

Figura 73 – Comparação de composições da fase sólida geradas pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 7. A, C, D, E, H, J, K, L



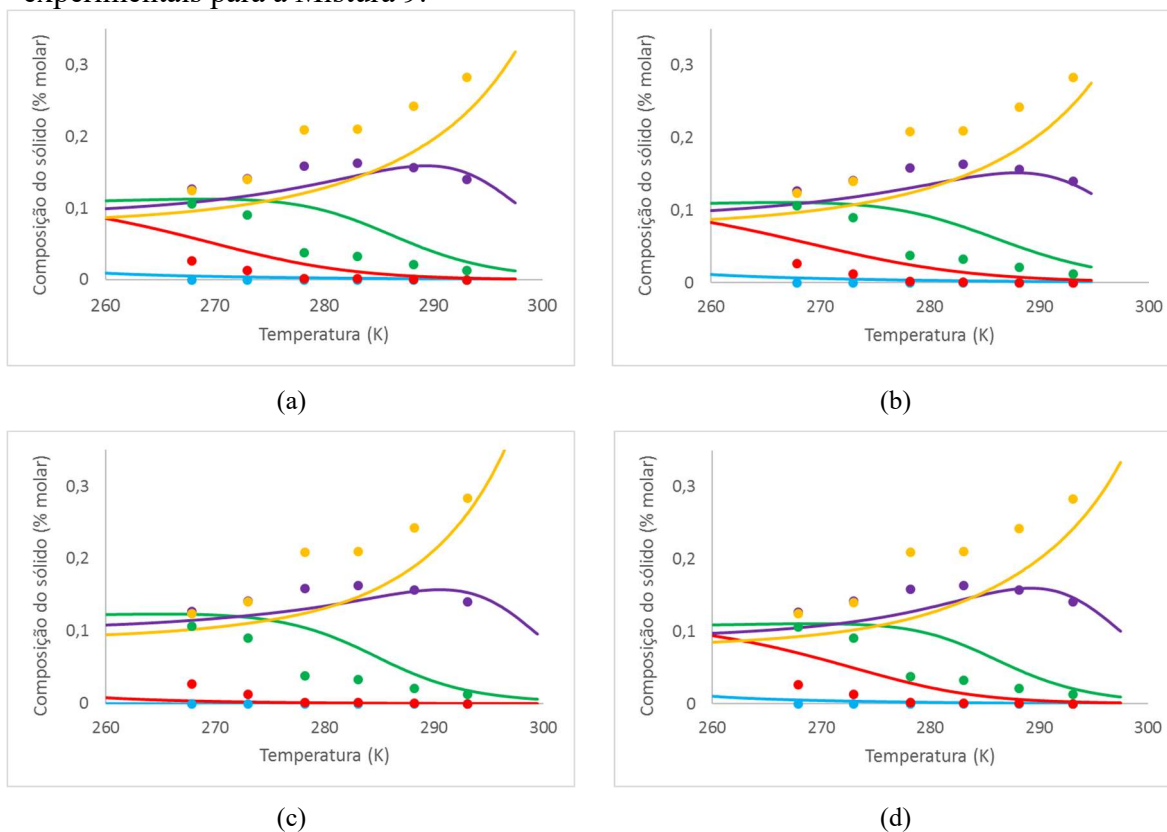
Legenda: (a) Conjunto A. (b) Conjunto C. (c) Conjunto D. (d) Conjunto E. (e) Conjunto H. (f) Conjunto J. (g) Conjunto K. (h) Conjunto L. Dados experimentais de Pauly, Daridon e Coutinho (2004): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{24}H_{50}$; ● $C_{25}H_{52}$; ● $C_{26}H_{54}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{24}H_{50}$; — $C_{25}H_{52}$; — $C_{26}H_{54}$.

Figura 74 – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 8.



Em acréscimo as composições globais da fase sólida para a Mistura 9 calculadas pelo modelo de MSS apresentadas na Figura 44, estão as dispostas na Figura 75.

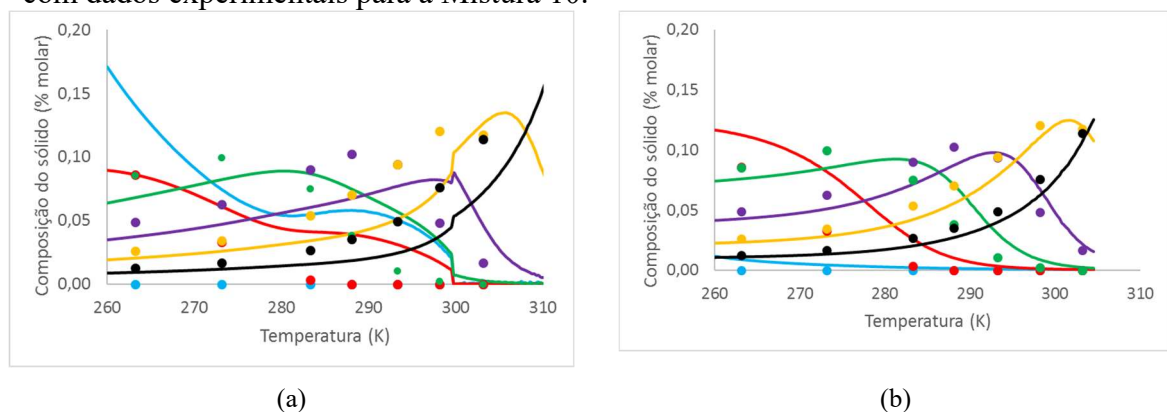
Figura 75 – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 9.



Legenda: (a) Conjunto D com Wilson. (b) Conjunto E com Wilson. (c) Conjunto H com *rotator* ideal ou por Wilson. (d) Conjunto J com *rotator* ideal ou por Wilson: ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{18}H_{38}$; ● $C_{21}H_{44}$; ● $C_{24}H_{50}$; ● $C_{27}H_{56}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{21}H_{44}$; — $C_{24}H_{50}$; — $C_{27}H_{56}$.

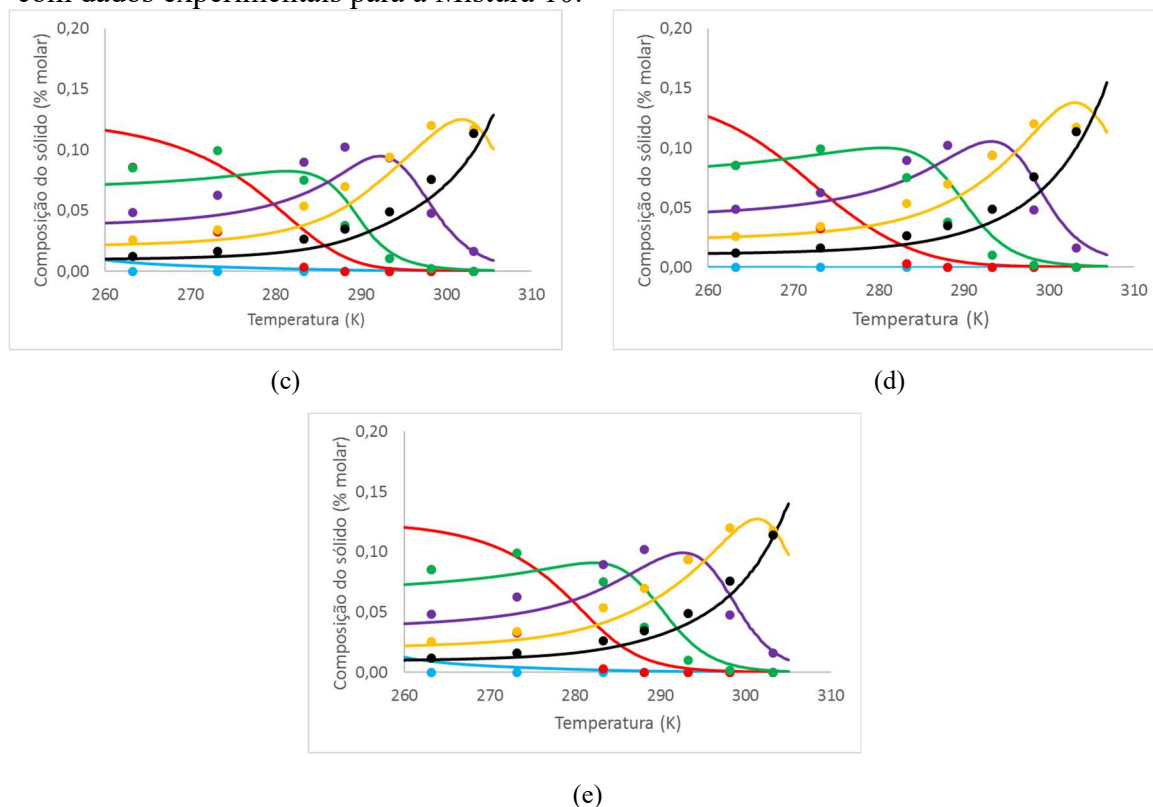
A Figura 76 apresenta as composições globais geradas pelos conjuntos de correlações estudados, em acréscimo as apresentadas na Figura 48.

Figura 76 (continua) – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 10.



Legenda: (a) Conjunto A com *rotator* ideal. (b) Conjunto D com Wilson. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{19}H_{40}$; ● $C_{23}H_{48}$; ● $C_{27}H_{56}$; ● $C_{31}H_{64}$; ● $C_{35}H_{72}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{19}H_{40}$; — $C_{23}H_{48}$; — $C_{27}H_{56}$; — $C_{31}H_{64}$; — $C_{35}H_{72}$.

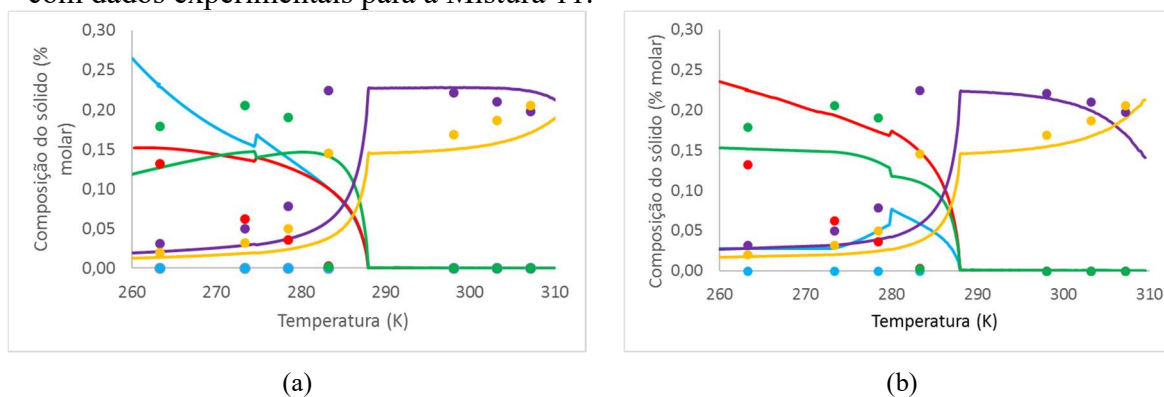
Figura 76 (conclusão) – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 10.



Legenda: (c) Conjunto C com *rotator* ideal ou por Wilson. (d) Conjunto H com *rotator* ideal ou por Wilson. (e) Conjunto J com *rotator* ideal ou por Wilson. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● C₁₀H₂₂; ● C₁₉H₄₀; ● C₂₃H₄₈; ● C₂₇H₅₆; ● C₃₁H₆₄; ● C₃₅H₇₂. Composições modeladas: — C₁₀H₂₂; — C₁₉H₄₀; — C₂₃H₄₈; — C₂₇H₅₆; — C₃₁H₆₄; — C₃₅H₇₂.

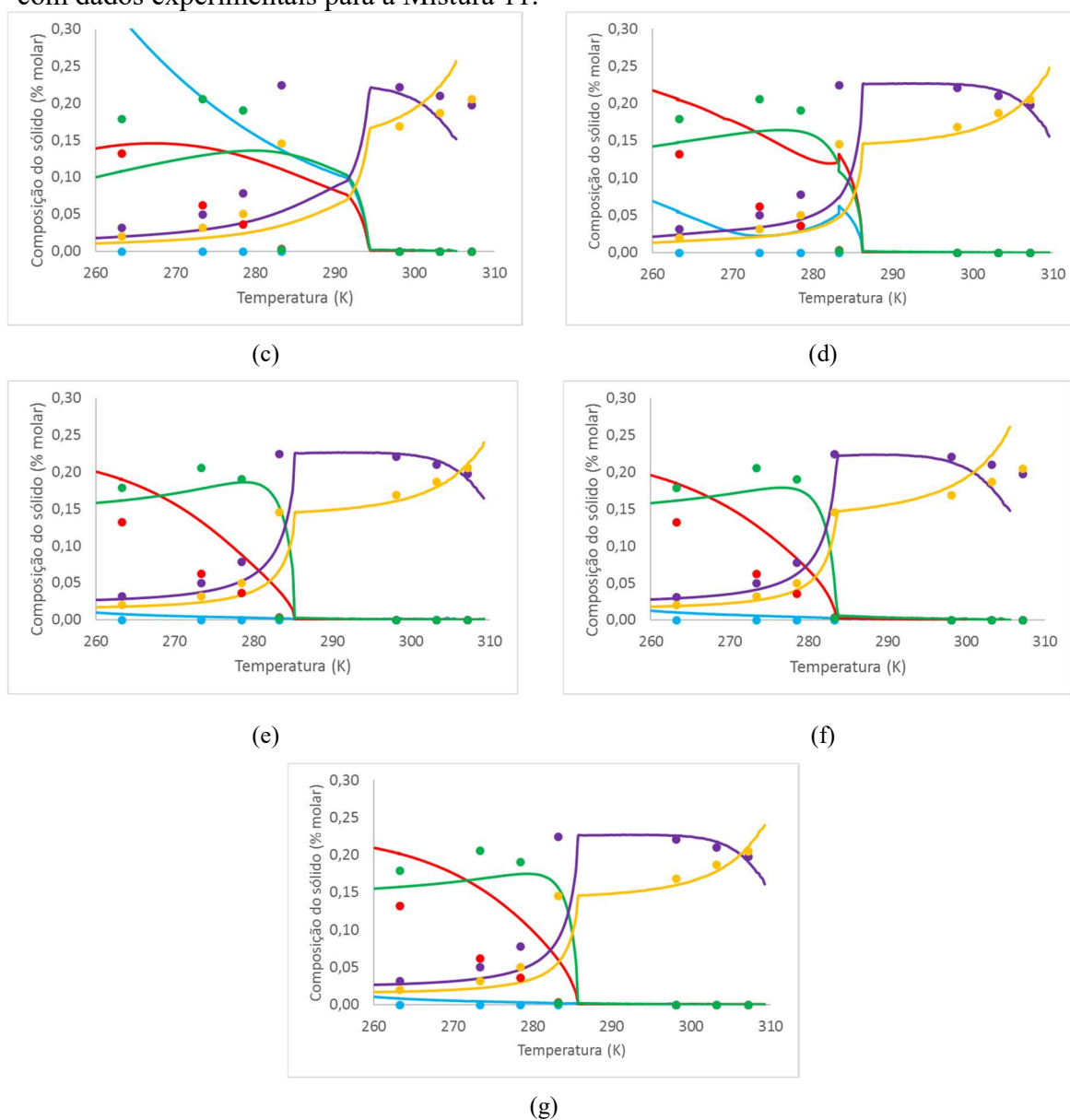
As composições das fases sólidas com os conjuntos de correlações que não foram apresentadas na Figura 52, constam na Figura 77.

Figura 77 (continua) – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 11.



Legenda: (a) Conjunto A com *rotator* ideal. (b) Conjunto C com *rotator* ideal. (c) Conjunto E com *rotator* ideal. (d) Conjunto J com *rotator* ideal. (e) Conjunto D com Wilson. (f) Conjunto E com Wilson. (g) Conjunto J com Wilson. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● C₁₀H₂₂; ● C₁₈H₃₈; ● C₂₁H₄₄; ● C₃₃H₆₈; ● C₃₆H₇₄. Composições modeladas: — C₁₀H₂₂; — C₁₈H₃₈; — C₂₁H₄₄; — C₃₃H₆₈; — C₃₆H₇₄.

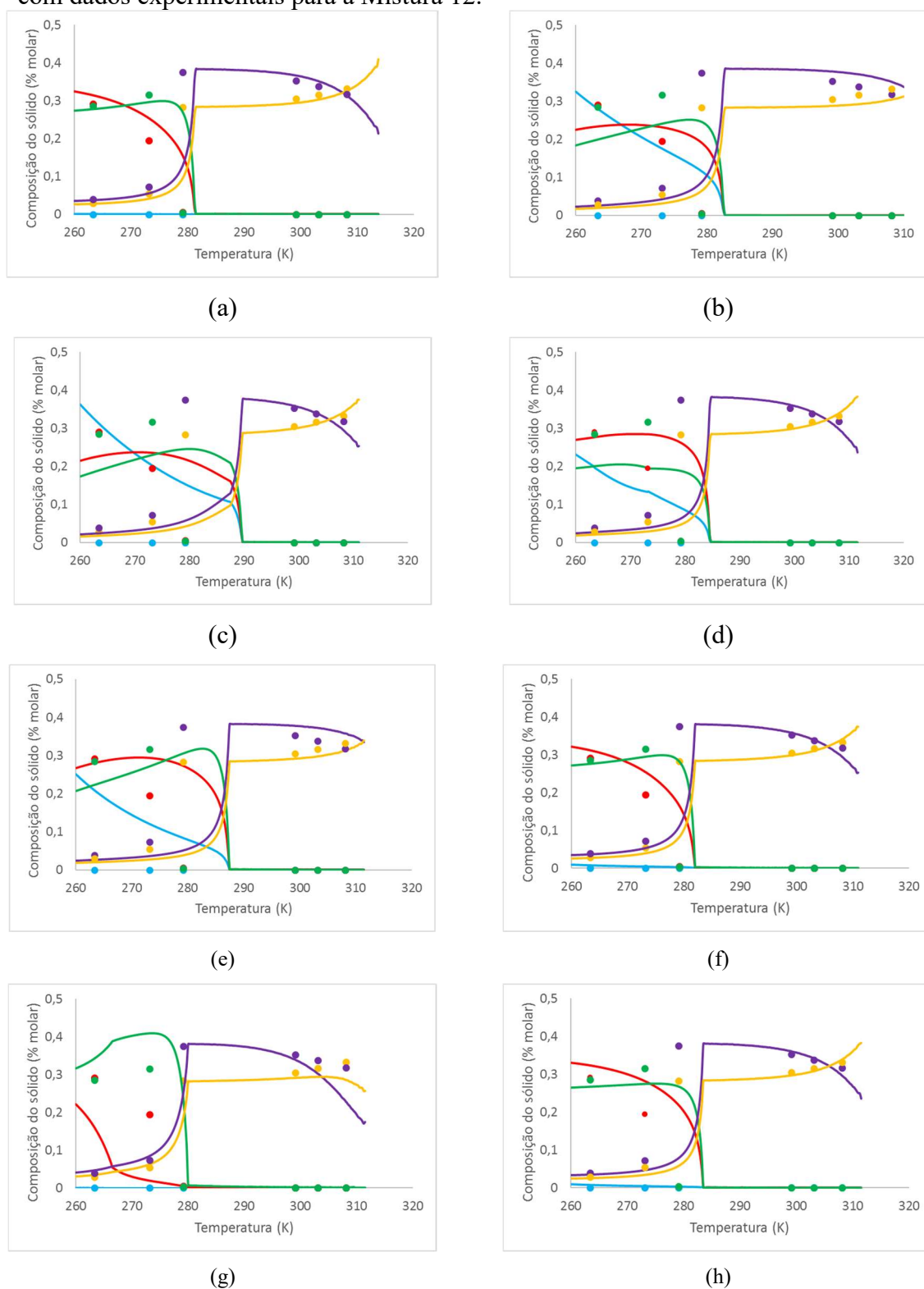
Figura 77 (conclusão) – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 11.



Legenda: (a) Conjunto A com *rotator* ideal. (b) Conjunto C com *rotator* ideal. (c) Conjunto E com *rotator* ideal. (d) Conjunto J com *rotator* ideal. (e) Conjunto D com Wilson. (f) Conjunto E com Wilson. (g) Conjunto J com Wilson. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● $C_{10}H_{22}$; ● $C_{18}H_{38}$; ● $C_{21}H_{44}$; ● $C_{33}H_{68}$; ● $C_{36}H_{74}$. Composições modeladas: — $C_{10}H_{22}$; — $C_{18}H_{38}$; — $C_{21}H_{44}$; — $C_{33}H_{68}$; — $C_{36}H_{74}$.

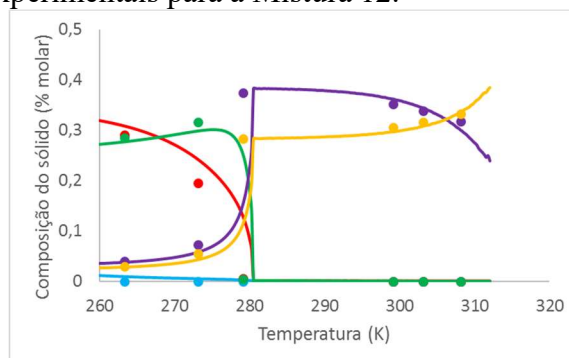
A Figura 78 apresenta a comparação das composições globais da fase sólida obtidas para a Mistura 12 com os conjuntos de correlações estudados que não foram expostos na Figura 56.

Figura 78 (continua) – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 12.



Legenda: (a) Conjunto L com *rotator* ideal ou por Wilson. (b) Conjunto A com *rotator* ideal. (c) Conjunto D com *rotator* ideal. (d) Conjunto J com *rotator* ideal. (e) Conjunto K com *rotator* ideal. (f) Conjunto D com Wilson. (g) Conjunto H com Wilson. (h) Conjunto J com Wilson. (i) Conjunto K com Wilson. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● C₁₀H₂₂; ● C₁₈H₃₈; ● C₂₀H₄₂; ● C₃₄H₇₀; ● C₃₆H₇₄. Composições modeladas: — C₁₀H₂₂; — C₁₈H₃₈; — C₂₀H₄₂; — C₃₄H₇₀; — C₃₆H₇₄.

Figura 78 (conclusão) – Comparação de composições da fase sólida pelo modelo de MSS com dados experimentais para a Mistura 12.



(i)

Legenda: (a) Conjunto L com *rotator* ideal ou por Wilson. (b) Conjunto A com *rotator* ideal. (c) Conjunto D com *rotator* ideal. (d) Conjunto J com *rotator* ideal. (e) Conjunto K com *rotator* ideal (f) Conjunto D com Wilson. (g) Conjunto H com Wilson. (h) Conjunto J com Wilson. (i) Conjunto K com Wilson. Dados experimentais de Dauphin et al. (1999): ● C₁₀H₂₂; ● C₁₈H₃₈; ● C₂₀H₄₂; ● C₃₄H₇₀; ● C₃₆H₇₄. Composições modeladas: — C₁₀H₂₂; — C₁₈H₃₈; — C₂₀H₄₂; — C₃₄H₇₀; — C₃₆H₇₄.