



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Luciana Loureiro de Pinho Rolemberg de Andrade

**Determinação da viscosidade de misturas assimétricas em  
alta pressão usando regras de mistura**

Rio de Janeiro  
2010

Luciana Loureiro de Pinho Rolemberg de Andrade

**Determinação da viscosidade de misturas assimétricas em  
alta pressão usando regras de mistura**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcio Luis Lyra Paredes

Co-Orientador: Prof. Dr. Krishnaswamy Rajagopal

Rio de Janeiro  
2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

A553 Andrade, Luciana Loureiro de Pinho Rolemberg de.  
Determinação da viscosidade de misturas assimétricas em alta pressão usando regras de mistura. / Luciana Loureiro de Pinho Rolemberg de Andrade. 2010. 83f.

Orientador: Marcio Luis Lyra Paredes.  
Orientador: Krishnaswamy Rajagopal.  
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Viscosidade - Teses. 2. Misturas – Teses. 3. Pressão alta (Tecnologia) – Teses. 4. Ferro – Teses. I. Paredes, Marcio Luis Lyra. II. Rajagopal, Krishnaswamy. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 532.13

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

---

Assinatura

---

Data

Luciana Loureiro de Pinho Rolemberg de Andrade

**Determinação da viscosidade de misturas  
assimétricas em alta pressão usando regras de mistura**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração:

Aprovado em 30 de setembro de 2010

Banca Examinadora:

---

Dr. Márcio Luis Lyra Paredes (Orientador)  
Instituto de Química da UERJ

---

Dr. Krishnaswamy Rajagopal (Co-orientador)  
Escola de Química da UFRJ

---

Dra. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva  
Escola de Química da UFRJ

---

Dr. Marco Antonio Farah  
Instituto de Química da UERJ/PETROBRAS

---

Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis  
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro  
2010

## DEDICATÓRIA

A meus pais,  
meu marido e meu filho.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por tudo, e a meus pais por todo o caminho trilhado até aqui.

Ao meu marido pelo estímulo, compreensão, perseverança e paciência.

Ao professor Marcio Luis Lyra Paredes pela oportunidade, pela amizade, estímulo e apoio prestados desde o início e pela orientação deste trabalho.

Ao professor Krishnaswamy Rajagopal pela oportunidade de utilização de seu laboratório, pela amizade, estímulo e paciência e pela orientação deste trabalho.

Aos colegas do laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada (LATCA), em especial, Antônio Avanide Dias da Silva, Esteban Lopez Moreno, Ian Hovell e Luis Augusto Medeiros Rutledge pela colaboração e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

ANDRADE, Luciana Loureiro de Pinho Rolemberg de. *Determinação da viscosidade de misturas assimétricas em alta pressão usando regras de mistura*. 2010. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

O conhecimento de propriedades de transporte de misturas a diferentes pressões e temperaturas é importante em projetos, operação, controle e otimização de processos industriais. Nestes processos, frequentemente, o fluido é uma mistura binária ou multicomponente de hidrocarbonetos, como fluidos de petróleo. Propriedades experimentais de misturas, especialmente, a viscosidade absoluta como função de temperatura e pressão, podem fornecer importantes informações sobre o comportamento do fluido em diferentes composições e são usadas no desenvolvimento de modelos e correlações e na caracterização de misturas complexas. Diversas regras de mistura têm sido propostas na literatura para cálculo de viscosidade de misturas. Estas regras de mistura preveem o comportamento da mistura à pressão atmosférica usando propriedades dos componentes puros. Porém, em diversas aplicações é necessário estimar a viscosidade de misturas a altas pressões. Neste estudo, foram avaliadas regras de mistura comumente usadas como Refutas, Fator de Mistura, Índice de Mistura, Grunberg e Nissan, Kendall-Monroe e Eyring bem como Aditividade Molar, usando dados de viscosidade experimental de misturas em altas pressões. Inicialmente, foram realizadas medidas de viscosidade absoluta para a mistura altamente assimétrica de ciclohexano e n-hexadecano na faixa de temperatura entre (318,15 a 413,15) K e pressões até 62,053 MPa e, para este sistema, um modelo foi proposto para cálculo dos componentes puros para dada temperatura e pressão. Além disso, dados experimentais de viscosidade de trinta misturas cujos componentes diferem em forma, tamanho ou flexibilidade foram selecionados na literatura e modelados empregando-se regras de mistura. As viscosidades das misturas foram estimadas a partir de dados de viscosidade experimental dos componentes puros medidos nas mesmas temperaturas e pressões. A altas pressões, Refutas, Fator de Mistura e Índice de Mistura apresentaram os melhores resultados para todos os sistemas estudados. Mesmo para moléculas bastante assimétricas, Refutas, Fator de Mistura e Índice de Mistura podem ser usados.

Palavras-Chave: Viscosidade. Misturas Assimétricas. Regras de Mistura. Alta Pressão.

## ABSTRACT

The knowledge of transport properties of mixtures at different pressures and temperatures is important in design, operation, control and optimization of industrial process. In these processes, often, the fluid system is a binary or multicomponent mixture of hydrocarbons such as petroleum fluids. The experimental properties of mixtures, specially, the dynamic viscosity as a function the temperature and pressure, can provide valuable information about the fluid behavior at different compositions and are useful in developing models and correlations and in the characterization of complex mixtures. Several mixing rules have been proposed in the literature for calculating viscosity of mixtures. These mixing rules predict mixture behavior mainly at atmospheric pressure using pure component properties. However, in several important applications it is necessary to estimate the viscosity of blends at high pressures. In this work, were evaluate the performance of several commonly used mixing models like Refutas, Factor Mixing and Index Mixing, Grunberg and Nissan, Kendall-Monroe and Eyring as well as linear Molar Additivity, using experimental viscosity data of mixtures at high pressures. Initially, the absolute viscosities for the highly asymmetric mixture of cyclohexane and n-hexadecane were measured in the temperature range of (318.15 to 413.15) K and pressures up to 62.053 MPa and for this system, a satisfactorily model is proposed for calculating of pure components viscosities for given temperature and pressure. Also, viscosity data of thirty mixtures, whose components differ in molecular shape, size or flexibility, were selected and were modeled employing mixing. The mixture viscosities were estimated by all the mixing rules using experimental viscosity of pure components measured at the same temperature and pressure. At high pressures, Refutas, Factor Mixing and Index Mixing showed the best results for all systems studied. For very asymmetric systems, Refutas, Factor Mixing and Index Mixing can be used.

Keywords: Viscosity. Asymmetric Mixtures. Mixing Rules. High Pressure.



## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>1 VISCOSIDADE</b> .....	17
1.1 <b>Conceitos</b> .....	17
1.2 <b>Modelos de viscosidade</b> .....	20
1.3 <b>Viscosidade de misturas líquidas calculada por modelos empíricos</b> .....	21
1.3.1 <u>Refutas</u> .....	22
1.3.2 <u>Kendall-Monroe (KM)</u> .....	22
1.3.3 <u>Eyring</u> .....	23
1.3.4 <u>Grunberg-Nissan (GN)</u> .....	24
1.3.5 <u>Aditividade Molar (AM)</u> .....	25
1.3.6 <u>Fator de Mistura (FM)</u> .....	25
1.3.7 <u>Índice de Mistura (IM)</u> .....	26
1.4 <b>Equipamentos para medidas de viscosidade</b> .....	26
1.4.1 <u>Viscosímetro capilar de vidro</u> .....	27
1.4.2 <u>Viscosímetro de corpo em queda</u> .....	29
1.4.3 <u>Viscosímetro tubular ou de tubo capilar</u> .....	31
1.4.4 <u>Viscosímetro de cristal em vibração torcional</u> .....	33
1.4.5 <u>Viscosímetro de fio vibrante</u> .....	35
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
2.1 <b>Materiais</b> .....	36

<b>2.2 Equipamento utilizado para medidas experimentais de viscosidade.....</b>	<b>36</b>
<b>2.3 Medidas realizadas.....</b>	<b>40</b>
<b>2.4 Estudo de regras de mistura.....</b>	<b>41</b>
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>50</b>
<b>3.1 Obtenção e modelagem de dados experimentais de viscosidade em alta pressão .....</b>	<b>50</b>
3.1.1 Modelo proposto para viscosidade de componentes puros e misturas .....	57
3.1.2 Modelagem dos dados experimentais do sistema ciclohexano/n-hexadecano – Regras de Mistura .....	59
<b>3.2 Estimativa de viscosidade de misturas binárias e ternárias em altas pressões usando Regras de Mistura.....</b>	<b>63</b>
3.2.1 <u>Desvios de até 10% para Refutas, IM e FM</u> .....	64
3.2.2 <u>Desvios maiores que 10% para Refutas, IM e FM</u> .....	67
3.2.3 <u>Efeitos de temperatura, pressão e composição nos desvios</u> .....	69
<b>4 CONCLUSÕES.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>78</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Misturas binárias e ternárias estudadas, referências e número de pontos experimentais.....	43
Tabela 2. Temperaturas e pressões máximas e mínimas para cada mistura, e temperaturas e pressões críticas para cada substância envolvida na mistura.....	45
Tabela 3. Método e incerteza experimental para as misturas estudadas.....	46
Tabela 4. Viscosidade experimental (mPa.s) para o sistema ciclohexano (1) / n-hexadecano (2) em diferentes pressões, temperaturas e composições .....	50
Tabela 5. Medidas adicionais de viscosidade experimental para ciclohexano a pressões (p/MPa) de até 55 MPa e às mesmas temperaturas (T/K) encontradas na literatura. ....	53
Tabela 6. Parâmetros das equações 37 a 39 para componentes puros .....	59
Tabela 7. Desvios das viscosidades de misturas para as diversas regras de misturas e modelo proposto em comparação com valores experimentais.....	60
Tabela 8. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por diferentes regras de mistura para os sistemas que apresentam desvios de até 10% para Refutas, IM e FM.....	64
Tabela 9. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por diferentes regras de mistura para os sistemas que apresentam alcanos. ....	66
Tabela 10. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por diferentes regras de mistura para os sistemas com alcoóis. ....	66

Tabela 11. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por diferentes regras de mistura para os sistemas que apresentam desvios maiores que 10% para Refutas, IM ou FM.....	68
Tabela 12. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por diferentes regras de mistura para os sistemas que apresentam esqualano.....	69
Tabela 13. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por diferentes regras de mistura para os sistemas que apresentam metilnaftaleno.....	69
Tabela 14. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por Refutas, IM e FM com cortes em temperatura.....	70
Tabela 15. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por Refutas, IM e FM com cortes em pressão.....	72
Tabela 16. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por Refutas, IM e FM com cortes em fração molar.....	74

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluido viscoso entre placas cisalhado por uma força aplicada na placa superior (Adaptado de MACHADO, 2002). .....	17
Figura 2. Esquema do Viscosímetro de Ostwald.....	28
Figura 3. Desenho esquemático de um viscosímetro de corpo em queda.....	29
Figura 4. Desenho esquemático de um viscosímetro tubular.....	32
Figura 5. Viscosímetro de cristal em vibração torcional (HAFER e LAESECKE, 2003) .....	34
Figura 6. Desenho esquemático de um viscosímetro de fio vibrante. ....	35
Figura 7. Viscosímetro eletromagnético acoplado ao banho térmico e, ao lado, o conjunto utilizado no trabalho.....	37
Figura 8. Detalhes do viscosímetro, conexões, válvulas e câmara de medição.....	38
Figura 9. Corte da câmara de medição para visualização do pistão e do sensor. ....	39
Figura 10. Vista superior do viscosímetro e suas conexões com o banho térmico. As setas indicam a circulação do silicone a partir do banho através de uma câmara de aquecimento que cerca o viscosímetro. ....	39
Figura 11. Desvios entre dados de viscosidade experimental para ciclohexano e n-hexadecano e valores de viscosidade da literatura a diversas pressões e temperaturas; ○, n-hexadecano a 348,15 K, Tanaka et al. (1991); △, ciclohexano a 298,15 K, Pádua et al. (1996); ✱, ciclohexano a 298,15 K, Tanaka et al. (1991); □, ciclohexano at 323,15 K, Pádua et al. (1996); ×, ciclohexano at 323,15 K, Tanaka et al. (1991); ◇, ciclohexano a 333,15 K, Pádua et al. (1996). ....	54
Figura 12. Viscosidade experimental de ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas binárias como função da pressão a 318,15 K. ....	55

Figura 13. Viscosidade experimental de ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas binárias como função da pressão a 413,15 K. ....	55
Figura 14. Variação do logaritmo da viscosidade do ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas binárias com o inverso da temperatura a 34,474 MPa. ....	56
Figura 15. Viscosidade experimental e calculada de n-hexadecano como função da pressão. ....	57
Figura 16. Viscosidade como função da pressão experimental e calculada para cada regra de mistura para $x_1=0,9$ a 413,15 K.....	61
Figura 17. Viscosidade como função da pressão experimental e calculada para cada regra de mistura para $x_1=0,3$ a 413,15 K.....	61
Figura 18. Viscosidade como função da pressão experimental e calculada para cada regra de mistura para $x_1=0,3$ a 318,15 K.....	62

## INTRODUÇÃO

Em processos químicos e industriais é essencial conhecer as propriedades de transporte dos fluidos em diferentes faixas de temperatura e pressão. O conhecimento dessas propriedades permitirá estimar a perda de carga e, especificar e qualificar fluidos e materiais viscosificantes como o petróleo e seus derivados. A viscosidade de líquidos e de misturas de líquidos apresenta-se como uma propriedade de transporte de fundamental importância nos cálculos relacionados com escoamento de fluidos, na determinação de outras propriedades físicas e nas áreas de produção e processamento que envolvem transferência de massa e calor, tais como agitação e filtração e deve ser considerada no desenvolvimento e dimensionamento de equipamentos e tubulações. Além disso, diversos processos das indústrias químicas, petroquímicas, bem como a produção de petróleo operam na alta pressão. É importante medir e correlacionar viscosidade nas altas pressões porque o custo operacional é diretamente afetado pela viscosidade do material.

Estimar a viscosidade de misturas é mais difícil quando sua composição não é conhecida. Para misturas de composição conhecida existem diversos modelos capazes de estimar a viscosidade a partir das propriedades dos componentes puros e da composição. É conveniente dispor de modelos para estimar a viscosidade de misturas uma vez que é impossível medir a viscosidade em todas as temperaturas, pressões e composições necessárias em projetos e processos químicos. As medidas em altas pressões apresentam altos custos, portanto, fornecer dados experimentais de componentes puros nessas condições é uma tarefa importante para avaliar o desempenho dos modelos que incorporam os efeitos da temperatura, pressão e composição nas propriedades de misturas.

A viscosidade é também uma importante propriedade usada para a caracterização de misturas complexas, como o petróleo, que se apresenta como uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos de propriedades físicas bastante diferentes entre si.

As propriedades experimentais de misturas assimétricas, especialmente a viscosidade dinâmica como função de temperatura, pressão e composição, podem fornecer informações importantes sobre o comportamento dos fluidos e são úteis no

desenvolvimento de modelos e correlações. Diversos modelos para predição da viscosidade de componentes puros e misturas são avaliados na literatura em excelentes revisões. Tanto para gases diluídos, como para gases densos e líquidos existem, na literatura, diversos modelos com bases teóricas, semiteóricas e empíricas (MONNERY et al., 1995).

Dados de viscosidade experimentais de misturas a diversas temperaturas e pressão atmosférica são facilmente encontrados na literatura. Dados experimentais de viscosidade de misturas a altas pressões são mais difíceis de serem encontrados (CANET et al., 2002). Neste contexto, é muito importante que a viscosidade de fluidos puros e suas misturas em altas pressões possam ser estimadas através de um modelo utilizando poucos dados experimentais (XUAN et al., 2006a). É importante testar uma larga gama de modelos de viscosidade de misturas encontrados na literatura, conhecer sua aplicabilidade em relação a tipos de misturas e faixas aplicáveis de temperatura e pressão para que possam ser utilizados de maneira apropriada e confiável para o cálculo da viscosidade de misturas que não podem ter sua viscosidade obtida experimentalmente.

O objetivo da presente dissertação é obter dados de viscosidade experimentais nas altas pressões, propor um modelo para cálculo da viscosidade dos componentes puros para dada temperatura e pressão e avaliar regras de mistura que estimem e correlacionem a viscosidade de misturas em altas pressões utilizando dados de viscosidade experimentais dos componentes puros como dados de entrada, avaliando diferentes assimetrias, tanto em natureza química quanto em tamanho de cadeia e forma.

Este estudo se inicia com a obtenção de dados de viscosidade experimentais para ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas como um complemento aos estudos de Tanaka et al. (1991) que realizou medidas de viscosidade para este mesmo sistema para três temperaturas, 298,15 K, 323,14 K e 348,15 K até 150 MPa. Este estudo amplia a faixa de temperatura estudada por Tanaka et al. (1991) até 413,15 K.

As medidas de viscosidade experimentais foram realizadas nas mesmas condições em que Amorim et al. (2007) realizou medidas de densidade experimentais para este sistema. As medidas de viscosidade experimentais foram realizadas a nove pressões (6,895, 13,789, 20,684, 27,579, 34,474, 41,369, 48,263, 55,158 e 62,053 MPa), para cada temperatura (318,15, 333,15, 348,15, 363,15,



388,15 e 413,15 K) e fração molar de ciclohexano ( $x_1=1,0$ ,  $x_1=0,9$ ,  $x_1=0,7$ ,  $x_1=0,3$ ,  $x_1=0,1$ ,  $x_1=0,0$ ).

O sistema ciclohexano/n-hexadecano foi selecionado por representar uma mistura assimétrica em tamanho e geometria, por ser o ciclohexano uma pequena molécula naftênica e, o n-hexadecano, uma longa cadeia linear.

Os dados de viscosidade obtidos experimentalmente são comparados a dados calculados através de regras de misturas para que seja avaliada a melhor regra de mistura para descrever esses dados.

Com o intuito de facilitar a exposição, este trabalho foi organizado da seguinte forma:

- o primeiro capítulo define a viscosidade e apresenta diversas regras de misturas utilizadas para o cálculo de viscosidade de misturas líquidas e equipamentos utilizados para essas medidas;
- o segundo capítulo descreve o aparato e metodologia experimental adotados neste trabalho;
- o terceiro capítulo apresenta os resultados de viscosidade experimentais e modelagem da viscosidade em altas pressões para o sistema ciclohexano/n-hexadecano, e apresenta o estudo de diversas misturas encontradas na literatura comparando o desempenho de diversas regras de mistura com os valores experimentais da literatura;
- o quarto capítulo apresenta as conclusões do trabalho.

# 1 VISCOSIDADE

## 1.1 Conceitos

Viscosidade é a grandeza física que caracteriza a resistência interna de um fluido ao escoamento. A viscosidade absoluta, estabelecida pela lei de Newton, é a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento,  $\tau$ , e o gradiente negativo de velocidade de um fluido entre duas placas planas de área  $A$  separadas por uma pequena distância  $y$  (Figura 1). No tempo  $t=0$ , a placa superior se põe em movimento e nas imediações da superfície que se move, o fluido adquire uma determinada quantidade de movimento na direção  $x$  e transmite parte de sua quantidade de movimento através do fluido na direção  $y$  (MACHADO, 2002).

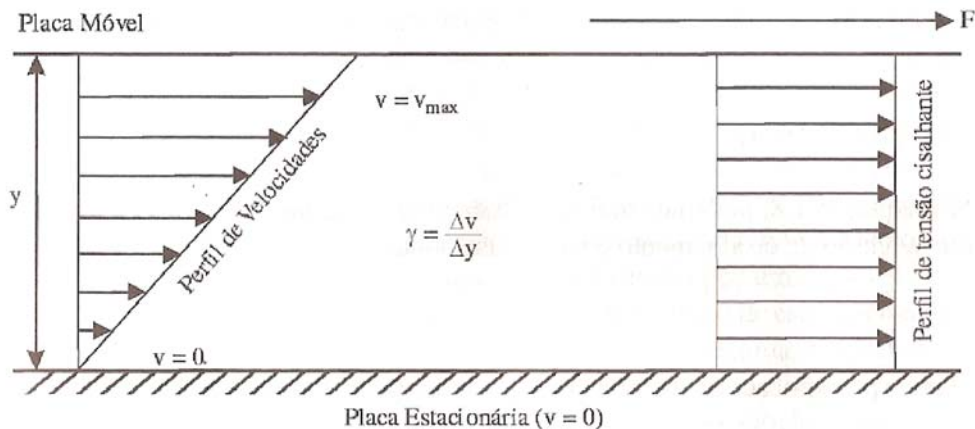


Figura 1. Fluido viscoso entre placas cisalhado por uma força aplicada na placa superior (Adaptado de MACHADO, 2002).

A viscosidade absoluta,  $\eta$ , representa o atrito interno entre as camadas do fluido na direção  $y$  (MACHADO, 2002):

$$\tau = -\eta \frac{dv_x}{dy} \quad (1)$$

O cisalhamento é definido em termos de taxa de deformação e pode ser visualizado como a deformação laminar causada pelo processo de deslizamento relativo entre placas planas, infinitas e paralelas. Esta deformação pode ser espontânea e reversível, conhecida como elasticidade ou, irreversível, conhecida como fluxo ou escoamento. Os materiais que se deformam reversivelmente quando um esforço é aplicado, recuperando seu volume e forma original, imediatamente após o alívio, são denominados corpos elásticos. Os fluidos viscosos são aqueles se deformam de maneira contínua e irreversível.

A tensão de cisalhamento,  $\tau_{yx}$ , é dada pela quantidade de força aplicada em determinada área do fluido,  $A$ , em contato com um plano estacionário, ou seja, é a força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido (MACHADO, 2002):

$$\tau_{yx} = \frac{F}{A} \quad (2)$$

onde  $F$  é a força aplicada na direção do escoamento e  $A$  é a área da superfície exposta ao escoamento.

O gradiente de velocidade de cisalhamento por uma determinada distância determina a taxa de cisalhamento,  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{dv_x}{dy} \quad (3)$$

A viscosidade dinâmica é dada pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa cisalhante:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4)$$

Para fluidos newtonianos, a viscosidade independe da taxa de cisalhamento, existe uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, onde a constante de proporcionalidade é a viscosidade. Os fluidos que não se comportam de acordo com a Eq. (1), considerando a viscosidade constante, são os

fluidos não-newtonianos. Eles podem ser pseudo-plásticos, quando  $\eta$  diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, ou dilatantes, quando  $\eta$  aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. O aumento na tensão de cisalhamento pode ocasionar tanto um aumento quanto uma redução na viscosidade do líquido quando este for não-newtoniano, indicando que a viscosidade é função da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento e do tempo de aplicação (MACHADO, 2002).

A relação entre a viscosidade absoluta ou dinâmica,  $\eta$ , e a densidade relativa do fluido,  $\rho$ , ambas a mesma temperatura e pressão, é chamada de viscosidade cinemática,  $\nu$ , definida na equação a seguir:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (5)$$

No Sistema Internacional, a viscosidade absoluta ou dinâmica tem como unidade o Poiseuille (Pi) ou Pascal-segundo (Pa.s). Na indústria de petróleo são mais usuais o Poise (P) e seu submúltiplo, o centiPoise (cP).

A unidade de viscosidade cinemática no Sistema Internacional é o  $\text{m}^2/\text{s}$ , na indústria de petróleo são mais comuns o Stoke (St) e seu submúltiplo, centiStoke (cSt).

Os principais fatores que afetam a medida da viscosidade são a natureza físico-química do líquido ou a composição do sistema, a temperatura, a pressão, a tensão de cisalhamento, o tempo de aplicação da tensão e a resistência ao campo elétrico, este último influencia a medida de viscosidade principalmente no caso de dispersões, cuja natureza e magnitude das cargas elétricas das partículas podem ser modificadas por um campo elétrico (MACHADO, 2002).

Durante medidas de viscosidade é importante que seja mantida a estabilidade do sistema evitando variações de natureza físico-química ou composição da mistura ou substância estudada.

Variações de temperatura têm grande influência sobre a viscosidade. A viscosidade dos gases de baixa densidade aumenta com a temperatura e a viscosidade dos líquidos diminui com o aumento da temperatura. Esta diferença ocorre porque nos gases as moléculas estão em média longe umas das outras de modo que as forças de coesão não são efetivas, a viscosidade dos gases não vem

do atrito interno, mas da transferência da quantidade de movimento entre camadas adjacentes que se movem com velocidade relativa não nula. O aumento de temperatura ocasiona um acréscimo na energia cinética e no movimento molecular aleatório e, conseqüentemente, na viscosidade. Nos líquidos, as moléculas estão próximas umas das outras e a transferência da quantidade de movimento se dá através da colisão e forças de interação entre elas (BIRD et al., 1966). Um aumento na temperatura provoca uma diminuição nas forças de atração entre as moléculas, diminuindo também a viscosidade.

A pressão também é uma variável importante. Variações de pressão também têm influência sobre a viscosidade. A viscosidade de líquidos aumenta com o aumento de pressão porque com o aumento da pressão há uma compressão no fluido que diminui a distância intermolecular e aumenta a resistência do fluido ao escoamento e, conseqüentemente, a viscosidade. A viscosidade dos gases é menos sensível a variações na pressão.

## 1.2 Modelos de viscosidade

Existe na literatura, um grande número de modelos para a estimativa de viscosidade de componentes puros e misturas e excelentes revisões como as de Monnery et al. (1995) e Mehrotra et al. (1996) que apresentam o efeito da composição e temperatura na viscosidade de misturas líquidas. Nessas revisões vários modelos teóricos, semiteóricos e empíricos são relatados e avaliados para misturas de gases, líquidos não polares, hidrocarbonetos puros e frações de petróleo. Muitos modelos são aplicáveis a intervalos limitados de temperatura e pressão e apresentam bons resultados e boa extrapolação.

Os modelos teóricos são baseados na mecânica estatística e preveem a viscosidade de sistemas líquidos com o mínimo de utilização de dados experimentais. Entretanto, os desvios entre valores experimentais e calculados são grandes para sistemas complexos (CRUZ, 2003).

Os modelos semiteóricos possuem base teórica, mas os parâmetros são ajustados e determinados através de propriedades experimentais. Estes modelos

são baseados no princípio dos Estados Correspondentes ou podem ser classificados como aplicação dos modelos estatísticos, tal como a teoria das esferas rígidas e suas modificações. Os modelos baseados no princípio dos Estados Correspondentes são de aplicação restrita a sistemas semelhantes aos fluidos utilizados como referência, e são inadequados para sistemas polares ou que apresentam fortes interações. Além disso, demandam correlações acuradas para a massa específica e para a viscosidade dos fluidos de referência (CRUZ, 2003).

Os modelos empíricos são baseados na observação experimental, existem diversas correlações empíricas para representar a variação da viscosidade com temperatura, e essas correlações envolvem parâmetros empíricos que devem ser determinados a partir de medições de viscosidade em duas ou mais temperaturas.

É comum na literatura (e.g., MONNERY et al., 1995; MEHROTRA et al., 1996) a separação de modelos para o cálculo de misturas em um termo de referência, no qual a viscosidade da mistura é calculada a partir da viscosidade dos componentes puros e de suas composições, e outro termo de desvio ou excesso, usualmente correlativo.

O estudo realizado no presente trabalho busca estudar a modelagem de misturas de hidrocarbonetos através de regras de mistura, a partir de modelos empíricos, com o objetivo de prever a viscosidade de misturas em várias temperaturas e pressões. Assim, os modelos que empregam termos em excesso não são utilizados nesse estudo.

### **1.3 Viscosidade de misturas líquidas calculada por modelos empíricos**

A viscosidade de misturas líquidas tem sido estudada intensivamente e, em geral, são correlacionadas com as propriedades dos componentes puros e com parâmetros termodinâmicos característicos da interação entre os componentes e apresentam comportamento não-linear. Inicialmente, as interações podem ser desprezadas obtendo-se uma simples relação de aditividade que prevê um

comportamento monotônico da viscosidade com a composição que não é freqüentemente observado na prática (BLOOMFIELD; DEWAN, 1971).

Modelos de viscosidade podem ser caracterizados como correlativos ou preditivos dependendo de como seus parâmetros foram obtidos, ou seja, se foram ou não obtidos através de ajuste a dados experimentais. Muitos dos modelos existentes não são preditivos na medida em que necessitam de valores de viscosidade para determinação dos parâmetros ou, para misturas, de parâmetros de interação.

Os modelos de Refutas, Kendall-Monroe, Eyring, Grunberg e Nissan, Aditividade Molar, Fator de Mistura e Índice de Mistura são regras de mistura, que são o foco do presente trabalho.

### 1.3.1 Refutas

O modelo Refutas é usado para prever a viscosidade cinemática de misturas de frações de petróleo. Este método considera índices dos componentes puros na mesma temperatura da mistura e suas frações mássicas (MAPLES, 2000):

$$VBI_i = 14,534 \times \ln[\ln(v_i + 0,8)] + 10,975 \quad (6)$$

$$VBI = w_A VBI_A + w_B VBI_B \quad (7)$$

$$v = \exp[\exp(VBI - 10,975) / 14,534] - 0,8 \quad (8)$$

onde  $VBI$  é o índice de viscosidade e  $w$  a fração mássica.

### 1.3.2 Kendall-Monroe (KM)

Este modelo foi proposto para misturas de composição definida de hidrocarbonetos e usa a fração molar e a viscosidade absoluta dos componentes puros para calcular a viscosidade dinâmica (AL-BESHARAH et al., 1989):

$$\eta^{1/3} = \sum_i x_i \eta_i^{1/3} \quad (9)$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  e  $\eta_i$  a viscosidade do componente  $i$ .

### 1.3.3 Eyring

Um dos modelos de predição de viscosidade mais utilizados na literatura é o modelo de Eyring. O modelo de Eyring é largamente utilizado para representar a viscosidade de líquidos a baixas pressões e é dado pela equação:

$$\ln\left(\frac{\eta M}{\rho}\right) = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\eta_i M_i}{\rho_i}\right) + \frac{\Delta G^{E,\#}}{RT} \quad (10)$$

onde  $M$  é a massa molar,  $\rho$  é a densidade e  $\Delta G^{E,\#}/RT$  é o termo de excesso. Considerando-se que esse termo de excesso é nulo, tem-se uma regra de mistura logarítmica para misturas de soluções ideais (NOBREGA et al., 2007), Eq. (11):

$$\ln\left(\frac{\eta M}{\rho}\right) = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\eta_i M_i}{\rho_i}\right) \quad (11)$$

onde  $\eta_i$  é a viscosidade absoluta do componente  $i$ ,  $M_i$  é a massa molar do componente  $i$ ,  $\rho_i$  é a densidade do componente  $i$ ,  $M$  a massa molar da mistura e  $\rho$  a densidade da mistura.



### 1.3.4 Grunberg-Nissan (GN)

A equação de Grunberg-Nissan considera a interação entre as partículas para o cálculo da viscosidade absoluta e é aplicável para soluções não aquosas (LEE; LEE, 2001), Eq. (12):

$$\ln(\eta) = \sum_i x_i \ln(\eta_i) \quad (12)$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  e  $\eta_i$  a viscosidade absoluta do componente  $i$ .

A equação de Grunberg-Nissan pode ser escrita com a adição de um parâmetro de ajuste:

$$\ln \eta_m = \sum x_i \ln(\eta_i) + \sum \sum x_i x_j G_{ij} \quad (13)$$

$G_{ij}$  é o parâmetro ajustável de interação e fornece melhor concordância com os dados experimentais para todas as classes de mistura estudadas.

Irving, em 1977, testou 123 misturas binárias, entre elas sistemas com interações apolar + apolar, apolar + polar, polar + polar e sistemas aquosos, algumas misturas a três ou mais temperaturas, no total foram testados 1010 pontos e concluiu-se que o modelo é melhor para misturas de componentes apolares que não diferem muito em tamanho e são esperados grandes erros para misturas assimétricas e misturas contendo componentes polares como a água (TEJA; RICE, 1981). Sistemas apolar+apolar apresentam erros de aproximadamente 2,3%, sistemas apolar+polar apresentam erros de aproximadamente 3,0%, sistemas polar+polar apresentam erros de aproximadamente 9% e misturas aquosas, erros de aproximadamente 24% (MONNERY et al., 1995).

Boned e co-autores (BAYLAUCQ et al., 1997a, BAYLAUCQ et al., 1997b, BARROUHOU et al., 2003, ZÉBERG-MIKKELSEN et al., 2003, ZÉBERG-MIKKELSEN et al., 2005, ZÉBERG-MIKKELSEN et al., 2006), em alguns estudos, compararam as equações de Grunberg-Nissan com parâmetro ajustável, Eq. (13), e

sem parâmetro ajustável, Eq. (12), para misturas assimétricas a diversas temperaturas e altas pressões e encontrou melhores ajustes para a equação de Grunberg-Nissan com parâmetro ajustável com diferenças consideráveis entre as duas equações.

### 1.3.5 Aditividade Molar (AM)

O modelo linear de aditividade em fração molar para cálculo da viscosidade absoluta da mistura é apresentado na Eq. (14):

$$\eta = \sum_i x_i \eta_i \quad (14)$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  e  $\eta_i$  a viscosidade absoluta do componente  $i$ .

Irving, em 1977, testou o modelo de aditividade molar para 318 misturas binárias entre sistemas de misturas apolar + apolar, apolar + polar, polar + polar e soluções aquosas e encontrou bons resultados somente para misturas que possuem componentes semelhantes e para sistemas apolar + apolar (MONNERY et al., 1995).

### 1.3.6 Fator de Mistura (FM)

O método de Fator de Mistura é dado pelas Eq. (15) a (17):

$$FM_i = \frac{\ln(v_i)}{\ln(v_i \times 1000)} \quad (15)$$

$$FM_M = \sum FM_i \times \phi_i \quad (16)$$

$$\nu_i = \exp\left[\frac{FM_M \times \ln 1000}{(1 - FM_M)}\right] \quad (17)$$

onde  $\nu$  é a viscosidade cinemática,  $FM$  é o índice de viscosidade e  $\phi$  é a fração volumétrica (FARAH, 2006).

### 1.3.7 Índice de Mistura (IM)

O método do Índice de Mistura é apresentado nas equações (18) e (20):

$$IM_i = 41.10743 - 49.08252 \times \log[\log(\nu_i + 0.8)] \quad (18)$$

$$IM_M = \sum_i IM_i \times \phi_i \quad (19)$$

$$\nu_M = 10^{10 \exp(((41.10743 - IM_M) / 49.0852))} - 0.8 \quad (20)$$

onde  $\nu$  é a viscosidade cinemática,  $IM$  é o índice de mistura e  $\phi$  é a fração volumétrica.

As correlações empíricas não lineares, propostas para frações de petróleo, Fator de Mistura (FM), Índice de Mistura (IM), são utilizadas para misturas não ideais ou altamente assimétricas. Estes modelos de viscosidade consideram as interações intra e intermoleculares entre as diferentes substâncias na mistura a partir da contribuição da viscosidade de cada constituinte e utiliza índices de mistura como o modelo de Refutas e fração volumétrica (FARAH, 2006).

## 1.4 Equipamentos para medidas de viscosidade

Para medidas de viscosidade são utilizados equipamentos denominados viscosímetros. Existem diversos tipos de viscosímetros para a determinação da viscosidade cinemática que devem ser selecionados em função da taxa de viscosidade.

Os viscosímetros de disco, de cone-disco e de cilindro rotativo realizam uma medida direta da tensão e da taxa de deformação da amostra de fluido e podem ser utilizados tanto para ensaios de fluidos newtonianos como para ensaios de fluidos não-newtonianos.

Os viscosímetros capilares inferem a razão entre a tensão aplicada e a taxa de deformação por meios indiretos, isto é, sem medir a tensão e deformação diretamente e são utilizados para ensaios de fluidos newtonianos. Dentre os viscosímetros capilares destacam-se:

- Viscosímetro capilar de vidro;
- Viscosímetro de corpo em queda;
- Viscosímetro tubular ou de tubo capilar.

O viscosímetro de corpo em queda e o viscosímetro tubular são utilizados para medidas em altas pressões. Além destes, para condições extremas de pressão, diferentes tipos de viscosímetros foram desenvolvidos devido à necessidade de reduzir o volume de amostra requerido para as medidas de viscosidade. Os mais populares além do viscosímetro de corpo em queda são o viscosímetro de cristal em vibração torcional e o viscosímetro de fio vibrante.

#### 1.4.1 Viscosímetro capilar de vidro

Os viscosímetros capilares são utilizados para medição da viscosidade cinemática de fluidos newtonianos transparentes e opacos. O estudo de fluidos não newtonianos pode ser realizado com aplicação de pressão externa ou vácuo.

O viscosímetro capilar de vidro é um caso particular de viscosímetro de tubo capilar onde o escoamento é causado por uma coluna do próprio líquido.

O princípio de funcionamento dos viscosímetros capilares é baseado no método que utiliza o projeto original de Ostwald, Figura 2, que consiste na medida do tempo de fluxo de um volume fixo de líquido, sob a ação da gravidade, pelo capilar de vidro, sob controle preciso e reproduzível de temperatura e de desnível da amostra no viscosímetro (MACHADO, 2002).

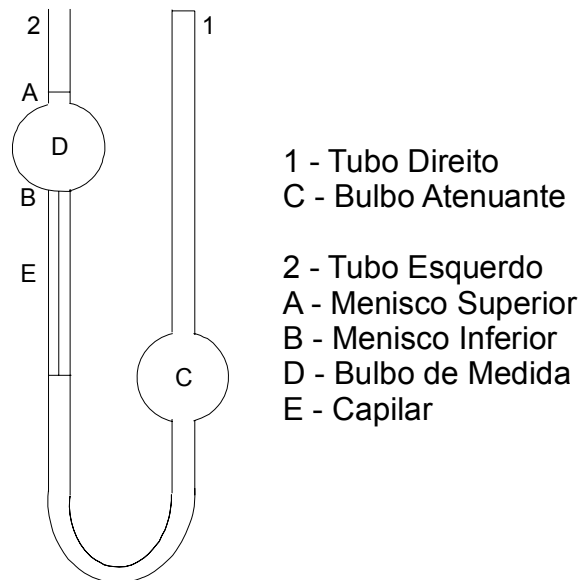


Figura 2. Esquema do Viscosímetro de Ostwald.

A viscosidade é calculada a partir do tempo de escoamento,  $t$ , em segundos, e do fator de calibração do viscosímetro,  $C$ , em  $\text{cSt/s}$ , fornecido pela Norma ASTM 446:

$$\nu = C \times t \quad (21)$$

Existem diversos tipos de viscosímetros que podem ser usados na determinação da viscosidade cinemática, que devem ser selecionados em função da faixa de viscosidade.

Dentre os diversos tipos de viscosímetro capilar destaca-se o viscosímetro Cannon-Fenske que permite medir a viscosidade de fluidos newtonianos escuros ou semitransparentes. A determinação experimental consiste em medir o tempo que o líquido leva para escoar através do capilar entre duas marcas de calibração. O fluido escoar devido à diferença de pressão causada pela coluna de fluido (LIMA, 2006).

### 1.4.2 Viscosímetro de corpo em queda

O Viscosímetro de corpo em queda é utilizado para medidas de viscosidade absoluta de fluidos newtonianos não sendo apropriados para conduzir estudos para fluidos não-newtonianos.

O viscosímetro de corpo em queda é basicamente constituído de um cilindro de vidro ou de acrílico graduado, com uma guia de borracha e um tubo de vidro no centro para a inserção de bolas ou corpos cilíndricos de aço ou outros materiais com densidades variáveis, Figura 3.

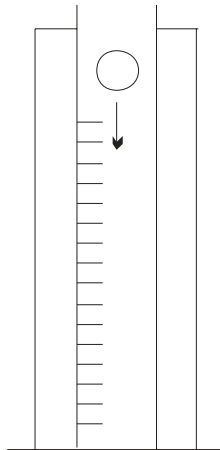


Figura 3. Desenho esquemático de um viscosímetro de corpo em queda.

O princípio de funcionamento deste viscosímetro baseia-se na Lei de Stokes que relaciona a viscosidade absoluta à velocidade de queda de corpo de densidade conhecida.

Neste viscosímetro um corpo esférico ou cilíndrico de aço inoxidável cai verticalmente no fluido a ser estudado ao longo do eixo de simetria do equipamento. O fluido é forçado a fluir entre o corpo cilíndrico e a parede do tubo. A velocidade de queda do corpo no líquido é usada para determinar a viscosidade do fluido em função de temperatura e de pressão. As densidades do corpo e do fluido e as constantes envolvidas são determinadas pela calibração do equipamento com substâncias de densidade e viscosidade conhecidas. O tempo de queda,  $\Delta\tau$ , entre dois pontos fixos é determinado e a viscosidade é determinada segundo a equação:

$$\eta = K(\rho_S - \rho_L)\Delta\tau \quad (22)$$

$\rho_S$  é a densidade equivalente do corpo em queda (que pode ser oco ou compacto),  $\rho_L$ , é a densidade do fluido, e  $K$  é uma constante característica do viscosímetro e do corpo de queda. No entanto, para os líquidos com baixa viscosidade, resultados negativos podem aparecer e nova equação é indicada para o cálculo de viscosidade:

$$\eta = a(\Delta\tau\Delta\rho)^2 + b(\Delta\tau\Delta\rho) + c \quad (23)$$

onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são parâmetro obtidos por calibração com três fluidos conhecidos.

Medidas de viscosidade com o viscosímetro de corpo em queda podem ser realizadas com uma inclinação que permite com que a esfera role sobre a parede evitando variações do afastamento da bola em relação à parede. O ângulo do viscosímetro e o diâmetro da esfera devem ser selecionados de acordo com a viscosidade do fluido. Assim, por exemplo, ângulos superiores com esferas de diâmetros inferiores devem ser usados para altas viscosidades.

O sistema é constituído de dois tubos cilíndricos, um externo e outro interno. O tubo interno contém furos para que sua pressão seja a mesma dentro e fora do tubo externo. Quatro bobinas são montadas no tubo externo para detectar a passagem do corpo em queda e a variação do fluxo magnético. O circuito é ligado a um termostato e a um banho termostático e a pressão é dada por uma célula equipada com um pistão contendo líquido de compressão que não entra em contato com a amostra. Tanto a célula de medição quanto a célula de compressão são mantidas em um banho de ar que mantém a temperatura do sistema homogênea.

A medida é obtida através do efeito eletromagnético induzido pela queda do corpo através da bobinas localizadas no tubo (DAUGÉ et al., 2001).

Boned e co-autores (BARROUHOU et al., 2003, BAYLAUCQ; DAUGÉ; BONED, 1997, BAYLAUCQ et al., 1997, ET-TAHIR et al., 1995, ZÉBERG-MIKKELSEN et al., 2003, ZÉBERG-MIKKELSEN et al., 2005, ZÉBERG-MIKKELSEN et al., 2006) utilizaram o viscosímetro de corpo em queda para medidas de viscosidade dinâmica para sistemas binários e ternários. Cada medida no viscosímetro de corpo em queda foi realizada em equilíbrio térmico e mecânico com reprodutibilidade de 1%. Para as medidas de viscosidade a incerteza na temperatura

foi estimada em 0,5 K e a incerteza na pressão em  $\pm 0,1$  MPa. A incerteza para as medidas de viscosidade é aproximadamente 2%, exceto para valores de viscosidade muito baixos.

Kumagai e co-autores (KUMAGAI et al., 2006, KUMAGAI et al., 2007) utilizaram o viscosímetro de corpo em queda para medidas de viscosidade de sistemas binários. Para as medidas de viscosidade a incerteza na temperatura foi estimada em 30 mK e a incerteza na pressão em  $\pm 0,2$  MPa. A incerteza para as medidas de viscosidade é aproximadamente 2,9% e a incerteza para as medidas de densidade aproximadamente 0,4%.

Papaoannau e Panayiotou (1994) utilizaram o viscosímetro de corpo em queda com incerteza experimental melhor que 1% para pressões até 40 MPa e melhor que 2,5% para pressões maiores.

Estrada-Baltazar e co-autores (BARRUFET et al., 1999, ESTRADA-BALTAZAR; IGLESIAS-SILVA, 1998, ESTRADA-BALTAZAR et al., 1998, IGLESIAS-SILVA et al., 1999) utilizaram viscosímetro de corpo em queda com inclinações de 23°, 45°, ou 70° para medidas de viscosidade de sistemas binários e ternários. Para as medidas de viscosidade a incerteza na temperatura foi estimada em 0,2 K e a pressão pôde ser lida com uma incerteza de 0,001 MPa. A incerteza experimental é de até 5%.

Hernández-Galván et al. (2007; 2009a; 2009b) utilizaram viscosímetro de bola com inclinação de 23°, capaz de realizar medidas de viscosidade entre 0,1 e 3.000 mPa.s, para medidas de viscosidade de sistemas binários e ternários. A temperatura foi medida com incerteza de 0,1 K e a pressão com incertezas de 0,02 e 0,03 MPa. A incerteza experimental é de 2%.

### 1.4.3 Viscosímetro tubular ou de tubo capilar

O viscosímetro tubular ou de tubo capilar é usado no estudo de fluidos newtonianos ou não-newtonianos, transparentes ou opacos e no estudo de fluidos de alta viscosidade e a altas pressões.



O viscosímetro tubular consiste em um tubo longo de diâmetro pequeno, um pistão, um extrusor e uma bomba de deslocamento positivo ou qualquer outra fonte de pressão.

A resistência da amostra ao escoar através do tubo ocasiona uma queda de pressão entre dois pontos que estão espaçados pelo comprimento  $\Delta L$ , que devem estar localizados a uma distância razoável da entrada e saída do tubo capilar, a fim de minimizar os efeitos de entrada e saída, como mostra a Figura 4. A queda de pressão,  $\Delta P$ , é medida por dois transdutores de pressão, instalados nos respectivos pontos. A vazão,  $Q$ , é definida pelo deslocamento do pistão ou o volume de fluido dividido pelo tempo.

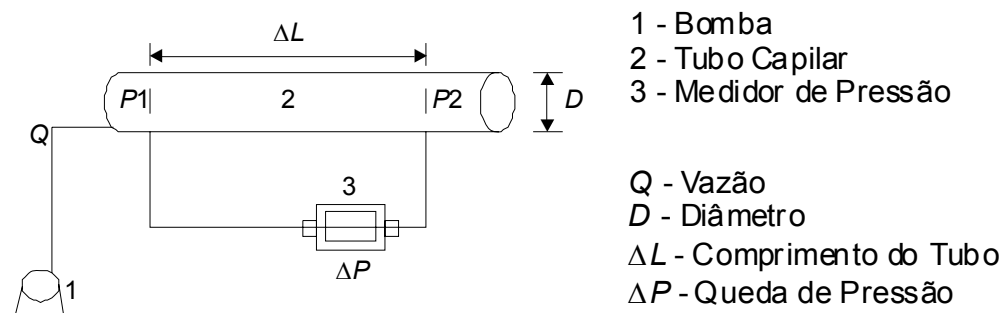


Figura 4. Desenho esquemático de um viscosímetro tubular.

As medidas de diferença de pressão e vazão são transformadas em tensão de cisalhamento e taxa de deformação, determinando-se assim as viscosidades, como pode ser observado a seguir:

$$\tau_w = \left( \frac{D}{4\Delta L} \right) \Delta P \quad (24)$$

$$\gamma_w = \left( \frac{32Q}{\pi D^3} \right) \quad (25)$$

$$\eta = \frac{\tau_w}{\gamma_w} \quad (26)$$

$\tau_w$  é a tensão de cisalhamento na parede do tubo,  $D$  é o diâmetro do tubo em metros e  $\Delta P$  é a queda de pressão no trecho  $\Delta L$ , em Pa,  $\gamma_w$  é a taxa de deformação na parede do tubo e  $Q$  é a vazão em  $m^3/s$  e  $\eta$  a viscosidade do fluido.

Para fluidos não-newtonianos a Eq. (26) apresenta o índice de comportamento de fluxo generalizado,  $n$  (MACHADO, 2002).

#### 1.4.4 Viscosímetro de cristal em vibração torcional

O viscosímetro de cristal em vibração torcional é utilizado para medidas de viscosidade em altas pressões com pequeno volume de amostra. Consiste em um cilindro de quartzo, com quatro eletrodos muito finos de ouro, depositados na superfície lateral, Figura 5. Uma onda senoidal é aplicada aos eletrodos produzindo vibrações torcionais de mesma frequência da onda de excitação, amortecida pelo líquido ao redor do cristal. A quantidade de amortecimento é medida pela alteração da impedância elétrica do cristal e reflete a viscosidade e densidade do fluido envolvente. A onda de torção é fortemente amortecida, e completamente extinta a alguns micrômetros de distância da superfície do cristal, de modo que uma fina camada de líquido em torno do transdutor é suficiente para permitir a medição da viscosidade do fluido.

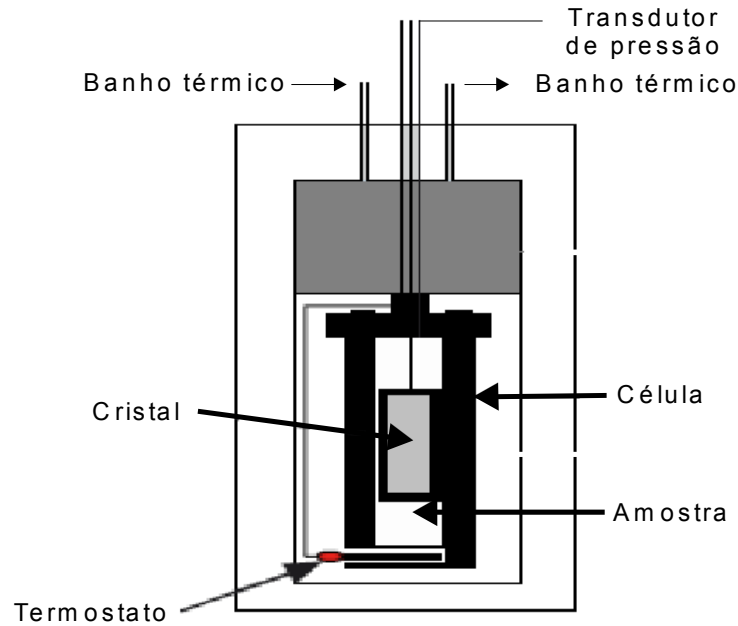


Figura 5. Viscosímetro de cristal em vibração torcional (HAFER e LAESECKE, 2003)

A Eq. (27) calcula a viscosidade do fluido a partir da determinação experimental de impedância elétrica em função da frequência:

$$\eta = \frac{\pi f}{\rho} \left[ \frac{M}{S} \left( \frac{\Delta f}{f} - \frac{\Delta f_0}{f_0} \right) \right]^2 \quad (27)$$

onde  $f$  é a frequência de ressonância,  $\Delta f$  é a largura da onda de ressonância do cristal,  $f_0$  e  $\Delta f_0$  são frequência de ressonância e largura da banda de ressonância para as condições de vácuo,  $M$  é a massa do cristal de quartzo,  $S$  é a área superficial do cristal de quartzo,  $\rho$  a densidade do fluido e  $\eta$  a viscosidade do fluido.

Tanaka et al. (1991) mediu a viscosidade da mistura binária ciclohexano/n-hexadecano (298,15, 323,15, e 348,15) K em alta pressão até 150 MPa usando um viscosímetro de cristal em vibração torcional. A incerteza das medidas elétricas do sistema foi menor que 0,5%. O viscosímetro foi termostaticamente controlado com variação de  $\pm 20$  mK. A temperatura do sistema foi medida com um termômetro de resistência de platina com precisão de  $\pm 10$  mK. A pressão foi medida com 0,1% de precisão. Considerando todos esses erros, a incerteza da viscosidade obtida foi menor que 2%.

### 1.4.5 Viscosímetro de fio vibrante

O viscosímetro de fio vibrante é usado para medir a viscosidade dinâmica de fluidos a altas pressões e diversas temperaturas e requer apenas um pequeno volume de fluido. No viscosímetro de vibração, um fio de tungstênio esticado, vibrando em meio viscoso, está sujeito a uma força de amortecimento proporcional à velocidade do fio, Figura 6. O fio é forçado a vibrar por uma corrente senoidal de aproximadamente 3.000 Hz que passa através dele e é exposto a um campo magnético permanente.

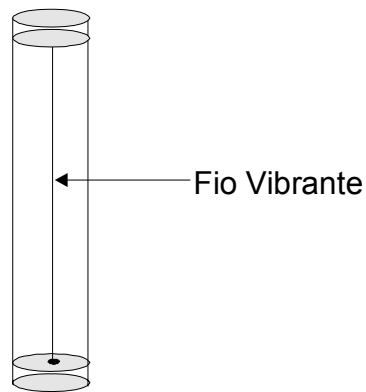


Figura 6. Desenho esquemático de um viscosímetro de fio vibrante.

As vibrações do fio são observadas em um osciloscópio, o display exibe a tensão induzida através do fio, devido a seu movimento perpendicular ao campo magnético.

Com o conhecimento da frequência de vibração, o raio e a densidade do fio, e a densidade do fluido em que o fio está vibrando, a viscosidade do líquido pode ser calculada (GOODWIN, 1973).

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

O sistema ciclohexano/n-hexadecano foi escolhido para medidas de viscosidade em alta pressão a diversas temperaturas por representar um sistema assimétrico em tamanho e geometria da molécula. Dados experimentais de viscosidade para este sistema foram anteriormente obtidos por Tanaka et al. (1991) utilizando-se outro equipamento e uma faixa menor de temperatura.

Neste estudo, medidas de viscosidade experimentais de misturas de ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas foram realizadas até 62,053 MPa para uma faixa de temperatura de 318,15 K a 413,15 K, ampliando a faixa de temperatura medida por Tanaka et al. (1991) que realizou medidas de viscosidade a 298,15 K, 323,14 K e 348,15 K. Uma vez que a temperatura tem grande importância nos estudos de viscosidade, o aumento da faixa de temperatura permite uma melhor avaliação experimental dos efeitos de pressão e composição sobre as propriedades físicas.

Para avaliação do equipamento, medidas de viscosidade experimentais foram comparadas a medidas de viscosidade experimentais da literatura. .

As medidas de viscosidade de ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas foram realizadas nas mesmas condições em que foram realizadas medidas de densidade por Amorim et al. (2007). Desta forma, viscosidades absoluta e cinemática podem ser obtidas.

### **2.2 Equipamento utilizado para medidas experimentais de viscosidade**

Os dados experimentais foram obtidos no Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada (LATCA), na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O

equipamento para medidas de viscosidade dinâmica a altas pressões é mostrado na Figura 7.

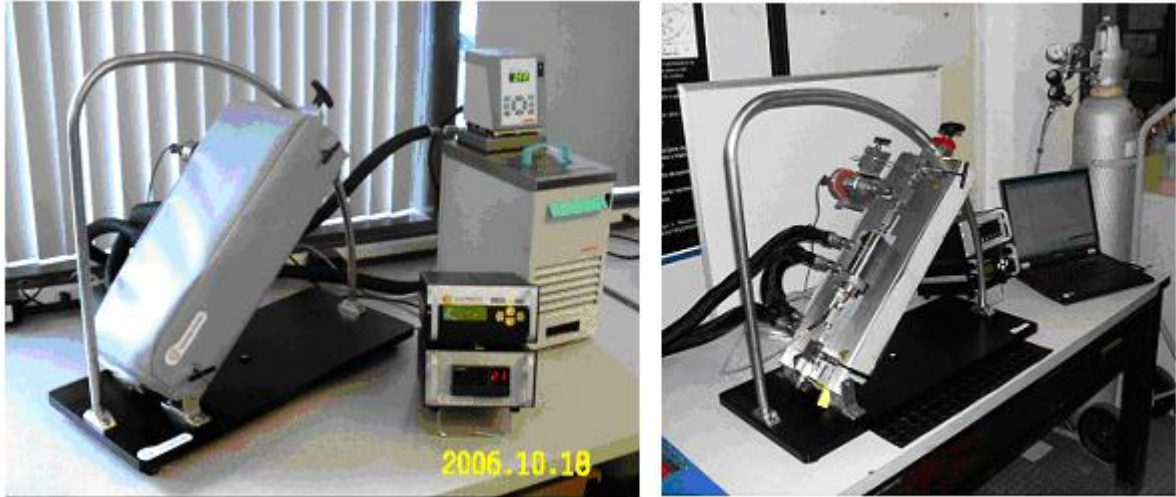


Figura 7. Viscosímetro eletromagnético acoplado ao banho térmico e, ao lado, o conjunto utilizado no trabalho.

Neste estudo utilizamos um viscosímetro eletromagnético com pistão oscilante (modelo SPL 440) fornecido pela Cambridge Applied Systems, E.U.A., a técnica utilizada apresenta uma acurácia similar à encontrada na literatura.

A Figura 8 mostra detalhes do viscosímetro, conexões, válvulas e câmara de medição.

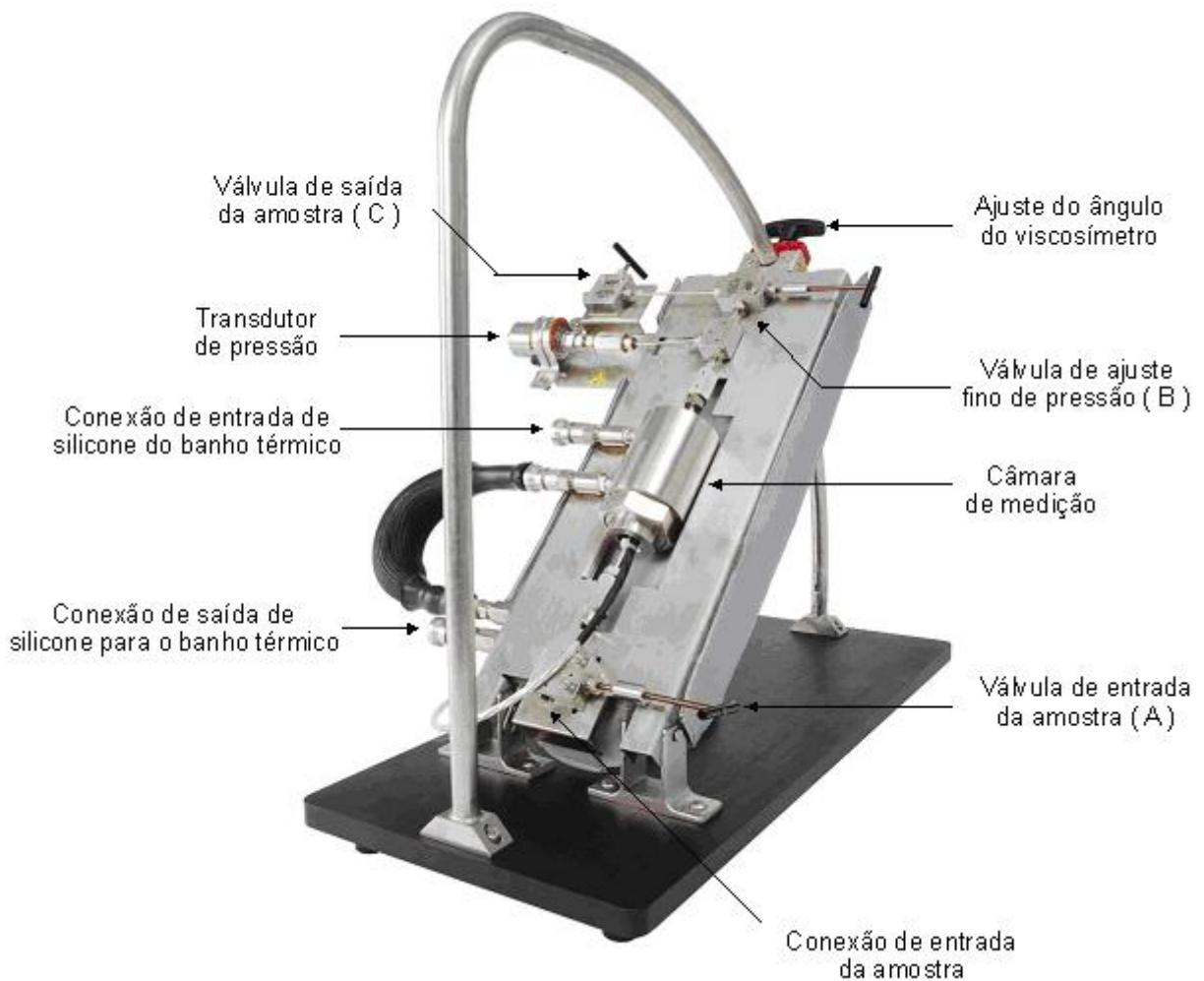


Figura 8. Detalhes do viscosímetro, conexões, válvulas e câmara de medição.

O viscosímetro eletromagnético contém duas bobinas magnéticas (coils), A e B, dentro de um corpo de aço inox. Um pistão de baixa massa em aço inox no interior da câmara de medição é forçado magneticamente de um lado para o outro no fluido, o tempo requerido para o pistão se mover em uma distância fixa (aproximadamente 5,08 mm) é então relacionado precisamente com a viscosidade absoluta do fluido localizado na câmara (Figura 9).

O viscosímetro pode medir de 0,02 a 10.000 mPa.s com uma acurácia de  $\pm 1\%$ , usando diferentes pistões para diferentes faixas de viscosidade, a temperaturas entre 233,15 K e 463,15 K e pressões até 137,895 MPa.

A temperatura é medida continuamente com um detector de temperatura RTD (Resistance Temperature Detector) na base da câmara que recebe o fluido.

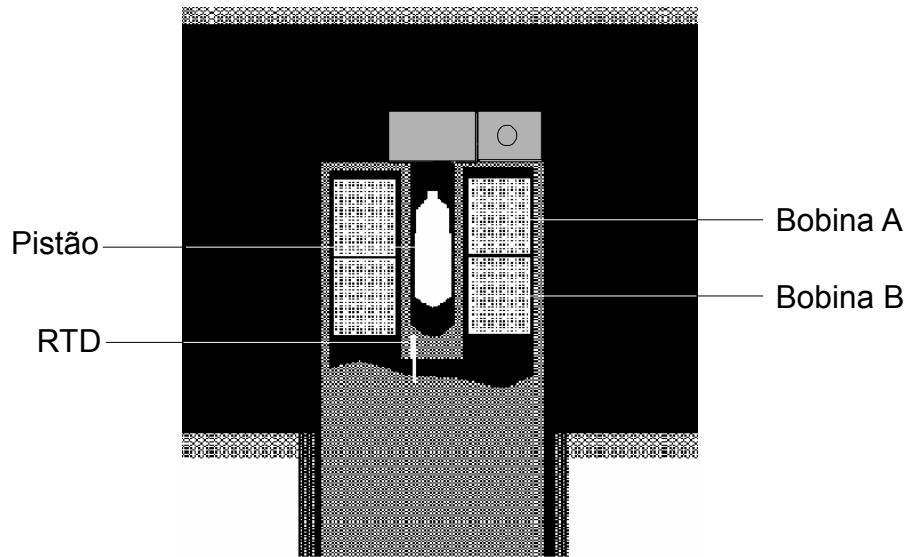


Figura 9. Corte da câmara de medição para visualização do pistão e do sensor.

A temperatura do sistema é mantida constante através da circulação de silicone a partir de um banho térmico (modelo Julabo F12) através de uma câmara de aquecimento que cerca o viscosímetro (Figura 10). O banho é usado para controlar a temperatura no viscosímetro dentro de  $\pm 0,2$  K.

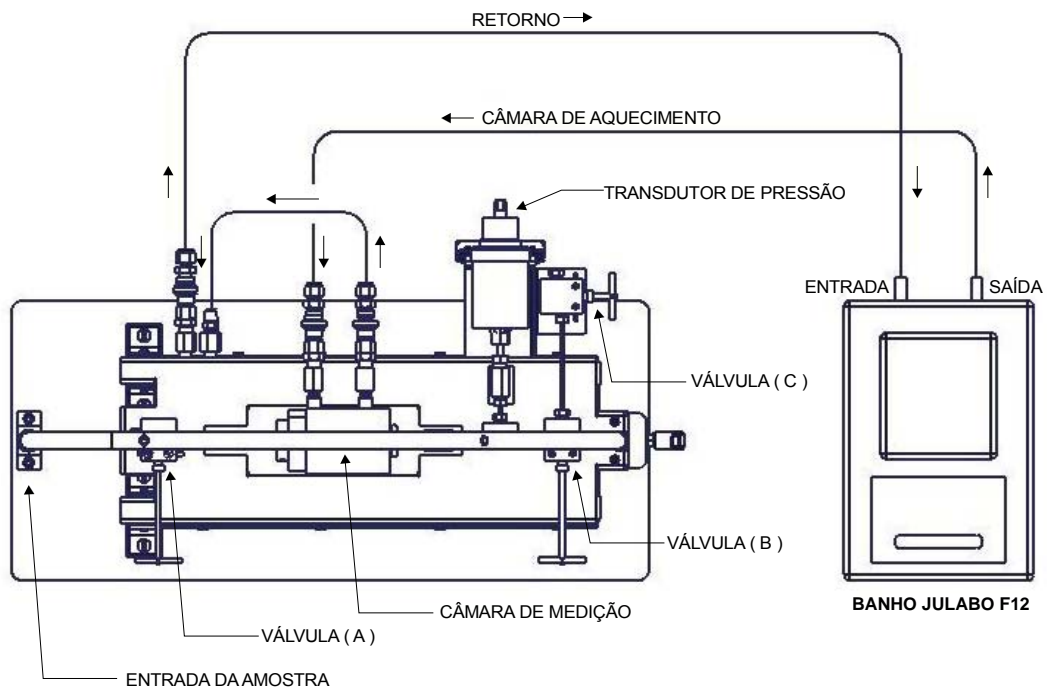


Figura 10. Vista superior do viscosímetro e suas conexões com o banho térmico. As setas indicam a circulação do silicone a partir do banho através de uma câmara de aquecimento que cerca o viscosímetro.



A pressão é dada pelo Omega DP41-B, equipamento de alta precisão com precisão de 0,003 MPa ou 0,005% em grande escala, o sistema pode ser facilmente controlado com precisão de 0,035 MPa.

A medida de viscosidade pode ser facilmente repetida, cada medida acontece em aproximadamente 3 segundos e a repetibilidade varia entre (0,1 to 1,0)%.

### 2.3 Medidas realizadas

Composição do sistema, temperatura e pressão, são fatores que afetam as medidas de viscosidade. Durante a realização das medidas experimentais de viscosidade, a temperatura foi mantida constante porque a viscosidade de um líquido é altamente influenciada por mudanças na temperatura.

Para o sistema binário estudado utilizamos o pistão de faixa de viscosidade de 0,2 a 2,0 mPa·s, de 7,89 mm de comprimento, e o pistão de faixa de viscosidade de 0,5 a 10 mPa·s, de 7,81 mm de comprimento, para as medidas em diferentes faixas de temperatura. Os pistões vieram calibrados de fábrica. Cada pistão foi calibrado separadamente. O pistão de faixa de viscosidade de 0,2 a 2 mPa·s foi calibrado com soluções padrão N2 e N.4 (hexano) da empresa Koehler Instrument Company e a calibração apresentou desvio de 0,48%. O pistão de faixa de viscosidade de 0,5 a 10 mPa.s foi calibrado com soluções padrão S6 (hidrocarbonetos de petróleo e aditivos) e N1 (terebentina) da empresa Koehler Instrument Company e a calibração apresentou desvio de 0,05%.

As misturas de ciclohexano e n-hexadecano foram preparadas à temperatura e pressão ambientes utilizando-se uma balança analítica e substâncias puras ciclohexano (VETEC, Brasil, 99%) e n-hexadecano (VETEC, Brasil, 99%), sem tratamentos adicionais.

Todo o sistema – linhas, válvulas, câmara de medição e pistão – deve ser limpo e seco antes da introdução de cada amostra. A presença de certas partículas pode resultar em medidas errôneas de viscosidade, há uma tolerância para o tamanho das partículas (em poucas micra) para cada faixa de viscosidade.

As amostras analisadas foram primeiramente inseridas em um pressurizador

e, com o auxílio deste, introduzidas no viscosímetro. Supõe-se que não ocorreu mudança na composição durante a inserção da amostra.

O sistema foi mantido em equilíbrio térmico com auxílio de um banho térmico, a temperatura foi controlada em 0,1 K durante as medidas e a pressão acrescida de 6,895 MPa até a pressão de 62,053 MPa para cada amostra de composição conhecida. A cada temperatura e pressão, a medida de viscosidade foi repetida até variância baixa e constante e o valor de viscosidade  $\zeta$  e sua variância  $\delta$  foram registrados. Considerando todas as possíveis fontes de erro, a incerteza na reprodutibilidade da viscosidade foi estimada entre 1,8% e 3,0%, com média de 2,4%. As medidas de viscosidade podem sofrer alguma variação a altas pressões devido à expansão da câmara de medição. Além disso, a presença de bolhas no interior da câmara de medição pode aumentar ou diminuir a leitura da viscosidade. A repetibilidade das medidas de viscosidade encontradas está na faixa de (0,1 a 1,0)%.

O sistema deve ser mantido em um ambiente de temperatura estável. Se o sensor está operando em um ambiente de temperatura instável, variações que reduzem a precisão podem ser produzidos no sensor. O uso de uma manta de revestimento térmico é importante para minimizar estes gradientes e proporcionar melhor estabilidade de temperatura.

Medidas de viscosidade de ciclohexano (1), n-hexadecano (2), e suas misturas foram realizadas nove pressões (6,895, 13,789, 20,684, 27,579, 34,474, 41,369, 48,263, 55,158, 62,053) MPa para seis temperaturas (318,15, 333,15, 348,15, 363,15, 388,15, 413,15) K e para seis frações molares ( $x_1=1,0$ ,  $x_1=0,9$ ,  $x_1=0,7$ ,  $x_1=0,3$ ,  $x_1=0,1$ ,  $x_1=0,0$ ).

## 2.4 Estudo de regras de mistura

Dados de viscosidade de trinta misturas sintéticas binárias e ternárias cujos componentes diferem em forma, tamanho, flexibilidade e/ou polaridade a várias temperaturas e altas pressões foram selecionados para avaliar a performance de várias regras de mistura comumente usadas. Os dados encontrados permitem

avaliar misturas envolvendo substâncias parafínicas, naftênicas e aromáticas, de diferentes tamanhos de cadeias, assim como alcoóis. As diferenças em estrutura, forma, tamanho, flexibilidade ou polaridade molecular podem causar desvios da idealidade, sendo possível avaliar o impacto dessas assimetrias na modelagem da viscosidade.

Os efeitos de temperatura, pressão e composição também serão avaliados para cada regra de mistura.

A Tabela 1 apresenta as misturas avaliadas, suas referências e número de pontos experimentais. Como pode ser observado a partir dessa tabela, foram avaliados no total 4941 dados experimentais para as misturas, perfazendo uma média de cerca de 165 dados por mistura. As maiores assimetrias em tamanho são para os sistemas contendo esqualano: 28 e 29 (butano e isobutano); 18 (hexano) e 19 (octano). Os sistemas seguintes com maiores assimetrias em tamanho são: (17) tolueno/2,6,10,14-tetrametilpentadecano, (27) tolueno/2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano, (13) benzeno/n-tetradecano e (14) benzeno/ciclohexano/n-tetradecano. Os sistemas contendo álcool são (5) n-hexano/etanol, (6) n-hexano/1-propanol, (7) n-hexano/1-hexanol, (8) n-heptano/etanol, (9) etanol/n-heptano e (10) n-heptano/1-propanol e (24) etanol/tolueno.

A Tabela 2 apresenta as temperaturas mínimas ( $T_{mín}$ ) e máximas ( $T_{máx}$ ), dos dados, as pressões mínimas ( $P_{mín}$ ) e máximas ( $P_{máx}$ ) e as temperaturas críticas ( $T_c$ ) e pressões críticas ( $P_c$ ) de cada substância envolvida na mistura. Percebe-se a partir dessa tabela que as temperaturas reduzidas dos componentes puros na temperatura do sistema variam de 0,39 (metilnaftaleno a 25 °C, sistemas 25, 26 e 30) a 0,82-0,83 (n-hexano a 150 °C, sistema 7 e isobutano, a 60 °C, sistema 29). Ainda, a pressão reduzida varia de 0,02 (ocorre em vários sistemas) a 63,7 (2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano a 100 MPa, sistemas 16 e 27). Sendo assim, encontram-se sistemas com temperatura reduzida típica da temperatura de fusão reduzida de moléculas orgânicas até temperaturas próximas à crítica. Ao ser observar a pressão estudada, percebe-se que a menor pressão reduzida na pressão máxima do sistema é 7,3 (n-pentano a 24,6 MPa, sistemas 1 e 2), ou seja, altas pressões reduzidas foram estudadas para todos os sistemas, com destaque para os sistemas 16 e 27.

Tabela 1. Misturas binárias e ternárias estudadas, referências e número de pontos experimentais.

Nº	Mistura			Referências	nº pontos
	Substância 1	Substância 2	Substância 3		
1	n-Pentano	n-Octano		Audonnet e Pádua (2001)	279
				Barrufet et al. (1999)	
				Caudwell et al. (2009)	
				Estrada-Baltazar e Iglesias-Silva (1998)	
2	n-Pentano	n-Decano		Audonnet e Pádua (2001)	279
				Caudwell et al. (2009)	
				Estrada-Baltazar e Iglesias-Silva (1998)	
				Estrada-Baltazar et al. (1998)	
3	n-Octano	n-Decano		Barrufet et al. (1999)	324
				Caudwell et al. (2009)	
				Estrada-Baltazar et al. (1998)	
4	n-Pentano	n-Octano	n-Decano	Audonnet e Pádua (2001)	465
				Barrufet et al. (1999)	
				Caudwell et al. (2009)	
				Estrada-Baltazar e Iglesias-Silva (1998)	
				Estrada-Baltazar et al. (1998)	
5	n-Hexano	Etanol		Papaioannou e Panayiotou (1994)	132
				Ormanoudis et al. (1991)	
6	n-Hexano	1-Propanol		Papaioannou e Panayiotou (1994)	132
				Ormanoudis et al. (1991)	
7	n-Hexano	1-Hexanol		Audonnet e Pádua (2002)	105
				Kiran e Sem (1992)	
8	n-Heptano	Etanol		Papaioannou et al. (1991)	161
				Papaioannou e Panayiotou (1994)	
9	Etanol	n-Heptano		Watson et al. (2006)	77
				Zéberg-Mikkelsen et al. (2006)	
10	n-Heptano	1-Propanol		Papaioannou et al. (1991)	132
				Papaioannou e Panayiotou (1994)	
11	Metilciclohexano	n-Heptano		Ormanoudis et al. (1991)	126
				Baylaucq et al. (1997a)	
12	Ciclohexano	n-Tetradecano		Hernández-Galván et al. (2007)	128
				Hernández-Galván et al. (2009b)	
				Ramos-Estrada et al. (2006)	
				Takagi et al. (2002)	
13	Benzeno	n-Tetradecano		Cibulka e Takagi (1999)	160
				Hernández-Galván et al. (2007)	
				Ramos-Estrada et al. (2006)	

Nº	Mistura			Referências	nº pontos
	Substância 1	Substância 2	Substância 3		
14	Benzeno	Ciclohexano	n-Tetradecano	Cibulka e Takagi (1999) Hernández-Galván et al. (2007) Hernández-Galván et al. (2009a) Hernández-Galván et al. (2009b) Ramos-Estrada et al. (2006) Takagi et al. (2002)	160
15	Ciclohexano	n-Hexadecano		Amorim et al. (2007)	216
16	cis-Decalina	2,2,4,4,6,8,8- Heptametilnona no		Barrouhou et al. (2003)	294
17	Tolueno	2,6,10,14 Tetrametilpenta decano		Et-Tahir et al. (1995)	84
18	Esqualano	n-Hexano		Kumagai et al. (2006)	48
19	Esqualano	n-Octano		Kumagai et al. (2006)	48
20	Ciclohexano	Benzeno		Cibulka e Takagi (1999) Hernández-Galván et al. (2007) Hernández-Galván et al. (2009b) Takagi et al. (2002)	160
21	Metilciclohexano	cis-Decalina		Zéberg-Mikkelsen et al. (2003 )	294
22	Tolueno	Mesitileno		Assael et al. (1992) Assael et al. (2001) Zéberg-Mikkelsen et al. (2005)	44
23	Tolueno	Metilnaftaleno		Et-Tahir et al. (1995)	90
24	Etanol	Tolueno		Zéberg-Mikkelsen et al. (2005a) Zéberg-Mikkelsen et al. (2005b)	161
25	n-Heptano	Metilnaftaleno		Baylaucq et al. (1997a)	126
26	n-Heptano	Metilciclohexano	Metilnaftaleno	Baylaucq et al. (1997a) Baylaucq et al. (1997b)	378
27	Tolueno	2,2,4,4,6,8,8- Heptametilnona no		Et-Tahir et al. (1995)	84
28	Esqualano	n-Butano		Kumagai et al. (2006)	64
29	Esqualano	Isobutano		Kumagai et al. (2007)	64
30	Metilnaftaleno	Metilciclohexano		Baylaucq et al. (1997a)	126
<b>Total</b>					<b>4941</b>

Tabela 2. Temperaturas e pressões máximas e mínimas para cada mistura, e temperaturas e pressões críticas para cada substância envolvida na mistura.

Mistura	T <sub>mín</sub> (K)	T <sub>máx</sub> (K)	P <sub>mín</sub> (MPa)	P <sub>máx</sub> (MPa)	Tc (1) (K)	Tc (2) (K)	Tc (3) (K)	Pc (1) (MPa)	Pc (2) (MPa)	Pc (3) (MPa)
1	297,95	313,05	0,1	24,626	469,7	568,8		3,37	2,49	
2	297,95	313,05	0,1	24,626	469,7	617,7		3,37	2,12	
3	297,95	313,05	0,1	24,626	568,8	617,7		2,49	2,12	
4	298,15	373,05	0,1	25	469,7	568,8	617,7	3,37	2,49	2,12
5	298,15	-	0,1	51,8	507,5	513,9		3,01	6,14	
6	298,15	-	0,1	51,8	507,5	536,8		3,01	5,17	
7	303,15	423,15	0,1	50	507,5	611,0		3,01	4,05	
8	298,15	-	0,1	51,8	540,3	513,9		2,74	6,14	
9	293,15	353,15	0,1	100	513,9	540,3		6,14	2,74	
10	298,15	-	0,1	51,8	540,3	536,8		2,74	5,17	
11	303,15	343,15	0,1	100	540,3	572,2		2,74	3,47	
12	313,2	393,2	0,69	60	553,5	693,0		4,07	1,44	
13	313,2	393,2	0,69	60	562,2	693,0		4,89	1,44	
14	313,2	393,2	1,0	60	693,0	553,5	562,2	1,44	4,07	4,89
15	318,15	413,15	6,895	62,053	553,5	722		4,07	1,41	
16	293,15	353,15	0,1	100	702,3	692,0		3,20	1,57	
17	298,15	363,15	0,1	100	591,8	720,0		4,10	-	
18	273,15	333,15	0,1	30	-	507,5		-	3,01	
19	273,15	333,15	0,1	30	-	568,8		-	2,49	
20	313,2	393,2	0,69	60	553,5	562,2		4,07	4,89	
21	293,15	353,15	0,1	100	572,2	702,3		3,47	3,20	
22	298,2	313,2	0,1	51,6	591,8	637,4		4,10	3,13	
23	298,15	363,15	0,1	100	591,8	772,0		4,10	3,60	
24	283,15	353,15	0,1	100	513,9	591,8		6,14	4,10	
25	303,15	343,15	0,1	100	540,3	772,0		2,74	3,60	
26	303,15	343,15	0,1	100	540,3	572,2	772,0	2,74	3,47	3,60
27	298,15	363,15	0,1	100	591,8	692,0		4,10	1,57	
28	273,15	333,15	0,1	30	-	425,2		-	3,80	
29	273,15	333,15	2	30	-	408,2		-	3,65	
30	303,15	343,15	0,1	100	572,5	772,0		3,47	3,60	

A Tabela 3 apresenta a metodologia experimental empregada na literatura para as medidas de viscosidade e as incertezas experimentais para todos os sistemas estudados. Observa-se nessa tabela que a maioria dos sistemas apresenta incerteza experimental de 2,0% com exceção dos sistemas (18), (19), (28) e (29) que envolvem esqualano, dos sistemas (15) ciclohexano/n-hexadecano, (7) hexano/1-hexanol e (22) tolueno/mesitileno que apresentam incertezas de 2,9%, 2,4%, 4,0% e 0,5% respectivamente e ainda os sistemas n-alcano/n-alcano, que variam de 1,2 a 5,0%. A média global das incertezas é 2,36.

Em geral, a propriedade reportada como incerteza é a incerteza padrão, que é o próprio desvio padrão. Considerando-se distribuição gaussiana e 95% de grau de confiança, pode-se considerar que os desvios de modelagem em até 1,96 vezes o desvio padrão são aceitos como devidos à flutuação dos dados experimentais. Assim, em uma média aproximada, desvios médios de 4,6% são considerados desvios dentro da incerteza experimental.

Tabela 3. Método e incerteza experimental para as misturas estudadas.

Mistura	Equipamento/Metodologia	Incerteza Experimental (%)
1	Viscosímetro de Corpo em Queda	5,0 <sup>1</sup>
2	Viscosímetro de Corpo em Queda	3,0 <sup>1</sup>
3	Viscosímetro de Corpo em Queda	1,2 <sup>1</sup>
4	Viscosímetro de Corpo em Queda	5,0 <sup>2</sup>
5	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
6	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
7	Viscosímetro de Fio Vibrante	4,0
8	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
9	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
10	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
11	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
12	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
13	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
14	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
15	Viscosímetro Eletromagnético	2,4
16	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0

Mistura	Equipamento/Metodologia	Incerteza Experimental (%)
17	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
18	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,9
19	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,9
20	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
21	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
22	Viscosímetro de Fio Vibrante	0,5
23	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
24	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
25	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
26	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
27	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
28	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,9
29	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,9
30	Viscosímetro de Corpo em Queda	2,0
<b>Global</b>		<b>2,36</b>

<sup>1</sup> incerteza entre valores experimentais e valores encontrados na literatura.

<sup>2</sup> incerteza entre valores experimentais e valores calculados por correlações.

As equações de Refutas, Kendall-Monroe (KM), Grunberg-Nissan (GN), Eyring, Aditividade Molar (AM), Índice de Mistura (IM) e Fator de Mistura (FM) foram utilizadas na investigação desses sistemas.

As viscosidades das misturas foram estimadas por todas as regras de mistura usando composição molar e viscosidades experimentais dos componentes puros nas mesmas condições de pressão e temperatura e comparadas com as viscosidades experimentais das misturas. Para os cálculos de Refutas, a viscosidade cinemática foi calculada a partir de dados de densidade (Amorim et al. 2007). Para todos os sistemas os desvios médios quadráticos foram calculados usando as medidas experimentais de viscosidade. Foram ainda calculados os valores máximos, mínimos e médios dos desvios para todos os sistemas.

Para a avaliação proposta, os desvios dos valores estimados foram calculados usando as medidas de viscosidade experimentais. Os desvios relativos das estimativas,  $\Delta\eta/\eta$ , foram calculados:



$$\Delta\eta/\eta = \frac{\eta_{calc} - \eta_{exp}}{\eta_{exp}} \times 100 \quad (28)$$

Para os sistemas (16) cis-decalina/2,2,4,4,6,8-heptametilnonano, (11) metilciclohexano/n-heptano, (18) esqualano/hexano, (19) esqualano/octano, (21) metilciclohexano/cis-decalina, (23) tolueno/metilnaftaleno, (25) heptano/metilnaftaleno, (27) tolueno/2,2,4,4,6,8-heptametilnonano, (28) esqualano/butano, (29) esqualano/isobutano, (30) metilnaftaleno/metilciclohexano, um único artigo apresenta dados de viscosidade dinâmica e densidade para os componentes puros e suas misturas nas mesmas condições de temperatura e pressão, não havendo necessidade de busca de propriedades em outras fontes.

Para os demais sistemas, dados de viscosidade dos componentes puros e/ou dados de densidade para o sistema estudado foram encontrados na literatura em diversos artigos (Tabela 1).

Para os sistemas (1) n-pentano/n-octano, (2) n-pentano/n-decano, (3) n-octano/n-decano e (4) n-pentano/n-octano/n-decano, dados de densidade de n-octano e n-decano puros foram calculados pela equação de Tait a partir de parâmetros conhecidos (CAUDWELL et al., 2009):

$$\rho = \rho_0 \left[ 1 - C \log \left( \frac{P+B}{P_0+B} \right) \right]^{-1} \quad (29)$$

onde:

$$\rho_0 = \sum_{i=0}^2 a_i (T)^i \quad (30)$$

$$B = \sum_{i=0}^2 (T)^i \quad (31)$$

$\rho$  é a densidade em  $\text{Kg/m}^3$ ,  $\rho_0$  é a densidade de referência em  $\text{Kg/m}^3$  a 0,1 MPa, T a temperatura em K e a, b e C parâmetros para cada componente.

Dados de densidade de pentano puro foram dados por Audonnet e Pádua (2001) e foram interpolados em temperatura e pressão.

Os dados de densidade das misturas, consideradas soluções ideais, foram calculados a partir das densidades dos componentes puros através da equação:

$$\rho_{mix} = \frac{\sum x_i M_i}{\sum \frac{x_j M_j}{\rho_j}} \quad (32)$$

Para os sistemas (5) n-hexano/etanol, (6) n-hexano/1-propanol, (8) n-heptano/etanol, (10) n-heptano/1-propanol, dados de densidade dos componentes puros foram calculados através da equação abaixo a partir de parâmetros conhecidos (PAPAIOANNOU et al., 1991, ORMANOUDIS et al., 1991):

$$1/\rho = \sum_{i=0}^4 a_i(P) \quad (33)$$

onde  $\rho$  é a densidade em  $\text{g/cm}^3$  e  $P$  é a pressão em bar.

Para os sistemas (12) ciclohexano/n-tetradecano, (13) benzeno/n-tetradecano, (14) benzeno/ciclohexano/n-tetradecano e (20) ciclohexano/benzeno, os dados de densidade de n-tetradecano, ciclohexano e benzeno foram calculados pela Eq. (31) a partir de parâmetros conhecidos dados por Ramos-Estrada et al., 2006, Takagi et al., 2002 e Cibulka e Takagi, 1999, respectivamente.

Para o sistema (22) tolueno/mesitileno, dados de viscosidade de tolueno foram interpolados para a temperatura de 313,15 K. Dados de densidade de mesitileno foram interpolados para pressão e dados de densidade de tolueno foram calculados pela Eq. (32) a partir de parâmetros conhecidos.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados das medidas experimentais de viscosidade dinâmica do sistema ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) realizadas com viscosímetro eletromagnético com pistão oscilante e as discussões à cerca de viscosidade em função de temperatura e pressão e proposto um novo modelo para cálculo de viscosidade de componentes puros e misturas.

Além disso, é realizado o estudo de diversas misturas encontradas na literatura comparando o desempenho de diversas regras de mistura com os valores experimentais da literatura, e uma discussão a respeito da validade dos mesmos.

#### 3.1 Obtenção e modelagem de dados experimentais de viscosidade em alta pressão

As viscosidades do ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas binárias de 318,15 K a 413,15 K e uma faixa de pressão de 6,895 MPa a 62,053 MPa são apresentados na Tabela 4, as variâncias  $\delta$  das repetições de cada medida fornecidas pelo viscosímetro também são apresentadas.

Tabela 4. Viscosidade experimental (mPa.s) para o sistema ciclohexano (1) / n-hexadecano (2) em diferentes pressões, temperaturas e composições.

		$x_1 = 1$		$x_1 = 0,9$		$x_1 = 0,7$		$x_1 = 0,3$		$x_1 = 0,1$		$x_1 = 0$	
P (MPa)	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	
$T(K) = 318,15$													
6,90	0,671	0,3	0,864	0,4	1,213	0,4	1,638	0,4	1,986	0,3	2,151	0,5	
13,79	0,726	0,2	0,941	0,5	1,315	0,5	1,772	0,2	2,160	0,4	2,331	0,2	
20,68	0,785	0,4	1,016	0,2	1,424	0,3	1,928	0,3	2,332	0,3	2,538	0,3	
27,58	0,839	0,4	1,095	0,4	1,525	0,3	2,080	0,4	2,521	0,2	2,728	0,3	

$x_1 = 1$		$x_1 = 0,9$		$x_1 = 0,7$		$x_1 = 0,3$		$x_1 = 0,1$		$x_1 = 0$		
P (MPa)	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$
$T(K) = 318,15$												
34,47	0,906	0,2	1,225	0,7	1,645	0,3	2,247	0,4	2,717	0,3	2,920	0,4
41,37	0,974	0,2	1,319	0,3	1,748	0,3	2,410	0,4	2,917	0,2	3,169	0,4
48,26	1,049	0,4	1,408	0,4	1,880	0,5	2,602	0,2	3,136	0,3	3,413	0,4
55,16	1,149	0,3	1,508	0,6	2,000	0,5	2,789	0,2	3,364	0,2	3,641	0,3
62,05	1,216	0,3	1,635	0,8	2,128	0,5	2,980	0,2	3,595	0,3	3,901	0,6
$T(K) = 333,15$												
6,90	0,546	0,2	0,665	0,2	0,927	0,4	1,291	0,2	1,588	0,7	1,705	0,5
13,79	0,595	0,2	0,720	0,2	1,005	0,3	1,408	0,5	1,706	0,3	1,827	0,5
20,68	0,642	0,2	0,778	0,3	1,096	0,4	1,525	0,5	1,839	0,5	1,951	0,4
27,58	0,698	0,2	0,833	0,2	1,182	0,2	1,642	0,5	1,984	0,3	2,101	0,5
34,47	0,750	0,2	0,899	0,2	1,280	0,4	1,766	0,7	2,124	0,3	2,246	0,4
41,37	0,808	0,3	0,969	0,2	1,364	0,1	1,893	0,3	2,266	0,4	2,406	0,2
48,26	0,855	0,2	1,035	0,3	1,462	0,4	2,015	0,3	2,426	0,5	2,582	0,3
55,16	0,916	0,4	1,096	0,4	1,548	0,4	2,148	0,4	2,579	0,5	2,761	0,3
62,05	0,951	0,3	1,189	0,3	1,659	0,5	2,272	0,2	2,737	0,3	2,990	0,4
$T(K) = 348,15$												
6,90	0,458	0,4	0,556	0,4	0,763	0,2	1,056	0,5	1,251	0,6	1,329	0,2
13,79	0,495	0,3	0,606	0,3	0,823	0,2	1,145	0,6	1,352	0,7	1,450	0,5
20,68	0,536	0,3	0,645	0,3	0,905	0,9	1,234	0,9	1,462	0,7	1,571	0,9
27,58	0,579	0,4	0,698	0,4	0,980	0,4	1,325	0,5	1,572	0,5	1,670	0,5
34,47	0,624	0,4	0,747	0,4	1,051	0,2	1,425	0,7	1,670	0,3	1,788	0,4
41,37	0,670	0,3	0,789	0,4	1,116	0,2	1,506	0,5	1,788	0,6	1,938	0,7
48,26	0,717	0,3	0,849	0,3	1,194	0,2	1,610	0,5	1,895	0,5	2,084	0,3
55,16	0,769	0,2	0,887	0,2	1,249	0,2	1,709	0,6	2,039	0,5	2,234	0,6
62,05	0,814	0,2	0,945	0,2	1,329	0,3	1,814	0,5	2,155	0,3	2,364	0,3

$x_1 = 1$		$x_1 = 0,9$		$x_1 = 0,7$		$x_1 = 0,3$		$x_1 = 0,1$		$x_1 = 0$		
P (MPa)	$\eta$ (mPa.s)	$10^2 \delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2 \delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2 \delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2 \delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2 \delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2 \delta$
$T(K) = 363,15$												
13,79	0,420	0,4	0,508	0,3	0,679	0,3	0,973	0,2	1,109	0,5	1,236	0,4
20,68	0,455	0,3	0,550	0,4	0,736	0,2	1,048	0,2	1,197	0,3	1,338	0,4
27,58	0,493	0,3	0,587	0,3	0,787	0,3	1,129	0,3	1,294	0,9	1,428	0,4
34,47	0,530	0,3	0,628	0,3	0,840	0,2	1,206	0,2	1,382	0,6	1,528	0,5
41,37	0,568	0,2	0,667	0,3	0,896	0,3	1,289	0,2	1,481	1,0	1,621	0,5
48,26	0,618	2,0	0,713	0,3	0,950	0,3	1,369	0,2	1,577	0,5	1,714	0,6
55,16	0,658	0,3	0,750	0,2	1,011	0,2	1,453	0,2	1,682	0,8	1,833	0,2
62,05	0,699	0,3	0,797	0,2	1,073	0,3	1,537	0,2	1,779	0,5	1,929	0,5
$T(K) = 388,15$												
6,90	0,301	0,4	0,386	0,6	0,497	0,3	0,668	0,2	0,790	0,3	0,831	0,4
13,79	0,328	0,4	0,406	0,4	0,534	0,9	0,724	0,2	0,844	0,2	0,899	0,7
20,68	0,356	0,5	0,431	0,6	0,565	0,2	0,778	0,2	0,902	0,3	0,968	0,2
27,58	0,384	0,4	0,463	0,4	0,609	0,5	0,835	0,2	0,965	0,4	1,042	0,3
34,47	0,412	0,5	0,494	0,3	0,656	0,6	0,890	0,2	1,031	0,3	1,160	0,6
41,37	0,441	0,6	0,527	0,3	0,700	0,8	0,949	0,2	1,086	0,4	1,177	0,5
48,26	0,469	0,4	0,565	0,4	0,738	0,7	1,006	0,2	1,179	0,4	1,264	0,7
55,16	0,498	0,2	0,597	0,4	0,779	0,5	1,067	0,2	1,242	0,2	1,331	0,4
62,05	0,528	0,3	0,625	0,2	0,830	0,7	1,127	0,2	1,311	0,3	1,396	0,3
$T(K) = 413,15$												
6,90	0,245	0,6	0,308	0,6	0,402	0,6	0,530	0,3	0,567	0,4	0,621	0,8
13,79	0,273	0,7	0,332	0,4	0,440	0,8	0,578	0,3	0,625	0,5	0,673	0,7
20,68	0,293	0,4	0,362	0,4	0,477	0,5	0,622	0,3	0,679	0,2	0,733	1,4
27,58	0,316	0,7	0,387	0,4	0,515	0,5	0,664	0,2	0,723	0,2	0,790	1,7
34,47	0,342	0,4	0,423	0,4	0,542	0,7	0,715	0,3	0,774	0,3	0,813	0,3
41,37	0,367	0,6	0,433	0,5	0,582	0,5	0,752	0,7	0,824	0,3	0,879	1,2

$x_1 = 1$		$x_1 = 0,9$		$x_1 = 0,7$		$x_1 = 0,3$		$x_1 = 0,1$		$x_1 = 0$		
P (MPa)	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$	$\eta$ (mPa.s)	$10^2\delta$
$T(K) = 413,15$												
55,16	0,415	0,5	0,486	0,2	0,639	0,6	0,847	0,4	0,926	0,2	0,972	1,8
62,05	0,438	0,5	0,513	0,5	0,678	1,8	0,888	0,4	0,974	0,2	1,014	0,6

Viscosidades de ciclohexano foram medidas nas mesmas temperaturas de Tanaka et al. (1991) e Pádua et al. (1996) para melhor comparação. A tabela 5 apresenta estas medidas adicionais.

Tabela 5. Medidas adicionais de viscosidade experimental para ciclohexano a pressões ( $p$ /MPa) de até 55 MPa e às mesmas temperaturas ( $T$ /K) encontradas na literatura.

$T= 298,15$ K		$T= 323,15$ K		$T= 333,15$ K	
$P$ (MPa)	$\eta$ (mPa.s)	$P$ (MPa)	$\eta$ (mPa.s)	$P$ (MPa)	$\eta$ (mPa.s)
0,10	0,888	0,10	0,606	0,10	0,512
4,02	0,903	7,24	0,667	3,79	0,538
7,58	0,962	14,23	0,721	7,31	0,563
13,71	1,037	21,10	0,776	14,07	0,609
20,86	1,129	27,70	0,835	20,63	0,657
27,70	1,222	39,96	0,952	27,83	0,709
34,67	1,309	48,19	1,035	34,66	0,757
		50,88	1,061	41,99	0,815
		52,32	1,072	49,01	0,876
		54,27	1,091	53,48	0,904
				54,95	0,915

As medidas de viscosidade para ciclohexano puro a (298,15, 323,15 e 333,15) K, e n-hexadecano puro a 348,15 K e pressões até 55 MPa foram comparadas a valores da literatura, como apresentado na Figura 11. Os resultados desse trabalho são comparáveis aos da literatura dentro do erro experimental

encontrado. Vale ressaltar uma leve tendência dos resultados estarem levemente abaixo dos resultados apresentados por Pádua et al. (1996) e Tanaka et al. (1991).

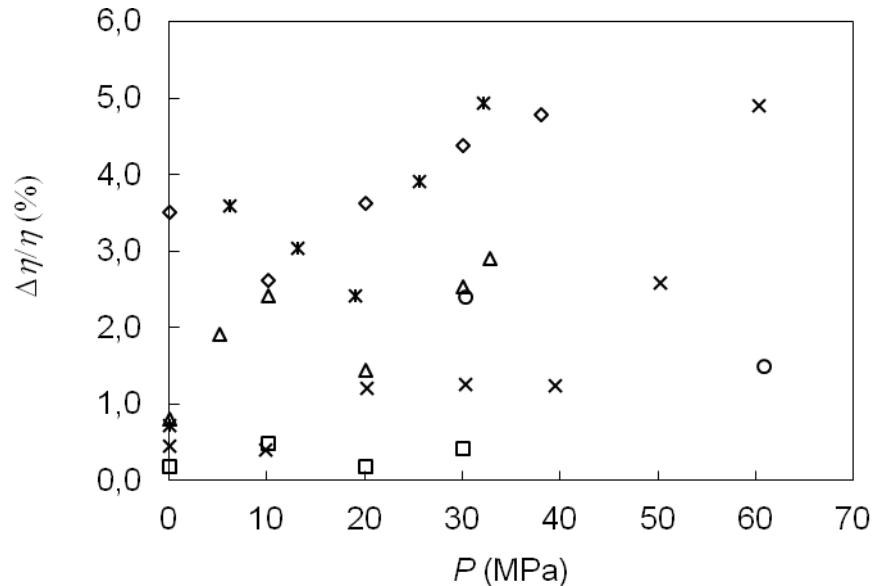


Figura 11. Desvios entre dados de viscosidade experimental para ciclohexano e n-hexadecano e valores de viscosidade da literatura a diversas pressões e temperaturas; ○, n-hexadecano a 348,15 K, Tanaka et al. (1991); △, ciclohexano a 298,15 K, Pádua et al. (1996); \*, ciclohexano a 298,15 K, Tanaka et al. (1991); □, ciclohexano at 323,15 K, Pádua et al. (1996); ×, ciclohexano at 323,15 K, Tanaka et al. (1991); ◇, ciclohexano a 333,15 K, Pádua et al. (1996).

As viscosidades de ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas como função da pressão a 318,15 K e 413,15 K são apresentadas nas Figuras 12 e 13, respectivamente. Os valores de viscosidade aumentam monotonicamente com o aumento da fração molar de n-hexadecano e, para cada composição, aumenta com aumento de pressão para todas as temperaturas. À temperatura fixa, o valor de viscosidade na maior pressão é aproximadamente 65% a 80% maior que o valor da viscosidade na menor pressão, para todas as misturas. A viscosidade de n-hexadecano varia menos linearmente com pressão que o ciclohexano, especialmente a baixas temperaturas.

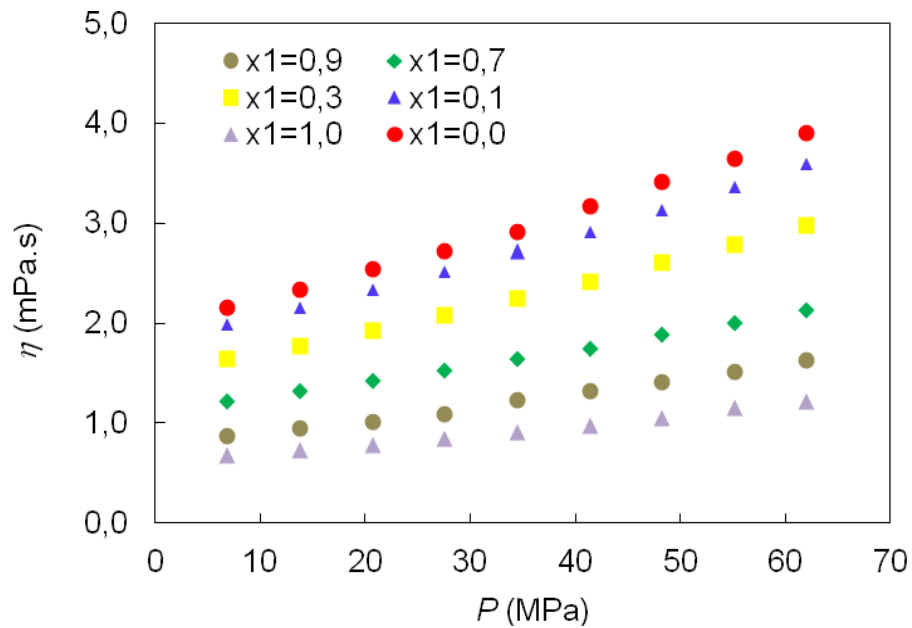


Figura 12. Viscosidade experimental de ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas binárias como função da pressão a 318,15 K.

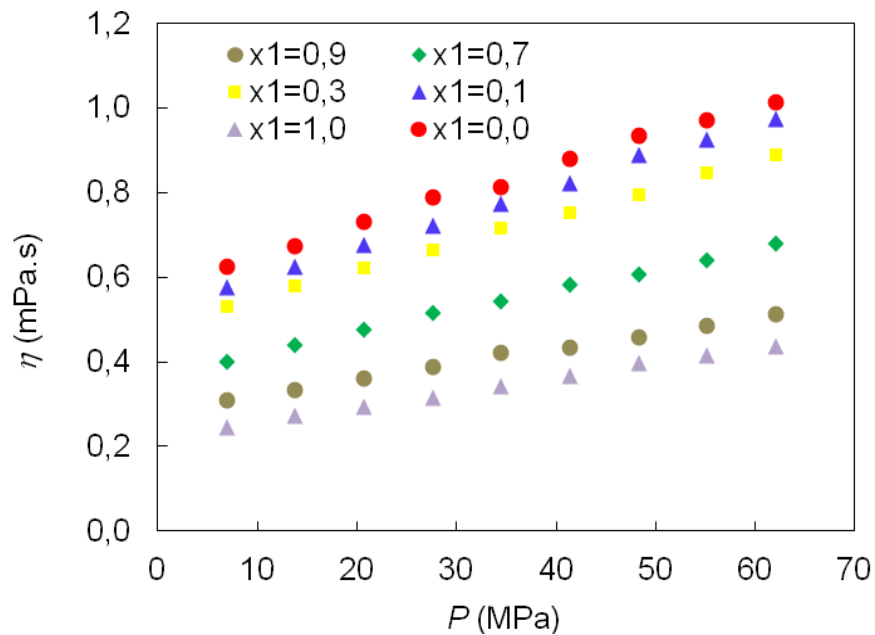


Figura 13. Viscosidade experimental de ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas binárias como função da pressão a 413,15 K.

O comportamento quase linear para o logaritmo da viscosidade em função do inverso da temperatura absoluta para todas as composições a pressão constante é apresentado na Figura 14.



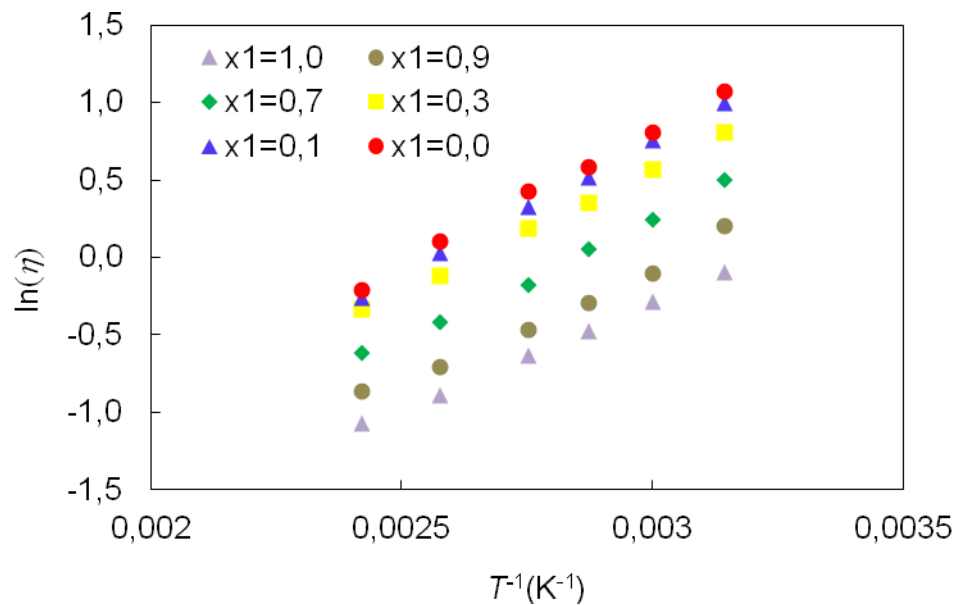


Figura 14. Variação do logaritmo da viscosidade do ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas binárias com o inverso da temperatura a 34,474 MPa.

Tanaka et al. (1991) propõem uma expressão similar a Equação de Tait para correlacionar a viscosidade obtida com pressão a composição e temperatura constante:

$$\ln(\eta/\eta_0) = E \ln[(D + P)/(D + P_0)] \quad (34)$$

Tanaka et al. (1991) estima os parâmetros  $\eta_0$ ,  $E$  e  $D$  para as temperaturas de 298,15, 323,15 e 348,15 K e seis frações molares,  $x_1 = 0,0$ ,  $x_1 = 0,2$ ,  $x_1 = 0,4$ ,  $x_1 = 0,6$ ,  $x_1 = 0,8$  e  $x_1 = 1,0$ . Com estes parâmetros, as viscosidades de  $x_1 = 0,0$  a 348,15 K para as pressões (6,895, 13,789, 20,684, 27,579, 34,474, 41,369, 48,263, 55,158, 62,053) MPa foram calculadas e comparadas aos valores experimentais deste estudo. As viscosidades experimentais a 348,15 K foram comparadas com as viscosidades calculadas com o modelo de Tanaka et al. (1991) na Figura 15.

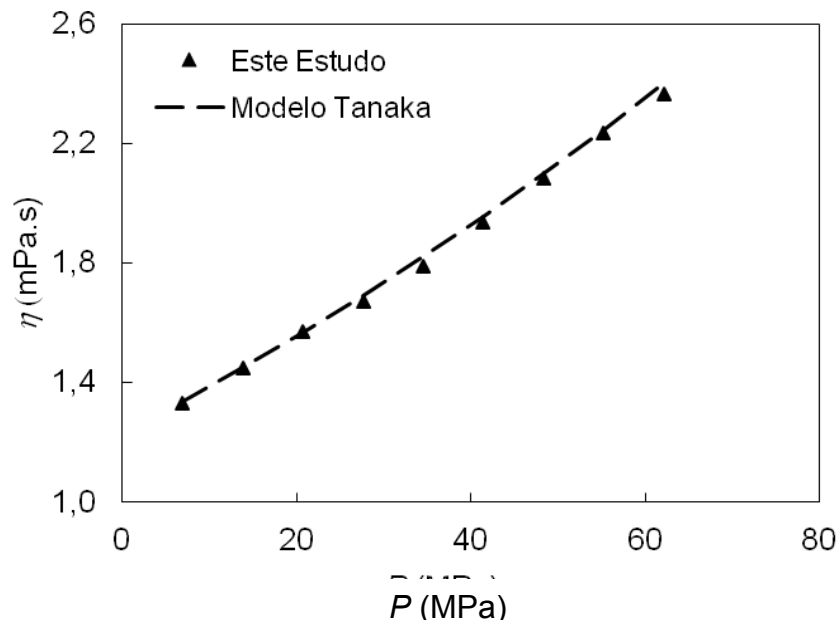


Figura 15. Viscosidade experimental e calculada de n-hexadecano como função da pressão.

### 3.1.1 Modelo proposto para viscosidade de componentes puros e misturas

Inicialmente, os dados dos componentes puros foram correlacionados à viscosidade de acordo com o modelo proposto por Xuan et al. (2006b):

$$\ln(\eta/\eta_{ref}) = \alpha \{ P/P_{ref} \{ 1 - 0,5 \ln[1 + (P - P_{ref})/\beta] \} - 1 \} \quad (35)$$

$\eta_{ref}$  é a viscosidade na pressão de referência, usualmente 0,1 MPa, os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  são funções de temperatura e independentes de pressão e são obtidos por regressão dos dados experimentais de viscosidade a uma temperatura constante.

Para o sistema ciclohexano/n-hexadecano,  $\alpha$  apresentou comportamento exponencial em função do inverso da temperatura, enquanto  $\beta$  não apresentou um comportamento definido. Os valores estimados para  $\beta$  apresentaram-se bastante elevados. Sendo assim, um novo modelo que descreve o logaritmo da viscosidade

como função quadrática da pressão e permite o estudo da curvatura do logaritmo da viscosidade versus pressão é proposto para a viscosidade:

$$\ln(\eta) = A(T) + B(T)P + C(T)P^2 \quad (36)$$

onde:

$$A(T) = A_0 \exp(A_1/T) \quad (37)$$

$$B(T) = B_0 \exp(B_1/T) \quad (38)$$

$$C(T) = C_0 \exp(C_1/T) \quad (39)$$

Este modelo aplica seis parâmetros para todas as temperaturas e pressões, enquanto o modelo de Xuan et al. (2006b) utiliza dois parâmetros para cada temperatura estudada e o parâmetro  $\beta$  não pode ser facilmente interpolado ou extrapolado.

O modelo de viscosidade proposto utiliza as equações (36 a 39) para o cálculo da viscosidade dos componentes puros para dada temperatura e pressão e Aditividade em Fração Molar para o cálculo das viscosidades das misturas para dada composição. Os parâmetros para os componentes puros nas equações (37 a 39) são estimados pela minimização dos desvios quadráticos médios (RMSD) usando todos os dados de viscosidade. Os desvios entre as viscosidades absolutas calculadas e experimentais são dados pela equação:

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \left( \frac{\eta_{\text{calc},i} - \eta_{\text{exp},i}}{\eta_{\text{exp},i}} \right)^2} \quad (40)$$

$\eta_{\text{calc},i}$  é a viscosidade absoluta calculada,  $\eta_{\text{exp},i}$  é a viscosidade absoluta experimental e NP o número de dados experimentais.

Os parâmetros obtidos para ciclohexano e n-hexadecano usando as equações (37 a 39) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros das equações 37 a 39 para componentes puros.

Componente	$A_0$	$10^{-3} A_1$ K	$10^2 B_0$ MPa <sup>-1</sup>	$B_1$ K.MPa <sup>-1</sup>	$10^4 C_0$ MPa <sup>-2</sup>	$10^2 C_1$ K.MPa a <sup>-2</sup>
(1) Ciclohexano	-4,6616	1,3277	1,2422	0,2231	-0,9507	1,8111
(2) n-Hexadecano	-4,4024	1,6072	-0,2848	5,6098	0,9197	-4,8997

Utilizando o método proposto, foram calculadas as viscosidades para ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas, o desvio quadrático médio encontrado foi 3,3%, comparável à incerteza dos valores experimentais, 2,4%.

O modelo de correlação proposto descreve dados dos componentes puros satisfatoriamente, usando somente seis parâmetros para cada componente, doze parâmetros para todas as misturas e, com desvio, essencialmente, dentro das incertezas de experimentais.

### 3.1.2 Modelagem dos dados experimentais do sistema ciclohexano/n-hexadecano – Regras de Mistura

Para modelar os dados obtidos, foram testadas regras de mistura preditivas que utilizam as viscosidades dos componentes puros como referência, tendo sido encontradas boas predições. As regras de mistura de Refutas, Kendall-Monroe, Eyring, Grunberg-Nissan, Aditividade em Fração Molar, Fator de Mistura e Índice de Mistura foram testadas.

As viscosidades das misturas foram estimadas para todas as regras de mistura usando a composição molar e as viscosidades experimentais dos componentes puros na mesma temperatura e pressão. Para o modelo de Refutas, a viscosidade cinemática foi calculada a partir das medidas experimentais de viscosidade dinâmica e os dados de densidade de Amorim et al. (2007) usando a Eq. (5).

Para a avaliação destes modelos a porcentagem de desvio relativo dos valores estimados  $\Delta\eta/\eta$  foi calculada, Eq. (28), usando os valores de viscosidade experimental das misturas (Tabela 4).

Em adição, valor máximo, mínimo, médio e desvio quadrático médio para o erro relativo das estimativas são calculados e mostrados na Tabela 7. Este mesmo estudo foi realizado para diversas outras misturas binárias e ternárias cujos dados de viscosidade a alta pressão foram encontrados na literatura e será mostrado no item 4.2 deste capítulo. Os resultados mostram que o modelo de Eyring apresenta o desvio mais alto enquanto Refutas, IM, FM e Aditividade em Fração Molar apresentam os menores valores, compatíveis com os erros experimentais.

Tabela 7. Desvios das viscosidades de misturas para as diversas regras de misturas e modelo proposto em comparação com valores experimentais.

Desvio	Modelo								Modelo Propost o <sup>a,b</sup>
	Eyring	KM	GN	AM	Refutas	IM	FM		
Máximo $\Delta\eta/\eta$ (%)	-3,0	2,0	0,4	5,2	9,2	9,3	10,6	6,8	
Mínimo $\Delta\eta/\eta$ (%)	-30,5	-17,7	-21,7	-11,0	-7,9	-8,2	-6,3	-11,1	
Média $\Delta\eta/\eta$ (%)	-15,6	-6,7	-9,2	-1,6	1,6	1,5	3,2	-0,25	
Máximo Desvio Absoluto $\Delta\eta/\eta$ (%)	30,5	17,7	21,7	11,0	9,2	9,3	10,6	11,1	
Desvio Quadrático Médio RMSD(%)	17,3	8,5	10,8	4,3	4,1	4,1	4,8	3,3	

<sup>a</sup> As viscosidades dos componentes puros são calculadas pelas equações 32 a 34.

<sup>b</sup> Desvios foram calculados a partir das propriedades dos componentes puros.

O desvio quadrático médio encontrado para o modelo proposto foi 3,3%, o menor encontrado em comparação com as regras de mistura.

As Figuras 16 e 17 e 18 apresentam as viscosidades calculadas para cada regra de mistura como função da pressão em comparação com os valores experimentais a 413,15 K para  $x_1=0,9$  e  $x_1=0,3$ , e também a 318,15 K para  $x_1=0,3$ , respectivamente. A composição  $x_1=0,3$  foi escolhida por apresentar os maiores desvios entre as previsões dos melhores modelos e os dados experimentais.

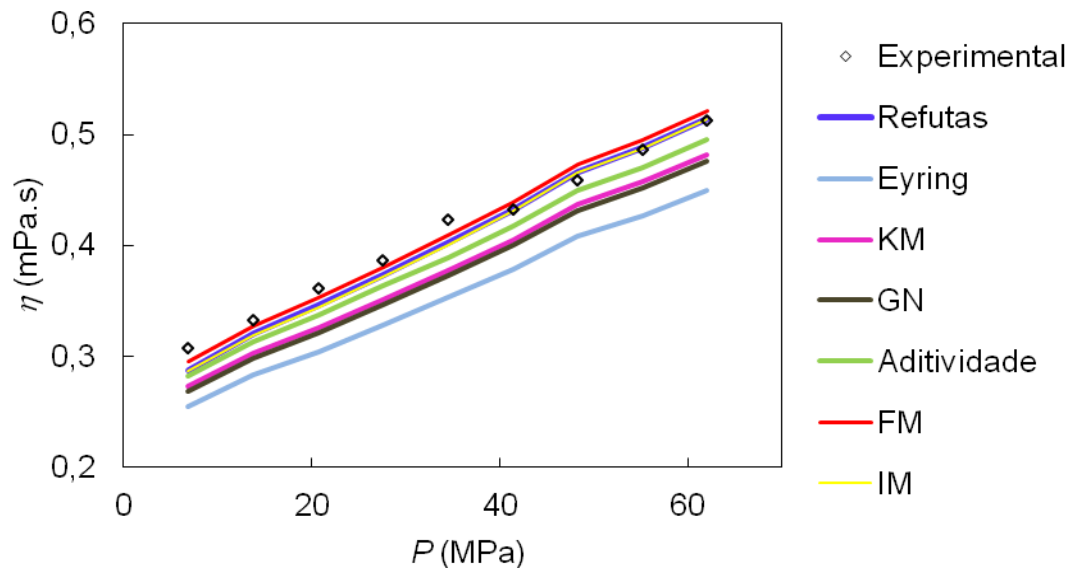


Figura 16. Viscosidade como função da pressão experimental e calculada para cada regra de mistura para  $x_1=0,9$  a  $413,15$  K.

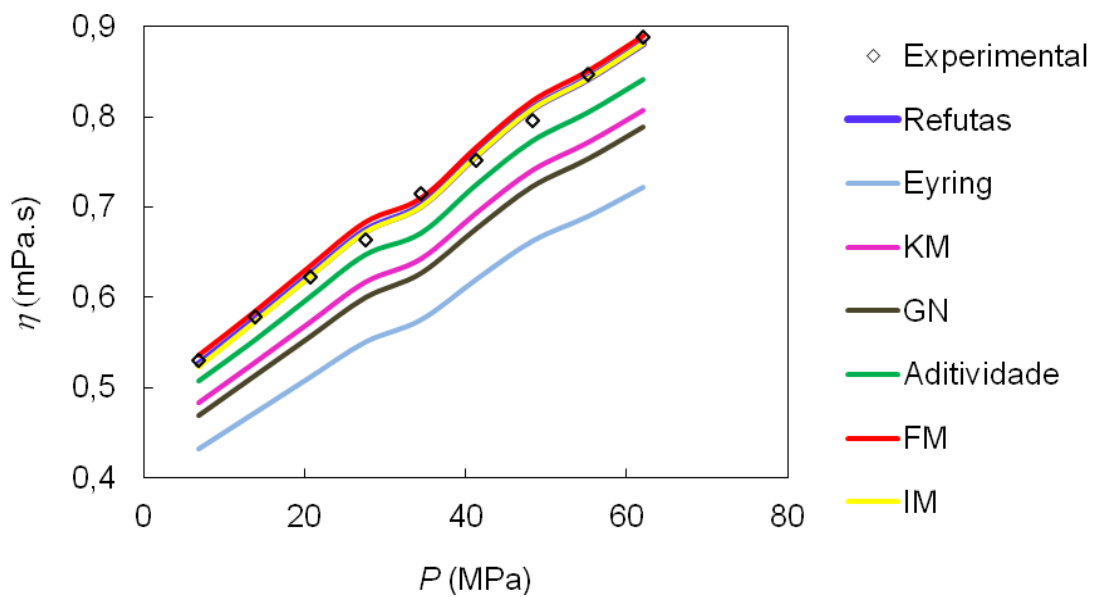


Figura 17. Viscosidade como função da pressão experimental e calculada para cada regra de mistura para  $x_1=0,3$  a  $413,15$  K.

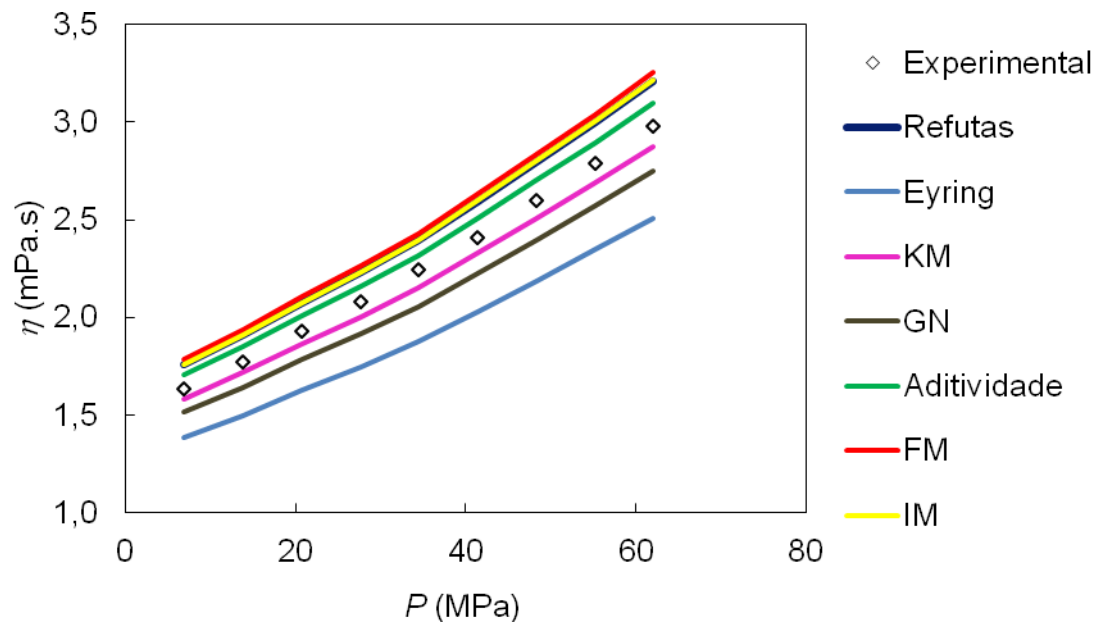


Figura 18. Viscosidade como função da pressão experimental e calculada para cada regra de mistura para  $x_1=0,3$  a 318,15 K.

Os menores desvios em relação ao valor experimental foram para Refutas, IM, FM e Aditividade em Fração Molar. Apesar de não mostrado aqui, o mesmo comportamento pode ser observado para as demais temperaturas e composições.

Na Figura 16 são apresentados os resultados em temperatura alta e baixo teor de n-hexadecano. Nessa condição, os melhores modelos estimam bem a viscosidade, enquanto os outros a subestimam. Na Figura 17 (mesma temperatura porém com alto teor de n-hexadecano) os resultados são análogos aos anteriores, evidenciando o bom desempenho de Refutas, FM e IM em temperaturas mais altas. Comparando-se as Figuras 17 e 18 percebe-se o efeito da temperatura na composição onde são encontrados os maiores desvios de modelagem para os melhores modelos: os mesmos estimam a viscosidade da mistura melhor em temperaturas mais altas do que em temperaturas mais baixas.

### 3.2 Estimativa de viscosidade de misturas binárias e ternárias em altas pressões usando Regras de Mistura

Nessa etapa, os resultados para os desvios gerados pelos modelos foram divididos em duas categorias: grupo 1, desvios de até 10% para Refutas, IM e FM, apresentados no subitem 4.2.1; e grupo 2, com desvios maiores que 10% para pelo menos um desses modelos, apresentados no subitem 4.2.2.

É interessante notar que todos os sistemas contendo alcoóis estão presentes no grupo com menores desvios, enquanto os sistemas com as seis maiores assimetrias em tamanho estão no segundo grupo. O sistema (13) benzeno/n-tetradecano, que é a sétima maior assimetria, encontra-se no grupo 1. Assim, dentre as assimetrias de tamanho estudadas, o sistema (27) tolueno/2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano apresenta assimetria com grande impacto na modelagem da viscosidade de misturas em alta pressão, enquanto que o (13) benzeno/n-tetradecano apresenta assimetria moderada para esse fim. Especialmente para o modelo Refutas, apenas a assimetria (28) esqualano/n-butano ou (29) isobutano causa desvios maiores que 10% dentre os sistemas mencionados nesse parágrafo.

Também é interessante notar que todos os sistemas contendo uma substância em temperatura reduzida muito baixa estão no grupo 2: (25) n-heptano/metilnaftaleno, (26) n-heptano/metilciclohexano/metilnaftaleno e (30) metilnaftaleno/metilciclohexano. Quanto à temperatura reduzida elevada para um componente, o sistema (7) n-hexano/1-hexanol encontra-se no grupo 1 e o (29) esqualano/isobutano no grupo 2, indicando que a assimetria em tamanho é mais importante que a questão da temperatura reduzida elevada. Apesar de não ter sido apresentado aqui, conclusão análoga cabe para a razão entre as temperaturas críticas. Analisando-se os sistemas com pressão reduzida alta para um componente, chega-se a conclusão análoga à da temperatura reduzida alta. Também para a razão entre as pressões críticas, a conclusão é de que a assimetria em tamanho é mais importante que assimetrias em polaridade ou propriedades reduzidas ou críticas dos componentes.



### 3.2.1 Desvios de até 10% para Refutas, IM e FM

Na Tabela 8 são apresentados os sistemas que apresentam desvios menores que 10% para Refutas, IM e FM. A Tabela 8 apresenta os desvios calculados por todos os modelos estudados e o desvio máximo, mínimo e médio para todos os modelos. Para este grupo de sistemas o modelo AM apresentou o pior resultado global, seguido pelo modelo KM. O melhor resultado global foi para o modelo Refutas, seguido pelos modelos FM e IM.

Tabela 8. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por diferentes regras de mistura para os sistemas que apresentam desvios de até 10% para Refutas, IM e FM

n°	Mistura			Eyring	KM	GN	AM	Refutas	IM	FM
	Substância 1	Substância 2	Substância 3							
1	n-Pentano	n-Octano		7,3	5,2	6,5	4,4	5,2	6,2	4,1
2	n-Pentano	n-Decano		12,7	7,4	11,1	7,1	5,7	8,2	2,9
3	n-Octano	n-Decano		3,3	2,6	3,1	2,2	2,5	2,7	2,4
4	n-Pentano	n-Octano	n-Decano	6,6	2,5	4,8	8,4	2,9	3,3	4,0
5	n-Hexano	Etanol		11,9	23,2	17,8	34,8	6,8	8,7	7,2
6	n-Hexano	1-Propanol		24,3	41,9	27,6	74,3	6,4	8,8	6,6
7	n-Hexano	1-Hexanol		17,2	37,0	17,0	77,4	5,8	8,0	6,0
8	n-Heptano	Etanol		6,20	17,3	15,0	21,5	3,3	5,7	4,8
9	Etanol	n-Heptano		6,8	18,7	15,3	25,7	4,0	3,5	3,3
10	n-Heptano	1-Propanol		19,7	34,7	25,0	55,7	4,6	6,8	5,1
11	Metilciclohexano	n-Heptano		6,6	8,0	6,8	10,6	5,4	4,0	4,6
12	Ciclohexano	n-Tetradecano		18,2	9,3	11,0	6,2	4,1	3,7	3,4
13	Benzeno	n-Tetradecano		19,6	6,9	10,5	3,1	2,7	5,2	8,7
15	Ciclohexano	n-Hexadecano		17,3	8,5	10,8	4,3	4,1	4,1	4,8
16	cis-Decalina	2,2,4,4,6,8,8-Heptametilnonano		3,4	1,3	1,2	2,9	2,9	3,9	4,2
20	Ciclohexano	Benzeno		7,8	8,5	8,0	9,5	7,3	6,3	6,9
21	Metilciclohexano	cis-Decalina		2,4	8,8	2,6	23,4	5,1	2,5	4,0
22	Tolueno	Mesitileno		1,5	2,3	2,1	2,5	3,1	3,1	3,2

n°	Mistura			Eyring	KM	GN	AM	Refutas	IM	FM
	Substância 1	Substância 2	Substância 3							
22	Tolueno	Mesitileno		1,5	2,3	2,1	2,5	3,1	3,1	3,2
23	Tolueno	Metilnaftaleno		4,3	11,4	4,6	30,3	7,4	4,4	6,8
24	Etanol	Tolueno		8,3	13,2	12,3	15,0	5,1	5,6	6,1
<b>Desvio Máximo</b>				<b>24,3</b>	<b>41,9</b>	<b>27,6</b>	<b>77,4</b>	<b>7,4</b>	<b>8,8</b>	<b>8,7</b>
<b>Desvio Mínimo</b>				<b>1,5</b>	<b>1,3</b>	<b>1,2</b>	<b>2,2</b>	<b>2,5</b>	<b>2,5</b>	<b>2,4</b>
<b>Desvio Médio</b>				<b>10,5</b>	<b>14,2</b>	<b>11,0</b>	<b>22,7</b>	<b>4,7</b>	<b>5,3</b>	<b>5,0</b>

O sistema com menor assimetria em tamanho obteve os menores desvios, enquanto o sistema com a maior assimetria obteve os maiores desvios. Dentre os sistemas da Tabela 8, destaca-se o sistema (20) ciclohexano/benzeno, composto por dois hidrocarbonetos cíclicos de mesmo número de carbonos, que apresentou o maior desvio médio quando avaliados os modelos Refutas, FM e IM, tendo esses desvios sido superiores aos desvios médios desses três modelos para os sistemas (12) ciclohexano/n-tetradecano, (13) benzeno/n-tetradecano e (15) ciclohexano/n-hexadecano, que apresentam assimetria em tamanho muito maior. Para os outros quatro modelos, os maiores desvios médios são para os sistemas (12) ciclohexano/n-tetradecano, (13) benzeno/n-tetradecano, (15) ciclohexano/n-hexadecano e (23) tolueno/metilnaftaleno. Os sistemas (20) ciclohexano/benzeno, (21) metilciclohexano/cis-decalina, (22) tolueno/mesitileno e (23) tolueno/metilnaftaleno não apresentam alcanos em sua composição, sendo o (22) tolueno/mesitileno com as moléculas mais próximas quimicamente. Para esse sistema são obtidos os menores desvios.

Para misturas de alcanos de 5 a 10 carbonos, Tabela 9, AM e FM apresentam os menores desvios. Como os sistemas (1) n-pentano/n-octano e (4) n-pentano/n-octano/n-decano apresentam incerteza experimental alta, todos os modelos apresentaram desvios compatíveis com as flutuações dos dados experimentais. Para o sistema (3) n-octano/n-decano, que apresentou a menor incerteza experimental, apenas o modelo AM apresentou desvio médio inferior a 1,96 vezes a incerteza experimental, apesar dos modelos FM e Refutas terem obtido resultados bastante próximos a isso. Para o sistema (2) n-pentano/n-decano apenas os

modelos FM e Refutas obtiveram desvios abaixo da região de confiança dos dados experimentais.

Tabela 9. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por diferentes regras de mistura para os sistemas que apresentam alcanos

n°	Mistura			Eyring	KM	GN	AM	Refutas	IM	FM
	Substância 1	Substância 2	Substância 3							
1	n-Pentano	n-Octano		7,3	5,2	6,5	4,4	5,2	6,2	4,1
2	n-Pentano	n-Decano		12,7	7,4	11,1	7,1	5,7	8,2	2,9
3	n-Octano	n-Decano		3,3	2,6	3,1	2,2	2,5	2,7	2,4
4	n-Pentano	n-Octano	n-Decano	6,6	2,5	4,8	8,4	2,9	3,3	4,0

Para misturas com alcoóis, Tabela 10, Refutas, IM e FM apresentam os menores desvios. Para estas misturas, os demais modelos apresentam erros maiores que 10%, exceto Eyring para etanol + n-heptano.

Tabela 10. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por diferentes regras de mistura para os sistemas com alcoóis.

n°	Mistura		Eyring	KM	GN	AM	Refutas	IM	FM
	Substância 1	Substância 2							
5	n-Hexano	Etanol	11,9	23,2	17,8	34,8	6,8	8,7	7,2
6	n-Hexano	1-Propanol	24,3	41,9	27,6	74,3	6,4	8,8	6,6
7	n-Hexano	1-Hexanol	17,2	37,0	17,0	77,4	5,8	8,0	6,0
8	n-Heptano	Etanol	6,20	17,3	15,0	21,5	3,3	5,7	4,8
9	Etanol	n-Heptano	6,8	18,7	15,3	25,7	4,0	3,5	3,3
10	n-Heptano	1-Propanol	19,7	34,7	25,0	55,7	4,6	6,8	5,1
24	Etanol	Tolueno	8,3	13,2	12,3	15,0	5,1	5,6	6,1

Comparando os sistemas (5) n-hexano/etanol com (6) n-hexano/1-propanol ou (8) n-heptano/etanol com (10) n-heptano/1-propanol; e (5) n-hexano/etanol com os sistemas (8) n-heptano/etanol e (9) etanol/n-heptano ou (6) n-hexano/1-propanol com (10) n-heptano/1-propanol, percebe-se aumento da cadeia em uma metila para

o álcool e para o hidrocarboneto, respectivamente. Enquanto os desvios em geral são maiores para o sistema (6) n-hexano/1-propanol do que para o (5) n-hexano/etanol (exceto para Refutas e FM), e maiores para o sistema (10) n-heptano/1-propanol do que para o (8) n-heptano/etanol, os desvios são menores para os sistemas (8) n-heptano/etanol e (9) etanol/n-heptano do que para o (5) n-hexano/etanol e menores para o sistema (10) n-heptano/1-propanol do que para o (6) n-hexano/1-propanol. Ou seja, do sistema (5) para o (6); ou (8) para (10) diminui-se a assimetria em tamanho e do sistema (5) para (8/9); ou (6) para (10) aumenta-se essa assimetria, mas o resultado em desvios é contrário ao que ocorre para misturas de hidrocarbonetos. Assim, o efeito de não-idealidade pela presença de ligações de hidrogênio também é importante para o entendimento do fenômeno físico descrito por esses modelos, mas ainda assim as assimetrias existentes nesses sistemas não são suficientes para que os melhores modelos gerem grandes desvios. De fato, os modelos Refutas, IM ou FM são capazes de descrever a viscosidade dos sistemas (7), (8) e (9) com desvios compatíveis com as incertezas experimentais. No contexto dessa análise, ao compararem-se os resultados para os sistemas (5), (8/9) e (24) etanol/tolueno, percebe-se que os desvios decrescem nessa ordem, apesar da interação entre a hidroxila e a nuvem pi do tolueno poder aumentar a não-idealidade do sistema (24) em relação ao (8/9). Chega-se então à conclusão de que quanto maior a energia de interação (utilizando-se a temperatura de ebulição para tal análise) no alcano puro (entre os avaliados nas misturas com álcool), menores os desvios em modelagem para as regras de mistura avaliadas. De forma análoga, mesmo diminuindo a assimetria em tamanho, o aumento na energia de interação no álcool puro acarreta aumento dos desvios.

### 3.2.2 Desvios maiores que 10% para Refutas, IM e FM

Na Tabela 11 são apresentados os sistemas que apresentam desvios maiores que 10% para Refutas, IM ou FM. A Tabela 12 apresenta os desvios calculados por todos os modelos estudados e o desvio máximo, mínimo e médio para todos os modelos.

Tabela 11. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por diferentes regras de mistura para os sistemas que apresentam desvios maiores que 10% para Refutas, IM ou FM.

n°	Mistura			Eyring	KM	GN	AM	Refutas	IM	FM
	Substância 1	Substância 2	Substância 3							
14	Benzeno	Ciclohexano	n-Tetradecano	15,2	6,7	7,8	8,3	8,2	11,5	14,1
17	Tolueno	2,6,10,14 Tetrametilpentadecano		27,3	7,0	17,6	47,6	7,8	11,0	21,2
18	Esqualano	n-Hexano		58,8	25,4	50,0	310,8	4,8	15,1	13,0
19	Esqualano	n-Octano		48,0	25,6	40,2	252,5	4,7	10,5	20,0
25	n-Heptano	Metilnaftaleno		21,2	34,8	20,9	65,6	24,1	11,4	15,3
26	n-Heptano	Metilciclohexano	Metilnaftaleno	22,1	29,7	19,9	53	26,6	13,9	16,6
27	Tolueno	2,2,4,4,6,8,8-Heptametilnonano		8,3	17,4	3,4	59,5	21,3	26,5	36,6
28	Esqualano	n-Butano		68,8	33,9	60	451,6	17,7	23,2	27,1
29	Esqualano	Isobutano		72,7	28,3	65,3	444,5	14,1	35,1	13,8
30	Metilnaftaleno	Metilciclohexano		16,9	22,8	17,1	35,1	22,1	16,5	18
<b>Máximo</b>				<b>72,7</b>	<b>34,8</b>	<b>65,3</b>	<b>451,6</b>	<b>26,6</b>	<b>35,1</b>	<b>36,6</b>
<b>Mínimo</b>				<b>8,3</b>	<b>6,7</b>	<b>3,4</b>	<b>8,3</b>	<b>4,7</b>	<b>10,5</b>	<b>13,0</b>
<b>Média</b>				<b>36,7</b>	<b>22,8</b>	<b>30,9</b>	<b>182,4</b>	<b>15,2</b>	<b>18,4</b>	<b>20,4</b>

Neste grupo estão presentes as maiores assimetrias em tamanho, sistemas (18), (19), (28) e (29) com esqualano e os sistemas (17) tolueno/2,6,10,14-tetrametilpentadecano e (27) tolueno/2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano.

Vale ressaltar que o sistema ternário (14) benzeno/ciclohexano/n-tetradecano encontra-se nesse grupo, enquanto o sistema (13) benzeno/n-tetradecano encontra-se no outro grupo. Uma explicação para tal é que o acréscimo de ciclohexano ao sistema, como mencionado para o sistema (20) ciclohexano/benzeno, aumenta a dificuldade em modelagem para as regras de mistura avaliadas para acrescentar assimetrias à mistura. A possível hipótese de aumento na complexidade na descrição da viscosidade de misturas pelo aumento do número de substâncias envolvidas deve ser avaliado cuidadosamente, utilizando-se maior número de sistemas ternários na análise.

Para misturas de n-alcenos com tamanhos muito diferentes como as misturas com esqualano, Tabela 12, os menores desvios são dados por Refutas. Notam-se os

enormes desvios encontrados com os modelos Eyring, KM, GN e AM para esses sistemas.

Tabela 12. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por diferentes regras de mistura para os sistemas que apresentam esqualano.

n°	Mistura			Eyring	KM	GN	AM	Refutas	IM	FM
	Substância 1	Substância 2	Substância 3							
18	Esqualano	n-Hexano		58,8	25,4	50,0	310,8	4,8	15,1	13,0
19	Esqualano	n-Octano		48,0	25,6	40,2	252,5	4,7	10,5	20,0
28	Esqualano	n-Butano		68,8	33,9	60	451,6	17,7	23,2	27,1
29	Esqualano	Isobutano		72,7	28,3	65,3	444,5	14,1	35,1	13,8

Para misturas com metilnaftaleno, Tabela 13, os melhores resultados são para o modelo IM. O metilnaftaleno é o componente com a menor temperatura reduzida.

Tabela 13. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por diferentes regras de mistura para os sistemas que apresentam metilnaftaleno.

n°	Mistura			Eyring	KM	GN	AM	Refutas	IM	FM
	Substância 1	Substância 2	Substância 3							
25	n-Heptano	Metilnaftaleno		21,2	34,8	20,9	65,6	24,1	11,4	15,3
26	n-Heptano	Metilciclohexano	Metilnaftaleno	22,1	29,7	19,9	53	26,6	13,9	16,6
30	Metilnaftaleno	Metilciclohexano		16,9	22,8	17,1	35,1	22,1	16,5	18

### 3.2.3 Efeitos de temperatura, pressão e composição nos desvios

A seguir, são avaliados os efeitos de temperatura, pressão e composição nos desvios dos modelos com melhor desempenho, que foram Refutas, IM e FM. Foram calculados para cada sistema os desvios com cortes em extremos de temperatura

(para os sistemas com mais de uma temperatura disponível), pressão e fração molar (apenas para as misturas binárias). Os resultados e as faixas estudadas são apresentados nas Tabelas 14, 15, e 16 para temperatura, pressão e fração molar, respectivamente.

Tabela 14. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por Refutas, IM e FM com cortes em temperatura.

Mistura	Menores Temperaturas			Maiores Temperaturas			Valores de Temperatura Utilizados (K)
	Refutas	IM	FM	Refutas	IM	FM	
1	3,0	3,3	3,2	8,4	9,7	5,8	297,95 e 373,35
2	3,1	6,0	2,0	10,2	11,6	4,4	297,95 e 373,35
3	2,1	2,1	2,2	3,2	3,3	3,1	297,95 e 373,35
4	2,7	2,5	3,9	3,3	5,4	3,1	297,95 e 373,35
7	6,4	10,7	6,8	4,8	6,4	5,5	303,15 e 423,15
9	3,1	4,5	3,7	4,5	3,9	4,2	293,15 e 353,15
11	4,1	3,0	3,5	6,5	5,1	5,7	303,15 e 343,15
12	3,3	4,5	5,6	6,2	4,7	2,4	313,2 e 393,2
13	3,6	8,6	12,5	2,4	5,1	8,7	313,2 e 393,2
14	11,8	16,3	19,6	6,0	7,0	8,8	313,2 e 393,2
15	5,2	5,2	5,3	3,5	3,7	2,5	318,15 e 413,15
16	3,4	4,9	5,4	2,4	3,2	3,4	293,15 e 353,15
17	10,3	15,4	28,6	3,8	4,4	11,6	298,15 e 363,15
18	5,4	18,0	17,4	4,8	13,7	8,7	273,15 e 333,15
19	3,0	3,3	3,2	4,3	10,9	14,4	273,15 e 333,15
20	9,5	8,6	9,5	4,9	4,3	4,4	313,12 e 393,12
21	5,9	2,2	4,7	5,1	2,9	4,1	293,15 e 353,15
22	3,5	3,5	3,6	2,7	2,7	2,8	298,2 e 313,2
23	10,6	6,1	9,8	5,9	4,0	5,5	298,15 e 363,15
24	3,8	4,0	4,3	6,8	7,3	7,7	293,15 e 353,15
25	27,5	12,7	17,3	21,0	10,4	13,5	303,15 e 343,15
26	25,3	15,2	18,4	19,9	12,6	14,8	303,15 e 343,15
27	27,2	34,0	46,2	16,4	20,0	28,7	298,15 e 363,15
28	27,2	14,8	44,0	13,6	28,7	10,1	273,15 e 333,15

Mistura	Menores Temperaturas			Maiores Temperaturas			Valores de Temperatura Utilizados (K)
	Refutas	IM	FM	Refutas	IM	FM	
29	12,1	33,6	20,2	17,4	37,9	5,0	273,15 e 333,15
30	23,9	17,0	19,1	20,6	15,9	17,1	303,15 e 343,15
<b>Média</b>	<b>9,5</b>	<b>10,0</b>	<b>12,3</b>	<b>8,0</b>	<b>9,4</b>	<b>7,9</b>	

Como pode ser observado a partir dessa tabela, para os sistemas (7) n-hexano/1-hexanol, (13) benzeno/n-tetradecano, (14) benzeno/ciclohexano/n-tetradecano, (15) ciclohexano/n-hexadecano, (16) cix-decalina/2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano, (17) tolueno/2,6,10,14-tetrametilpentadecano, (18) esqualanon-hexano, (20) ciclohexano/benzeno, (21) metilciclohexano/cis-decalina, (22) tolueno/mesitileno, (23) tolueno/metinaftaleno, (25) n-heptano/metilnaftaleno, (26) n-heptano/metilciclohexano/metilnaftaleno, (27) tolueno/2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano, (28) esqualano/n-butano e (30) metilnaftaleno/metilciclohexano os desvios diminuem com o aumento da temperatura para os três modelos (com apenas duas exceções em quarenta e oito resultados), enquanto para os sistemas (1) n-pentano/n-octano, (2) n-pentano/n-decano, (3) n-octano/n-decano, (4) n-pentano/n-octano/n-decano, (9) etanol/n-heptano, (11) metilciclohexano/n-heptano, (12) ciclohexano/n-tetradecano, (19) esqualano/n-octano, (24) etanol/tolueno e (29) esqualano/isobutano em geral os desvios aumentam com o aumento da temperatura para os três modelos (com quatro exceções em trinta resultados). De todas as diferenças de desvios entre as menores e maiores temperaturas, 65% correspondem a alterações superiores à incerteza experimental dos dados.

Para todas as misturas de alcanos lineares o aumento de temperatura levou a maiores desvios. Quanto às misturas contendo álcoois, para aquelas nas quais a energia de interação do álcool e do hidrocarboneto são compatíveis, havendo assimetria em tamanho, o aumento da temperatura leva ao aumento dos desvios, enquanto o sistema (7) n-hexano/hexanol (menor assimetria em tamanho, mas maior assimetria em energia de interação) apresentou comportamento oposto. Para todos os sistemas contendo aromáticos, incluindo os sistemas com metilnaftaleno (que apresentou a menor temperatura reduzida estudada), o aumento na temperatura levou à diminuição dos desvios. Para as misturas de naftênicos e parafínicos foram encontrados desvios aumentando e diminuindo com a temperatura, com mais casos de diminuição.



Assim, de forma geral quando há assimetria na energia de interação entre as espécies, o aumento de temperatura leva à diminuição dos desvios, enquanto o oposto tende a ocorrer quando não há essa assimetria.

Na análise da influência da pressão nos desvios, cerca de 40% correspondem a diferenças entre os desvios nas maiores e menores pressões acima da incerteza experimental. De forma geral, os sistemas para os quais o aumento da temperatura leva à diminuição dos desvios são os que o aumento da pressão também leva à diminuição dos desvios, e vice-versa. Exceções são os sistemas (11) metilciclohexano/n-heptano, (12) ciclohexano/n-tetradecano e (19) esqualano/n-octano; e (10) n-heptano/1-propanol, (18) esqualano/n-hexano e (20) ciclohexano/benzeno. Assim, os sistemas com aromáticos e os com álcoois nos quais a interação intermolecular apresenta importante papel para o fenômeno tem seus desvios aumentados em maiores pressões. Logo, quanto menos compressível o sistema (menor temperatura ou maior pressão), maiores os desvios.

Tabela 15. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por Refutas, IM e FM com cortes em pressão.

Mistura	Menores Pressões			Maiores Pressões			Valores de Pressão Utilizados (MPa)
	Refutas	IM	FM	Refutas	IM	FM	
1	5,9	7,0	4,1	4,4	5,2	3,7	(0,1 e 5,0) e 24,626
2	7,8	9,4	3,2	4,4	7,2	2,7	(0,1 e 5,0) e 24,626
3	2,7	2,7	2,7	2,1	2,2	2,0	0,1 e 24,626
4	3,2	4,1	4,1	2,6	2,3	3,9	(0,1 e 5,0) e 24,626
5	4,0	6,6	4,3	6,9	9,0	7,6	(0,1 e 2) e (49,34 e 51,8)
6	4,6	8,5	4,8	7,9	9,3	8,0	(0,1 e 2) e (49,34 e 51,8)
7	4,7	11,8	4,8	8,1	5,2	7,8	5 e 50
8	3,8	5,2	4,2	4,3	6,1	5,5	(0,1 e 2) e (41,88 e 51,85)
9	3,8	4,0	3,7	2,7	3,1	2,9	(0,1 e 20) e (80 e 100)
10	3,9	5,7	4,1	3,2	5,8	4,2	(0,1 e 20) e (80 e 100)
11	1,9	0,7	1,3	6,7	5,0	5,6	0,1 e 100
12	4,4	4,2	3,5	4,6	4,0	4,0	(0,69 e 5) e (50 e 60)
13	3,4	5,1	8,9	2,7	6,3	9,3	(0,69 e 5) e (50 e 60)
14	7,8	9,3	12,1	9,1	13,3	16,0	(1 e 5) e (50 e 60)

Mistura	Menores Pressões			Maiores Pressões			Valores de Pressão Utilizados (MPa)
	Refutas	IM	FM	Refutas	IM	FM	
15	4,1	4,1	4,4	4,5	4,5	5,4	(6,895 e 13,789) e (55,158 e 62,053)
16	2,0	2,6	2,7	3,7	5,2	5,6	(0,1 e 20) e (80 e 100)
17	8,7	12,8	23,3	9,2	10,8	20,9	(0,1 e 20) e 100
18	6,0	14,0	15,0	4,4	16,1	11,5	0,1 e 30
19	4,6	9,3	18,3	5,3	11,1	21,5	0,1 e 30
20	8,3	7,4	8,0	6,0	5,0	5,5	(0,69 e 5) e (50 e 60)
21	2,4	2,3	1,7	7,0	3,6	5,7	(0,1) e (100)
22	3,1	3,1	3,2	3,6	3,6	3,7	(0,1 e 5,4) e 51,6
23	7,2	4,1	6,8	9,3	5,3	8,3	0,1 e 100
24	5,0	5,7	6,5	5,1	5,5	5,7	(0,1 e 20) e (80 e 100)
25	17,7	5,3	9,7	28,9	15,2	19,2	(0,1 e 20) e (80 e 100)
26	12,2	6,1	8,1	27,4	21,5	23,0	0,1 e 100
27	13,8	17,5	25,0	27,0	33,7	46,5	0,1 e 100
28	16,4	31,5	20,7	21,0	14,9	32,3	1 e 30
29	18,9	41,0	12,9	11,2	30,7	14,6	2 e 30
30	15,1	9,3	11,0	26,7	20,8	22,3	(0,1 e 20) e (80 e 100)
<b>Média</b>	<b>6,9</b>	<b>8,7</b>	<b>8,1</b>	<b>9,0</b>	<b>9,7</b>	<b>11,2</b>	

Quanto ao efeito da composição (apenas misturas binárias foram avaliadas), em cerca de metade dos casos a diferença de desvios entre os extremos em composição foram superiores à incerteza experimental. Os três modelos foram concordantes quanto ao sinal da variação dos desvios com a composição em cerca de 88% dos casos. Entre as maiores diminuições estão os sistemas (17) tolueno/2,6,10,14-tetrametilpentadecano, (27) tolueno/2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano e (25) n-heptano/metilnaftaleno. Esses resultados indicam que baixas concentrações da molécula menor causam desvios maiores do que causa o outro limite de baixas concentrações da molécula grande. Os maiores aumentos de desvio estão nos sistemas (5) n-hexano/etanol e (20) ciclohexano/benzeno, nos quais pequenas quantidades da substância mais associativa na menos associativa causam maiores desvios devido à quebra nas interações associativas.

Tabela 16. Comparação entre os desvios médios quadráticos entre dados de viscosidade experimentais e estimados por Refutas, IM e FM com cortes em fração molar.

Mistura	Menores Valores de $x_1$			Maiores Valores de $x_1$			Valores de $x_1$ Utilizados
	Refutas	IM	FM	Refutas	IM	FM	
1	4,9	5,0	4,8	3,0	3,7	1,9	(0,1048 e 0,1992) e (0,8097 e 0,8946)
2	3,5	5,3	2,5	5,9	8,0	3,3	(0,1031 e 0,2082) e (0,804 e 0,9008)
3	1,9	2,0	1,9	2,9	3,0	2,8	(0,1384 e 0,2144) e (0,8208 e 0,8858)
5	2,8	5,4	5,0	11,2	10,9	11,1	(0,0432 e 0,1024) e (0,8955 e 0,9710)
6	2,2	5,2	2,2	5,9	4,9	5,9	(0,0603 e 0,0992) e (0,9039 e 0,9486)
7	4,2	11,2	3,7	7,8	3,9	8,6	0,25 e 0,599
8	5,0	6,8	5,9	1,0	1,2	1,2	(0,0472 e 0,1004) e (0,8085 e 0,9003)
9	3,9	3,4	3,6	2,7	4,1	3,3	(0,125 e 0,25) e (0,75 e 0,875)
10	1,5	4,9	2,6	4,6	3,4	4,2	(0,05969 e 0,1025) e (0,8488 e 0,9551)
11	3,8	2,9	3,2	4,8	3,6	4,0	(0,125 e 0,25) e (0,75 e 0,875)
12	3,1	3,2	3,5	5,0	4,2	3,4	0,204 e 0,8
13	3,1	4,3	5,5	1,5	4,4	8,6	0,179 e 0,798
15	4,6	4,6	5,6	3,6	3,6	3,8	(0,1 e 0,3) e (0,7 e 0,9)
16	1,9	2,5	2,6	2,8	3,9	4,2	(0,125 e 0,25) e (0,75 e 0,875)
17	10,0	14,0	24,5	3,2	4,6	11,3	0,4932 e 0,8975
18	3,1	20,3	11,8	5,8	6,3	11,6	0,235 e 0,743
19	3,9	11,2	12,7	4,0	5,6	9,7	0,238 e 0,709
20	2,9	2,9	3,3	7,7	6,0	6,4	0,195 e 0,797
21	3,1	1,6	2,3	5,4	3,0	4,5	(0,125 e 0,25) e (0,75 e 0,875)
22	3,6	3,6	3,7	2,6	2,6	2,7	0,5 e 0,8
23	7,7	6,0	7,2	5,0	2,3	4,6	0,2784 e 0,8224
24	5,5	6,0	6,3	3,6	3,4	3,6	(0,125 e 0,25) e (0,75 e 0,875)
25	23,3	12,5	16,0	16,1	7,4	10,0	(0,125 e 0,25) e (0,75 e 0,875)
27	25,9	32,0	42,7	12,8	16,2	23,3	0,4498 e 0,8804
28	17,8	28,7	28,2	13,6	9,9	18,2	(0,154 e 0,29) e 0,741
29	17,9	40,9	9,4	13,9	26,6	12,4	0,169 e 0,777
30	17,9	13,5	14,6	18,5	14,4	15,5	(0,125 e 0,25) e (0,75 e 0,875)
<b>Média</b>	<b>7,0</b>	<b>9,6</b>	<b>8,7</b>	<b>6,5</b>	<b>6,3</b>	<b>7,4</b>	

## 4 CONCLUSÕES

Medidas de viscosidade absoluta para o sistema ciclohexano/n-hexadecano foram realizadas a nove pressões (6,895, 13,789, 20,684, 27,579, 34,474, 41,369, 48,263, 55,158 e 62,053 MPa), para cada temperatura (318,15, 333,15, 348,15, 363,15, 388,15 e 413,15 K) e fração molar de ciclohexano ( $x_1=1,0$ ,  $x_1=0,9$ ,  $x_1=0,7$ ,  $x_1=0,3$ ,  $x_1=0,1$ ,  $x_1=0,0$ ) ampliando a faixa de temperatura para medidas experimentais de viscosidade deste sistema encontradas na literatura. Os dados experimentais obtidos nessa dissertação apresentam incerteza experimental de 2.4% e são concordantes com dados da literatura dentre de 3% de desvio.

Para modelar os dados obtidos experimentalmente para o sistema ciclohexano/n-hexadecano, foram testadas regras de mistura preditivas que utilizam as viscosidades dos componentes puros como dados de entrada, tendo sido encontradas boas predições. As regras de mistura de Refutas, Kendall-Monroe e Eyring, Grunberg-Nissan, Aditividade Molar, Fator de Mistura e Índice de Mistura foram testadas. Refutas, Fator de Mistura, Índice de Mistura e Aditividade em Fração Molar apresentaram os menores desvios, compatíveis com os erros experimentais. Um modelo simplificado que descreve o logaritmo da viscosidade como função quadrática da pressão foi proposto para cálculo da viscosidade para este sistema. Este modelo descreve dados dos componentes puros satisfatoriamente, usando somente seis parâmetros para cada componente. Para modelar a viscosidade das misturas estudadas, a regra de mistura de aditividade molar foi usada, sendo os parâmetros dos componentes puros re-estimados para descrever o comportamento da mistura. O desvio entre valores experimentais e calculados foi, essencialmente, dentro da incerteza experimental. Na composição onde são encontrados os maiores desvios entre os dados experimentais e as predições dos modelos Refutas, Fator de Mistura e Índice de Mistura, fração molar de ciclohexano 0,3, os maiores desvios foram encontrados em temperaturas menores, passando a desvios compatíveis com a incerteza experimental em temperaturas maiores.

Foi compilado um banco de dados de viscosidade de misturas em alta pressão contendo vinte e sete misturas binárias e três misturas ternárias cujos componentes diferem em forma, tamanho, flexibilidade e natureza química a várias temperaturas e altas pressões. As mesmas regras de mistura foram testadas com

dados de viscosidade do banco compilado contendo 4941 pontos e desvio experimental médio de 2,4%. As viscosidades das misturas foram estimadas por todas as regras de mistura usando composição molar e viscosidades experimentais dos componentes puros, nas mesmas condições de pressão e temperatura, e comparadas com as viscosidades experimentais das misturas.

Os modelos Refutas, Índice de Mistura e Fator de Mistura resultam em desvios médios de 4,7%, 5,3% e 5,0%, respectivamente, para vinte sistemas que apresentam valores de desvios menores que 10% para estas regras de mistura e desvios médios de 15,2%, 18,4% e 20,4% para Refutas, Índice de Mistura e Fator de Mistura, respectivamente, para dez sistemas, que apresentam valores de desvios maiores que 10% para estas regras de mistura.

Dentre todos os sistemas, o sistema tolueno/mesitileno apresenta baixos desvios para todos os modelos, as moléculas de tolueno e mesitileno são bastante próximas quimicamente e em tamanho e forma. Para outros sistemas que apresentam moléculas próximas quimicamente, como os sistemas de alcanos, os desvios também são baixos para todos os modelos.

Os maiores desvios ocorreram em sistemas que apresentaram grandes assimetrias em tamanho, como os sistemas com esqualano e os sistemas tolueno/2,6,10,14-tetrametilpentadecano e tolueno/2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano, bastante assimétricos. Os sistemas com metilnaftaleno, a substância que está na menor temperatura reduzida nas temperaturas estudadas, também apresentaram grandes desvios.

Em altas pressões, Refutas, IM e FM apresentaram os melhores resultados para todos os sistemas estudados. Mesmo para misturas de moléculas bastante assimétricas, Refutas, IM e FM podem ser usados.

A fim de se investigar o impacto de temperatura, pressão e composição nas regras de mistura estudadas, os desvios para Refutas, IM e FM foram calculados para cada sistema com cortes nessas variáveis. De forma geral, para os sistemas nos quais a assimetria na natureza química é importante para descrever o fenômeno estudado, o aumento da temperatura ou a redução da pressão, levando ao aumento da compressibilidade da mistura, leva a menores desvios. O oposto tende a ocorrer para os sistemas com assimetria em tamanho mas natureza química parecida. Ainda, pequenas quantidades de moléculas maiores em menores tendem a impactar mais os desvios do que quando poucas quantidades de moléculas pequenas são

acrescentadas às maiores. Quando a interação intermolecular é importante para o processo, a incorporação de moléculas menos associativas nas mais associativas leva a desvios maiores do que o fenômeno oposto.

## REFERÊNCIAS

AL-BESHARAH J.M.; MUMFORD C.J.; AKASHAH S.A; SALMAN O. Prediction of the viscosity of lubricating oil blends. *Fuel*. 1989; 68, p. 809–811.

AMORIM J.A.; CHIAVONE-FILHO O.; PAREDES M.L.L; RAJAGOPAL K. High-pressure density measurements for the binary system cyclohexane + n-hexadecane in the temperature range of (318.15 to 413.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 2007; 52, p. 613–618.

ASSAEL M.J.; DYMOND J.H.; POLIMATIDOU S.K. Measurements of the viscosity of toluene + mesitylene mixtures at pressures up to 55 MPa. *Int. J. of Thermophys.* 1992, v.13, p. 791-800.

\_\_\_\_\_; AVELINO H.M.T.; DALAOUTI N.K.; FARELEIRA J.M.N.A.; HARRIS K.R. Reference correlation for the viscosity of liquid toluene from 213 to 373 K at pressures to 250 MPa. *Int. J. of Thermophys.* 2001, v. 22 p. 789-799.

AUDONNET F.; PÁDUA A.A.H. Simultaneous measurement of density and viscosity of n-pentane from 298 to 383 K and up to 100 MPa using a vibrating-wire instrument. *Fluid Phase Equilibria*. 2001; 181: 147–161.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. Density and viscosity of mixtures of n-hexane and 1-hexanol from 303 to 423 K up to 50 MPa. *Int. J. of Thermophys.* 2002; 23: 1537–1550.

BARROUHOU M.; ZEBÉRG-MIKKELSEN C.K.; BAYLAUCQ A.; BONED C. High-Pressure Viscosity and Density Measurements for the Asymmetric Binary System cis-Decalin +2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonane. *Int. J. Thermophys.* 2003; 24: 937–952.

BARRUFET M.A.; HALL K.R.; ESTRADA-BALTAZAR A.; IGLESIAS-SILVA G.A. Liquid viscosity of octane and pentane + octane mixtures from 298.15 k to 373.15 K up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data*. 1999; 44: 1310–1314.

BAYLAUCQ A.; BONED C.; DAUGE P.; LAGOURETTE B. Measurements of the viscosity and density of three hydrocarbons and the three associated binary mixtures versus pressure and temperature. *Int. J. of Thermophys.* 1997a; 18: 3–23.

\_\_\_\_\_; DAUGE P.; BONED C. Viscosity and density of the ternary mixture heptane + methylcyclohexane + 1-methylnaphthalene. *Int. J. Thermophys.* 1997b; 18: 1089–1107.

BIRD R.B.B.; LIGHTFOOT E.N.; STEWART W.E. *Transport Phenomena*. 2<sup>a</sup> ed. New York: Jhon Wiley & Sons; 1966.

BLOOMFIELD V.A.; DEWAN R.K. Viscosity of liquid mixtures. *J. Phys. Chem.* 1971; 75(20): 3113–3119.

CANET X.; BAYLAUCQ A.; BONED C. High-pressure (up to 140 mpa) dynamic viscosity of the methane+decane system. *Int. J. of Thermophys.* 2002; 23(6): 1469–1486.

CAUDWELL D.R.; MARTIN TRUSLER J.P.; VESOVIC V.; WAKEHAM W.A. Viscosity and density of five hydrocarbon liquids at pressures up to 200 MPa and temperatures up to 473 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2009; 54: 359–366.

CIBULKA I.; TAKAGI T. P-V-T Data of liquids: summarization and evaluation. 5. aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data.* 1999; 44: 411–429.

CRUZ R.C. *Modelagem do comportamento reológico de soluções poliméricas [tese]*. Rio de Janeiro: UFRJ/Instituto de Química; 2003.

DAUGE P.; BAYLAUCQ A.; MARLIN L.; BONED C. Development of an isobaric transfer viscometer operating up to 140 MPa. Application to a methane + decane system. *J. Chem. Eng. Data* 2001; 46: 823-830.

ESTRADA-BALTAZAR A.; ALVARADO J.F.J.; IGLESIAS-SILVA G.A. Experimental



liquid viscosities of decane and octane + decane from 298.15 K to 373.15 K and up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 1998; 43: 441–446.

\_\_\_\_\_; IGLESIAS-SILVA G.A. Liquid viscosities of pentane and pentane + decane from 298.15 K to 373.15 K and up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 1998; 43: 601–604.

ET-TAHIR A.; BONED C.; LAGOURETTE B.; XANS P. Determination of the viscosity of various hydrocarbons and of hydrocarbons versus temperature and pressure. *Int. J. of Thermophys.* 1995;16: 1309-1334.

FARAH M.A. Caracterização das frações de petróleo pela viscosidade [tese]. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; 2006.

GARCIA D.S. Estimativa da viscosidade de derivados de petróleo [dissertação]. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; 2005.

GOODWIN J.M. A vibrating wire for measurements at elevated pressures. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1973; 6: 452-456.

HAFER R.F.; LAESECKE A. Extension of the torsional crystal viscometer to measurements in the time domain. *Meas. Sci. Technol.* 2003; 14: 663-673.

HERNÁNDEZ-GALVÁN M.A.; GARCÍA-SÁNCHEZ F.; MACÍAS-SALINAS R. Liquid viscosities of benzene, n-tetradecane, and benzene + n-tetradecane from 313 to 393K and pressures up to 60MPa: Experiment and modeling. *Fluid Phase Equilibria.* 2007; 262: 51–60.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. Liquid viscosities of the ternary system benzene + cyclohexane + n-tetradecane from (313 to 393) K and pressures up to 60 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2009a; 54: 1329–1333.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. GARCÍA-FLORES BE, CASTRO-ARELLANO J. Liquid viscosities of cyclohexane, cyclohexane + tetradecane, and cyclohexane + benzene from (313

to 393) K and pressures up to 60 MPa. J. Chem. Eng. Data. 2009b; 54(10): 2831–2838.

IGLESIAS-SILVA G.A.; ESTRADA-BALTAZAR A.; HALL K.R.; BARRUFET M.A. Experimental liquid viscosity of pentane + octane + decane mixtures from 298.15 to 373.15 K up to 25 MPa. J. Chem. Eng. Data. 1999; 44: 1304–1309.

KIRAN E.; SEM Y.L. High-pressure viscosity and density of n-alkanes. Int. J. of Thermophys. 1992; 13: 411-442.

KUMAGAI A.; TOMIDA D.; YOKOYAMA C. Measurements of the liquid viscosities of mixtures of n-butane, n-hexane, and n-octane with squalane to 30MPa. Int. J. Thermophys. 2006; 27: 376–393.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. Measurements of the liquid viscosities of mixtures of isobutane with squalane to 30 MPa. Int. J. Thermophys. 2007; 28: 1111–1119.

LEE L.-s.; LEE Y.-s. The application of the equations of state incorporated with mixing rules for viscosity estimations of binary mixtures. Fluid Phase Equilibria 2001; 181: 47–58.

LIMA A.A. A viscosidade de óleo cru e de soluções de frações pesadas de petróleo [dissertação]. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; 2006.

MACHADO J.C.V. Reologia e escoamento de fluidos – Ênfase na indústria de petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002.

Maples R. E. Petroleum Refinery Process Economics. Tulsa: PennWell Books, 2000.

MEHROTRA A.K.; MONNERY W.D.; SVRCEK W.Y. A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures. Fluid Phase Equilibria 1996; 117: 344–355.

MONNERY W.D.; SVRCEK W.Y.; MEHROTRA A.K. Predictive and correlative methods. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1995; 73: 3–40.

NOBREGA G.A.S., AMORIM J.A., PEGADO R.M., DANTAS NETO A.A., O. CHIAVONE FILHO, M.L.L. PAREDES. Utilização dos Modelos de Ronningsen e Eyring para avaliação da Viscosidade de Gel de Fraturamento Hidráulico. Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e Gás, 4º, 2007, Campinas.

ORMANOUDIS C.; DAKOS C.; PANAYIOTOU C. Volumetric properties of binary mixtures. 2. Mixtures of n-hexane with ethanol and 1-propanol. *J. Chem. Eng. Data*. 1991; 36: 39–42.

PADUA A.A.H.; FARELEIRA J.M.N.A.; CALADO J.C.G; WAKEHAM W.A. Validation of an accurate vibrating-wire densimeter: density and viscosity of liquids over ranges of temperature and pressure. *Int. J. Thermophys*. 1996; 17: 781–802.

PAPAIOANNOU D.; ZLAKAS D.; PANAYLOTOU C. Volumetric properties of binary mixtures. 1. 2-propanone 4-2,2,4-trimethylpentane and n-heptane + ethanol mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 1991; 36: 35–39.

\_\_\_\_\_; PANAYIOTOU C. Viscosity of alkanol + alkane mixtures at moderately high pressures. *J. Chem. Eng. Data*. 1994; 39: 463–466.

RAJAGOPAL K.; ANDRADE L.L.P.R.; PAREDES M.L.L. High-Pressure Viscosity Measurements for the Binary System Cyclohexane + n-Hexadecane in the Temperature Range of (318.15 to 413.15) K. *J. of Chem. Eng. Data*. 2009; 54: 2967–2970.

RAMOS-ESTRADA M.; IGLESIAS-SILVA G.A.; HALL K.R. Experimental measurements and prediction of liquid densities for n-alkane mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*. 2006; 38: 337–347.

TAKAGI T.; SAKURA T.; GUEDES H.J.R. Speed of sound in liquid cyclic alkanes at temperatures between (283 and 343)K and pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*. 2002; 34: 1943–1957.

TANAKA Y.; HOSOKAWA H.; KUBOTA H.; MAKITA T. Viscosity and density of binary-mixtures of cyclohexane with n-octane, n-dodecane, and n-hexadecane under high pressures. *Int. J. Thermophys*. 1991; 12: 245–264.

TEJA A.S.; RICE P. Generalized corresponding states method for the viscosities of liquid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fundam*. 1981; 20: 77–81.

WATSON G.; ZÉBERG-MIKKELSEN C.K.; BAYLAUCQ A.; BONED C. High-pressure density measurements for the binary system ethanol + heptane. *J. Chem. Eng. Data*. 2006; 51: 112–118.

WERNER A.; HEMPTINNE J.C.; BEHAR F.; BEHAR E.; BONED C. A new viscosity model for petroleum fluids with high asphaltenes content. *Fluid Phase Equilibria*. 1998; 147: 319–341.

XUAN A.; WU Y.; PENG C.; MA P.; WANG C.; ZHANG L. Correlation of viscosities for alkane, aromatic and alcohol family at high pressure by modified Tait equation. *Chinese J. Chem. Eng*. 2006a; 14(3): 364–370.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. Correlation of the viscosity of pure liquids at high pressures based on an equation of state. *Fluid Phase Equilibria*. 2006b; 240:15–21.

ZÉBERG-MIKKELSEN C.K.; BARROUHOU M.; BAYLAUCQ A.; BONED C. Viscosity and density measurements of binary mixtures composed of methylcyclohexane + cis-decalin versus temperature and pressure. *Int. J. of Thermophys*. 2003; 24: 361–374.

\_\_\_\_\_; BAYLAUCQ A.; WATSON G.; BONED C. High-pressure viscosity measurements for the ethanol + toluene binary system. *Int. J. of Thermophys*. 2005a; 26: 1289-1302.<sup>A</sup>

\_\_\_\_\_; LUGO L.; GARCÍA J. FERNÁNDEZ J. Volumetric properties under pressure for the binary system ethanol + toluene. *Fluid Phase Equilibria*. 2005b; 235:139-151.<sup>B</sup>

\_\_\_\_\_; WATSON G.; BAYLAUCQ A.; GALLIÉRO G.; BONED C. Comparative experimental and modeling studies of the viscosity behavior of ethanol + C7 hydrocarbon mixtures versus pressure and temperature. *Fluid Phase Equilibria*. 2006; 245: 6–19.