Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Sofia D'Ornellas Filipakis

Estudo termodinâmico da precipitação de parafinas em petróleos brasileiros

Rio de Janeiro
2011

Sofia D'Ornellas Filipakis

Estudo termodinâmico da precipitação de parafinas em petróleos brasileiros

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a 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: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes

Rio de Janeiro
2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

F487 Filipakis, Sofia D'Ornellas
Estudo termodinâmico da precipitação de parafinas em petróleos brasileiros. / Sofia D'Ornellas Filipakis – 2011.
126 f.

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

1. Petróleo – Teses. 2. Parafinas – Teses. 3. Equilíbrio de fases – Termodinâmica – Teses. I. Paredes, Márcio Luis Lyra. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 622.323

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

_____ _____

Assinatura Data

Sofia D'Ornellas Filipakis

Estudo termodinâmico da precipitação de parafinas em petróleos brasileiros

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a 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: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 01 de setembro de 2011.

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima
Instituto de Química da UERJ

Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg
Faculdade de Engenharia Química da UFMA

Dr. Claudio Marcos Ziglio
PETROBRAS/CENPES

Rio de Janeiro
2011

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes, pela dedicação ao meu aprendizado e à realização desse trabalho.

Aos colegas da gerência de Tecnologia de Avaliação de Petróleos do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Melo (CENPES), em especial Júlio César Magalhães Dias e Juliana Boechat Tamanqueira, pelo apoio na realização das análises, e Regina Celia Lourenço Guimarães, por me incentivar a priorizar os estudos sempre que foi necessário.

Ao Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg e ao colega Felipe Pereira Fleming pelas discussões sempre úteis.

À amiga Liliane Pequeno de Araújo, pela amizade e apoio durante toda a elaboração desse trabalho.

Ao meu companheiro Espedito Pereira Lima Junior pelo carinho e pela compreensão durante as minhas ausências para me dedicar a esse trabalho.

Aos meus pais, Maria da Graça Portinho D'Ornellas e Georgios Filipakis, por, cada um à sua forma, me incentivar ao estudo durante toda a minha vida; e à minha irmã Cristina D'Ornellas Filipakis Souza, pelo exemplo de estudante que sempre foi.

RESUMO

FILIPAKIS, Sofia D'Ornellas. *Estudo Termodinâmico da Precipitação de Parafinas em Petróleos Brasileiros.* 126 f. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Um dos grandes desafios enfrentados pela indústria do petróleo é reduzir o impacto causado pela cristalização indesejável de hidrocarbonetos parafínicos de elevada massa molar em tubulações e equipamentos de produção. A cristalização de parafinas em petróleo é normalmente detectada através da determinação da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), que pode ser estimada através de modelagem termodinâmica com base na composição do petróleo. Os objetivos deste trabalho são: estudar os principais modelos termodinâmicos adotados para descrever a precipitação de parafinas; verificar a validade desses modelos para os petróleos brasileiros e determinar qual modelo é o mais adequado para esses óleos. Para tanto, três formas de cálculo da razão entre as fugacidades das fases sólida e líquida e cinco modelos para calcular os coeficientes de atividade dos componentes em cada fase são aplicados aos dados de composição de vinte e três petróleos brasileiros. Os resultados mostram que o modelo ideal de múltiplas fases sólidas e o modelo de Escobar-Remolina geram valores bastante abaixo da TIAC experimental. Para os modelos de única fase sólida ideal, de Won e de Coutinho, foi possível observar que: a) a grande maioria dos erros é negativa; b) que estes se distribuem melhor em torno de zero quando se utiliza a correlação de Coutinho para o cálculo dos valores de Ψ_i; c) os valores de erro médio para os modelos de Coutinho, de Won e ideal com única fase sólida se equivalem, qualquer que seja o modelo utilizado para o cálculo de Ψ_i, exceto para o caso em que todos os compostos presentes na fase líquida podem precipitar; d) os valores obtidos através do modelo de Coutinho apresentam erro sistemático em relação ao modelo ideal de única fase sólida; e) as diferentes formas de se calcular a razão entre as fugacidades da fase sólida e líquida (Ψ_i) influenciam fortemente a capacidade preditiva dos modelos, o que não era esperado; f) o perfil do primeiro cristal formado nos petróleos é influenciado pelas moléculas mais pesadas presentes nos resíduos, o que mostra a necessidade de se desenvolver metodologias precisas e robustas de caracterização de resíduos; g) a inclusão de uma estimativa para a composição dos resíduos efetivamente melhorou o desempenho dos modelos em petróleos médio; h) em petróleos pesados, houve um aumento do erro de previsão da TIAC devido à pouca ou nenhuma quantidade de parafinas nos resíduos desses óleos. A necessidade de uma melhor caracterização dos resíduos de petróleos é corroborada pelo fato da TIAC calculada pelos modelos ser, via de regra, mais baixa que a TIAC experimental e pela melhora no desempenho dos modelos quando se estimou a composição dos resíduos, em petróleos médios.

Palavras-chave: Parafinas. Modelagem Termodinâmica. Petróleo. Equilíbrio Sólido-Líquido.

ABSTRACT

A major challenge faced by the oil industry is to reduce the impact of undesirable crystallization of high molecular weight paraffins in pipelines and production equipments. The paraffin crystallization is usually detected by measuring the wax appearance temperature (WAT), which can be estimated from composition based thermodynamic modeling. The goals of this work are: to study the main thermodynamic models adopted for paraffin crystallization description, to check models performances for Brazilian crudes and to determine the best model for these oils. For this, composition data from twenty-three Brazilian oils were used. For the thermodynamic modeling of wax precipitation in these crude oils, three forms of calculating the ratio between the solid and the liquid phase fugacities and five models to calculate the activity coefficients of components in each phase were used. The results showed that the ideal model for multiple solid phases and the Escobar-Remolina model give results far below the experimental WAT. For the single solid ideal, Won and Coutinho models, the points to be mentioned are described as follows: a) most of the errors is negative; b) the errors distribution is better when the correlation used for Ψ_i calculation is the number 2; c) the average errors for ideal, Won and Coutinho models are equivalent, except when all the oil components are considered to precipitate; d) the results obtained from Coutinho model presents systematic error in relation to the ideal model; e) the different ways to calculate the ratio between the solid and the liquid phase fugacities strongly influence the predictive ability of models, which was not expected; f) the composition profile of the first crystal formed in the oil is influenced by the heavier molecules in the residue, which shows the need of developing robust and accurate methods of heavy fractions characterization; g) the inclusion of an estimate for the residue composition effectively improved the performance of models for intermediate crude; h) for heavy oil, there was an increase in prediction error due to the little amount of paraffinic compounds in these residues. The need for better characterization of the residues is corroborated by the fact that the calculated WAT is normally lower than the experimental WAT and by the improvement on the models performance when the estimation of the residue composition was done for intermediate crudes.

Keywords: Paraffin. Wax. Thermodynamic Modeling. Oil. Solid-Liquid Equilibrium.

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas e gregas:

U – energia interna

S – entropia

G – energia de Gibbs

V – volume

n – número de mols

μ – potencial químico

R – constante universal dos gases

f – fugacidade de um composto puro

$\hat{f}$ - fugacidade de um composto em mistura

γ – coeficiente de atividade de um composto

x – fração molar

T – temperatura

ΔH – variação de entalpia

ΔC_p – capacidade calorífica

PM – massa molar

CN – número de carbonos de um composto

v – volume molar

$\bar{\delta}$ - parâmetro de solubilidade de uma mistura

δ – parâmetro de solubilidade de um composto

ϕ – fração volumétrica

d_{20} – densidade de um composto a 20℃

Γ – coeficiente de atividade de um grupo na mistura (modelo UNIFAC)

ν – número de grupos na molécula de um composto (modelo UNIFAC)

z – número de coordenação (modelo UNIFAC)

A_w – área de van der Waals (modelo UNIFAC)

τ – fator de Boltzmann (modelo UNIFAC)

α – parâmetro de interação (modelo UNIFAC)

Φ – fração dos parâmetros r (modelo UNIQUAC)

θ – fração dos parâmetros q (modelo UNIQUAC)

r – parâmetro do modelo UNIQUAC

q – parâmetro do modelo UNIQUAC

λ – parâmetro de interação do modelo UNIQUAC

Subscritos:

i – componente de uma mistura

k – grupo do modelo UNIFAC

Sobrescritos:

α e β – identificação de fases

^{o} – estado de referência

L – fase líquida

S – fase sólida

R – propriedade residual

m – propriedade de fusão

t – propriedade de transição sólido-sólido

tot – propriedade total

sblm – propriedade de sublimação

vap – propriedade de vaporização

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC (UFSI), considerando que todos os componentes precipitam

Figura 2 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC (UFSI), considerando que precipitam apenas compostos naftênicos

Figura 3 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC (UFSI), considerando que precipitam apenas i-parafinas

Figura 4 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC (UFSI), considerando que precipitam apenas n-parafinas

Figura 5 – Comparação entre os erros do modelo UFSI, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n, iso e cicloparafinas *vs* Todos os compostos

Figura 6 – Comparação entre os erros do modelo UFSI, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n e iso-parafinas *vs* n, iso e cicloparafinas

Figura 7 – Comparação entre os erros do modelo UFSI, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n-parafinas *vs* n e iso-parafinas

Figura 8 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que todos os componentes precipitam e modelo de Won.

Figura 9 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que precipitam até compostos naftênicos e modelo de Won.

Figura 10 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que precipitam até i-parafinas e modelo de Won.

Figura 11 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que precipitam até n-parafinas e modelo de Won.

Figura 12 – Comparação entre os resultados do modelo de Won, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n, iso e cicloparafinas *vs* Todos os compostos

Figura 13 – Comparação entre os resultados do modelo de Won, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n e iso-parafinas *vs* n, iso e cicloparafinas

Figura 14 – Comparação entre os resultados do modelo de Won, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n-parafinas *vs* n e iso-parafinas

Figura 15 – Comparação entre os erros do modelo de Won e UFSI, quando todos os compostos são precipitáveis

Figura 16 – Comparação entre os erros do modelo de Won e UFSI, quando apenas n, iso e cicloparafinas são precipitáveis

Figura 17 – Comparação entre os erros do modelo de Won e UFSI, quando apenas n e iso-parafinas são precipitáveis

Figura 18 – Comparação entre os erros do modelo de Won e UFSI, quando apenas n-parafinas são precipitáveis

Figura 19 – Valores experimentais *vs* valores calculados de TIAC, considerando que todos os componentes precipitam e modelo de Coutinho.

Figura 20 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que precipitam até compostos naftênicos e modelo de Coutinho.

Figura 21 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que precipitam até i-parafinas e modelo de Coutinho.

Figura 22 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que precipitam até n-parafinas e modelo de Coutinho.

Figura 23 – Comparação entre os resultados do modelo de Coutinho, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n, iso e cicloparafinas *vs* Todos os compostos

Figura 24 – Comparação entre os resultados do modelo de Coutinho, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n e iso-parafinas *vs* n, iso e cicloparafinas

Figura 25 – Comparação entre os resultados do modelo de Coutinho, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i –n-parafinas *vs* n e iso-parafinas

Figura 26 – Comparação entre os erros do modelo de Coutinho e UFSI, quando todos os compostos são precipitáveis

Figura 27 – Comparação entre os erros do modelo de Coutinho e UFSI, quando apenas n, iso e cicloparafinas são precipitáveis

Figura 28 – Comparação entre os erros do modelo de Coutinho e UFSI, quando apenas n e iso-parafinas são precipitáveis

Figura 29 – Comparação entre os erros do modelo de Coutinho e UFSI, quando apenas n-parafinas são precipitáveis

Figura 30 – Comportamento da composição do primeiro cristal de 16 petróleos

Figura 31 – Comportamento da composição do primeiro cristal de 5 petróleos

Figura 32 – Comportamento da composição do primeiro cristal de 2 petróleos

Figura 33 – Comparação dos resultados calculados com os valores experimentais, considerando que todos os componentes podem precipitar.

Figura 34 – Comparação dos resultados calculados com os valores experimentais, considerando que apenas n, iso e cicloparafinas podem precipitar.

Figura 35 – Comparação dos resultados calculados com os valores experimentais, considerando que apenas n e i-parafinas podem precipitar.

Figura 36 – Comparação dos resultados calculados com os valores experimentais, considerando que apenas n-parafinas podem precipitar.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas dos petróleos estudados

Tabela 2 – Comparação entre TIAC calculada no presente trabalho com a TIAC calculada em artigos de referência, para misturas sintéticas

Tabela 3 – TIAC calculada versus TIAC experimental das misturas sintéticas

Tabela 4 – Médias dos erros da TIAC calculada por UFSI em relação aos valores experimentais dos petróleos

Tabela 5 - Médias dos erros da TIAC calculada pelo modelo de Won em relação aos valores experimentais dos petróleos

Tabela 6 - Médias dos erros da TIAC calculada pelo modelo de Coutinho em relação aos valores experimentais dos petróleos

Tabela 7 – Valores de TIAC calculada, considerando e desconsiderando a composição dos resíduos

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....15
Importância do Estudo.....15
Objetivos.....17
Descrição do Trabalho.....18

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....19
1.1 **Conceitos de Termodinâmica**.....19
1.1.1 Potencial Químico e Fugacidade.....19
1.2 **Equilíbrio Sólido-Líquido**.....21
1.3 **Equilíbrio Sólido-Líquido Aplicado à Precipitação de Parafinas em Petróleos Brasileiros**.....23
1.3.1 Modelos de Solução Sólida.....23
1.3.2 Modelos de Múltiplas Fases Sólidas.....28
1.4 **Caracterização de Petróleos, Frações de Petróleos e Parafinas Precipitadas para Modelagem Termodinâmica**.....29

2 MATERIAIS E MÉTODOS.....32
2.1 **Amostra**.....32
2.2 **Metodologias de Análise de Petróleos**.....33
2.2.1 Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais.....33
2.2.2 Destilação PEV.....33
2.2.3 Determinação dos Hidrocarbonetos Leves Recolhidos na Desbutanização...34
2.2.4 Determinação da Composição da Fração de Saturados de Petróleos.....35
2.2.5 Determinação de Tipos de Hidrocarbonetos em Cortes com PFE de até 200^{o}C.....42
2.2.6 Determinação dos Tipos de Hidrocarbonetos com PIE maior que 200^{o}C.....44
2.3 **Estimativa da Composição de Petróleos Brasileiros**.....46
2.4 **Modelos Termodinâmicos Testados em Petróleos Brasileiros**.....47
2.4.1 Cálculo da Razão entre as Fugacidades das Fases Sólida e Líquida.....47
2.4.2 Coeficientes de Atividade das Fases Sólida e Líquida 50

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....57
3.1 **Verificação da Consistência dos Modelos em Relação a Misturas Sintéticas de Referência**.....57
3.2 **Verificação da Aderência dos Resultados de TIAC Calculada em Relação à TIAC Experimental de Misturas Sintéticas**.....58
3.3 **Determinação das Modelagens Termodinâmicas Adequadas à Previsão da Precipitação de Parafinas em Petróleos Brasileiros**.....59
3.3.1 Estudo do Efeito dos Compostos que Precipitam.....60
3.3.2 Estudo da Influência dos Resíduos.....81

4 CONCLUSÕES.....88

REFERÊNCIAS.....89

APÊNDICE A – DADOS COMPOSICIONAIS DAS MISTURAS SINTÉTICAS E DE TRÊS PETRÓLEOS ESTUDADOS.....94

APÊNDICE B – PLANILHA DE DADOS COMPOSICIONAIS DE PETRÓLEO.....108

APÊNDICE C – ALGORITMO DE RACHFORD-RICE.....113

APÊNDICE D – MÉTODO NUMÉRICO DE NEWTON.....115

APÊNDICE E – TABELAS DE RESULTADOS.....117

INTRODUÇÃO

Importância do Estudo

O registro da participação do petróleo na vida do homem remonta a tempos bíblicos, quando era retirado de exsudações naturais encontradas em todos os continentes.

O início do processo de busca do petróleo, com crescente utilização do produto na sociedade, data de 1859, quando foi iniciada a exploração comercial nos Estados Unidos, logo após a célebre descoberta do Cel. Drake, em Tittusville, Pensilvânia. Descobriu-se então que a destilação do petróleo resultava em produtos que substituíam, com grande margem de lucro, o óleo de baleia e o querosene obtido a partir do carvão, que eram largamente utilizados para iluminação. Posteriormente, com a invenção dos motores a gasolina e a diesel, esses derivados, até então desprezados, adicionaram lucros expressivos à atividade.

Assim, ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo como fonte de energia. Hoje, com a indústria petroquímica, além da grande utilização dos derivados de petróleo, produzem-se centenas de novos compostos como, por exemplo, plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos e cosméticos (THOMAS et. al., 2001).

Isso fez com que a humanidade chegasse aos dias atuais totalmente dependente desse recurso, que é limitado e não renovável. Como consequência, a indústria do petróleo está sendo obrigada a enfrentar novos desafios tecnológicos, seja na produção de óleo em ambientes extremos, seja no desenvolvimento de novas rotas de refino.

Um dos grandes desafios enfrentados pela indústria do petróleo é reduzir o impacto causado pela cristalização indesejável de hidrocarbonetos parafínicos de elevada massa molar, também chamados de ceras, em tubulações e equipamentos de produção; uma vez que este fenômeno pode levar a grandes perdas de carga durante o escoamento (maior consumo de energia) ou até à formação de depósitos que obstruem o fluxo de óleo (DIAS, 2005; BALDOTTO, 2004).

A cristalização de parafinas em petróleo é normalmente detectada através da determinação da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), o ponto em que o primeiro cristal de parafina é detectado durante o resfriamento de uma amostra de petróleo. Conhecer a TIAC é fundamental nas operações de escoamento do petróleo a baixas temperaturas, pois essa propriedade fornece o potencial de formação de depósitos orgânicos. A TIAC também é importante no processamento primário do petróleo, pois a precipitação das parafinas pode dificultar a coalescência das gotas de água e a quebra das emulsões água-em-óleo.

Dessa forma, para a indústria petrolífera, avaliar os diferentes tipos de petróleos é fundamental para viabilizar técnica e economicamente suas atividades. Somente após uma caracterização laboratorial completa é que produção, transferência, estocagem, refino e comercialização de petróleo podem ser planejados e realizados de forma mais eficiente e rentável (DIAS, 2005).

Já foram realizados estudos no sentido de desenvolver correlações entre TIAC e outras propriedades físicas e químicas medidas em petróleos, sem sucesso. Por isso, a estratégia de modelagem termodinâmica com base na composição do petróleo vem sendo largamente estudada para a previsão dessa propriedade.

Porém, para petróleos, os dados de composição oferecidos pelas análises laboratoriais especificam os teores dos hidrocarbonetos somente até o nonano. Uma técnica comum na modelagem de petróleos é representar a fração C9+ como se fosse composta de vários cortes (pseudocomponentes) de composição e propriedades conhecidas. Nesse método, a curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) pode ser usada para separar a mistura em pseudocomponentes: cada fração obtida da PEV é dividida entre os grupos parafínico, naftênico ou aromático. Essa técnica exige simplificações que podem influenciar no desempenho dos modelos ao prever o valor da TIAC.

Além da dificuldade em determinar a composição de petróleo, a TIAC apresenta um comportamento complexo e limitações de determinação experimental, já que depende da concentração e da massa molar das parafinas presentes no meio, da natureza química da parte não parafínica do óleo, do histórico térmico da amostra e da taxa de resfriamento utilizada no método de análise.

Apesar desses fatores, o fenômeno de cristalização de parafinas é notoriamente associado a um desequilíbrio termodinâmico ao qual o petróleo é submetido, seja por alterações de temperatura, pressão ou composição. Os efeitos

das alterações dessas variáveis operacionais são especialmente importantes durante a elevação do petróleo até as plataformas, uma vez que, nas condições de reservatório, normalmente os componentes do petróleo estão em um equilíbrio termodinâmico atingido ao longo do tempo geológico. Quando o petróleo é retirado da rocha reservatório, passa por variações significativas de condições, podendo haver a formação de cristais de parafinas dentro dos sistemas de produção. Porém, depois de produzidos, os petróleos normalmente não passam por alterações significativas de pressão, e a cristalização de parafinas em equipamentos de superfície passa a depender preponderantemente das variações de temperatura, o que ocorre com frequência durante os processos utilizados na indústria petrolífera e é o caso considerado neste trabalho.

No Brasil, os estudos relativos à precipitação de parafinas em petróleos ganharam mais importância recentemente, com a exploração de novos horizontes de produção, em águas ultraprofundas. Esses óleos, que entraram em produção recentemente ou que virão a ser produzidos nos próximos anos, apresentam características mais parafínicas e maior teor de sólidos suspensos do que os petróleos produzidos até então, o que, entre outras características, faz com que sua produção represente um desafio sem precedentes para a indústria de petróleo nacional.

Objetivos

Os objetivos deste trabalho são: estudar os principais modelos termodinâmicos adotados internacionalmente para descrever a precipitação de parafinas, verificar a validade dos modelos para os petróleos brasileiros e determinar qual modelo é o mais adequado para esses óleos; além de criar uma ferramenta computacional que permita a previsão da TIAC a partir dos modelos estudados e dos dados de composição de petróleos.

Descrição do Trabalho

Para a realização deste trabalho, foram estudados, primeiramente, os fundamentos termodinâmicos do equilíbrio sólido-líquido. Em seguida, levantaram-se os principais modelos utilizados para a previsão da precipitação de parafinas em petróleos. Uma vez determinados os modelos mais difundidos internacionalmente, esses foram utilizados com dados de composição de petróleos brasileiros, a fim de testar se apresentam bom desempenho para a predição da TIAC desses óleos. Discutiram-se os principais pontos que podem explicar as diferenças de desempenho entre os modelos.

A partir dos resultados obtidos deste estudo, demonstrou-se a necessidade de se desenvolverem metodologias que permitam uma caracterização aprofundada das frações pesadas de petróleos, uma vez que estas exercem impacto sobre os resultados de modelagem termodinâmica. Além disso, os dados gerados poderão subsidiar estudos para: a determinação da curva de precipitação de parafinas em função da temperatura para cada petróleo estudado, a fim de caracterizar a fração sólida obtida, determinar a quantidade de petróleo ocluso em cada ponto de temperatura e testar a validade dos modelos ao longo de toda a curva; a verificação da possibilidade de se prever a ocorrência de um segundo evento de cristalização de parafinas em petróleos através de modelos termodinâmicos; e o desenvolvimento de modelos de previsão de TIAC e curva de precipitação em misturas de petróleos.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 **Conceitos de Termodinâmica**

1.1.1 Potencial Químico e Fugacidade

Em sistemas abertos, a energia interna (U) é função da entropia (S), do volume (V), e da quantidade de matéria dos componentes: n_1, n_2, ..., n_m, onde m é o número total de componentes do sistema. Dessa forma:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} dn_i \qquad (1)$$

na qual n_i se refere ao número de mols de cada componente do sistema, e n_j a todos os números de mols que não o do i-ésimo componente.

Definindo $\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}}$, pode-se reescrever a equação (1) como:

$$dU = TdS + PdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (2)$$

O potencial químico (μ_i), fornece a equação fundamental do equilíbrio termodinâmico, na qual os potenciais químicos de cada componente de duas fases α e β em equilíbrio devem ser iguais.

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \qquad (3)$$

Porém, essa grandeza não pode ser medida e não possui um equivalente direto que permita identificá-la com a realidade física.

Um conceito auxiliar e bastante útil é o da fugacidade (f), deduzido por Lewis para o equilíbrio químico em sistemas fechados heterogêneos.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \tag{4}$$

Na equação (4) μ_i^0 e f_i^0 são, respectivamente, o potencial químico e a fugacidade em um estado de referência arbitrário (PRAUSNITZ, 1999).

Sabendo-se que, para duas fases α e β,

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{0\alpha} = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} \tag{5}$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{0\beta} = RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \tag{6}$$

e utilizando o critério de equilíbrio (eq. 3), tem-se que:

$$\mu_i^{0\alpha} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} = \mu_i^{0\beta} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \tag{7}$$

Considerando que o estado de referência de ambas as fases é o mesmo, obtém-se:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \tag{8}$$

Essa equação fornece um resultado muito útil à realização de cálculos de equilíbrio, uma vez que pode substituir sem perda de generalidade a equação fundamental em termos de potencial químico, o que é mais conveniente para aplicação em problemas reais (PRAUSNITZ, 1999).

1.2 **Equilíbrio Sólido-Líquido**

No equilíbrio, as fugacidades de cada componente em cada fase devem ser iguais, portanto:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^S \tag{9}$$

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

$$x_i^L \gamma_i^L f_i^L = x_i^S \gamma_i^S f_i^S \tag{10}$$

Em que x_i^L e x_i^S são, respectivamente, as frações molares do componente i na fase líquida e na fase sólida.

Ou, alternativamente:

$$x_i^L \gamma_i^L = x_i^S \gamma_i^S \psi_i \tag{11}$$

Na qual $\psi_i \equiv \frac{f_i^S}{f_i^L}$.

O lado direito da equação de definição de ψ_i pode ser reescrito da seguinte forma, já que, na temperatura de fusão de cada componente (T_i^m), $f_i^L = f_i^S$:

$$\psi_i = \frac{f_i^S(T,P)}{f_i^S(T_i^m,P)} \frac{f_i^L(T_i^m,P)}{f_i^L(T,P)} \tag{12}$$

E, sabendo-se que (SMITH et. al., 2005):

$$\frac{f_i\,(T,P)}{f_i\,(T_i^m,P)} = \exp \int_{Tmi}^{T} -\frac{H_i^R}{RT^2}\,dT \tag{13}$$

Então

$$\psi_i = \exp \int_{T_i^m}^{T} \frac{H_i^{R,L} - H_i^{R,S}}{RT^2} dT \quad (14)$$

Como $H_i^{R,L} - H_i^{R,S} = H_i^L - H_i^{ig} - \left(H_i^S - H_i^{ig}\right) = H_i^L - H_i^S$, tem-se que:

$$\psi_i = \exp \int_{T_i^m}^{T} \frac{H_i^L - H_i^S}{RT^2} dT \quad (15)$$

Cuja resolução é feita a partir das seguintes equações:

$$H_i(T) = H_i(T_i^m) + \int_{T_i^m}^{T} C_{pi} dT \quad (16)$$

$$C_{pi}(T) = C_{pi}(T_i^m) + \int_{T_i^m}^{T} \left(\partial C_{pi} \Big/ \partial T \right)_P dT \quad (17)$$

Substituindo-se as equações (16) e (17) na equação (15), obtém-se:

$$\psi_i = \exp\left\{ \frac{\Delta H_i^{SL}}{RT_i^m} \left(\frac{T - T_i^m}{T} \right) + \frac{\Delta C_{Pi}^{SL}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_i^m} - \left(\frac{T - T_i^m}{T} \right) \right] + \int_{T_i^m}^{T} \frac{1}{RT^2} \int_{T_i^m}^{T} \int_{T_i^m}^{T} \left[\frac{\partial \left(\Delta C_{Pi}^{SL} \right)}{\partial T} \right]_P dT dT dT \right\} \quad (18)$$

Portanto:

$$x_i^L \gamma_i^L = x_i^S \gamma_i^S \exp\left\{ \frac{\Delta H_i^{SL}}{RT_i^m} \left(\frac{T - T_i^m}{T} \right) + \frac{\Delta C_{Pi}^{SL}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_i^m} - \left(\frac{T - T_i^m}{T} \right) \right] + \int_{T_i^m}^{T} \frac{1}{RT^2} \int_{T_i^m}^{T} \int_{T_i^m}^{T} \left[\frac{\partial \left(\Delta C_{Pi}^{SL} \right)}{\partial T} \right]_P dT dT dT \right\} \quad (19)$$

Esta equação fornece uma base formal para a resolução de problemas de equilíbrio sólido-líquido (SMITH et. al., 2005), e não abrange transições sólido-sólido, que também podem ocorrer.

1.3 **Equilíbrio Sólido-Líquido Aplicado à Precipitação de Parafinas em Petróleos**

Para aplicar a equação do equilíbrio sólido-líquido no estudo da precipitação de parafinas em petróleo, faz-se necessário adotar modelos adequados para representar as não-idealidades do sistema, isto é, para o cálculo dos coeficientes de atividade de ambas as fases (γ_i^L e γ_i^S). Esses modelos utilizam, em sua maioria, a teoria da solução sólida (em que se considera a formação de uma única fase sólida multicomponente) ou a teoria das múltiplas fases sólidas (na qual a premissa é a formação de diversas fases sólidas puras).

1.3.1 Modelos de Solução Sólida

Em 1986, Won apresentou um método para o cálculo do equilíbrio de parafinas em misturas de hidrocarbonetos pesados, utilizando uma modificação da teoria da solução regular tanto para a fase líquida quanto para a fase sólida, na qual os coeficientes de atividade eram estimados a partir de parâmetros de solubilidade. No modelo da solução regular, a fase sólida é considerada como uma única solução homogênea que se encontra em equilíbrio com a fase líquida. Os resultados teóricos de TIAC obtidos a partir desse modelo mostraram-se consideravelmente maiores do que os valores experimentais (WON, 1986).

Hansen et. al. (1998) observaram que o modelo de Won não era adequado para o cálculo da TIAC de petróleos, devido ao fato de que o modelo fornece valores de coeficientes de atividade das parafinas em ambas as fases muito próximos à unidade (ideal). No mesmo trabalho, propuseram o uso da teoria da solução polimérica multicomponente de Flory para descrever as não-idealidades da fase líquida, assumindo dependência logarítmica entre fração molar e número de carbonos para a fração C7+ dos petróleos estudados. A fase sólida foi considerada ideal. Os autores chegaram a resultados de TIAC coerentes com o que foi obtido

experimentalmente, mas essa verificação não foi realizada para todos os pontos da curva de precipitação.

Em 1989, Won modificou o modelo que havia proposto em 1986, a fim de incluir a diferença entre as capacidades caloríficas das fases líquida e sólida, e mostrou que essa diferença influenciava na solubilidade de parafinas em hidrocarbonetos. Porém, não propôs uma expressão que calculasse as capacidades caloríficas em função da temperatura e da massa molar dos componentes das misturas.

Em seguida, Pedersen et. al. (1991) avaliaram o desempenho dos modelos de Won (1986) e de Hansen com dados de petróleos do Mar do Norte e mostraram que ambos os modelos superestimam significativamente a TIAC e também a curva de precipitação das parafinas em função da temperatura. Para obter uma melhor representação dos dados, os autores propuseram modificações ao modelo de Won: a separação dos componentes da fração C7+ dos petróleos em pseudocomponentes, a modificação dos parâmetros de solubilidade δ_i^L e δ_i^S e das entalpias de fusão dos pseudocomponentes através de parâmetros ajustáveis, e a incorporação do efeito da diferença das capacidades caloríficas entre as fases, também através de parâmetros ajustáveis. Esses parâmetros foram estimados a partir dos dados experimentais e levaram à conclusão de que a fase sólida era mais não ideal do que o modelo considerava, já que os resultados de TIAC calculados ainda apresentaram desvios em relação aos valores experimentais. Os autores ponderaram que os resultados poderiam indicar que parte das mudanças de entalpia observadas se devia a transições entre diferentes morfologias de parafinas já na fase sólida.

Voltando à linha de estudos de Hansen, Coutinho et. al. (1995 a), afirmou que a teoria da solução regular é um modelo que leva em consideração somente a entalpia de excesso do sistema, e negligencia a entropia de excesso. Como as misturas líquidas de alcanos são mais bem descritas como soluções atérmicas, nas quais a não-idealidade provém de efeitos entrópicos, a teoria da solução regular não seria um bom modelo para calcular o equilíbrio sólido-líquido de sistemas contendo estes compostos. Nesse mesmo trabalho, então, Coutinho e colaboradores realizaram uma comparação entre modelos de composição local para descrever a não idealidade de misturas líquidas de alcanos. Eles avaliaram o desempenho de vários modelos em misturas de alcanos com grandes diferenças de tamanhos de

moléculas, e concluíram que os modelos que melhor se ajustavam aos dados experimentais eram os modelos de Flory e entrópico modificados, ambos com contribuição de volume livre.

Em 1996, Coutinho e Stenby aplicaram modelos de composição local para sistemas de hidrocarbonetos multicomponentes contendo n-alcanos de cadeia longa como solutos. Eles utilizaram para a fase líquida uma segunda modificação do modelo de Flory, de forma a considerar não somente a contribuição de volume livre, mas também uma contribuição residual igual à utilizada para o modelo UNIFAC, a fim de prever interações energéticas entre diferentes tipos de moléculas. Para a fase sólida, utilizaram-se dois modelos diferentes, um para a fase ortorrômbica, e outro para as fases monoclínica e triclínica. Para a fase ortorrômbica, utilizou-se uma versão preditiva da equação de Wilson, desenvolvida em 1995 por esses mesmos autores, em conjunto com Knudsen e Andersen, com base no conceito de composição local. Nesse trabalho, estimaram-se os valores das energias de interação entre as moléculas de parafinas na fase cristalina, que puderam ser utilizados em modelos de composição local, tais como o de Wilson. As fases triclínica e monoclínica não foram estudadas experimentalmente por serem consideradas de menor importância em relação à fase ortorrômbica. Esse trabalho mostrou bons resultados na predição do comportamento de fases dos sistemas de hidrocarbonetos estudados (COUTINHO, 1995b e 1996).

Coutinho (1998) também propôs a utilização de uma versão preditiva do modelo UNIQUAC para descrever a não-idealidade de soluções sólidas de parafinas em misturas complexas de hidrocarbonetos. A fase sólida foi considerada como sendo ortorrômbica, e estimaram-se as energias de interação entre as moléculas, que são dados de entrada para o modelo UNIQUAC. Nesse trabalho, da mesma forma que no anterior, Coutinho utilizou o modelo de Flory modificado para prever as não idealidades da fase líquida, provenientes de efeitos de diferença de tamanho de moléculas e volume livre e das interações energéticas entre os diferentes tipos de moléculas. Essa pesquisa obteve resultados ainda melhores do que a anterior, prevendo com mais precisão o comportamento de fases de misturas complexas de hidrocarbonetos tanto em solventes alifáticos quanto aromáticos, inclusive detectando pontos de inflexão nas curvas de deposição, o que indica o aparecimento de novas fases sólidas.

Em 2001, Coutinho e Daridon estenderam para óleos crus o modelo termodinâmico preditivo proposto em 1998 (UNIQUAC), porém considerando a fase líquida ideal. O modelo requer o conhecimento da distribuição de n-parafinas no fluido, o que exige uma boa caracterização do óleo e, na maioria dos casos, não é fácil de se obter. Nesse artigo, a distribuição de n-parafinas da maior parte dos óleos foi estimada a partir de dados do teor total de parafinas, considerando-se decaimento exponencial dos n-alcanos. O trabalho obteve bons resultados na predição da formação de parafinas para alguns óleos, basicamente a partir de dados de distribuição dos n-alcanos pesados; porém subestimou os resultados experimentais para dois dos óleos testados, o que foi atribuído a imprecisões experimentais e à ocorrência de parafinas microcristalinas, que não são descritas pelo modelo.

Sofyan et. al. (2003) propuseram a utilização de equações de estado para modelar as fases gasosa e líquida em um equilíbrio trifásico, e de um método iterativo para verificar a existência ou não de cada fase em determinadas condições de T e P, antes de iniciar os cálculos do equilíbrio. Para as fases líquida e vapor, os autores adotaram a equação de estado de Peng-Robinson com a dependência em relação à temperatura modificada, conforme proposta de Gasem et. al. (2001). Para a fase sólida, foi utilizado o equacionamento de Won (1986), com as correlações para os parâmetros de solubilidade introduzidos por Pedersen et. al. (1991). Sofyan e colaboradores utilizaram uma função de distribuição exponencial para a fração residual da destilação PEV dos petróleos, de forma que os resultados dos balanços de fração molar e massa molar do resíduo fossem preservados. Os resultados obtidos através desse modelo representaram com precisão tanto os dados de TIAC quanto os dados de quantidade de parafinas solidificadas em função da temperatura para os petróleos utilizados no trabalho.

Em 2004, Leelavanichkul e colaboradores, com o objetivo de desenvolver um modelo único que descrevesse a precipitação tanto de parafinas quanto de asfaltenos em petróleos, utilizaram a teoria da solução regular modificada por Won (1986) para modelar as não idealidades tanto da fase líquida quanto da fase sólida. Nesse trabalho, foi realizada uma caracterização bastante aprofundada dos petróleos, e foram obtidos resultados calculados razoavelmente próximos dos experimentais (percentual mássico de sólidos precipitados em função da

temperatura); o que confirmou a importância de uma caracterização detalhada dos petróleos para a modelagem termodinâmica.

Coutinho et. al. (2006a) mostraram como o modelo proposto em 2001 poderia ser usado em conjunto com equações de estado para descrever a fase líquida durante a precipitação de parafinas, tanto para óleo morto quanto para óleo vivo. A inclusão da equação de estado (Soave-Redlich-Kwong - SRK) no cálculo da fase líquida aparentemente tornou o modelo menos sensível à modelagem da fase sólida, já que as curvas obtidas nesse trabalho utilizando-se o modelo de Wilson e UNIQUAC foram apenas ligeiramente diferentes. Assim, devido à simplicidade do modelo de Wilson, todo o restante do trabalho foi feito utilizando esse equacionamento para a fase sólida. O modelo proposto mostrou boa concordância com a curva experimental de temperatura versus percentual mássico de parafinas precipitadas, porém errou a localização do ponto de início de precipitação (TIAC).

No mesmo ano, Coutinho et. al. (2006b) voltaram a utilizar o modelo de Flory modificado para descrever a fase líquida e apresentaram uma nova modificação do modelo UNIQUAC para representar as não idealidades da fase sólida, comparando-o com o UNIQUAC modificado proposto em 1998 e com o modelo de Wilson. A nova modificação consistiu da utilização de parâmetros obtidos do modelo UNIFAC; e promoveu uma melhora significativa de desempenho na predição dos dados de equilíbrio de parafinas em petróleo, inclusive para pressões elevadas. Porém, os autores propõem uma forma de calcular Ψi que trata todos os componentes da mistura como se fossem n-parafinas, com base na temperatura de transição sólido-sólido dos compostos que precipitam. Compostos não parafínicos, que podem coprecipitar com as parafinas, não apresentam transição sólido-sólido e, mesmo que apresentassem, a transição não ocorreria na mesma temperatura em que n-parafinas com o mesmo número de carbonos a apresentam. Porém, esse modelo obteve bons resultados na predição de TIAC.

Também com o intuito de comparar diferentes modelos para descrever o comportamento de parafinas, Esmailzadeh et. al. (2006) investigaram vários modelos para o cálculo dos coeficientes de atividade das fases líquida e sólida. Neste trabalho, foram testados os modelos de Wilson, UNIQUAC, solução regular, solução ideal e UNIFAC, em diferentes combinações para a fase líquida e sólida, para misturas binárias, ternárias, quaternárias e multicomponentes. Para todos os casos, os modelos que demonstraram melhor ajuste dos dados experimentais de

equilíbrio foram o de Wilson e o UNIQUAC, respectivamente, para a fase líquida e para a fase sólida. Esse trabalho não investigou as modificações propostas no estudo de Coutinho (2006b).

Em 2007, Chen e colaboradores utilizaram as equações de estado SRK para representar as não-idealidades da fase líquida de petróleos, e UNIQUAC para modelar a fase sólida. Porém introduziram uma modificação no cálculo de um parâmetro da equação SRK e utilizaram novas correlações para o cálculo das entalpias de vaporização dos componentes, que são dados de entrada para o modelo UNIQUAC na versão utilizada. Os resultados foram comparados aos obtidos por Leelavanichkul et. al. (2004) através da teoria da solução regular, e obtiveram melhor desempenho na previsão dos dados experimentais da curva de precipitação de parafinas.

Com o objetivo de testar a capacidade preditiva do modelo de Coutinho et. al. (2006a), Coto et. al. (2009) realizaram uma ampla caracterização de três petróleos de qualidades diferentes, e consideraram a ocorrência de petróleo ocluso nas parafinas que precipitam. O modelo termodinâmico foi aplicado aos dados de TIAC e curva de precipitação por DSC e por cromatografia gasosa, obtendo resultados bastante coerentes em ambos os casos.

1.3.2 Modelos de Múltiplas Fases Sólidas

Outra abordagem de modelagem termodinâmica utilizada é a chamada “múltiplas fases sólidas”, e foi proposta por Lira-Galeana e colaboradores em 1996. Nesse trabalho, a mistura líquida foi representada pela equação de estado de Peng-Robinson. A mistura sólida foi descrita como uma mistura de componentes puros, ou seja, considerou-se que os componentes que precipitam seriam mutuamente imiscíveis na fase sólida; e os compostos que precipitavam eram identificados e quantificados através de análise de estabilidade. O modelo apresentou um ótimo desempenho na predição de dados de equilíbrio de diversos petróleos, além de não necessitar de parâmetros ajustáveis. Segundo os autores, esse modelo demonstrou-se particularmente preciso para calcular a temperatura inicial de aparecimento de cristais de petróleo.

Em 2000, Vafaie-Sefti e colaboradores modificaram o modelo das múltiplas fases sólidas para considerar também a fase vapor, de forma a verificar o efeito da pressão sobre a precipitação de parafinas em petróleos. Os resultados apresentaram um desvio médio em relação aos valores experimentais de porcentagem mássica de parafinas precipitadas menor do que o desvio apresentado pelos resultados de Lira-Galeana (1996).

Escobar-Remolina (2006) também modificou o modelo proposto por Lira-Galeana (1996), através de uma combinação dos conceitos de solução ideal e múltiplas fases sólidas. Para tanto, partiu do mesmo critério de estabilidade e da igualdade das fugacidades das fases em equilíbrio, mas não determinou exatamente o número e o tipo de sólidos precipitados, considerando a precipitação como um processo contínuo em que as fases sólidas eram puras e ideais. Esse modelo, para os petróleos estudados, apresentou boa aderência com os resultados experimentais, com desvio médio absoluto menor do que os demais modelos comparados no trabalho.

1.4 **Caracterização de Petróleos, Frações de Petróleos e Parafinas Precipitadas para Modelagem Termodinâmica**

Em modelagem termodinâmica, uma das principais fontes de erro, além da própria qualidade do modelo, é a qualidade dos dados de entrada; ou seja, para que o desempenho de um modelo preditivo de TIAC de petróleos seja bom, são necessários dados composicionais representativos da qualidade real dos petróleos. Porém, os dados de composição oferecidos pelas análises laboratoriais atualmente especificam os teores dos hidrocarbonetos somente até o nonano (C9). Desse composto em diante, é possível a obtenção apenas de valores médios de composição da fração C9+, por família de hidrocarbonetos. Para contornar essa limitação, vários estudos vêm sendo realizados no sentido de melhorar a caracterização de petróleos e suas frações, especialmente as mais pesadas.

Tabatabaei-Nejad e Khodapanah (2009) investigaram o efeito da composição das frações pesadas de petróleos sobre o desempenho de diferentes modelagens termodinâmicas para predição da precipitação de parafinas. Para isso, eles

propuseram um modelo de probabilidade que expressa a composição das frações pesadas como uma função contínua da massa molar dessas. Os resultados obtidos mostraram que a utilização de dados da fração C10+ na função contínua melhora o desempenho dos modelos de Won (1986) e de Pan (1996).

Espada et. al. (2010) avaliaram dois métodos de extração de parafinas a partir de três petróleos naftênicos e um parafínico, caracterizando-as por ressonância magnética nuclear (RMN). O primeiro método consistia de uma sequência de dissolução, resfriamento e filtração, a fim de separar as parafinas dos demais compostos. O segundo método consistia de adsorção seguida de extração dos asfaltenos e da separação da fração parafínica de acordo com o primeiro método. Os resultados mostraram que o segundo método obtinha consistentemente uma maior quantidade de sólidos precipitados, especialmente para o petróleo parafínico, e havia perda de algumas das parafinas pesadas; enquanto o primeiro método preservava as parafinas pesadas, mas obtinha sólidos com maior teor de impurezas. Após uma purificação por cromatografia líquida, os sólidos obtidos a partir de ambos os métodos apresentaram elevados teores de parafinas macrocristalinas e baixos teores de compostos aromáticos.

Também em 2010, Martos e colaboradores determinaram a TIAC e a curva de precipitação de parafinas para três petróleos naftênicos originários do Brasil. A TIAC foi determinada através de calorimetria de varredura diferencial (DSC), enquanto a curva de precipitação foi avaliada por DSC, por precipitação seletiva e por simulação a partir da distribuição de n-parafinas obtida por cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC). A quantidade de óleo ocluso nas parafinas foi determinada por RMN. Os resultados mostraram que, apesar dos valores elevados de TIAC, o teor de parafinas dos petróleos era muito baixo, resultando em discrepâncias entre as análises de curva de precipitação. Os autores concluem que isso se deve aos elevados teores de compostos não parafínicos presentes nos petróleos e, provavelmente, nos sólidos precipitados também.

Nesse mesmo ano, Coto et. al. (2010) estudaram novos métodos de determinação da distribuição de n-parafinas em petróleos. Nesse trabalho, a curva de precipitação de parafinas de dois petróleos foi determinada por precipitação seletiva, e as frações saturadas foram extraídas por dois métodos diferentes. As distribuições de n-parafinas dos petróleos e de suas frações saturadas foram determinadas por HTGC e por DSC. Esses dados foram, então, utilizados para

modelagem termodinâmica, segundo o modelo de Coutinho (2006a). Os resultados obtidos com os dados de HTGC e DSC isoladamente mostraram-se pouco aderentes aos dados experimentais, porém a combinação dessas duas técnicas apresentou resultados bastante consistentes. Esse resultado evidencia que a determinação do perfil de moléculas precipitáveis em petróleos pode ser a etapa limitante para a aplicação das abordagens termodinâmicas propostas para o cálculo de TIAC.

Já em 2011, Coto e colaboradores mostraram a forte influência da distribuição das n-parafinas sobre os resultados do modelo termodinâmico de Coutinho (2006b). Para isso, utilizaram diversas técnicas para a caracterização do petróleo em estudo. Primeiramente, determinaram a TIAC e a curva de precipitação do petróleo por DSC e por precipitação seletiva (método de Burger modificado e precipitação fracionada), além de determinar o teor de petróleo ocluso na fração sólida precipitada, através de RMN. Em seguida, separaram a fração saturada do óleo por cromatografia líquida (tipo SARA) e caracterizaram-na por HTGC, testando duas formas de integração do cromatograma para o cálculo da composição de cada n-parafina. Porém, observaram que a HTGC não possui resolução para determinar n-parafinas mais pesadas que C38, justamente as que apresentam maior influência sobre a TIAC. Assim, propuseram a extrapolação da composição das parafinas C38+ por decaimento exponencial e utilizaram os dados no modelo termodinâmico. Os resultados obtidos pela integração vale-vale mostraram valores de TIAC e de curva de precipitação previstas menores do que os dados experimentais, enquanto a integração até a linha base gerou resultados maiores. Em seguida, os autores estudaram a influência de três variáveis na correção da distribuição de n-parafinas obtida por HTGC: a quantidade de parafinas C20+, a extrapolação da concentração de parafinas C38+ e a massa molar do petróleo, para ambas as técnicas de integração. Ainda assim, os resultados para a integração vale-vale subestimaram os valores de TIAC e curva de precipitação. Porém, quando a integração até a linha base, a correção da quantidade de parafinas C20+ e a correção da quantidade de petróleo ocluso na fase sólida foram aplicadas, os valores de TIAC e de curva de precipitação calculados apresentaram maior aderência aos valores experimentais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 **Amostras**

No presente trabalho, foram utilizados os dados composicionais de três misturas sintéticas e de 23 petróleos de diferentes origens e características.

Os valores de ºAPI das amostras de petróleo variam entre 14,2 e 44,9 ºAPI, com valor médio de 28,6, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas dos petróleos estudados

Petróleo	ºAPI	Fluidez (ºC)	Saturados (%m/m)	Aromáticos (%m/m)	Resinas (%m/m)	Asfaltenos (%m/m)	TIAC (ºC)
P01	28,5	9	53,8	22	23,7	0,5	35,12
P02	27,8	6	55,1	27,3	17,05	0,55	41,02
P03	38,2	15	78,9	11,4	9,7	< 0,5	53,33
P07	27,4	-38	56,2	30,7	11,91	1,19	38,19
P08	32,5	24	59,7	10,6	29,7	< 0,5	53,73
P09	27,2	16	51,2	24,2	23,1	1,5	46,13
P10	44,6	-20	83	12,2	4,8	< 0,5	37,01
P11	29,6	9	63,72	21,6	13,88	0,8	37,52
P12	29,6	6	61,7	22,9	14,43	0,97	37,76
P13	29,5	9	53,1	25,6	21,13	0,17	38,67
P14	34,3	-6	62,4	27,5	9,52	0,58	35,39
P16	28,5	-21	51,6	27,3	19,1	2	30,75
P17	44,9	-14	78,1	17	4,9	< 0,5	29,39
P18	32,1	-2	56,6	24,4	19	< 0,5	34,52
P21	30,6	14	62,2	18,8	17,75	1,25	42,99
P22	14,2	5	36,8	27,9	28,11	7,19	49,13
P23	16,8	-19	44,8	31,3	21,6	2,3	15,13
P24	31,7	14	57,1	26,2	14,7	2,01	36,53
P25	21,5	-39	47,3	28,8	22,1	1,8	37,84
P26	19,6	-21	42,8	29,6	23,7	3,9	57,49
P27	31,0	13	52,1	26,6	21,3	< 0,5	38,32
P28	20,6	-36	44,9	29,7	23,2	2,2	29,31
P29	17,2	-14	42,8	29,9	26	1,3	18,94

A mistura sintética 1, composta apenas de parafinas pesadas, teve seus dados retirados do trabalho de Baldotto (2004).

A mistura sintética 2, composta de parafinas pesadas dissolvidas em um solvente parafínico leve, corresponde à mistura C apresentada no trabalho de Escobar-Remolina (2006).

A mistura sintética 3 apresenta parafinas pesadas dissolvidas em um solvente aromático, e teve seus dados retirados do artigo de Coutinho e Ruffier-Méray (1997).

Os dados composicionais das misturas sintéticas e de três dos petróleos estudados encontram-se no apêndice A do presente trabalho.

2.2 **Metodologias de Análise dos Petróleos**

2.2.1 Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

A TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais) pode ser determinada através de diversos métodos. O método mais utilizado e tido como o mais preciso é a calorimetria de varredura diferencial (DSC), método no qual a diferença na quantidade de calor requerida para reduzir a temperatura da amostra e a de uma referência em uma determinada taxa é medida, através da detecção do calor liberado durante a transição de fases.

A determinação da TIAC para este trabalho foi realizada de acordo com o seguinte procedimento:

2.2.1.1 Procedimento Primário

a) Programar uma corrida de aquecimento, a fim de eliminar qualquer umidade existente no interior dos recipientes do calorímetro;
b) Correr uma linha base de resfriamento na mesma faixa de temperatura em que será realizada a análise;
c) Realizar os ajustes necessários para que a linha base se apresente o mais retilínea possível.

2.2.1.2 Preparo da Amostra para a Análise

a) Aquecer a amostra em estufa a 80℃, por cerca de 30 minutos, para completa dissolução dos cristais de parafina;
b) Retirar uma alíquota e inserir na panelinha de análise. A amostragem deve ser feita em temperatura pelo menos 20℃ acima da T IAC esperada;
c) Pesar uma massa de amostra entre 40 a 60 mg.

2.2.1.3 Análise da Amostra

a) Certificar-se de que a temperatura nos compartimentos dos recipientes esteja a 25℃. Caso contrário, ajustar a temperatura;
b) Colocar a panelinha contendo a amostra no forno do equipamento;
c) Elevar a temperatura a 80℃ e deixar o sistema e stabilizar;
d) Identificar a amostra e programar a análise com rampa de resfriamento de 80℃ a -10 ^{o}C, isoterma de 10 minutos e taxa de resfriamento de 1℃/min.;
e) Salvar os resultados.

2.2.2 Destilação PEV

A destilação é um processo essencial para que se conheça a qualidade de um petróleo, pois fornece uma estimativa dos rendimentos e da qualidade dos derivados, o que influencia no valor, na alocação do petróleo e nos processos pelos quais ele deve passar. No caso desse trabalho, a destilação PEV foi utilizada essencialmente para obter os cortes dos petróleos estudados, a fim de determinar suas composições.

A destilação PEV é realizada segundo os métodos ASTM D 2892 e ASTM D 5236, respectivamente, para ensaio à pressão atmosférica ou subatmosférica (até 2 mmHg) e para pressões subatmosféricas abaixo de 2mmHg. A operação

subatmosférica é necessária para evitar o craqueamento térmico da amostra, que ocorre em temperaturas acima de 340℃ (na condição do balão de aquecimento).

2.2.3 Determinação dos Hidrocarbonetos Leves Recolhidos na Desbutanização

O conteúdo dos hidrocarbonetos leves oriundos do processo de desbutanização do petróleo é importante para auxiliar no ajuste dos parâmetros de processos das refinarias e também compor o início da curva PEV (ponto de ebulição verdadeiro), e foi quantificado através do seguinte procedimento:

2.2.3.1 Materiais e reagentes

a) Mistura de hidrocarbonetos de referência;
b) Bolsa plástica (Bag) com capacidade de 1,6L;
c) Nitrogênio gasoso, alta pureza;
d) Ar sintético, alta pureza;
e) Hélio, alta pureza;
f) Hidrogênio, alta pureza.

2.2.3.2 Equipamentos

a) Cromatógrafo a gás, composto por um sistema de injeção manual, válvula de seis vias, forno e detector de ionização de chama;
b) Coluna capilar de GS-AL/KCl;
c) Microcomputador, impressora e software específico para determinar a área do pico de cada composto.

2.2.3.3 Procedimento - Análises Cromatográficas

a) Análise do Branco

- Ajustar as condições de operação do cromatógrafo;
- Criar e salvar uma sequência de análise para as amostras de branco;
- Abrir a válvula de nitrogênio gasoso;
- Apertar o botão *start* no *display* do equipamento.

b) Análise da Mistura de Hidrocarbonetos de Referência

- Nas mesmas condições operacionais, analisar a mistura gasosa de referência, considerando a validade da corrida da amostra de referência;
- Conectar o cilindro contendo a mistura gasosa à entrada do equipamento;
- Criar e salvar uma sequência de análise para as amostras de referência;
- Abrir a válvula do cilindro de gás, até atingir aproximadamente uma pressão de 30 psi, contendo a mistura gasosa durante 1 minuto;
- Após 1 minuto, apertar o botão *start* no *display* do equipamento;
- Identificar os hidrocarbonetos leves em ordem crescente de eluição, de acordo com o tempo de retenção;
- Comparar a média dos valores dos hidrocarbonetos com o certificado de garantia de qualidade da referência;
- Caso a análise da amostra de referência esteja correta, analisar a amostra de branco, quantas vezes necessário, para limpar o sistema.

c) Análise dos hidrocarbonetos leves obtidos pela desbutanização do petróleo

- Conectar o *bag* contendo a amostra na entrada do cromatógrafo;
- Criar e salvar uma sequência de análise para a amostra de leves de petróleo;
- Informar o nome da amostra de petróleo;

- Pressionar o *bag*, preenchido com a mistura de hidrocarbonetos leves, durante 1 minuto e controlar o fluxo com a abertura e fechamento da válvula micrométrica;
- Após 1 minuto, apertar o botão *start* no *display* do equipamento.

2.2.3.4. Resultados do ensaio

Obtenção da quantificação dos hidrocarbonetos leves é gerada através de software específico e calculada em planilha *Excel*.

2.2.4 – Determinação da Composição da Fração de Saturados de Petróleos

As frações de saturados dos petróleos estudados foram separadas e analisadas de acordo com um método desenvolvido pela PETROBRAS/CENPES em conjunto com a Universidade Federal do Espírito Santo, e não corresponde ao método cromatográfico proposto por Coto et. al. (2011), pois a avaliação da configuração do sistema cromatográfico utilizado e dos cromatogramas obtidos nesse trabalho sugerem baixa resolução da análise de HTGC, o que diminui a acurácia das integrações cromatográficas. Além disso, um estudo envolvendo um grande número de diferentes experimentos não deveria ser conduzido utilizando apenas uma única amostra, pois isso não permite a aplicação de testes estatísticos apropriados; principalmente considerando que a amostra selecionada para o estudo possui um razoável grau de biodegradação (ou mesmo baixa maturação térmica), e o total de n-parafinas está muito próximo dos limites de quantificação para os métodos de precipitação seletiva. Também, embora não seja relevante para a análise dos resultados do estudo, o valor do total de saturados informado no artigo (33,8 %) sugere um entendimento equivocado de que o método SARA empregado na separação dos saturados tenha capacidade de permitir a completa eluição de todos os saturados (inclusive os pesados), o que nem sempre é verdadeiro.

A grande discordância em relação ao artigo de Coto e colaboradores está relacionada ao fato de que eles desconsideraram que, em ambos os métodos de precipitação seletiva utilizados no estudo, outros saturados, tais como iso e cicloparafinas, podem coprecipitar e ficarem retidos nos sólidos obtidos. Desta forma, a simples aplicação de uma correção relativa aos compostos aromáticos no teor total de parafinas pesadas obtidas não leva ao teor total de parafinas real e à respectiva curva de precipitação. Em outras palavras, pode-se dizer que os valores da curva de precipitação podem estar sobreestimados.

No presente trabalho, a determinação da composição da fração saturada de petróleos foi realizada conforme descrito a seguir, destacando-se a utilização da integração vale-vale dos cromatogramas, o que representaria melhor a distribuição das n-parafinas na fração saturada de petróleo do que a integração até a linha base.

2.2.4.1 Materiais, Reagentes, Aparelhagem e Equipamentos - Parte I: Cromatografia Líquida Preparativa

a) Fase estacionária
   - Sílica gel 60 Å (40-63 micra; 230-400 *mesh);*
   - Sílica gel 60 Å (63-200 micra; 70-230 *mesh*);
   - Sílica gel 30 Å (75-150 micra; 100-200 *mesh*);
   - Óxido de alumínio ativado (150 *mesh*).

b) Fase móvel
   - Hexano com 95% de pureza.

c) Materiais e reagentes
   - Papel de filtro;
   - Vidrarias para a montagem do sistema de separação das frações por cromatografia líquida.

d) Aparelhagem de Cromatografia líquida preparativa
   - Equipamentos da cromatografia líquida preparativa;

- Evaporador de solvente, multivapor;
- Evaporador de solvente, evaporador de óleo;
- Vibrador elétrico.

2.2.4.2. Materiais, Reagentes, Aparelhagem e Equipamentos - Parte II: Cromatografia Gasosa

a) Materiais
   - Seringa adaptável a amostrador automático com volume total de 5,0 µL;
   - Frasco de vidro (*vial*) com tampa para o amostrador automático;
   - Pipetas Pasteur e bulbos de borracha;
   - Frasco de vidro de 25,0 mL com tampa para o preparo da amostra;
   - Pipetador automático de 10 mL.

b) Reagentes
   - Ciclohexano para HPLC com 95% de pureza;
   - Amostra de verificação – mistura padrão com 12 normais parafinas;
   - Amostra de referência;
   - Gases de alimentação do cromatógrafo.

c) Equipamentos
   - Cromatógrafo a gás, com sistema de injeção automática, forno e detector de ionização em chama (FID);
   - Coluna capilar analítica: *Crossbond* – 100% dimetilpolisiloxano;
   - Microcomputador; impressora e software específico para determinar a área do pico e o percentual mássico de cada composto de interesse.

2.2.4.3. Procedimento - Parte I: Cromatografia Líquida Preparativa

a) Preparativos
   - Ativar as fases estacionárias: sílicas de diferentes granulometrias e alumina por um período de 12 horas na estufa, a uma temperatura de 120 ^{o}C;
   - Resfriar as fases estacionárias em dessecador e tomar a massa;
   - Adicionar as fases estacionárias ao sistema já montado;
   - À medida que adicionar as sílicas com diferentes granulometrias, compactar cada etapa;
   - Ao completar todas as etapas com as fases estacionárias, deverá se compactar a coluna por inteiro, por um período de aproximadamente 1 minuto;

b) Obtenção da Fração Saturada do Petróleo
   - Tomar a massa de aproximadamente 1,5 g da sílica com granulometria de 230-400 mesh. Zerar a balança e tomar a massa de aproximadamente 0,2 g de amostra de petróleo. Adicionar aproximadamente 5,0 mL de hexano e misturar bem até que fique uma mistura homogênea. Em seguida, evaporar totalmente o solvente sob fluxo de nitrogênio. Uma vez realizado este procedimento, transferir a amostra com a sílica para o topo da coluna;
   - Adicionar, aos poucos, 200 mL de hexano para eluir a fração dos compostos saturados, fração esta em que estão presentes os compostos parafínicos. Recolher a fração de saturados em um kitassato;
   - Transferir essa solução contendo os compostos saturados para os frascos do equipamento multivapor, a fim de reduzir o solvente de forma eficiente e rápida;
   - Evaporar completamente o solvente hexano sob fluxo de nitrogênio, através do equipamento evaporador de óleo;
   - Tomar a massa real da fração de saturados.

2.2.4.4. Procedimento - Parte II: Cromatografia Gasosa

a) Preparação e análise do branco
   - Ajustar as condições de operação do cromatógrafo;
   - Identificar a amostra, que neste caso é o branco;
   - Salvar a sequência;
   - Encher um *vial* com o solvente ciclohexano, fechar com tampa apropriada e colocá-lo no amostrador automático.

b) Preparação e análise da amostra de verificação
   - Descontaminar todo o material;
   - Utilizar as mesmas condições operacionais da análise do branco;
   - Preparar a amostra de calibração a uma concentração de 0,29% m/m;
   - Transferir a solução para os *vials*, fechá-los e armazená-los no freezer;
   - Na mesma sequência criada para a amostra de branco, acrescentar a análise da mistura de parafinas lineares;
   - Identificar a amostra, que neste caso é a calibração - *n* -parafina;
   - Salvar a sequência.
   - Colocar o *vial* com a amostra de verificação no amostrador automático.

c) Preparação e análise da amostra de referência
   - Descontaminar todo o material;
   - Tomar a massa de aproximadamente 0,3000 g da amostra de referência diretamente no frasco e registrar a massa da amostra;
   - Tomar a massa de aproximadamente 10,0000 g de ciclohexano;
   - Transferir a solução para os *vials*, fechá-los e armazená-los no freezer;
   - Na mesma sequência criada para a amostra de branco, acrescentar também a análise da amostra de referência;
   - Informar as massas reais da amostra e do solvente, respectivamente;
   - Salvar a sequência.

d) Preparar a Analisar a Amostra de Fração de Saturados de Petróleo:
   - Descontaminar todo o material
   - Tomar a massa de aproximadamente 0,3000 g da fração de saturados (presença de parafinas lineares), recuperada no processo de cromatografia líquida;
   - Realizar a diluição da fração de saturados com ciclohexano, tomando uma massa de aproximadamente 10, 0000 g e registrar a massa do solvente;
   - Transferir a solução para os *vials,* fechá-los e armazená-los no freezer;
   - Na mesma sequência criada para a amostra de branco, acrescentar também a análise para a fração de saturados;
   - Colocar as massas reais da amostra e do solvente, respectivamente;
   - Salvar a sequência;

2.2.4.5. Resultados do ensaio

O % m/m dos compostos parafínicos na faixa de C_{15} a C_{44} presentes no petróleo são obtidos através de integração vale-vale, executada por software específico, e os resultados são calculados através de planilha *Excel*.

2.2.5 Determinação de Tipos de Hidrocarbonetos em Cortes com PFE de até 200^{o}C

2.2.5.1 Materiais e Reagentes

a) Dissulfeto de carbono P.A.;
b) Nitrogênio;
c) Hidrogênio;
d) Ar sintético;

e) Frasco com capacidade de 2 mL para amostrador automático;
f) Frasco de solvente e descarte para amostrador automático.

2.2.5.2. Aparelhagem

a) Cromatógrafo a gás, equipado com detector de ionização por chama de hidrogênio, injetor com divisor de fluxo (split/splitless) e forno com capacidade de processar duas rampas de programação de temperatura;
b) Computador para a obtenção das áreas dos picos;
c) Amostrador automático;
d) Coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 100% metil silicone;
e) Microsseringa com capacidade de 10 µL.

2.2.5.3. Procedimento

a) Preparação da aparelhagem
   - Instalar as extremidades da coluna no injetor capilar e no detector do cromatógrafo, seguindo procedimento descrito no manual do equipamento utilizado;
   - Estabelecer uma pressão de 12 psi de hidrogênio na coluna, utilizando como gás de arraste o Hidrogênio;
   - Ajustar as condições de operação do cromatógrafo.

b) Preparo da amostra
   - Transferir a amostra do corte de petróleo para o frasco do amostrador automático, capacidade de 2 mL.

c) Execução do ensaio

- Após estabilização do sistema, realizar uma compensação eletrônica do sinal, para eliminar o desvio da linha base devido à programação da temperatura do forno;
- Injetar uma solução de n-pentano em dissulfeto de carbono e checar se o n-pentano sai com tempo de retenção de 6,15 min.;
- Injetar a amostra uma única vez.

2.2.5.4. Resultados do ensaio

O teor de cada tipo de hidrocarboneto presente na fração de petróleo é obtido através de softwares específicos para cromatografia.

2.2.6 Determinação dos Tipos de Hidrocarbonetos com PIE maior que 200^{o}C

Para a determinação dos tipos de hidrocarbonetos presentes em cortes e produtos médios e pesados de petróleo, pode ser utilizada a espectrometria de massas de alta resolução, o que permite que a amostra seja analisada sem necessidade de separação prévia dos componentes por cromatografia líquida. Os dados são processados de modo a se obter um espectro médio representativo da amostra, a partir do qual são realizados os cálculos necessários para a quantificação de cada tipo de hidrocarboneto: parafinas, mono, di, tri, tetra, penta, hexa e hepta cicloparafinas, alquil benzenos, benzocicloparafinas, dibenzocicloparafinas, naftalenos, seis tipos de hidrocarbonetos di, tri e tetra aromáticos, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e naftobenzotiofenos. (PEREIRA, 2003)

A metodologia descrita a seguir foi utilizada para analisar os cortes médios e pesados dos petróleos estudados neste trabalho:

2.2.6.1. Aparelhagem

a) Forno de cromatógrafo, equipado com injetor *on column*, tubo capilar de sílica fundida e sistema em batelada de vidro;

b) Espectrômetro de massas, equipado com tubo capilar de sílica fundida conectado à fonte de íons e detecção por multiplicadora de elétrons;

c) Bomba rotatória auxiliar (pré-vácuo);

d) Bomba turbomolecular (alto vácuo);

e) Computador com software específico para aquisição e processamento dos dados.

2.2.6.2. Procedimento

a) Preparação da aparelhagem
   - Ajustar as condições de operação do forno e do espectrômetro de massas.

b) Execução do ensaio
   - Fechar a válvula que conecta o forno ao espectrômetro de massas;
   - Injetar a amostra no injetor *on column* do forno;
   - Aguardar aquecimento e homogeneização da amostra no volume de expansão;
   - Abrir a válvula de forma que a amostra entre no espectrômetro de massas de forma lenta e contínua;

2.2.6.3. Resultados do ensaio

O teor de cada tipo de hidrocarboneto presente na fração de petróleo é obtido através de softwares específicos.

2.3 **Estimativa da Composição de Petróleos Brasileiros**

Para aplicar a equação (19), cada corte de petróleo obtido da destilação PEV foi representado como composto por vários pseudocomponentes de propriedades conhecidas, escolhidos de acordo com o tipo de hidrocarboneto correspondente e com o ponto de ebulição, que devia pertencer à faixa do corte em questão. Nos casos em que não foi encontrado um composto de determinada família com ponto de ebulição dentro da faixa desejada, foi repetido o composto da faixa de ponto de ebulição anterior. Para os casos de isomeria e aqueles em que se encontraram vários compostos da mesma família com pontos de ebulição dentro da mesma faixa, foi escolhido o composto com o menor ponto de fusão. Estas considerações foram feitas no intuito de se evitar que compostos não parafínicos, tais como aromáticos polinucleados, precipitassem em temperaturas muito elevadas, o que forçaria o valor de TIAC calculado para cima. Com relação à escolha das moléculas que representariam cada tipo de hidrocarboneto em cada corte de petróleo, é importante destacar a falta de dados disponíveis, especialmente para os cortes mais pesados, o que pode influenciar no desempenho dos modelos termodinâmicos. Existe ainda a possibilidade de os pseudocomponentes escolhidos para representar cada tipo de hidrocarboneto em cada corte dos petróleos não serem os mais adequados ou de haver pseudocomponentes com fração molar muito elevada quando comparado à composição mais provável, pelo fato de estarem representando vários cortes diferentes. Porém, não se encontrou uma fonte de dados mais completa do que a que foi utilizada, o *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (2010-2011).

Uma vez realizadas as análises composicionais e escolhidos os pseudocomponentes que representam cada tipo de hidrocarboneto em corte do petróleo, são conhecidos os valores de x_i^L (fração molar na fase líquida), NC_i (número de carbonos), T^m_i (temperatura de fusão), PM_i (massa molar) e $d^L_{20,i}$ (densidade a 20℃) de cada pseudocomponente.

Neste trabalho, desconsiderou-se, em princípio, a composição dos resíduos de vácuo nos cálculos de equilíbrio, trabalhando-se com dados normalizados. Porém, os resultados obtidos levaram ao estudo dos efeitos dessa simplificação sobre os resultados, que serão apresentados no item 4.3.3.

A Tabela B-1, que consta no Apêndice B deste trabalho, mostra a planilha utilizada para compilar as propriedades de cada pseudocomponente utilizado para um dos petróleos estudados neste trabalho, na qual são apresentados os compostos escolhidos para representar cada família de hidrocarboneto em cada faixa de ponto de ebulição, com suas respectivas propriedades. As densidades, em alguns casos, precisaram ser convertidas para a temperatura de 20℃, seguindo tabelas apresentadas pelo Ministério das Minas e Energias (1970).

A partir da planilha de propriedades dos cortes de cada petróleo, geraram-se os dados para os cálculos de equilíbrio, que foram realizados através de um programa em SciLab.

2.4 **Modelos Termodinâmicos Testados em Petróleos Brasileiros**

Para modelagem termodinâmica da precipitação de parafinas nos petróleos em estudo, foram implementadas no SciLab três propostas para calcular a razão entre as fugacidades das fases sólida e líquida (Ψ_i) e também cinco propostas para calcular os coeficientes de atividade dos componentes em cada fase (γ_i^L e γ_i^S). Dessa forma, foi possível tanto reproduzir os resultados obtidos em referências quanto alternar os modelos, para determinar qual combinação apresenta melhor desempenho para petróleos brasileiros.

2.4.1 Cálculo da Razão entre as Fugacidades dos Componentes Puros nas Fases Sólida e Líquida

Para o cálculo da razão entre as fugacidades das fases sólida e líquida (Ψ_i) dos petróleos, trabalhou-se com três propostas distintas, a de Escobar-Remolina (2006), a de Coutinho et. al. (2006b) e a de Pedersen et. al. (1991).

2.4.1.1 Ψ1: Cálculo de Ψ_i segundo Escobar-Remolina (2006)

O modelo de Escobar-Remolina considera a integral tripla da equação (18) negligenciável, o que resulta na equação (20).

$$\Psi_i = \exp\left\{\frac{\Delta H_i^{SL}}{RT_i^m}\left(\frac{T - T_i^m}{T}\right) + \frac{\Delta C_{Pi}^{SL}}{R}\left[\ln\frac{T}{T_i^m} - \left(\frac{T - T_i^m}{T}\right)\right]\right\} \quad (20)$$

Para o cálculo das propriedades de fusão necessárias à determinação de Ψ_i, Escobar-Remolina utiliza as seguintes correlações:

$$\Delta H_i^{SL} = 0{,}107834.PM_i.T_i^m \quad (21)$$

$$\Delta Cp_i^{SL} = 0{,}2557.PM_i - 4{,}4245.10^{-4}.PM_i T \quad (22)$$

2.4.1.2 Ψ2: Cálculo de Ψ_i segundo Coutinho et. al. (2006b)

O trabalho de Coutinho (2006b) considera que o valor de Ψ_i pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\Psi_i = \exp\left\{\frac{\Delta H_i^{SL}}{RT_i^m}\left(\frac{T - T_i^m}{T}\right) + \frac{\Delta H_i^{t2}}{RT_i^{t2}}\left(\frac{T - T_i^{t2}}{T}\right)\right\} \quad (23)$$

Na qual T_i^{t2} e ΔH_i^{t2} são, respectivamente, a temperatura e a entalpia de transição sólido-sólido entre as morfologias hexagonal e ortorrômbica dos cristais. Conforme já comentado, essa forma de calcular Ψ_i, ao desprezar o termo de ΔC_p e considerar a transição sólido-sólido mais importante, trata todos os componentes da mistura como se fossem n-parafinas; mas apresenta resultados coerentes em literatura, e será testado para os petróleos brasileiros em estudo nesta dissertação.

As propriedades de fusão e transição, de acordo com o modelo de Coutinho (2006b), são estimadas através das equações:

$$T_i^{t2} = 420{,}42 - 134784.\exp\left[-4{,}344.\left(CN_i + 6{,}592\right)^{0{,}14627}\right] \quad (24)$$

$$\Delta H_i^{tot} = 3{,}7791.CN_i - 12{,}654 \quad (25)$$

$$\Delta H_i^{SL} = 0{,}00355.CN_i^3 - 0{,}2376.CN_i^2 + 7{,}400.CN_i - 34{,}814 \quad (26)$$

$$\Delta H_i^{t2} = \Delta H_i^{tot} - \Delta H_i^{SL} \quad (27)$$

Nas quais CN_i é o número de carbonos do componente i da mistura.

2.4.1.3 Ψ3: Cálculo de Ψ_i segundo Pedersen (1991)

Segundo Pedersen et. al. (1991) pode ser feita uma simplificação na equação (18) sem que se perca muito da precisão dos resultados. A simplificação proposta por esses autores consiste em considerar que a diferença entre as capacidades caloríficas de cada componente nas fases sólida e líquida, ΔCp_i^{SL}, é uma função linear da temperatura, estimada através da seguinte equação.

$$\Delta Cp_i^{SL} = c_1.PM_i + c_2.PM_i T \quad (28)$$

Na qual $c_1 = 0{,}3033\,\frac{cal}{g.K}$ e $c_2 = -4{,}635.10^{-4}\,\frac{cal}{g.K^2}$

Dessa forma, substituindo-se a equação (30) na equação (18):

$$\Psi_i = \exp\left\{\frac{\Delta H_i^{SL}}{RT}\left(\frac{T}{T_i^m} - 1\right) + \frac{c_1 PM_i}{R}\left[\frac{T_i^m}{T} - 1 - \ln\left(\frac{T_i^m}{T}\right)\right] + \frac{c_2 PM_i}{R}\left(\frac{T_i^{m2}}{2T} - T_i^m + \frac{T}{2}\right)\right\} \quad (29)$$

Nesse trabalho, Pedersen et. al. (1991) estimaram os valores de ΔH_i^{SL} e T_{mi} através das correlações propostas por Won (1986):

$$\Delta H_i^{SL} = 0{,}1426.PM_i.T_i^m \quad (30)$$

2.4.2 Coeficientes de Atividade das Fases Sólida e Líquida

Para a determinação dos coeficientes de atividade no presente trabalho, foram escolhidos cinco modelos termodinâmicos: o ideal considerando fase sólida única e multicomponente, o ideal considerando múltiplas fases sólidas puras, o modelo de Won modificado, o modelo de Coutinho (2006b) e o modelo de Escobar-Remolina (2006), conforme detalhamento a seguir.

2.4.2.1 Modelo Ideal: Única Fase Sólida Multicomponente (UFSI)

Na modelagem ideal, os coeficientes de atividade da fase líquida e da fase sólida são iguais à unidade, portanto:

$$x_i^S = x_i^L \Psi_i \quad (31)$$

Sabendo-se que a fase sólida é única e, portanto, $\sum_{i=1}^{n} x_i^S = 1$, o cálculo é iterativo até que se encontre o valor de T que satisfaça a essa igualdade.

2.4.2.2 Modelo Ideal: Múltiplas Fases Sólidas Puras (MFSI)

Na modelagem ideal, os coeficientes de atividade da fase líquida e da fase sólida são iguais à unidade, portanto, no equilíbrio:

$$x_i^L f_i^L = x_i^S f_i^S \tag{32}$$

Como nessa abordagem a fase sólida é considerada pura, $x_i^S = 1$, logo:

$$x_i^L = \Psi_i \tag{33}$$

Dessa forma, a identificação da temperatura em que ocorre a formação da fase sólida se dá no ponto em que a igualdade da equação (33) torna-se verdadeira para pelo menos um componente.

2.4.2.3 Modelo de Won modificado

Para descrever a não idealidade das fases líquida e sólida, a modelagem de Won (1986) baseia-se nas seguintes equações:

$$\ln \gamma_i^L = \frac{v_i^L \left(\bar{\delta}^L - \delta_i^L\right)^2}{RT} \tag{34}$$

$$\ln \gamma_i^S = \frac{v_i^S \left(\bar{\delta}^S - \delta_i^S\right)^2}{RT} \tag{35}$$

$$\bar{\delta} = \sum \phi_i \delta_i \tag{36}$$

$$\delta_i^L = \left(\frac{\Delta H^{Vap} - RT}{v} \right)_{i,L}^{1/2} \quad (37)$$

$$\delta_i^S = \left(\frac{\Delta H^{Vap} + \Delta H^{SL} - RT}{v} \right)_{i,S}^{1/2} \quad (38)$$

$$\phi_i^L = \frac{x_i^L v_i^L}{\sum x_i^L v_i^L} \quad (39)$$

$$\phi_i^S = \frac{x_i^S v_i^S}{\sum x_i^S v_i^S} \quad (40)$$

$$\Delta H_i^{SL} = 0{,}1426.PM_i.T_i^m \quad (41)$$

$$v_i^L = v_i^S = \frac{PM_i}{d_{25,i}^L} \quad (42)$$

$$d_{20,i}^L = 0{,}8155 + 0{,}6272.10^{-4}.PM_i - \frac{13{,}06}{PM_i} \quad (43)$$

Nesta dissertação, o parâmetro de solubilidade na fase líquida dos componentes das misturas e dos petróleos não foi estimado através da equação (37), mas de uma correlação mais simples e mais precisa desenvolvida por Vargas et. al. (2010), conforme a seguinte equação:

$$\delta_i^L = 2{,}904 + 26{,}302.d_{20,i}^L - 20{,}5618.d_{20,i}^{L\ 2} + 12{,}0425.d_{20,i}^{L\ 3} \quad (44)$$

O resultado de δ_i^L calculado através da equação (44) sai em SI ($MPa^{0,5}$). Para que o valor de δ_i^L fique dimensionalmente consistente com as equações utilizadas por Won, utiliza-se o fator de conversão de $MPa^{0,5}$ para $(cal/cm^3)^{0,5}$:

$$\delta_i^L\left(\frac{cal}{cm^3}\right) = \delta_i^L\left(MPa^{0,5}\right).0,4887 \quad (45)$$

A partir do equacionamento proposto por Won, obtém-se um cálculo iterativo em T, x_i^S e S_F (fração sólida precipitada). Os cálculos de S_F dentro de cada iteração de x_i^S e de T foram feitos de acordo com o método de Rachford-Rice (detalhado no Apêndice C do presente trabalho), cuja convergência foi realizada através do método de Newton (Apêndice D).

O parâmetro K_i^{SL} foi calculado a partir da equação:

$$K_i^{SL} \equiv \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{f_i^L(T,P)\gamma_i^L(T,P,x_i^L)}{f_i^S(T,P)\gamma_i^S(T,P,x_i^S)} \quad (46)$$

A temperatura inicial de aparecimento de cristais foi determinada como a temperatura na qual a fração sólida S_F tende a zero.

2.4.2.4 Modelo de Coutinho (2006b)

a) Cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida (γ_i^L)

Segundo o modelo de Coutinho, em misturas de hidrocarbonetos, a não-idealidade provém de efeitos entrópicos, como a diferença de tamanho e de volume livre, e de interações energéticas entre moléculas distintas. Conforme estudos anteriores ao trabalho de Coutinho (2006b), a não idealidade da fase líquida a baixas pressões pode ser bem descrita pelo seguinte modelo de coeficientes de atividade:

$$\ln \gamma_i^L = \ln \gamma_i^{res} + \ln \gamma_i^{comb-fv} \quad (47)$$

Os efeitos combinatorial e de volume livre foram descritos através do modelo de Flory com contribuição de volume livre, segundo a equação (48):

$$\ln \gamma_i^{comb-fv} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \tag{48}$$

Na qual:

$$\phi_i = \frac{x_i \left(V_i^{1/3} - V_{wi}^{1/3}\right)^{3,3}}{\sum_j x_j \left(V_j^{1/3} - V_{wj}^{1/3}\right)^{3,3}} \tag{49}$$

Para o termo residual ($\ln \gamma_i^{res}$), o modelo utilizado por Coutinho (2006b) é uma modificação de UNIFAC proposta por Larsen e colaboradores (1987). Como essa modificação não impacta muito no termo residual, neste trabalho utilizou-se o modelo de UNIFAC original, de acordo com as seguintes equações (SMITH et. al., 2005):

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k \nu_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i\right) \tag{50}$$

Na qual ν_{ki} é o número de grupos do tipo k na molécula i, Γ_k é o coeficiente de atividade do grupo k na mistura e Γ_k^i é o coeficiente de atividade do grupo k no grupo correspondente ao componente puro i. Esses dois últimos parâmetros foram obtidos através das seguintes equações:

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left(- \left[\ln \left(\sum_m \theta_m \tau_{mk} \right) \right] + 1 - \sum_i \frac{\theta_i \tau_{ki}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}} \right) \tag{51}$$

$$\frac{z}{2} Q_k = \frac{A_w}{2{,}5.10^9} \tag{52}$$

$$\theta_m = \frac{n_m \, z/2 \, Q_m}{\sum_m n_m \, z/2 \, Q_m} \tag{53}$$

$$\tau_{mk} = \exp\left(-\alpha_{mk} \diagup T\right) \tag{54}$$

Nas quais $\frac{z}{2}Q_k$ é um parâmetro estrutural de um determinado grupo k, A_w é a área de van der Waals da molécula, n_k é o número total de grupos k na mistura e τ_{mk} são os fatores de Boltzmann obtidos a partir dos parâmetros de interação α_{mk}.

b) Cálculo do coeficiente de atividade da fase sólida (γ_i^S)

A não idealidade da fase sólida é descrita através de uma versão preditiva do modelo UNIQUAC, de acordo com as seguintes equações:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^{n} x_i \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2}\sum_{i=1}^{n} q_i x_i \ln\frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_{i=1}^{n} x_i q_i \ln\left[\sum_{j=1}^{n} \theta_j \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{q_i RT}\right)\right] \tag{55}$$

$$\ln\left(\gamma_i^S\right) = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\frac{nG^E}{RT}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{56}$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{n} x_j r_j} \tag{57}$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{n} x_j q_j} \tag{58}$$

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{z}\left(\Delta H_i^{Slbm} - RT\right) \tag{59}$$

$$\Delta H_i^{Slbm} = \Delta H_i^{Vap} + \Delta H_i^{SL} \tag{60}$$

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji} = \lambda_{jj} \tag{61}$$

2.4.2.5. Modelo de Escobar-Remolina (2006)

O modelo de Escobar-Remolina (E-R) é um modelo de múltiplas fases sólidas puras ideais (x_i^S=1 e γ_i^S=1), que corrige a não idealidade da fase líquida, o que resulta na seguinte equação:

$$x_i^L \gamma_i^L = \Psi_i \tag{62}$$

A não idealidade da fase líquida, no artigo original, foi corrigida através de uma equação de estado. No presente trabalho, utilizou-se a versão preditiva do modelo de Wilson proposta por Coutinho et. al. em 1995, por uma questão de simplicidade e por se saber que, em baixa pressão, essa alteração não influencia significativamente os resultados calculados.

$$\ln \gamma_i^L = -x_{ii} \ln\left[x_i + x_j \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \right] \tag{63}$$

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{z}\left(\Delta H_i^{Slbm} - RT\right) \tag{64}$$

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji} = \lambda_{jj} \tag{65}$$

Sendo j o hidrocarboneto de menor cadeia.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Verificação da Consistência dos Modelos em Relação a Misturas Sintéticas de Referência

O programa em SciLab desenvolvido para a realização desse trabalho foi testado através do cálculo da TIAC de três misturas sintéticas para as quais se conhecia o valor da TIAC experimental por DSC e o valor de TIAC estimado em trabalhos de referência, utilizando os mesmos modelos termodinâmicos citados nesses trabalhos. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Comparação da TIAC calculada no presente trabalho com a TIAC calculada nos artigos de referência para as misturas sintéticas

Amostra	TIAC calculada (Referência)				TIAC calculada (Presente Trabalho)			
	Ideal	Won	E-R	Coutinho	Ideal	Won	E-R	Coutinho
MS1	63,61	63,39	-	-	63,01	62,97	-	-
MS2	-	-	25,75	-	-	-	26,71	-
MS3	-	-	-	17,95	-	-	-	19,70

Observa-se que as diferenças entre os valores calculados nos trabalhos de referência e os valores calculados neste trabalho são baixas, exceto para a mistura sintética 3. Nesse caso, o erro pode ter sido causado pelas propriedades de fusão utilizadas, uma vez que o artigo de Ruffier-Méray (1997), referência para a mistura 3, não traz correlações para as estimativas dessas propriedades; ao contrário do que ocorre com as misturas sintéticas 1 e 2. Para a realização do cálculo da mistura sintética 3, foram utilizadas propriedades consultadas em literatura. Sendo assim, pode-se dizer que os modelos implementados para esse trabalho são capazes de prever a TIAC de misturas de hidrocarbonetos com exatidão semelhante à dos modelos de referência para cada mistura sintética.

3.2 **Verificação da Aderência dos Resultados de TIAC Calculada em Relação à TIAC Experimental de Misturas Sintéticas**

Para a verificação da capacidade dos modelos implementados nesse trabalho na predição dos valores de TIAC experimental, foram calculados os valores de TIAC das misturas sintéticas 1, 2 e 3 através de todos os modelos em teste. Esses valores foram comparados com o valor experimental, e os resultados constam na tabela 3.

Tabela 3 – TIAC calculada *versus* TIAC experimental das misturas sintéticas

Am.	TIAC	TIAC calculada					Erro Médio				
	Exp.	UFSI	MFSI	Won	E-R	Coutinho	UFSI	MFSI	Won	E-R	Coutinho
MS1	62,45	63,01	50,72	62,97	71,78	57,16	0,555	-11,73	0,522	9,33	-5,29
MS2	24,2	20,53	4,85	21,62	26,71	26,47	-3,67	-19,35	-2,58	2,51	2,27
MS3	17,65	16,42	-0,541	17,88	-	19,70	-1,24	-18,19	0,231	-	2,05

Observa-se que os erros médios são, em geral, mais baixos quando se considera o modelo de Won, e bastante altos quando se considera o modelo ideal de múltiplas fases sólidas.

Também é importante notar que o desempenho de cada modelo depende da mistura sintética ao qual está sendo aplicado, uma vez que essas misturas apresentam características diferentes. Esperava-se que a mistura sintética 1, por ser composta apenas de n-parafinas pesadas, apresentasse um comportamento bastante próximo do ideal, o que foi comprovado pelo pequeno erro médio apresentado por esse modelo. O modelo de Won também apresentou um erro bastante baixo porque o parâmetro de solubilidade de cada n-parafina tanto na solução líquida quanto na solução sólida é provavelmente bastante semelhante ao parâmetro de solubilidade médio de cada fase. Isso faz com que o valor do coeficiente de atividade de cada componente da mistura seja bastante próximo da unidade (idealidade). Os modelos de Escobar-Remolina e de Coutinho, desenvolvidos para misturas não ideais, não representaram bem o comportamento da mistura sintética 1.

A mistura sintética 2 foi descrita com um erro médio razoavelmente alto tanto pelo modelo ideal como pelos modelos que corrigem as não idealidades das fases.

A diferença é que os modelos ideal e de Won erram para baixo, enquanto os modelos de Escobar-Remolina e Coutinho erram para cima.

Da mistura sintética 3 já se esperava um comportamento próximo ao não-ideal, pois o solvente das parafinas pesadas é leve e aromático. O modelo de Won, conforme os dados apresentado na tabela 3, representou bem o comportamento da mistura sintética 3, de forma coerente com o esperado. O modelo de Coutinho, porém, não obteve um bom desempenho para essa mistura, provavelmente devido ao já citado fato de que o artigo de referência não informa as correlações utilizadas para o cálculo das propriedades dos componentes.

3.3 **Determinação das Modelagens Termodinâmicas Adequadas à Previsão da Precipitação de Parafinas em Petróleos Brasileiros**

Para os petróleos estudados nesse trabalho, da mesma forma como ocorreu para as misturas sintéticas, os modelos de múltiplas fases sólidas apresentaram erros bastante altos. Por esse motivo, decidiu-se por apresentar aqui apenas os modelos de única fase sólida (ideal, Won e Coutinho).

Considerando que o programa em SciLab desenvolvido para esse trabalho demonstrou-se capaz de prever os valores de TIAC das misturas sintéticas com exatidão adequada para modelos de única fase sólida, o mesmo foi utilizado com os dados composicionais dos petróleos brasileiros escolhidos para esse trabalho. Para a determinação da modelagem termodinâmica que apresenta melhor desempenho na previsão da TIAC de petróleos brasileiros, foram realizados alguns estudos prévios que permitiram conhecer os efeitos de cada variável sobre os resultados obtidos. Primeiramente, estudou-se o efeito da escolha dos compostos que precipitariam ou não nos petróleos, considerando todas as combinações possíveis entre as correlações para cálculo de Ψ_i e de coeficiente de atividade; com isso, mostrou-se também a influência do modelo de não idealidade escolhido sobre os resultados. Em seguida, verificou-se a influência da inserção de estimativas de composição de resíduos sobre os resultados obtidos pelos modelos e tentou-se agrupar os petróleos de acordo com a exatidão do resultado calculado para cada um, considerando suas propriedades físicas e químicas.

3.3.1 Estudo do Efeito dos Compostos que Precipitam e do Modelo de Não-Idealidade

A escolha dos pseudocomponentes utilizando a metodologia adotada nesse trabalho pode ter levado à inclusão espúria na modelagem de componentes que precipitam em temperatura muito superior à de precipitação dos componentes reais do petróleo. Assim, nesse item foi realizado o seguinte estudo: a temperatura de fusão de classes de substâncias foi artificialmente diminuída de forma significativa, de modo a garantir que compostos de uma determinada classe não precipitam. Assim, as opções de precipitação são: 1) todos podem precipitar; 2) só podem precipitar n-parafinas, isoparafinas e naftênicos; 3) só podem precipitar n-parafinas e isoparafinas; e 4) só podem precipitar n-parafinas.

As Tabelas E-1 a E-4 do Apêndice E mostram os resultados de TIAC calculada, obtidos a partir dos modelos ideais de única fase sólida (UFSI), considerando as três formas propostas para o cálculo de Ψ_i apresentadas na seção 2.4.1 e os diversos componentes que podem precipitar dos petróleos.

A partir dos dados obtidos, foram elaborados gráficos dos valores experimentais *versus* valores calculados pelo modelo ideal considerando única fase sólida (Figuras 1 a 4), a partir dos quais observou-se que: a) a grande maioria dos erros é negativa, ou seja, o modelo ideal de única fase sólida tende a errar para baixo a predição dos valores de TIAC dos petróleos; b) para o caso em que todos os compostos podem precipitar, parece haver uma compensação de erros positivos e negativos, qualquer que seja o modelo de Ψ_i utilizado, o que pode levar a um erro médio baixo; c) os erros se encontram mais próximos à diagonal quando se utiliza a correlação 2 para o cálculo dos valores de Ψ_i.

É importante observar que uma das motivações para os erros negativos pode ter sido a escolha das moléculas que representam cada tipo de hidrocarboneto em cada corte dos petróleos, já que sempre se escolheram os compostos com o menor ponto de fusão possível.

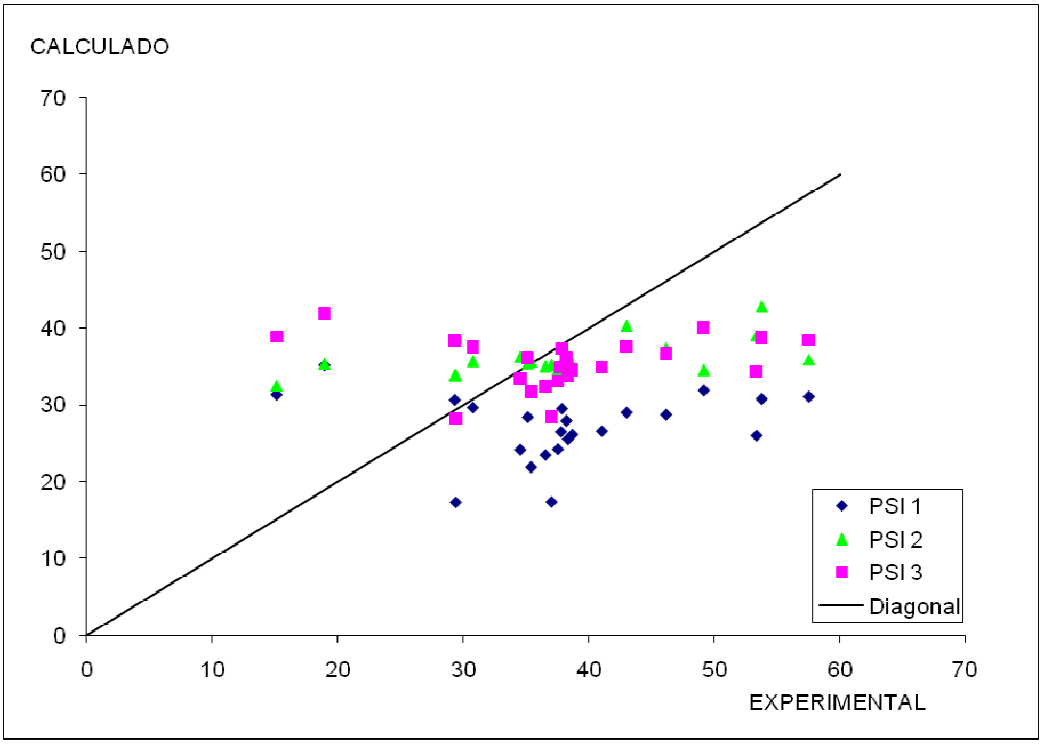

Figura 1 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC (UFSI), considerando que todos os componentes precipitam

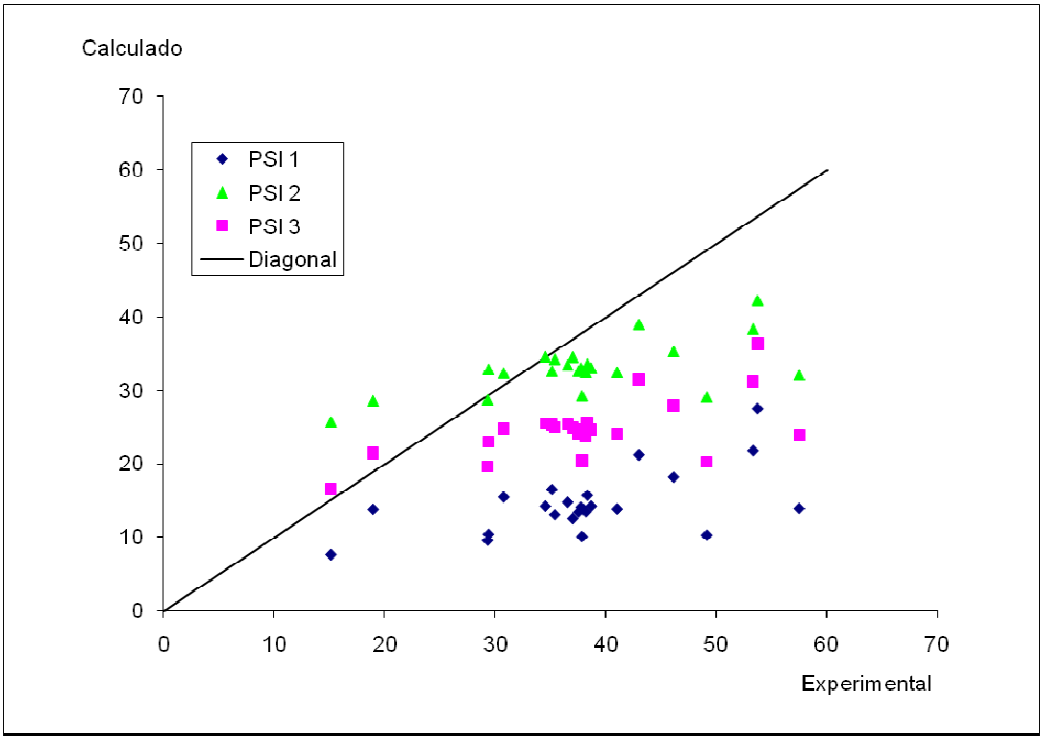

Figura 2 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC (UFSI), considerando que precipitam apenas compostos naftênicos

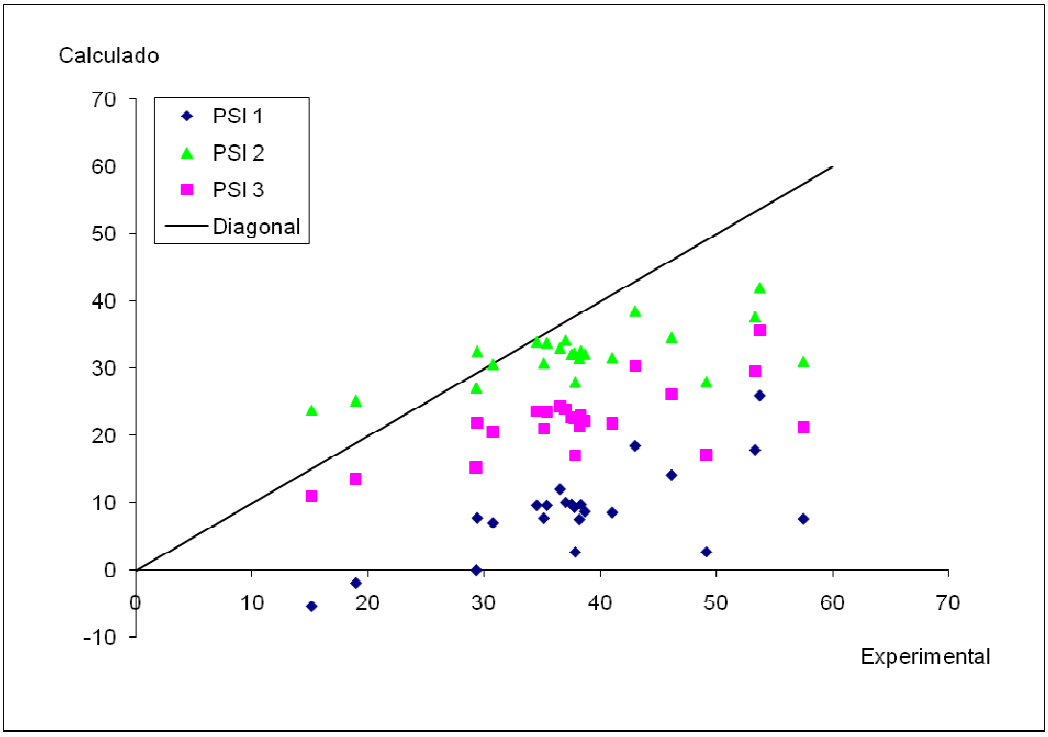

Figura 3 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC (UFSI), considerando que precipitam apenas i-parafinas

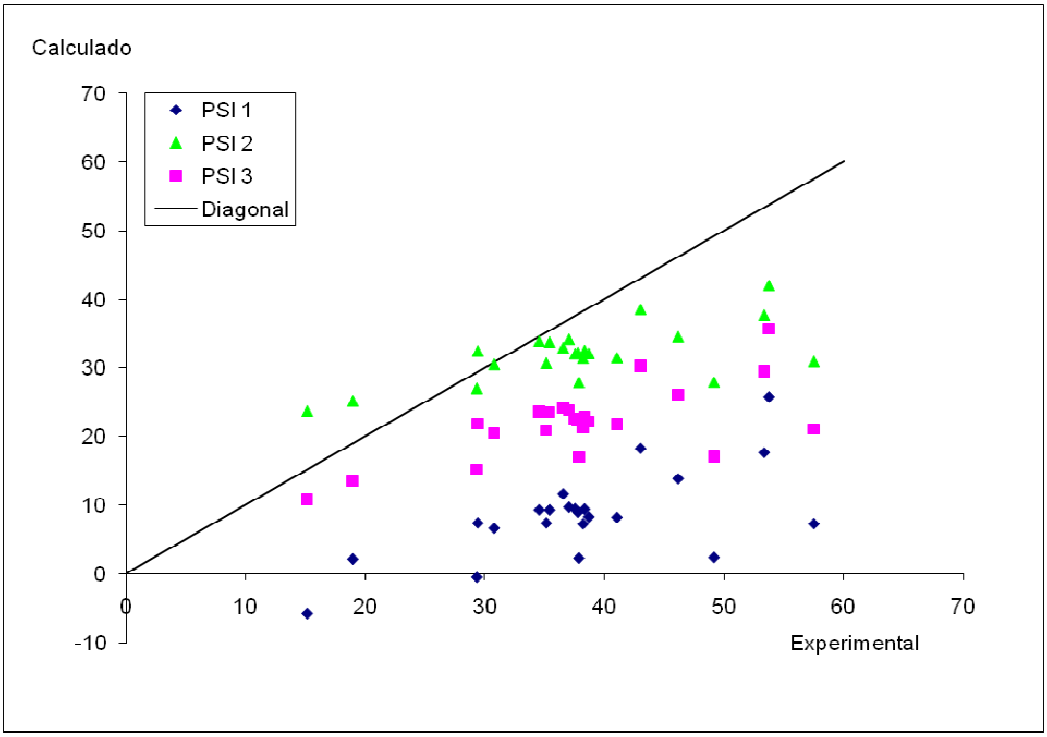

Figura 4 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC (UFSI), considerando que precipitam apenas n-parafinas

As mesmas observações podem ser feitas na Tabela 4, na qual os menores valores de erro médio, erro médio absoluto e erro quadrático médio são sempre referentes à estimativa 2 de Ψ_i, considerando única fase sólida. É importante salientar que, mesmo para o modelo ideal considerando única fase sólida com Ψ_i calculado pelo método 2, o erro médio é baixo por uma questão de compensação entre erros positivos e negativos, mas os valores pontuais podem ser grandes, chegando a 21 ℃ em alguns casos.

Tabela 4 – Erros Médios da TIAC calculada em relação aos valores experimentais

	UFSI	**UFSI**	**UFSI**
TODOS	**Ψ1**	**Ψ2**	**Ψ3**
Erro Médio	-10,887	-2,133	-2,462
Erro Médio Absoluto	13,828	6,525	7,987
Erro Quadrático Médio	15,220	8,894	10,591
	UFSI	**UFSI**	**UFSI**
ATÉ NAFTÊNICOS	**Ψ1**	**Ψ2**	**Ψ3**
Erro Médio	-23,395	-4,954	-13,237
Erro Médio Absoluto	23,395	7,161	13,579
Erro Quadrático Médio	24,752	9,461	15,412
	UFSI	**UFSI**	**UFSI**
ATÉ I-PARAFINA	**Ψ1**	**Ψ2**	**Ψ3**
Erro Médio	-29,390	-5,956	-15,871
Erro Médio Absoluto	29,390	7,530	15,871
Erro Quadrático Médio	30,220	9,817	17,471
	UFSI	**UFSI**	**UFSI**
ATÉ N-PARAFINA	**Ψ1**	**Ψ2**	**Ψ3**
Erro Médio	-27,696	-5,991	-15,927
Erro Médio Absoluto	28,801	7,556	15,927
Erro Quadrático Médio	29,910	9,837	17,521

Com os valores dos erros de previsão da TIAC de cada petróleo, elaboraram-se gráficos comparativos entre as diferentes considerações com relação aos compostos que precipitam (Figuras 5 a 7). Foi possível observar que: a) comparando-se os resultados que consideram que todos os compostos presentes podem precipitar com os resultados que fixam os compostos que precipitam em n, iso e cicloparafinas, há uma nítida diferença entre os erros obtidos para as diferentes formas de se calcular Ψ_i, sempre com tendência a resultados mais baixos de TIAC calculada quando se fixam os compostos passíveis de precipitação em n, iso e cicloparafinas; b) comparando-se os resultados que fixam os compostos que precipitam em n, iso e cicloparafinas com os resultados que consideram somente n e iso-parafinas, a distância dos valores em relação à diagonal diminui, indicando que a

previsão de TIAC está sendo menos influenciada pelo tipo de composto que precipita; c) quando os erros obtidos considerando-se que n e iso-parafinas precipitam são comparados aos erros em que se fixam os compostos na fase sólida em n-parafinas apenas, não há diferença significativa entre os erros obtidos.

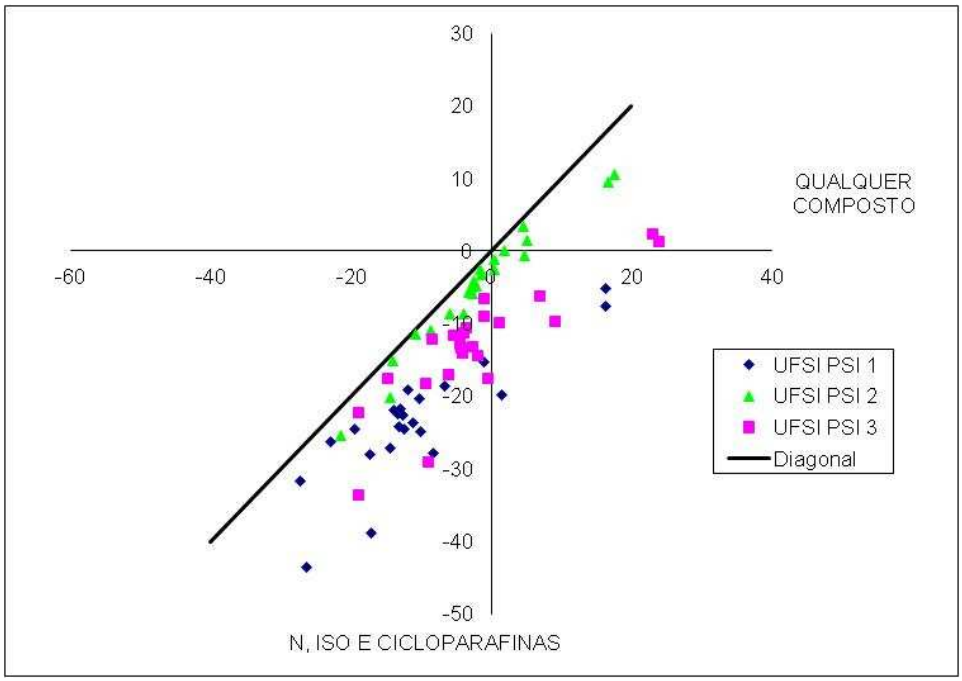

Figura 5 – Comparação entre os erros do modelo UFSI, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n, iso e cicloparafinas *vs* Todos os compostos

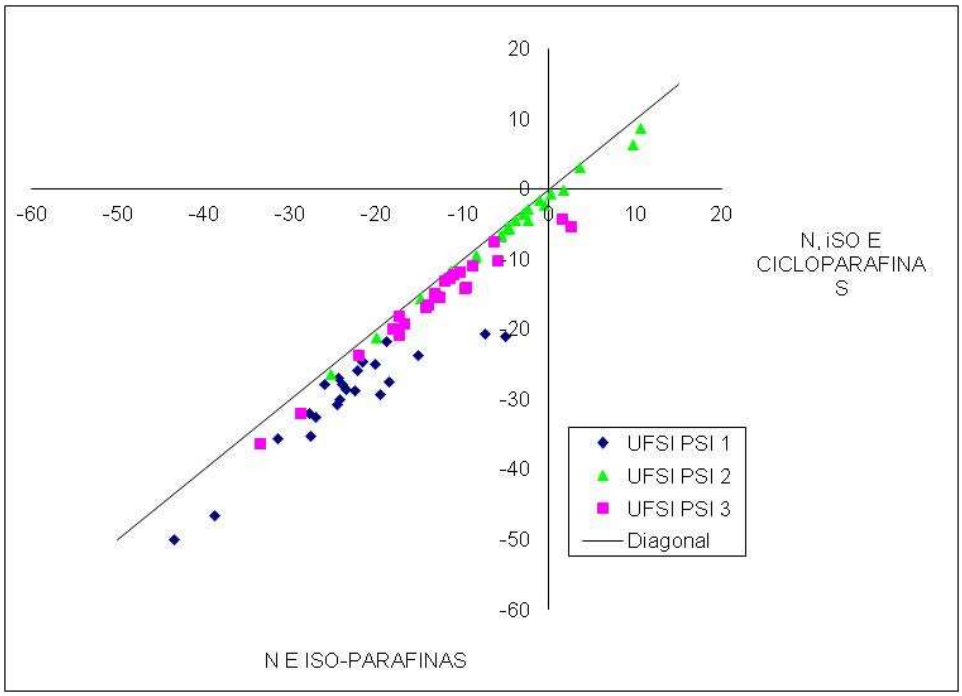

Figura 6 – Comparação entre os erros do modelo UFSI, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n e iso-parafinas *vs* n, iso e cicloparafinas

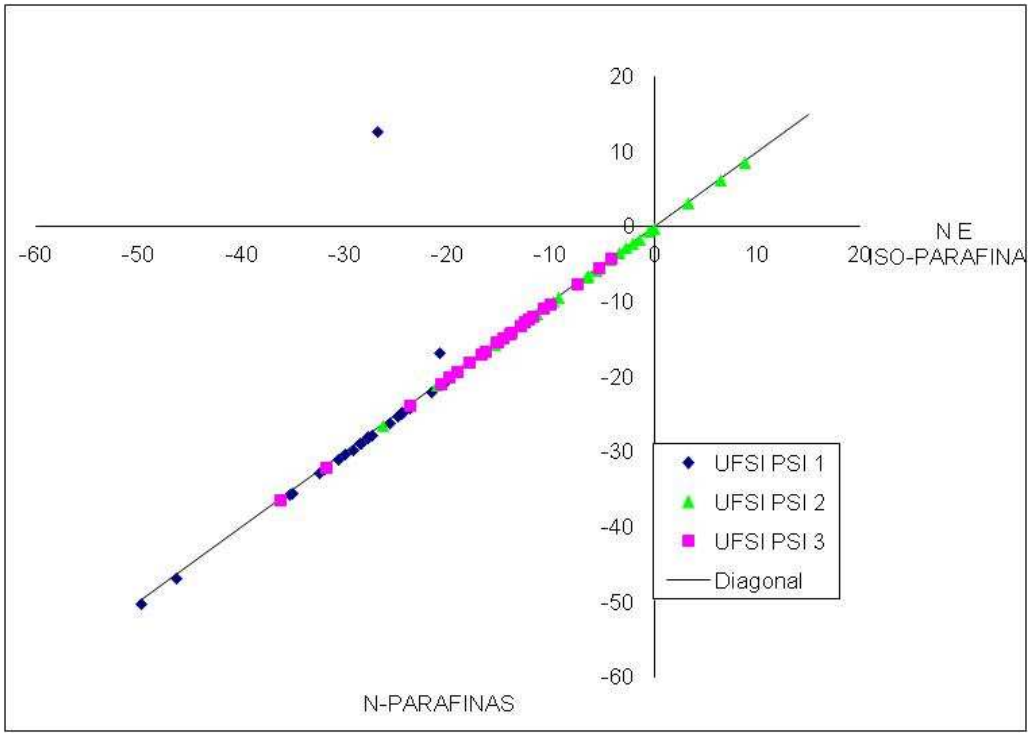

Figura 7 – Comparação entre os erros do modelo UFSI, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n-parafinas *vs* n e iso-parafinas

Após a avaliação dos dados obtidos pela modelagem ideal, verificou-se também que os menores erros médios ocorreram quando se considerou que qualquer composto poderia precipitar, o que induz à interpretação de que outros compostos coprecipitam com os compostos saturados quando se atinge a TIAC de um petróleo. Entretanto, deve-se levar em consideração que a composição do resíduo não foi levada em conta nos cálculos de equilíbrio. Assim, os resultados encontrados até aqui podem estar indicando a necessidade de acrescentar na modelagem uma maior presença de moléculas mais pesadas, que precipitam em temperaturas maiores.

Visando a avaliar o efeito da não idealidade, decidiu-se por realizar o mesmo teste, dessa vez considerando fases não ideais, com os coeficientes de atividade calculados através do modelo de Won (1986). Também testaram-se as várias formas de se calcular Ψ_i, apesar de se saber que a correlação utilizada originalmente utilizada por Won para o cálculo de Ψ_i é a de número 3. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas E-5 a E-8 do Apêndice E.

A partir dos dados obtidos, foram elaborados gráficos dos valores experimentais versus valores calculados pelo modelo de Won (Figuras 8 a 11), a partir dos quais observou-se que: a) os erros mantêm a tendência a serem

negativos, exceto no caso em que qualquer composto presente na mistura pode precipitar, no qual os erros são positivos e bastante distantes da diagonal; b) Os erros para o modelo 2 de Ψ_i são os que mais se aproximam da diagonal, quaisquer que sejam os tipos de compostos precipitáveis.

O mesmo pode ser observado na tabela 5, na qual os menores valores de erro médio, erro médio absoluto e erro quadrático médio são sempre referentes à estimativa 2 de Ψ_i, mesmo quando os valores são bastantes altos, como ocorre quando se considera que todos os compostos podem precipitar. Também aqui se observa que, mesmo para o modelo Won com Ψ_i calculado pelo método 2, os valores pontuais podem ser grandes, chegando a 93℃ para o caso em que todos os compostos são precipitáveis, e a 25℃ para os demai s casos.

Os erros negativos já eram esperados, devido à escolha dos pseucomponentes. O desempenho ruim para a previsão de TIAC quando todos os compostos podem precipitar pode ter ocorrido por efeito dos parâmetros de solubilidade, já que alguns compostos não parafínicos apresentam parâmetros acima da média, o que lava à precipitação em temperaturas maiores do as parafinas precipitariam.

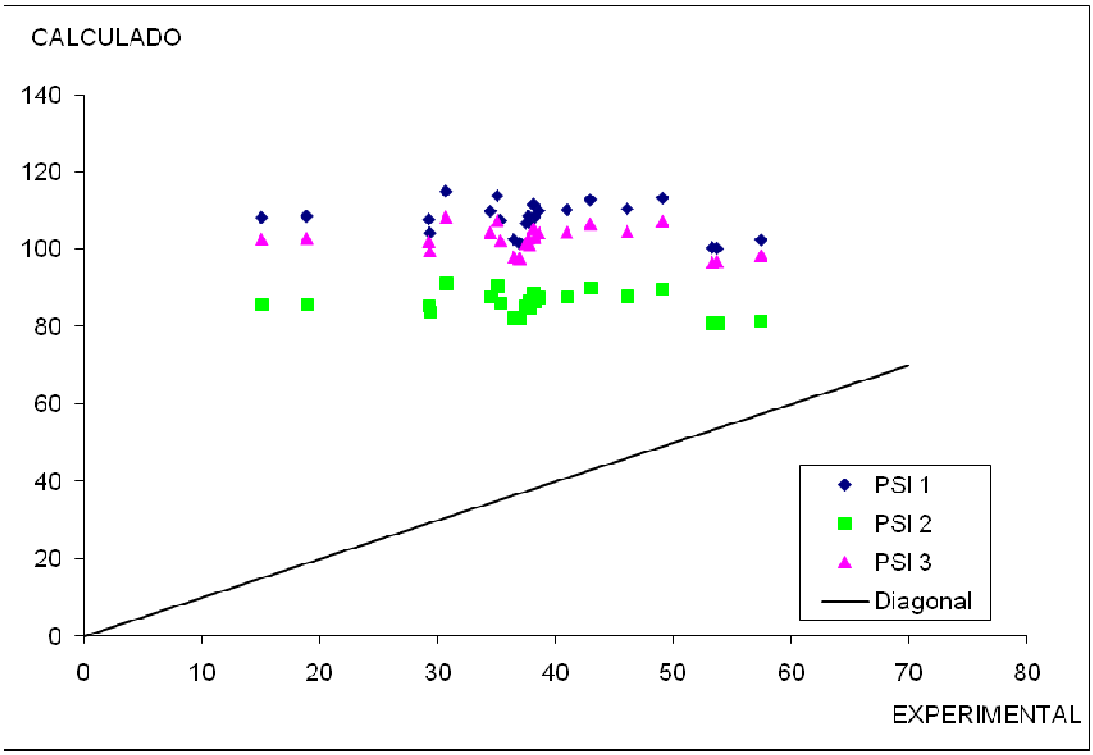

Figura 8 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que todos os componentes precipitam e modelo de Won.

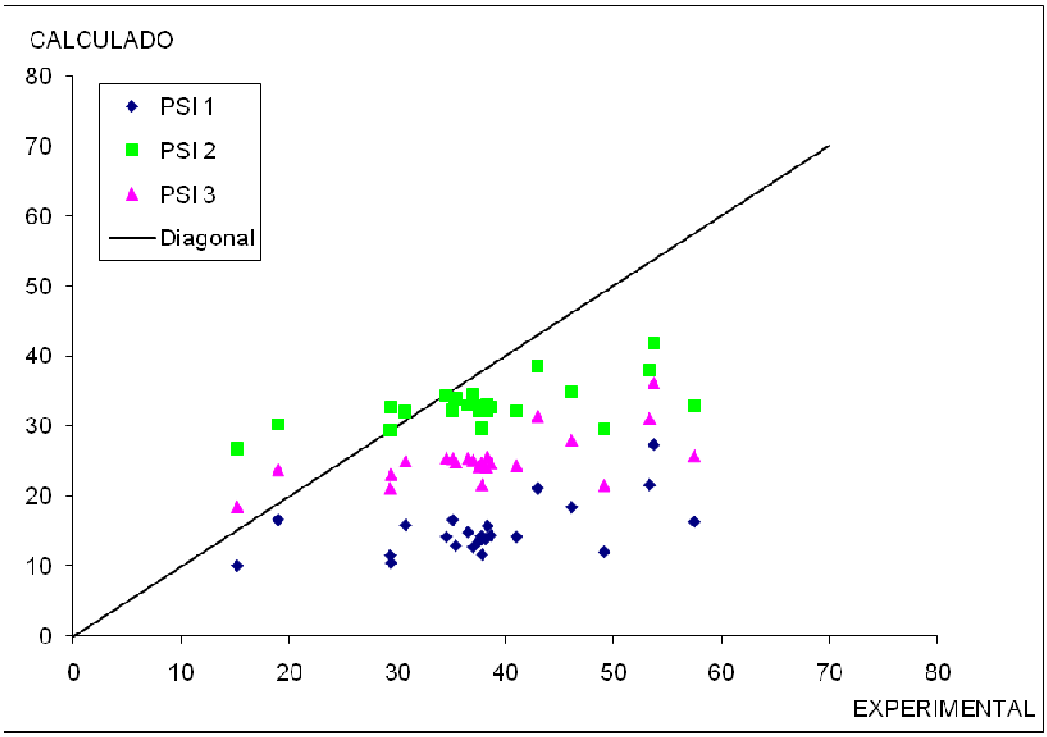

Figura 9 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que precipitam até compostos naftênicos e modelo de Won.

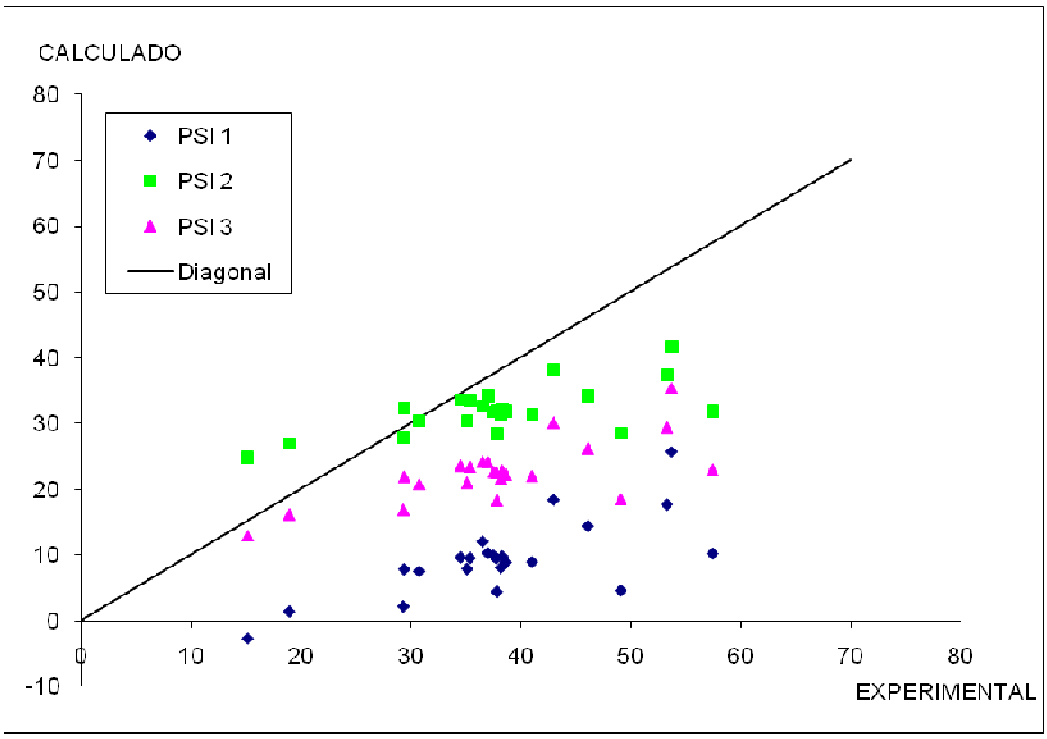

Figura 10 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que precipitam até i-parafinas e modelo de Won.

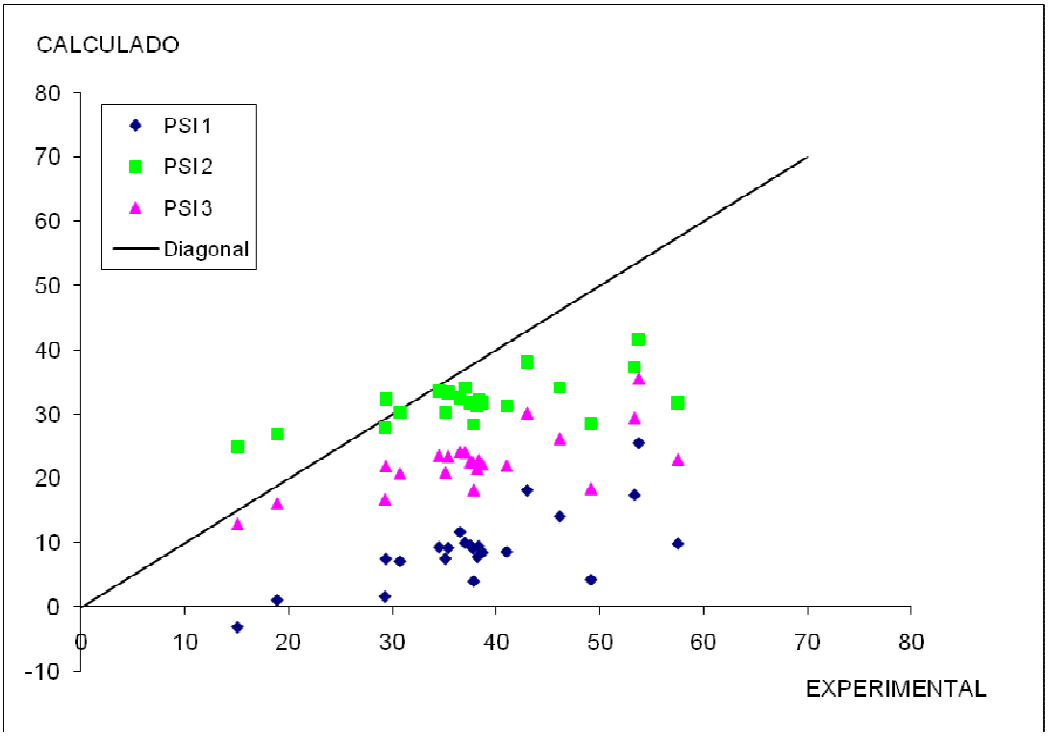

Figura 11 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que precipitam até n-parafinas e modelo de Won.

Tabela 5 - Médias dos Erros da TIAC calculada em relação aos valores experimentais

	WON UFS	WON UFS	WON UFS
TODOS	**Ψ1**	**Ψ2**	**Ψ3**
Erro Médio	69,938	47,942	64,600
Erro Médio Absoluto	69,938	47,942	64,600
Erro Quadrático Médio	70,916	49,176	65,552
	WON UFS	**WON UFS**	**WON UFS**
ATÉ NAFTENICOS	**Ψ1**	**Ψ2**	**Ψ3**
Erro Médio	-22,819	-4,967	-12,817
Erro Médio Absoluto	22,819	7,384	13,519
Erro Quadrático Médio	24,258	9,572	15,100
	WON UFS	**WON UFS**	**WON UFS**
ATÉ I-PARAFINA	**Ψ1**	**Ψ2**	**Ψ3**
Erro Médio	-28,695	-5,978	-15,378
Erro Médio Absoluto	28,695	7,773	15,378
Erro Quadrático Médio	29,503	9,902	17,020
	WON UFS	**WON UFS**	**WON UFS**
ATÉ N-PARAFINA	**Ψ1**	**Ψ2**	**Ψ3**
Erro Médio	-28,899	-6,010	-15,422
Erro Médio Absoluto	28,899	7,797	15,422
Erro Quadrático Médio	29,701	9,921	17,060

Com os valores dos erros de previsão da TIAC de cada petróleo, elaboraram-se gráficos comparativos entre as diferentes considerações com relação aos

compostos que precipitam (Figuras 12 a 14). Nesses gráficos, também foi possível observar que: a) da mesma forma que na modelagem ideal, comparando-se os resultados que consideram que todos os compostos presentes podem precipitar com os resultados que fixam os compostos que precipitam em n, iso e cicloparafinas, há diferença significativa entre os erros obtidos para as diferentes formas de se calcular Ψ_i, sempre com tendência a resultados mais baixos de TIAC calculada quando se fixam os compostos passíveis de precipitação em n, iso e cicloparafinas. Porém, todos os erros se encontram bastante distantes do valor zero, qualquer que seja a correlação utilizada para calcular os valores de Ψ_i; b) comparando-se os resultados que fixam os compostos que precipitam em n, iso e cicloparafinas com os resultados que consideram que somente n e iso-parafinas estão presentes na fase sólida, a diferença entre os erros é pequena, indicando que a previsão praticamente não é mais influenciada pela diferença entre os tipos de compostos que precipitam. c) quando os erros obtidos considerando-se que n e iso-parafinas são comparados aos erros em que se fixam os compostos na fase sólida em n-parafinas apenas, não há diferença significativa.

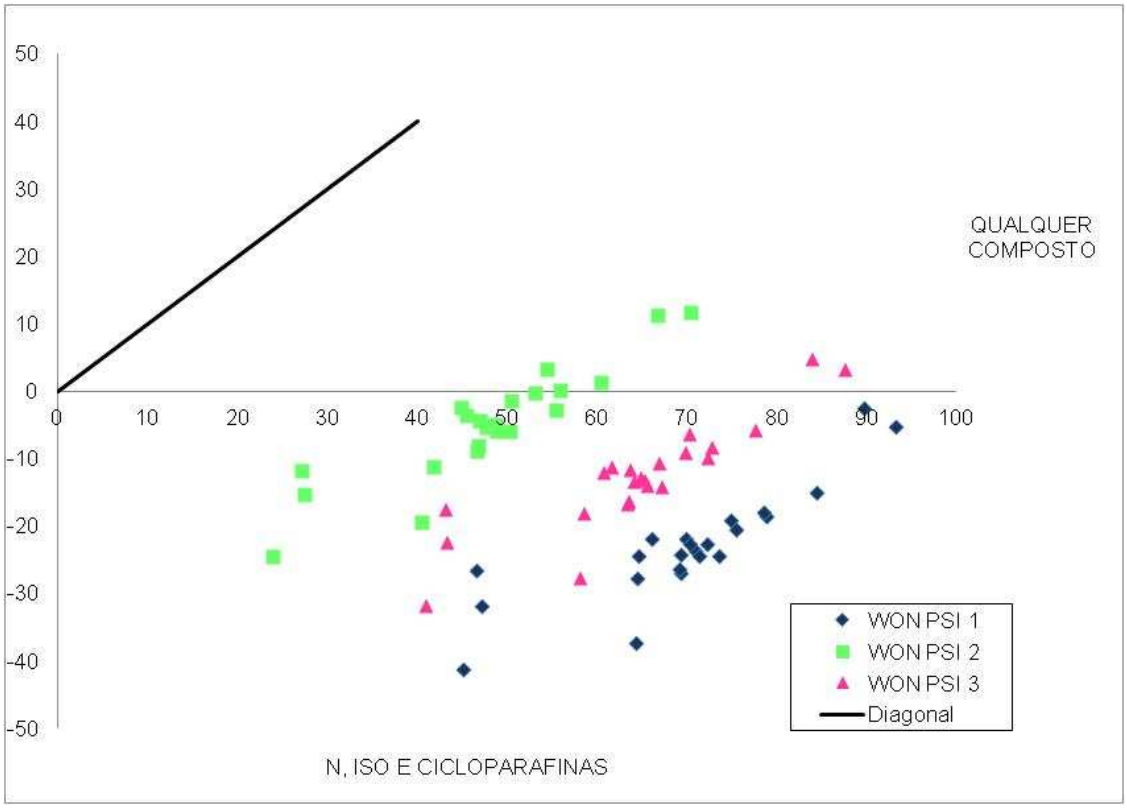

Figura 12 – Comparação entre os resultados do modelo de Won, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n, iso e cicloparafinas *vs* Todos os compostos

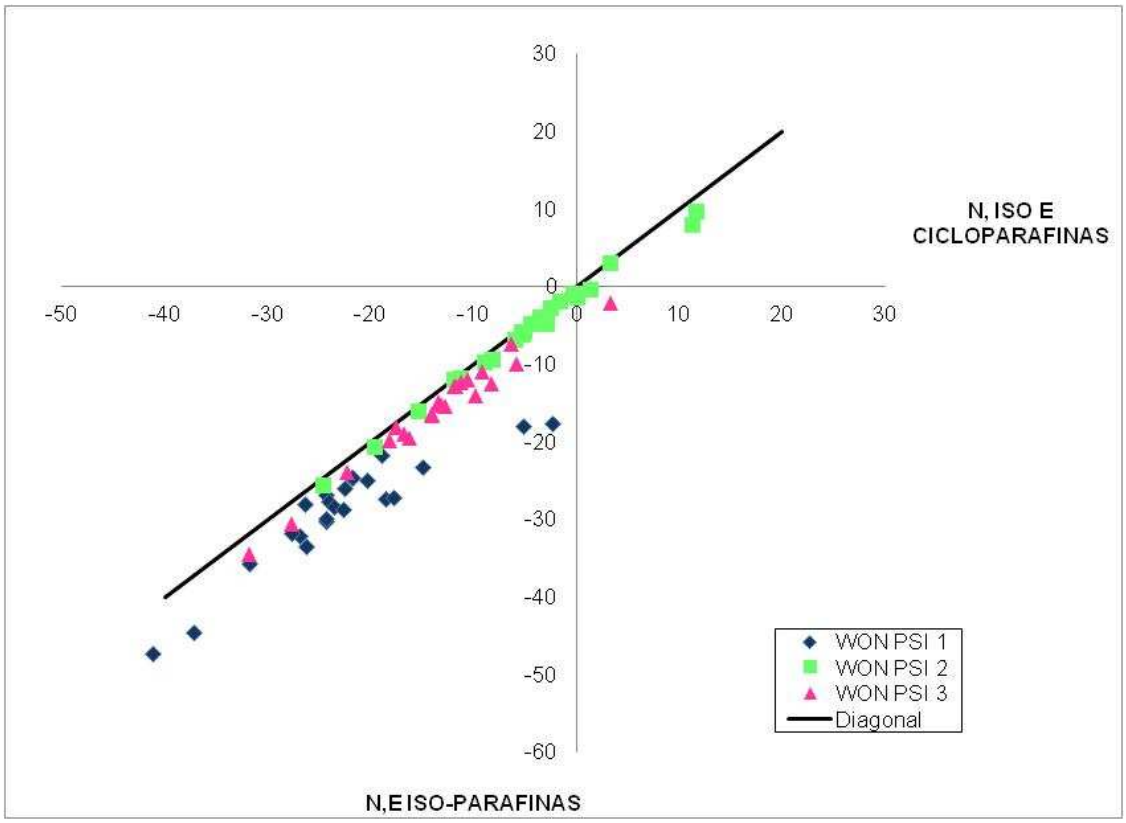

Figura 13 – Comparação entre os resultados do modelo de Won, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n e iso-parafinas *vs* n, iso e cicloparafinas

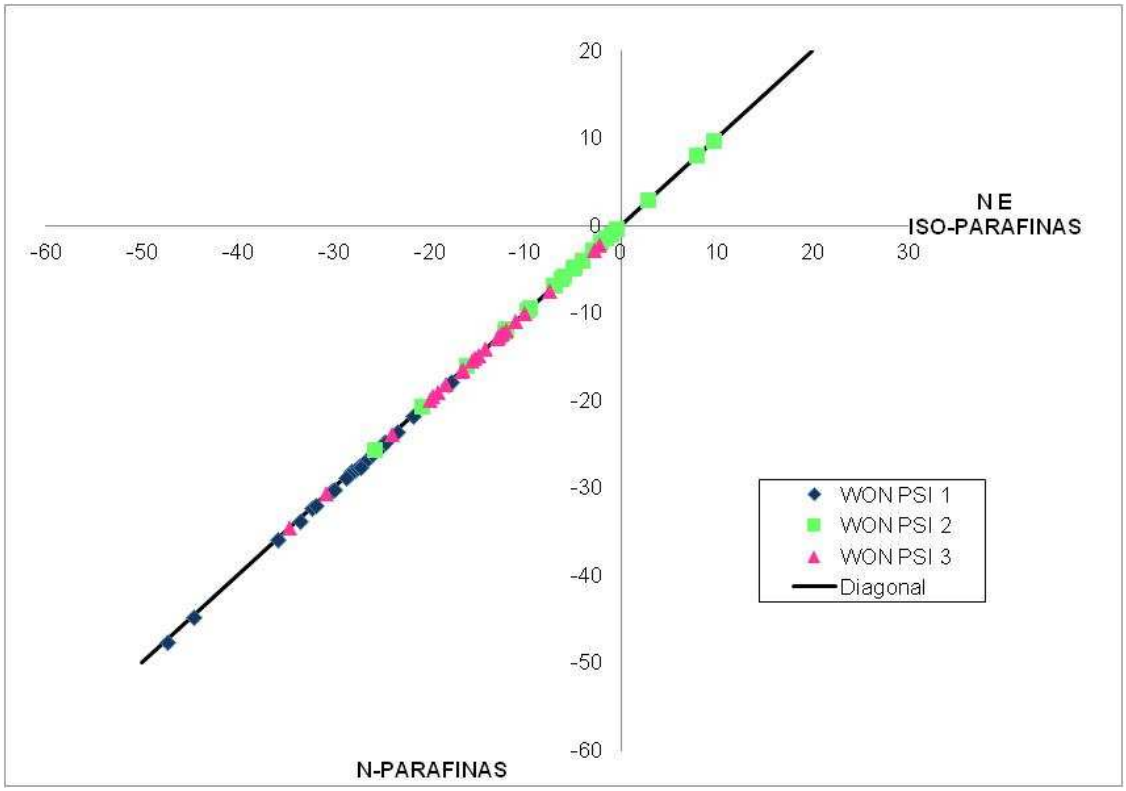

Figura 14 – Comparação entre os resultados do modelo de Won, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n-parafinas *vs* n e iso-parafinas

É interessante observar que os valores de erro médio para os modelos de Won e ideal com única fase sólida se equivalem qualquer que seja o modelo utilizado para o cálculo de Ψ_i, exceto para o caso em que todos os compostos presentes na fase líquida podem precipitar (em que o modelo de Won apresenta desempenho pior que o UFSI). Esse efeito pode ser explicado pelos parâmetros de solubilidade dos compostos saturados no modelo de Won, que são semelhantes entre si, o que torna o coeficiente de atividade dessa fase próximo à unidade. Esse fato também pode ser facilmente notado nos gráficos 15 a 18, nos quais mostram-se os erros da modelagem ideal de única fase sólida versus os erros da modelagem de Won, para todos os modelos de cálculo de Ψ_i estudados e para todos os casos de compostos precipitáveis.

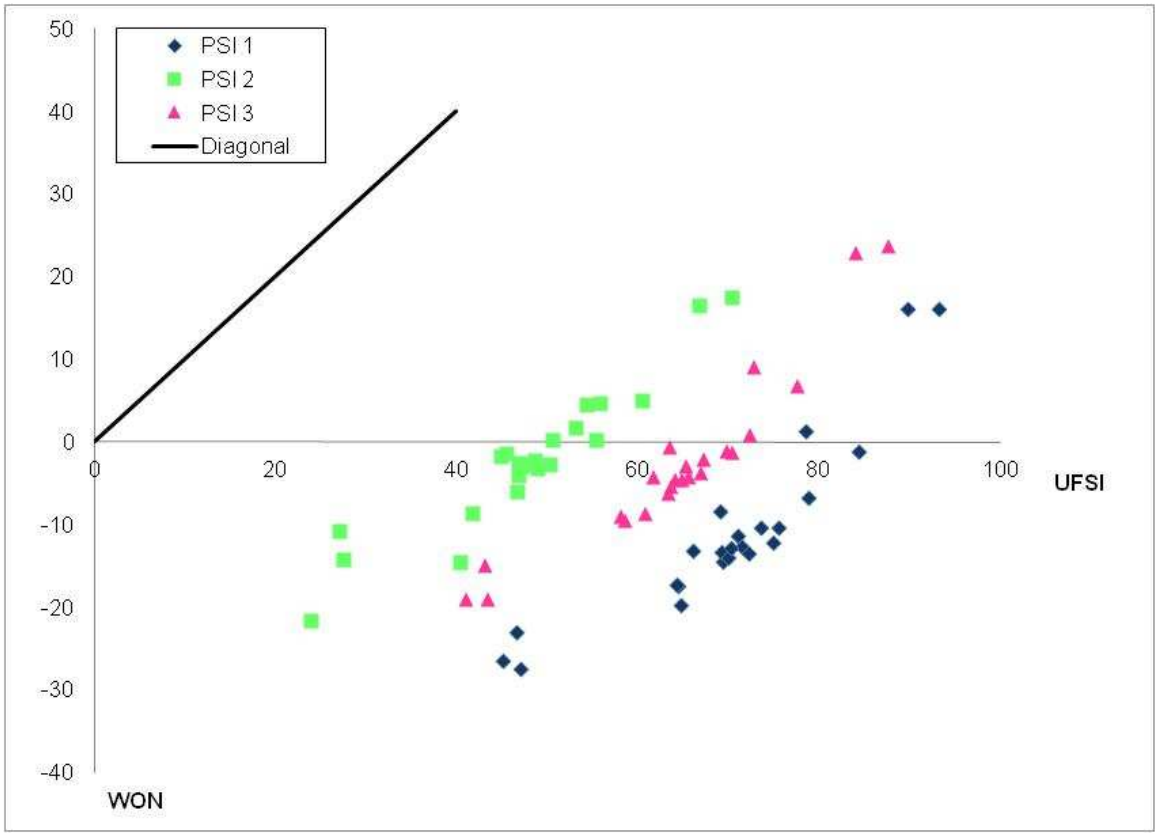

Figura 15 – Comparação entre os erros do modelo de Won e UFSI, quando todos os compostos são precipitáveis

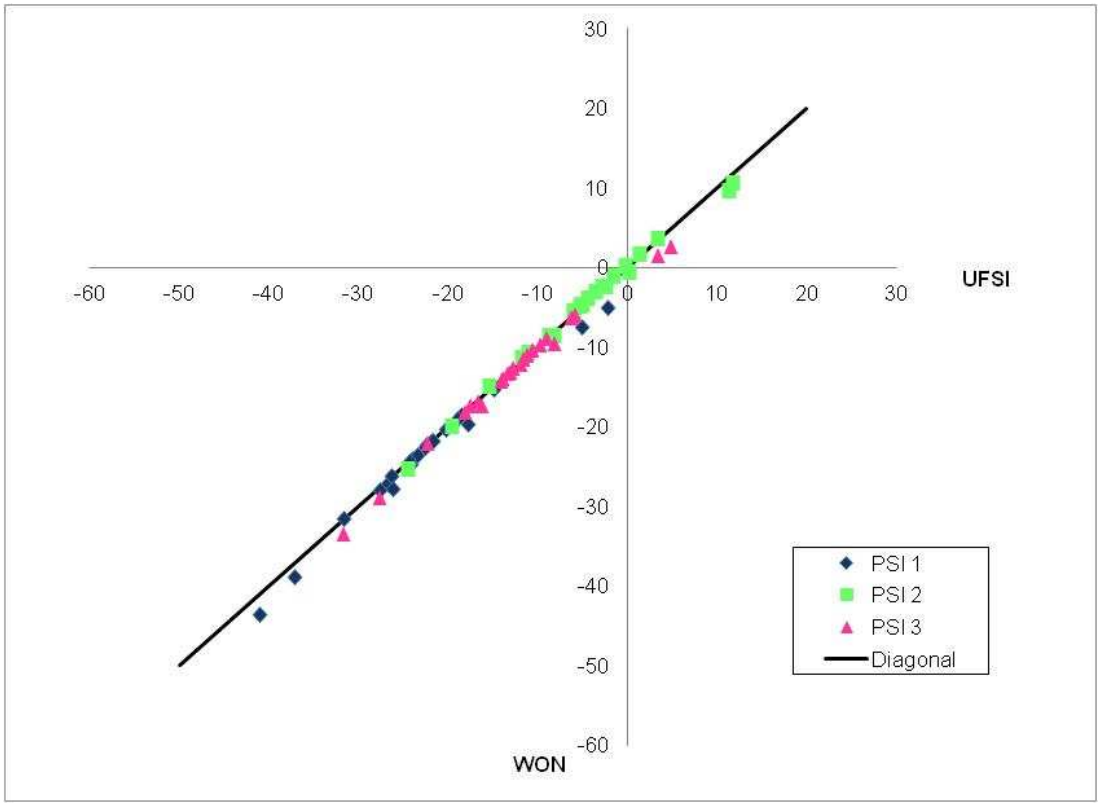

Figura 16 – Comparação entre os erros do modelo de Won e UFSI, quando apenas n, iso e cicloparafinas são precipitáveis

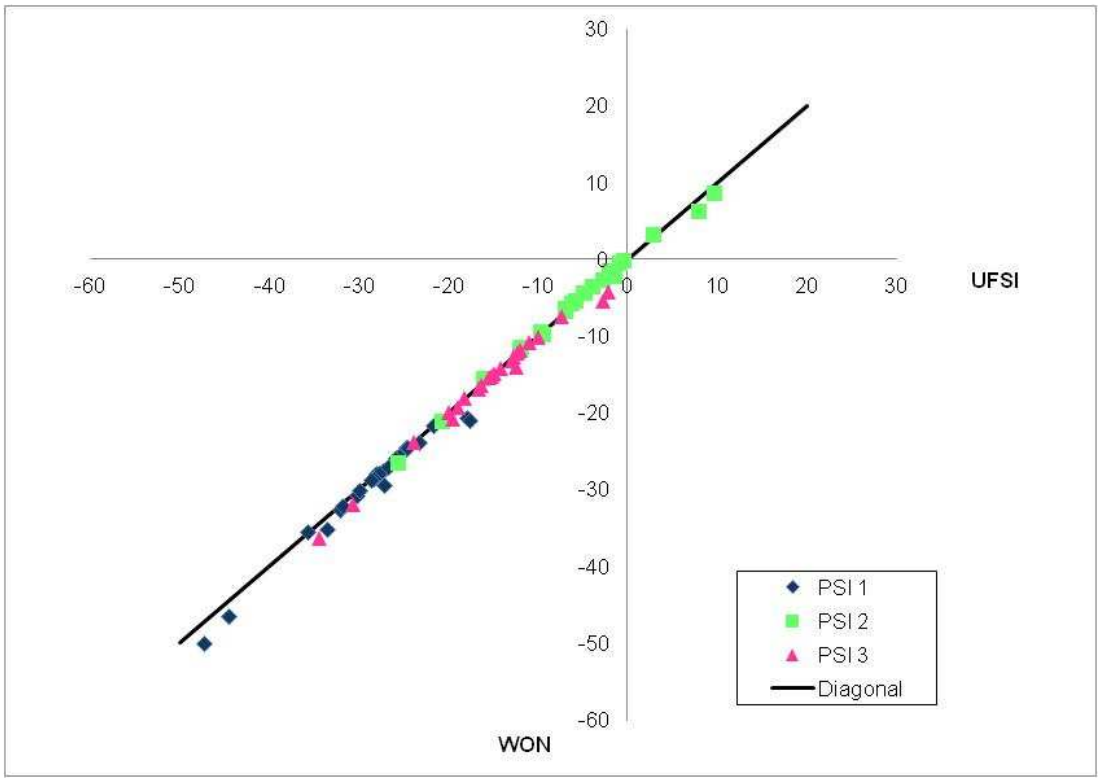

Figura 17 – Comparação entre os erros do modelo de Won e UFSI, quando apenas n e iso-parafinas são precipitáveis

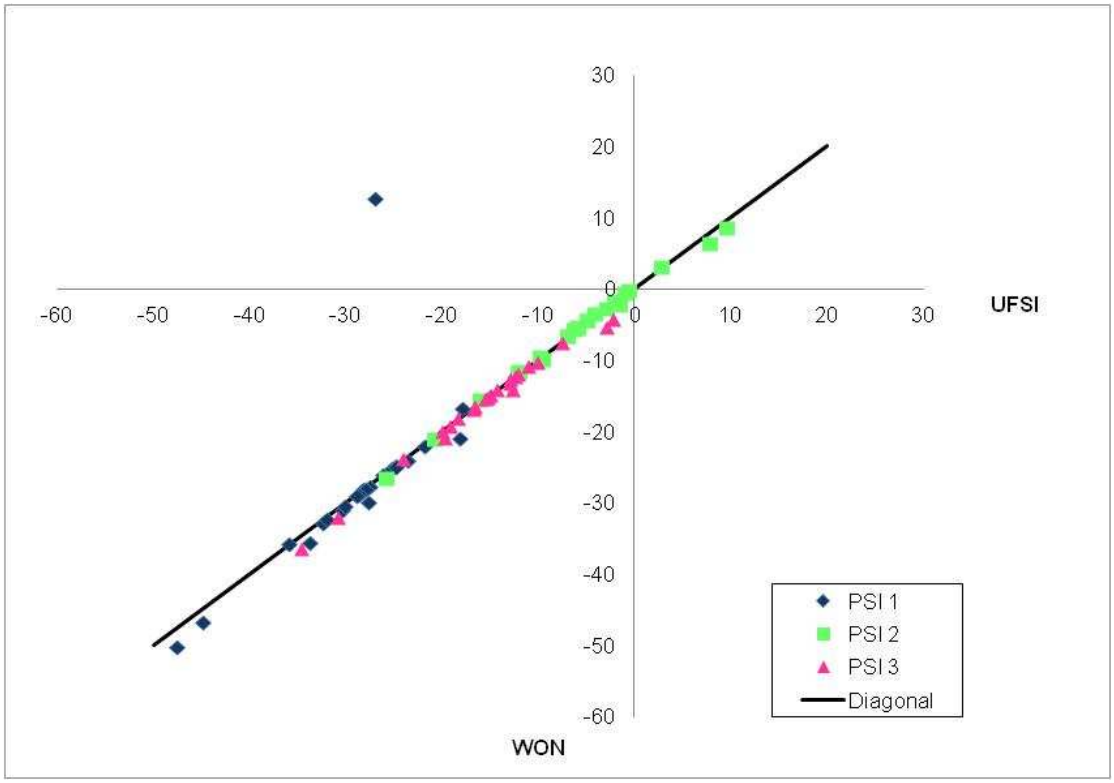

Figura 18 – Comparação entre os erros do modelo de Won e UFSI, quando apenas n-parafinas são precipitáveis

Diante dos resultados obtidos, verificou-se se outro modelo não ideal apresentava o mesmo comportamento do modelo de Won. Para tal, realizaram-se os mesmos testes com o modelo de Coutinho (2006b). Também testaram-se as várias formas de se calcular Ψ_i, apesar de se saber que a correlação utilizada originalmente utilizada por Coutinho (2006b) para o cálculo de Ψ_i é a de número 2. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas E-9 a E-12.

A partir destes dados, foram elaborados os gráficos dos valores experimentais versus valores calculados pelo modelo de Coutinho (Figuras 19 a 22), a partir dos quais observou-se que: a) os erros mantêm a tendência a serem negativos; b) da mesma forma que nas modelagens ideal e de Won, os erros para o modelo 2 de Ψ_i são os que mais se aproximam da diagonal; c) de maneira geral, quanto maiores os valores de TIAC, maiores os erros de previsão.

O mesmo pode ser observado na Tabela 6, na qual os menores valores de erro médio, erro médio absoluto e erro quadrático médio são sempre referentes à estimativa 2 de Ψ_i. Também aqui se observa que, mesmo para o modelo de Coutinho com Ψ_i calculado pelo método 2, os valores pontuais podem ser grandes, da ordem de 30℃.

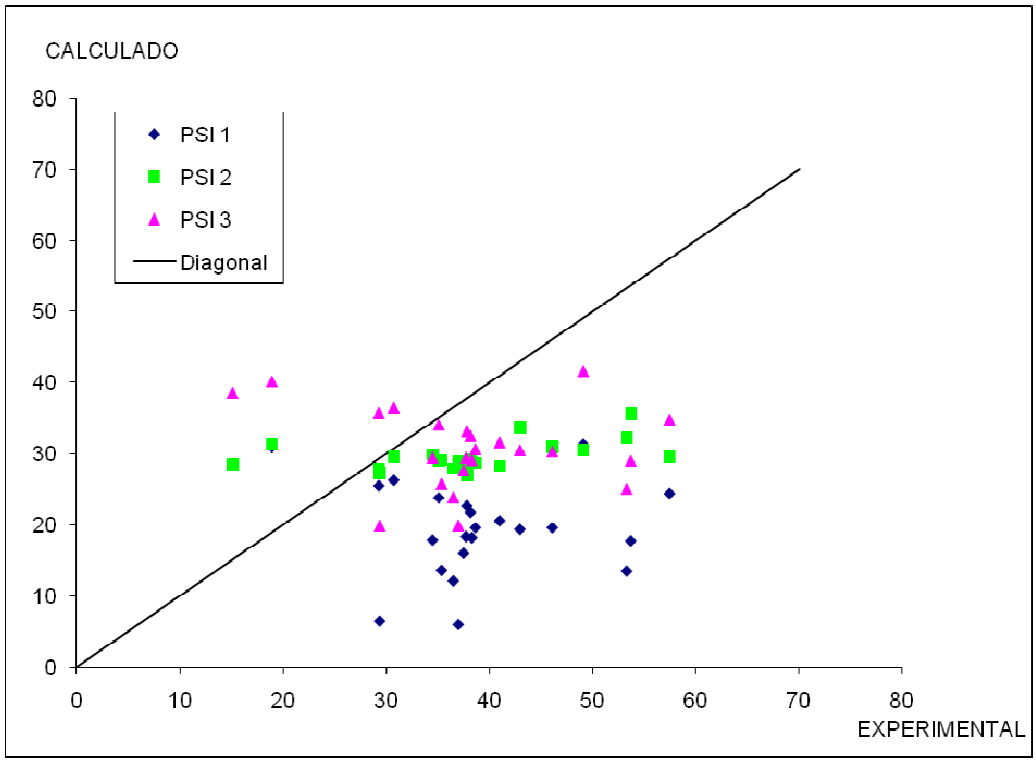

Figura 19 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que todos os componentes precipitam e modelo de Coutinho.

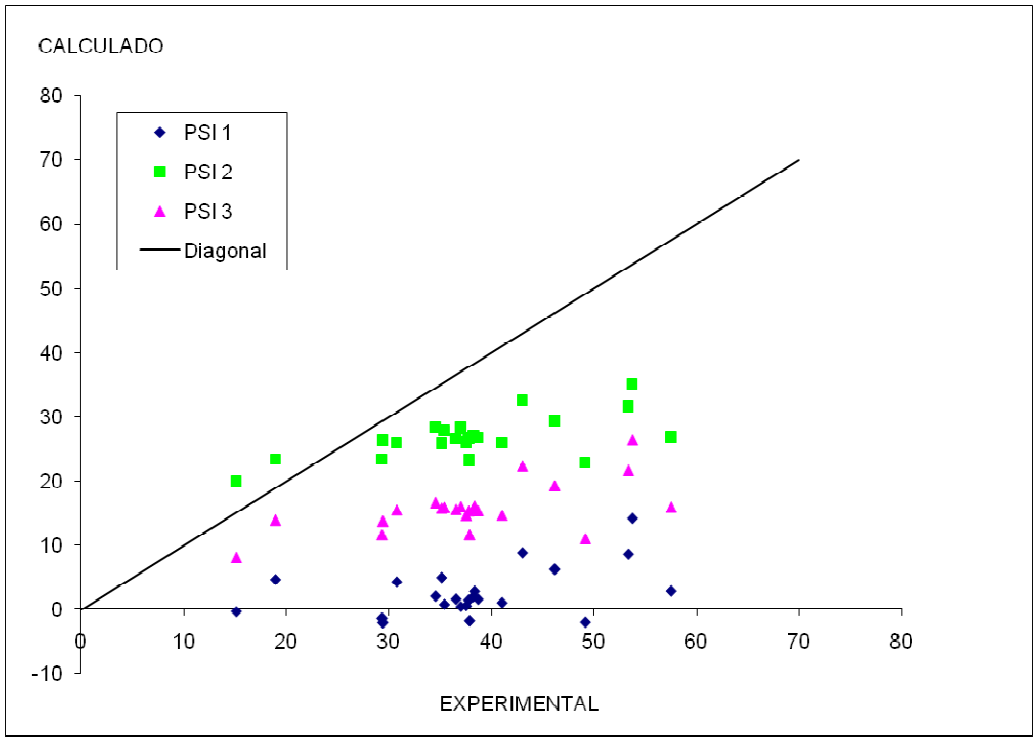

Figura 20 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que precipitam até compostos naftênicos e modelo de Coutinho.

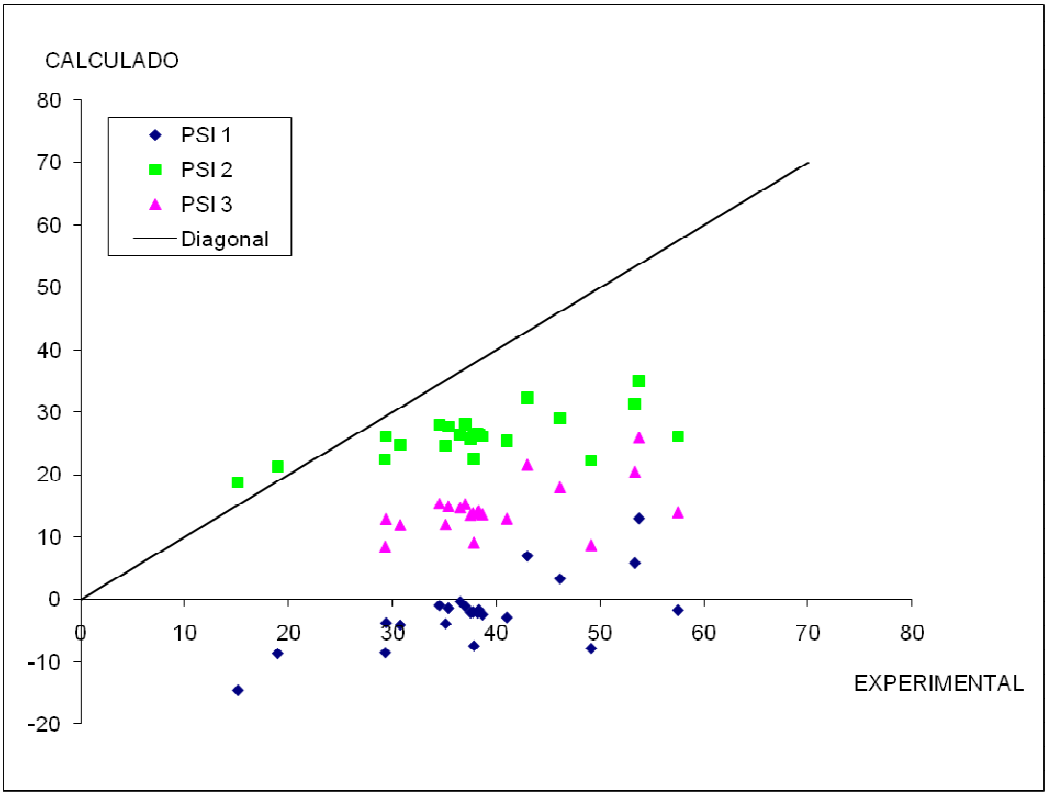

Figura 21 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que precipitam até i-parafinas e modelo de Coutinho.

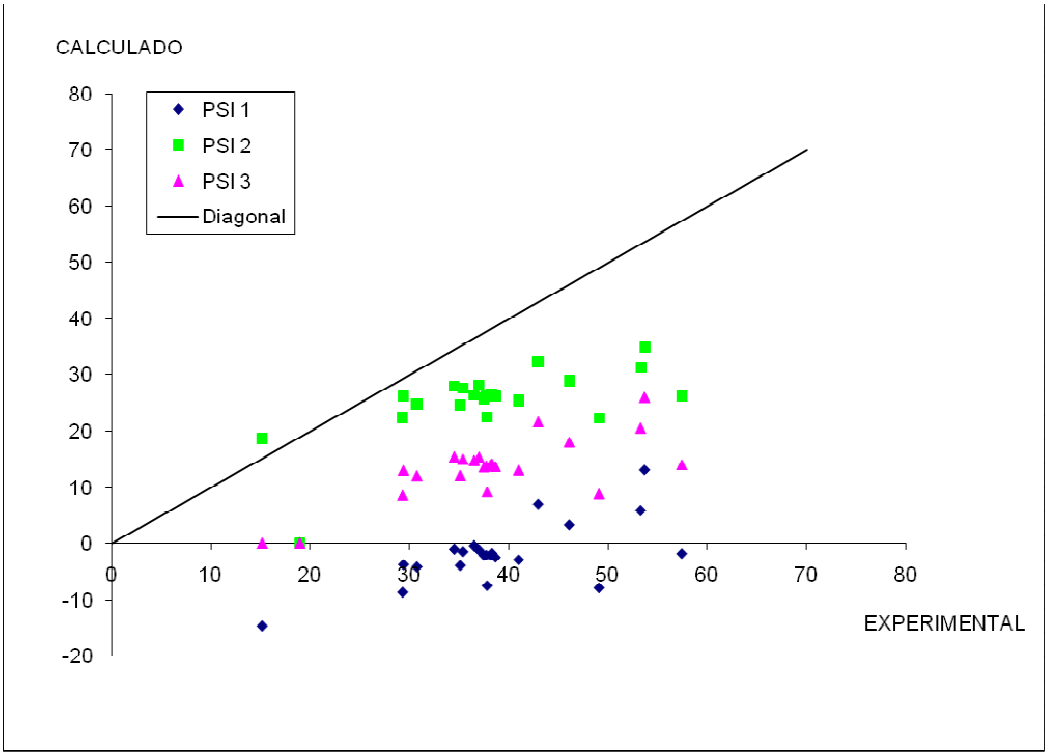

Figura 22 – Valores calculados *vs* valores experimentais de TIAC, considerando que precipitam até n-parafinas e modelo de Coutinho.

Tabela 6 - Médias dos erros da TIAC calculada pelo modelo de Coutinho em relação aos valores experimentais dos petróleos

	Coutinho	Coutinho	Coutinho
TODOS	**Ψ1**	**Ψ2**	**Ψ3**
Erro Médio	-18,290	-8,434	-7,124
Erro Médio Absoluto	20,480	10,669	12,082
Erro Quadrático Médio	22,277	12,375	14,090
	Coutinho	**Coutinho**	**Coutinho**
ATÉ NAFTÊNICOS	**Ψ1**	**Ψ2**	**Ψ3**
Erro Médio	-35,315	-11,169	-22,253
Erro Médio Absoluto	35,315	11,967	22,253
Erro Quadrático Médio	36,398	13,803	23,650
	Coutinho	**Coutinho**	**Coutinho**
ATÉ ISO-PARAFINAS	**Ψ1**	**Ψ2**	**Ψ3**
Erro Médio	-40,090	-11,776	-45,501
Erro Médio Absoluto	40,090	12,294	45,501
Erro Quadrático Médio	40,717	14,193	79,770
	Coutinho	**Coutinho**	**Coutinho**
ATÉ N-PARAFINAS	**Ψ1**	**Ψ2**	**Ψ3**
Erro Médio	-40,781	-12,435	-25,402
Erro Médio Absoluto	40,781	12,760	25,402
Erro Quadrático Médio	41,335	14,517	26,235

Com os valores dos erros de previsão da TIAC de cada petróleo, elaboraram-se gráficos comparativos entre as diferentes considerações com relação aos compostos que precipitam (Figuras 23 a 25). Nesses gráficos, também foi possível observar que: a) da mesma forma que nas modelagens ideal e de Won, comparando-se os resultados que consideram que todos os compostos presentes podem precipitar com os resultados que fixam os compostos que precipitam em n, iso e cicloparafinas, há diferença significativa entre os erros obtidos para as diferentes formas de se calcular Ψ_i, sempre com tendência a resultados mais baixos de TIAC calculada quando se fixam os compostos passíveis de precipitação em n, iso e cicloparafinas. Porém, todos os erros encontram-se bastante distantes do valor zero, qualquer que seja a correlação utilizada para calcular os valores de Ψ_i; b) comparando-se os resultados que fixam os compostos que precipitam em n, iso e cicloparafinas com os resultados que consideram que somente n e iso-parafinas estão presentes na fase sólida, a diferença entre os erros é pequena, indicando que a previsão praticamente não é mais influenciada pela diferença entre os tipos de compostos que precipitam; c) quando os erros obtidos considerando-se que n e iso-parafinas são comparados aos erros em que se fixam os compostos na fase sólida em n-parafinas apenas, não há diferença significativa. Isso que dizer que a maior

parte das ciclo e iso-parafinas presentes no meio não precipitam mesmo que isso seja possível.

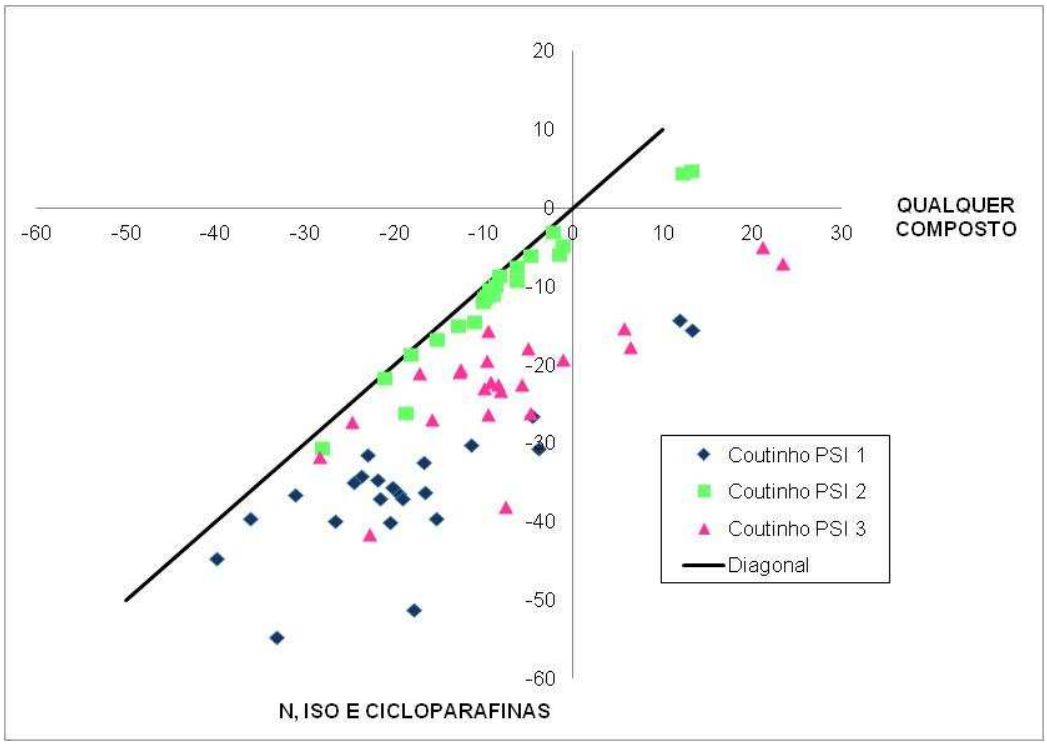

Figura 23 – Comparação entre os resultados do modelo de Coutinho, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n, iso e cicloparafinas *vs* Todos os compostos

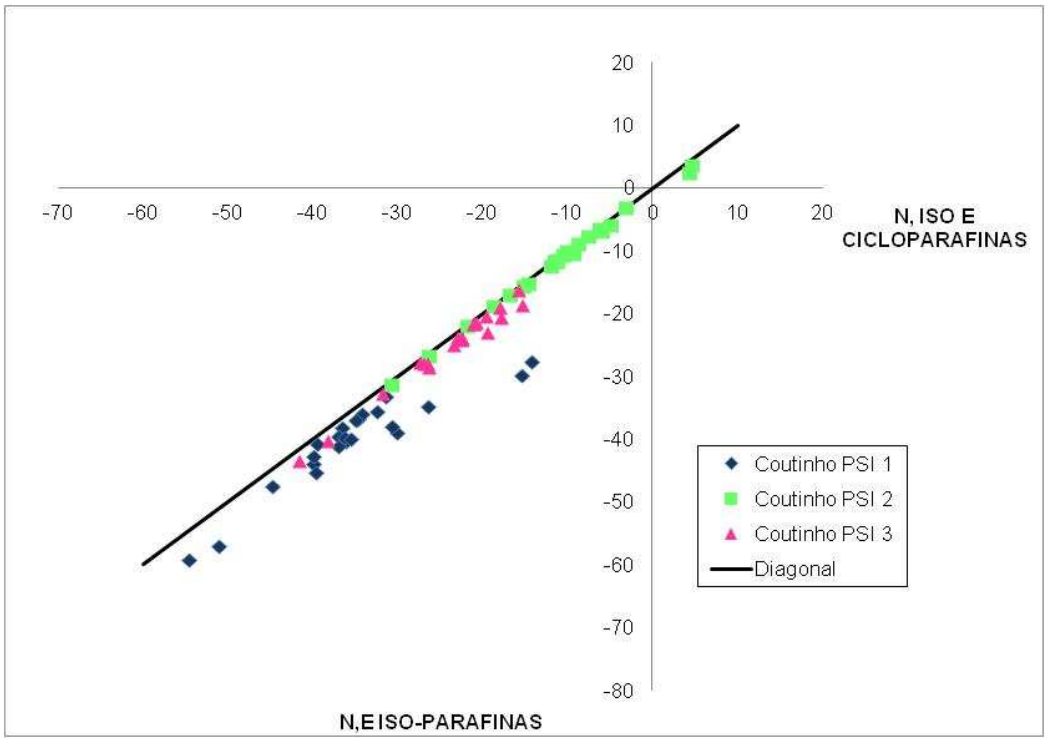

Figura 24 – Comparação entre os resultados do modelo de Coutinho, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n e iso-parafinas *vs* n, iso e ciclo-parafinas

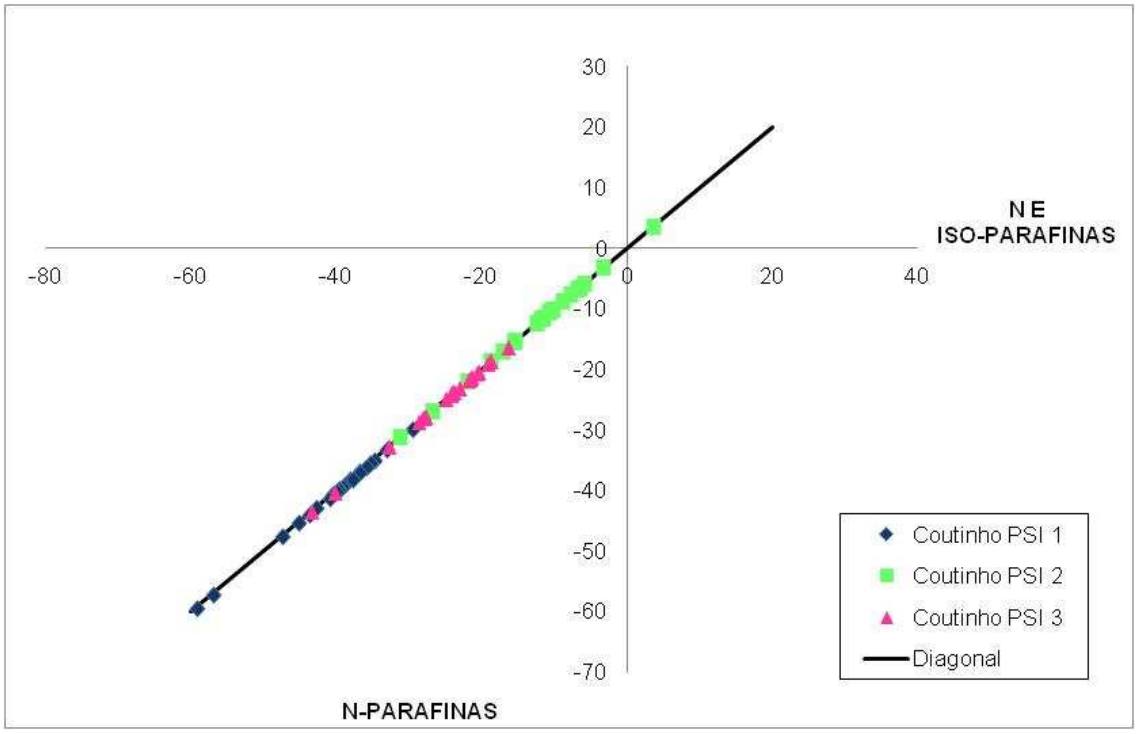

Figura 25 – Comparação entre os resultados do modelo de Coutinho, considerando diferentes formas de cálculo de Ψ_i – n-parafinas *vs* n e iso-parafinas

Observa-se também que os valores de erro para o modelo de Coutinho apresentam um desvio sistemático em relação aos valores para o modelo ideal com única fase sólida, qualquer que seja o modelo utilizado para o cálculo de Ψ_i e os tipos de compostos que precipitam. Esse efeito também pode ser facilmente notado nas Figuras 26 a 29, nos quais mostram-se os erros da modelagem ideal de única fase sólida versus os erros da modelagem de Coutinho, para todos os modelos de cálculo de Ψ_i estudados e para todos os casos de compostos precipitáveis.

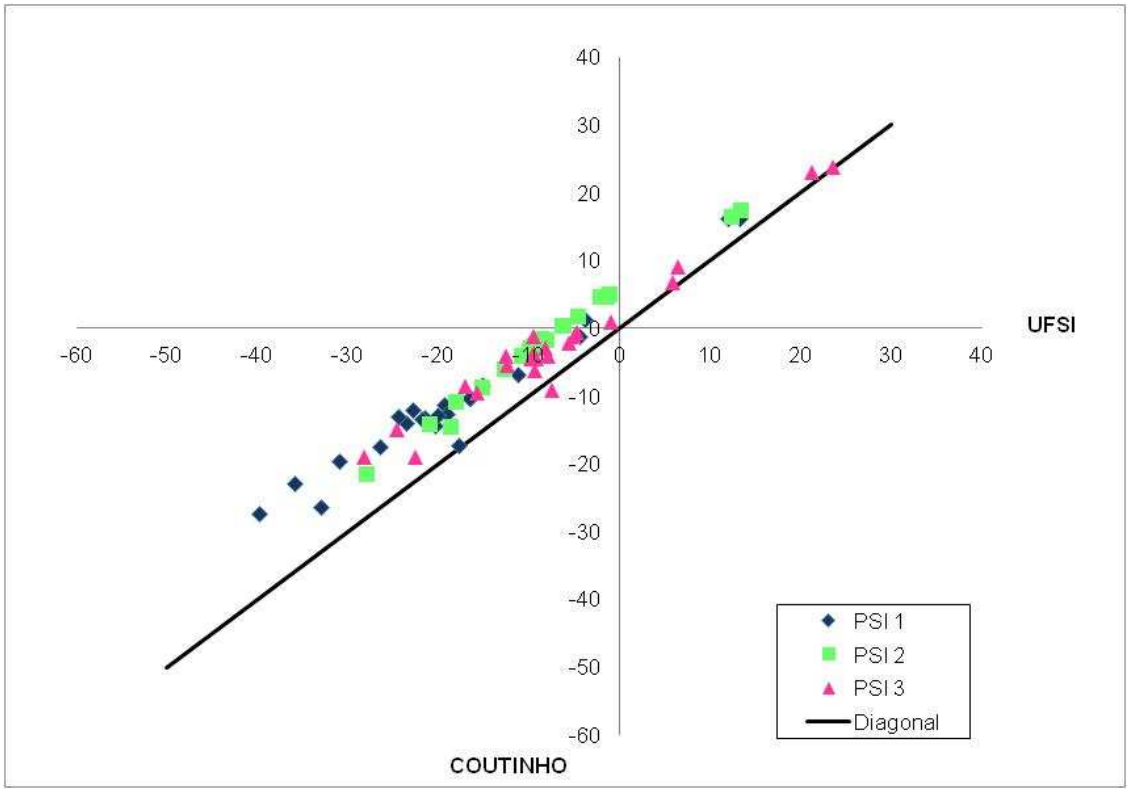

Figura 26 – Comparação entre os erros do modelo de Coutinho e UFSI, quando todos os compostos são precipitáveis

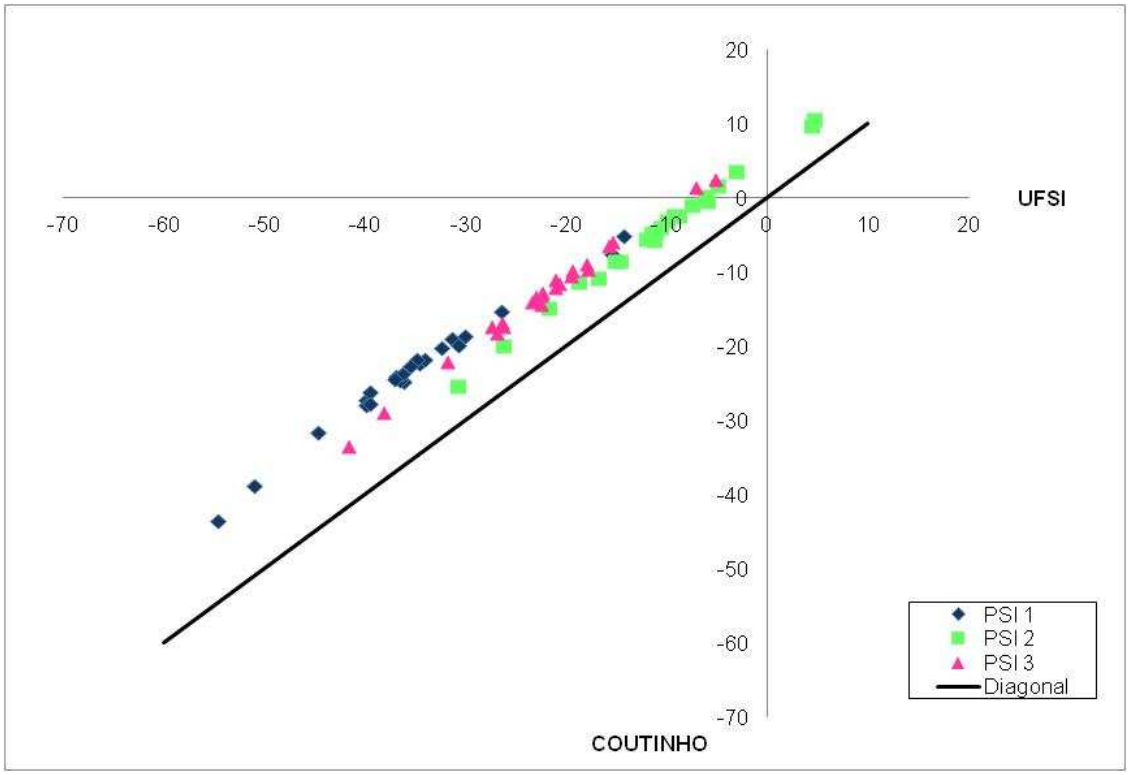

Figura 27 – Comparação entre os erros do modelo de Coutinho e UFSI, quando apenas n, iso e cicloparafinas são precipitáveis

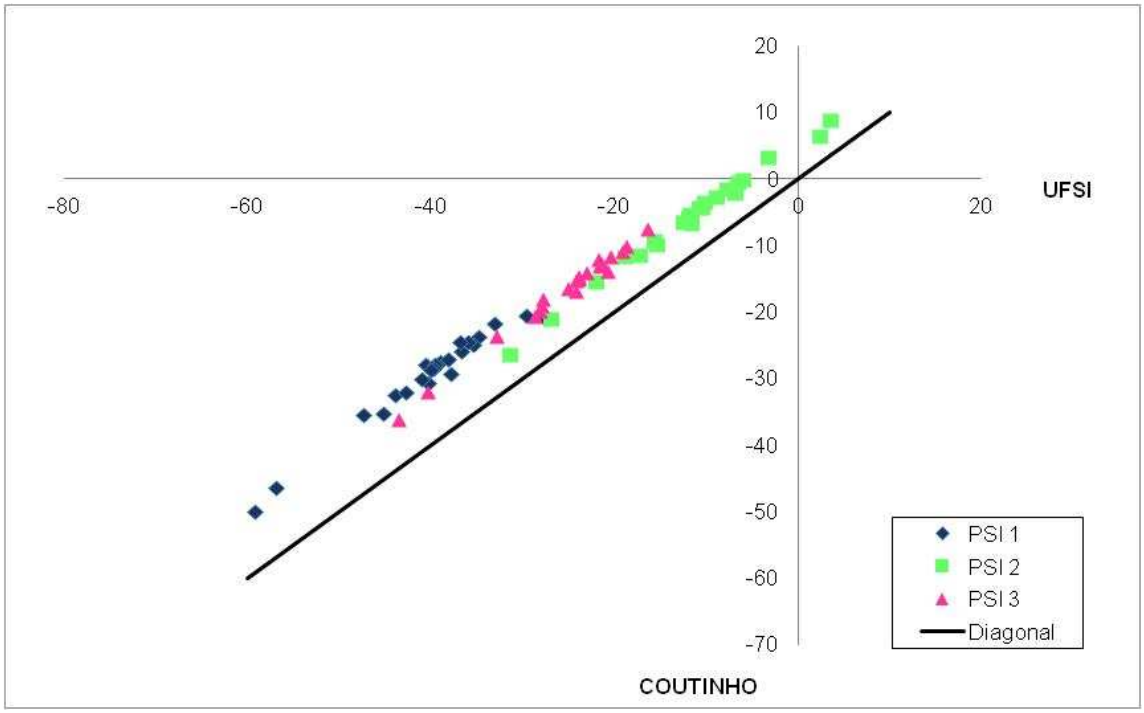

Figura 28 – Comparação entre os erros do modelo de Coutinho e UFSI, quando apenas n e iso-parafinas são precipitáveis

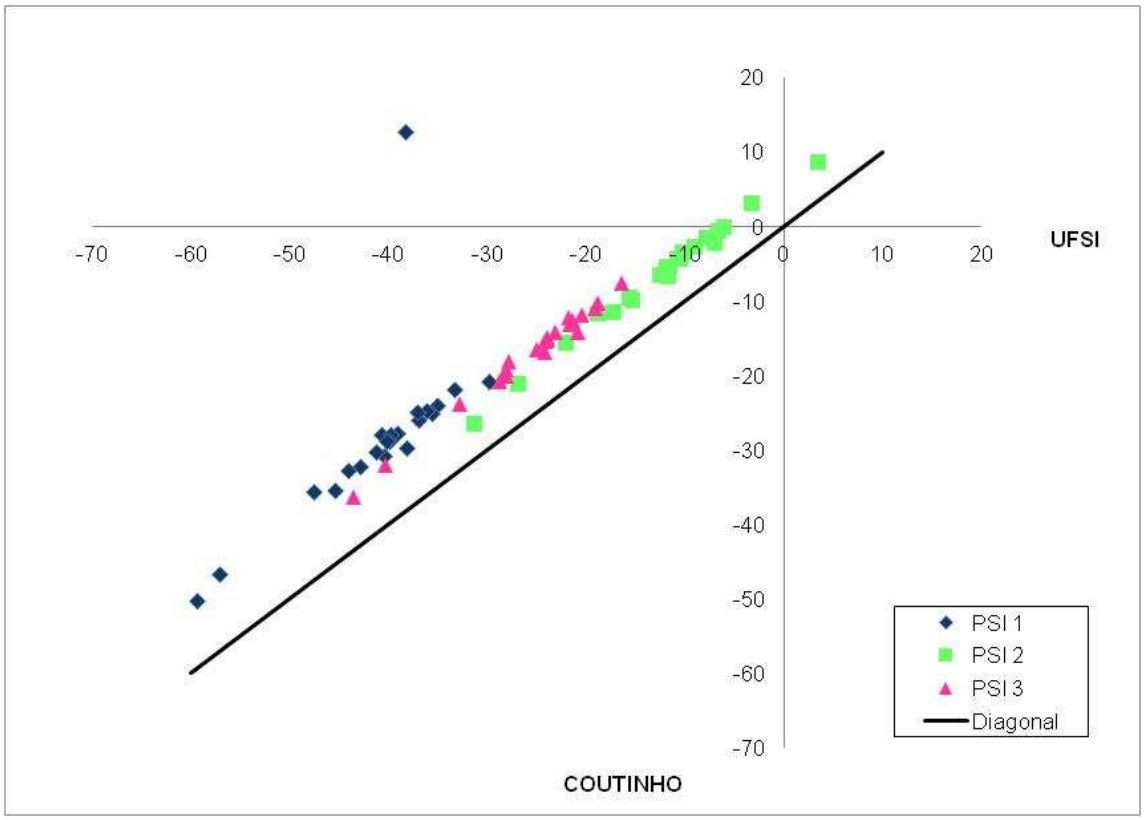

Figura 29 – Comparação entre os erros do modelo de Coutinho e UFSI, quando apenas n-parafinas são precipitáveis

Dessa forma, com os resultados obtidos até então, pode-se dizer que os menores erros médios são obtidos através da aplicação do modelo ideal de única

fase sólida, com cálculo de Ψ_i realizado pela correlação proposta por Coutinho (Ψ_i 2), considerando que todos os compostos podem precipitar; e que o modelo que apresenta o comportamento mais coerente com o esperado (pontos de valor calculado versus valores experimentais de TIAC mais próximos à diagonal) é o de Coutinho (2006b), com Ψ_i calculado pelo modelo proposto por esse mesmo trabalho (Ψ_i 2) e considerando que podem precipitar apenas iso e n-parafinas . Porém, ambos os modelos apresentam erros absolutos bastante elevados para vários petróleos, considerando-se que a repetitividade do método de determinação da TIAC é de 0,8℃. Isso indica que a simplificação realizada inicialmente, em que a composição do resíduo não foi levada em conta para os cálculos de equilíbrio, fez com que os resultados calculados pelos modelos apresentassem um desvio significativo em relação aos dados experimentais.

3.3.2 Estudo da Influência dos Resíduos

Diante do fato de que os desvios observados entre os valores de TIAC calculada e experimental não puderam ser explicados nem pelo efeito das substâncias que precipitam, nem através da não idealidade, cogitou-se que a fonte dos erros poderia ser a falta da composição dos resíduos de vácuo nos dados de entrada dos modelos. Para verificar a importância da composição dos resíduos para o desempenho do modelo, observou-se a composição (x_i^S) de cada n-parafina presente no primeiro cristal formado nos petróleos testados, de acordo com o número de carbonos e ainda sem levar em consideração a composição dos resíduos. Essa propriedade apresentou três tipos de comportamento, mostrados nas Figuras 30 a 32. O perfil mostrado na Figura 30 foi o mais comum, aparecendo em 16 dos 23 petróleos testados. O comportamento da Figura 31 foi identificado em 5 petróleos. Já o comportamento da Figura 32 apareceu em apenas 2 petróleos. Diante desses resultados, pode-se dizer que, para a grande maioria dos petróleos estudados, quanto mais pesada a n-parafina presente no petróleo, maior a sua influência sobre a composição do primeiro cristal. Isso significa que, provavelmente, existem n-parafinas pesadas nos resíduos dos petróleos, o que é corroborado pela

tendência dos valores de TIAC calculados serem menores que os valores experimentais e mostra que o conhecimento da composição dos resíduos é bastante importante para a exatidão do resultado da modelagem.

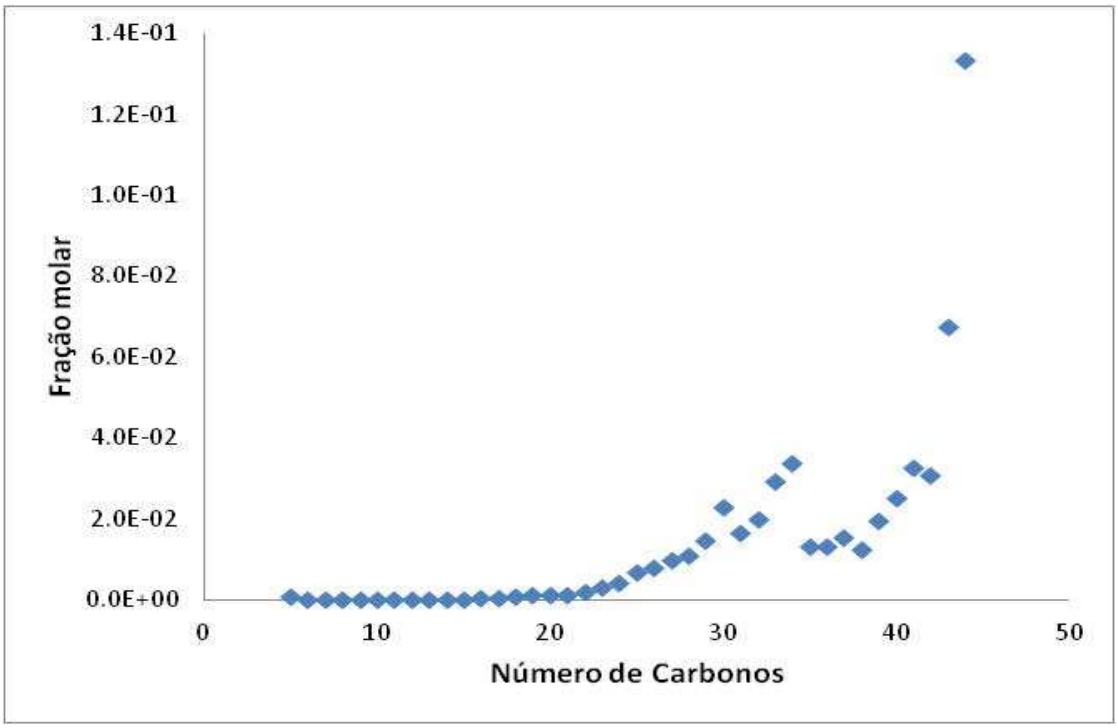

Figura 30 – Comportamento da composição do primeiro cristal de 16 petróleos

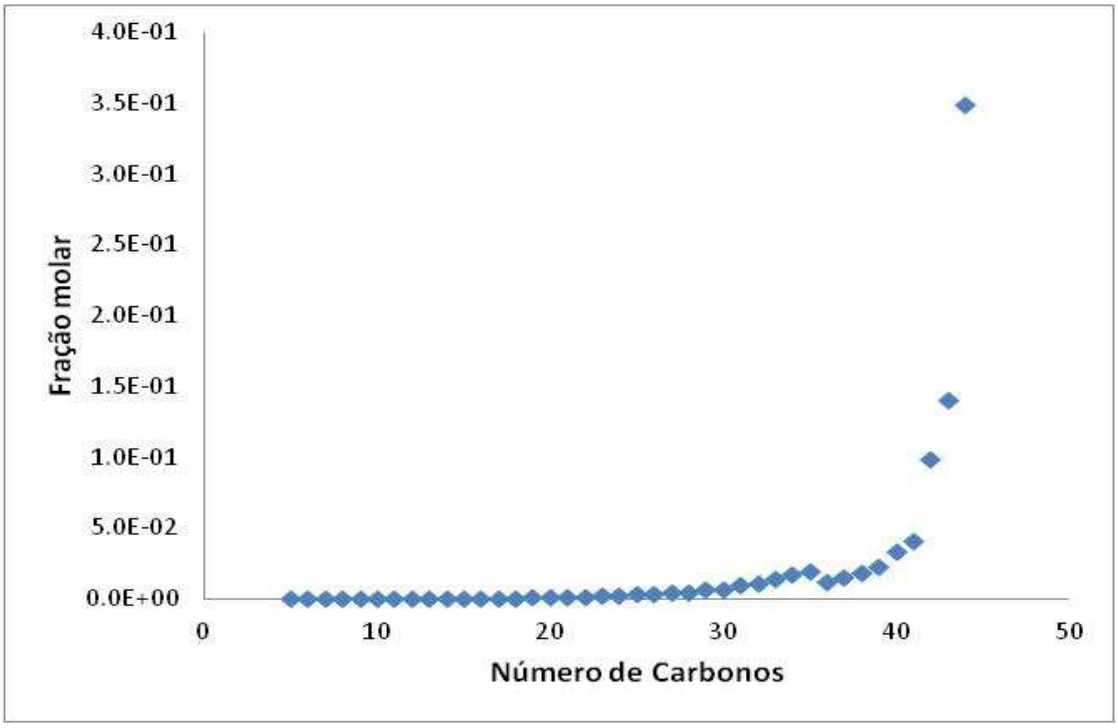

Figura 31 – Comportamento da composição do primeiro cristal de 5 petróleos

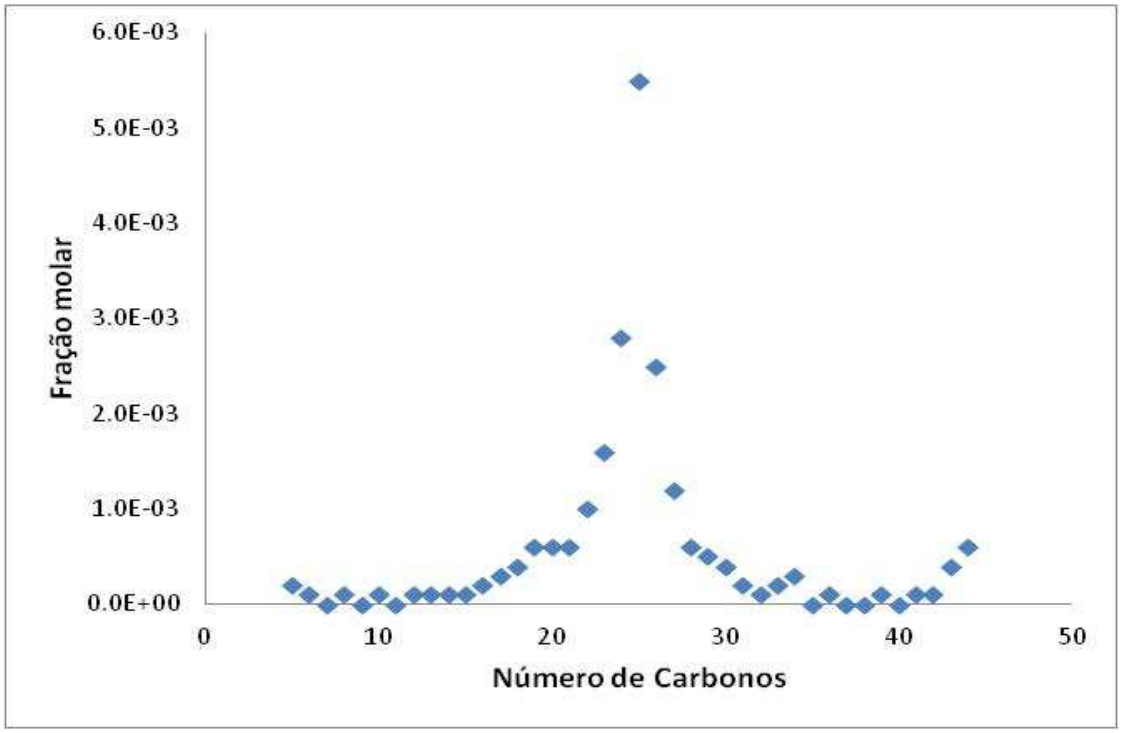

Figura 32 – Comportamento da composição do primeiro cristal de 2 petróleos

Uma observação importante a respeito da composição do primeiro cristal é que, de maneira geral, os petróleos que apresentam o comportamento mostrado na Figura 30 possuem °API médio, enquanto os que apresentam o comportamento da Figura 31 são leves e os que têm comportamento como o da Figura 32 são pesados. Além disso, estes últimos também apresentam teor de n-parafinas no cristal bem menor do que os demais petróleos, o que é coerente com o esperado pois, normalmente, petróleos pesados apresentam baixos teores de n-parafinas.

Dessa forma, decidiu-se por realizar as estimativas de composição dos resíduos de três petróleos, um com cada tipo de comportamento com relação à composição do primeiro cristal (Petróleos 02, 10 e 23, cujas composições constam do Apêndice A deste trabalho). Para isso, estimou-se a quantidade total de n e iso-parafinas presentes nos resíduos considerando-se que a proporção entre esses dois tipos de componente era exatamente igual à do último corte destilado. Em seguida, realizou-se a estimativa da composição das n-parafinas dos resíduos através da metodologia proposta por Coutinho (2001), na qual considera-se que cada n-parafina apresenta composição igual a 80% da n-parafina imediatamente anterior em relação ao número de carbonos. É importante observar que o balanço de massa das parafinas não conferiu, pois seria necessária a presença de n-parafinas de

massas molares anormalmente grandes para que, com um decaimento de 0,8 a cada componente, o total de n-parafinas estimado fosse atingido. Para os demais tipos de componentes, considerou-se que os resíduos apresentavam as mesmas proporções do último corte destilado. Esta técnica para estimativa da composição de resíduo pode provocar desvios nos resultados das modelagens para petróleos pesados, uma vez estes óleos podem apresentar n-parafinas no último corte destilado, mas não contê-las no resíduo. Neste caso, a estimativa de composição adicionaria artificialmente n-parafinas ao resíduo, quando, na verdade, elas não estão presentes.

Com as composições dos petróleos e as estimativas das composições de seus resíduos, realizaram-se novos cálculos de equilíbrio utilizando o modelo de Coutinho (2006b), cujos resultados são apresentados na Tabela 7.

A partir dos resultados obtidos, elaboraram-se os gráficos das Figuras 33 a 36, nas quais observa-se que o petróleo P02 apresenta valores de TIAC calculada nitidamente superiores e mais aderentes aos valores experimentais quando se considera a composição estimada dos resíduos, exceto quando utiliza-se o modelo de Won e considera-se que todos os compostos podem precipitar. Esse comportamento pode ter sido causado pelo parâmetro de solubilidade de compostos poliaromáticos, que apresentam valores muito acima do parâmetro médio da mistura, e teoricamente precipitam em temperaturas mais elevadas que as parafinas. Os resultados do petróleo P10 mostram um comportamento diferenciado pois os valores calculados mais próximos dos experimentais são observados quando não se considera a composição estimada do resíduo nos modelos ideal e de Won, e quando se considera o resíduo no modelo de Coutinho. Para o petróleo 23 (pesado), a inclusão da estimativa de composição do resíduo provocou um aumento no valor da TIAC calculada, o que afastou ainda mais o valor da TIAC calculada em relação à experimental. Isso provavelmente ocorreu devido ao já citado fato de que petróleos pesados normalmente contêm pouca ou nenhuma n-parafina no resíduo; e a estimativa de composição realizada neste trabalho considera que elas estão presentes nesse corte. Isso significa que, para petróleos pesados, o tratamento dos resíduos deve ser feito de outra forma, ou talvez nem precise ser feito.

Tabela 7 – Valores de TIAC calculada, considerando e desconsiderando a composição dos resíduos

Componentes Precipitáveis	Modelo	P02	P10	P23
	Experimental	**41,02**	**37,01**	**15,13**
Todos	**Ideal sem Resíduo**	35,07	35,26	32,56
	Ideal com Resíduo	43,60	47,23	39,73
	Won sem Resíduo	87,67	81,99	85,52
	Won com Resíduo	90,60	84,64	88,40
	Coutinho sem Resíduo	28,26	28,89	28,48
	Coutinho com Resíduo	37,14	40,33	34,25
n, iso e ciclo-parafinas	**Ideal sem Resíduo**	32,44	34,55	25,69
	Ideal com Resíduo	41,56	46,90	33,30
	Won sem Resíduo	32,18	34,52	26,79
	Won com Resíduo	38,64	45,32	31,88
	Coutinho sem Resíduo	25,95	28,29	19,88
	Coutinho com Resíduo	35,47	40,06	27,91
n e iso-parafinas	**Ideal sem Resíduo**	31,57	34,22	23,79
	Ideal com Resíduo	40,80	46,77	31,69
	Won sem Resíduo	31,30	34,21	24,85
	Won com Resíduo	38,47	45,31	31,1
	Coutinho sem Resíduo	25,43	28,11	18,72
	Coutinho com Resíduo	34,96	39,98	26,82
n-parafinas	**Ideal sem Resíduo**	31,53	34,19	23,75
	Ideal com Resíduo	40,79	46,76	31,68
	Won sem Resíduo	31,26	34,19	24,81
	Won com Resíduo	38,47	45,30	31,09
	Coutinho sem Resíduo	25,41	28,10	18,70
	Coutinho com Resíduo	34,95	39,98	26,82

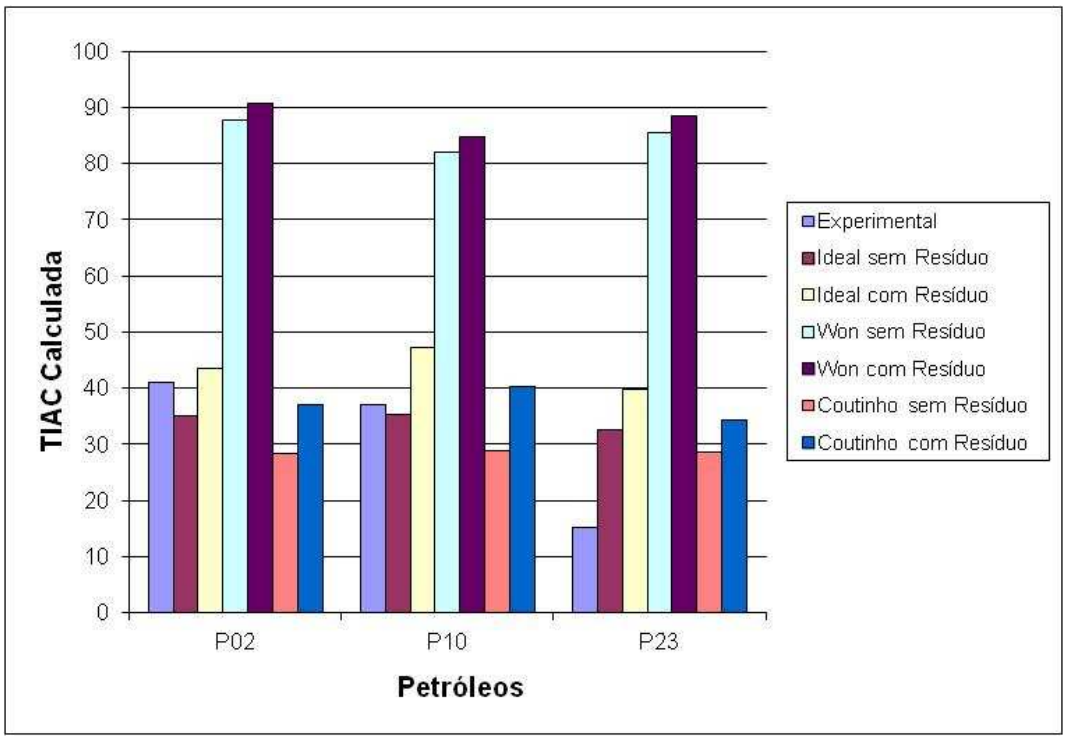

Figura 33 – Comparação dos resultados calculados com os valores experimentais, considerando que todos os componentes podem precipitar.

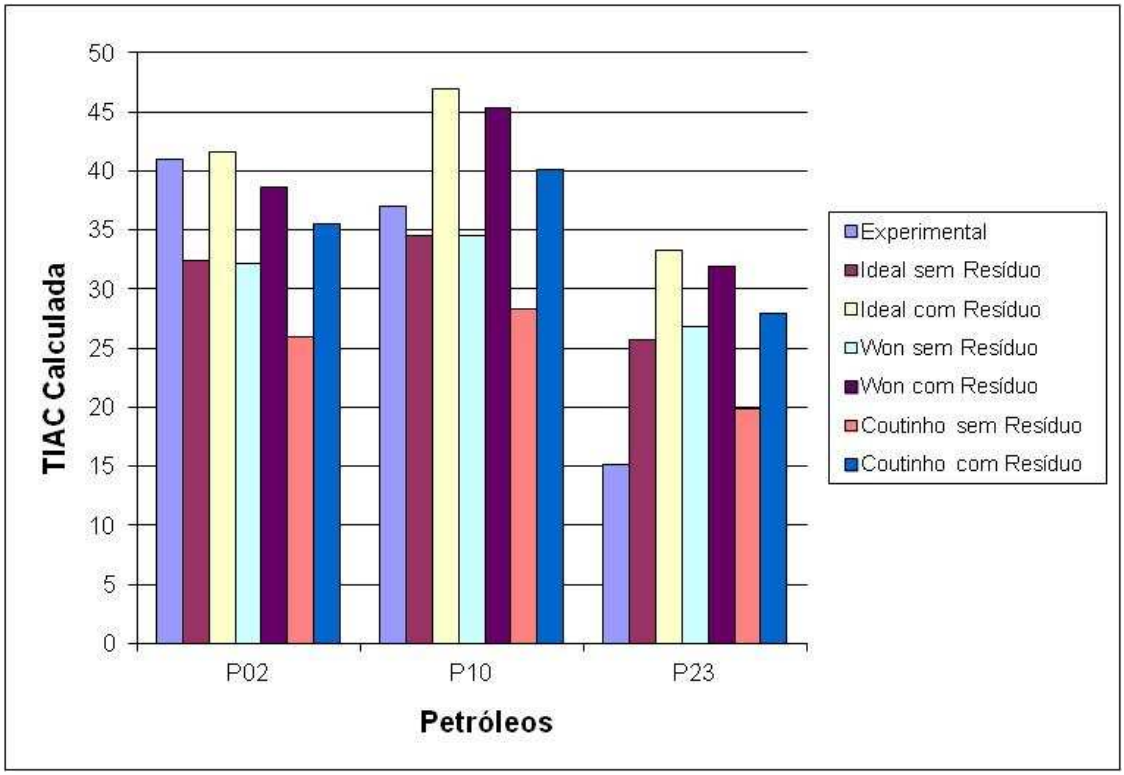

Figura 34 – Comparação dos resultados calculados com os valores experimentais, considerando que apenas n, iso e cicloparafinas podem precipitar.

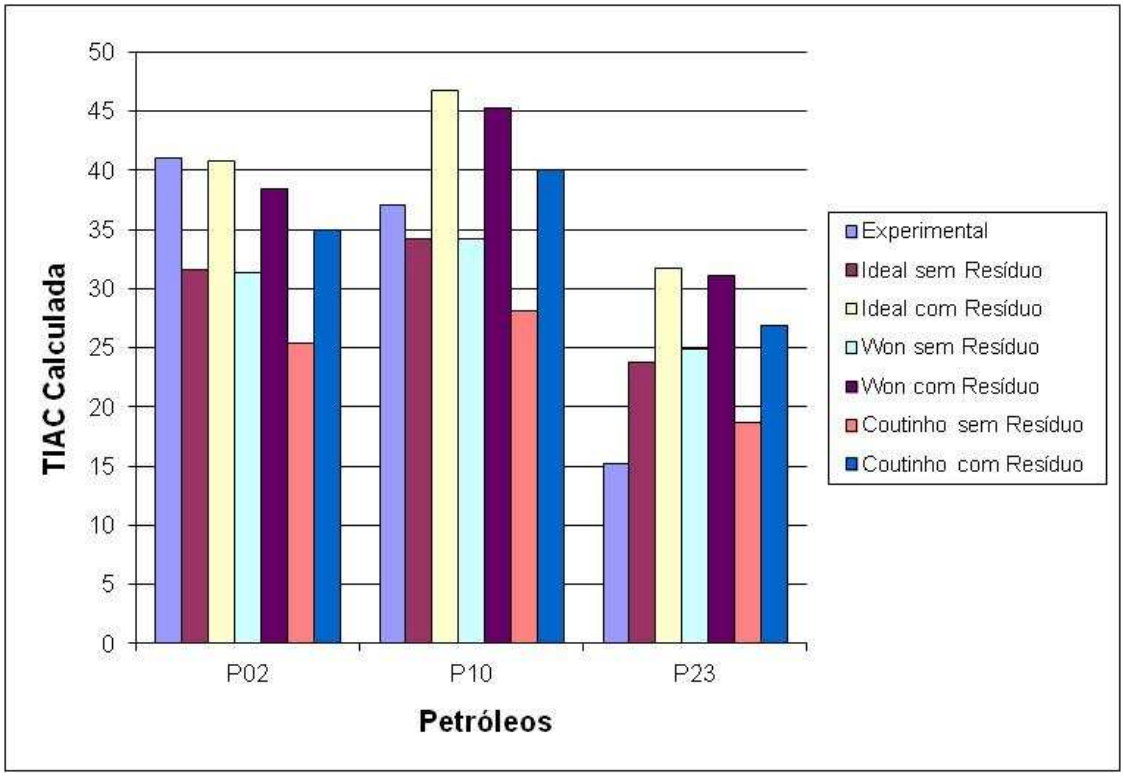

Figura 35 – Comparação dos resultados calculados com os valores experimentais, considerando que apenas n e i-parafinas podem precipitar.

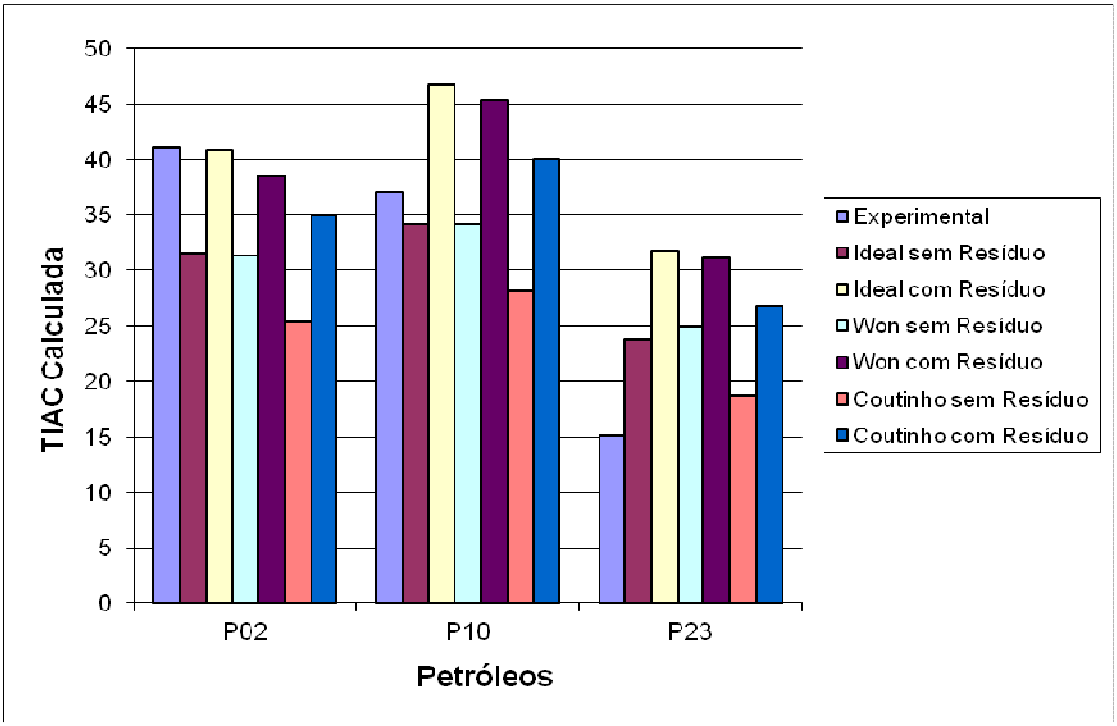

Figura 36 – Comparação dos resultados calculados com os valores experimentais, considerando que apenas n-parafinas podem precipitar.

4 CONCLUSÕES

O estudo termodinâmico da precipitação de parafinas em petróleos brasileiros permitiu verificar que o modelo ideal de múltiplas fases sólidas gera valores bastante abaixo da TIAC experimental, tanto para as misturas sintéticas quanto para os petróleos estudados nesta dissertação; enquanto os modelos de única fase sólida apresentaram erros de predição compatíveis com a repetitividade do método de determinação da TIAC.

Para os modelos de única fase sólida (ideal, Won e Coutinho), sem considerar a composição do resíduo, foi possível observar que: a) a grande maioria dos erros é negativa; b) a previsão de TIAC é pouco influenciada pelo tipo de composto que precipita, exceto no caso em que se considera que todos os compostos presentes podem precipitar; c) os menores valores de erro médio, erro médio absoluto e erro quadrático médio são sempre referentes à estimativa 2 de Ψ_i; e) o erro médio de previsão é baixo, mas os valores pontuais podem ser grandes.

Os valores de erro médio para os modelos ideal com única fase sólida, de Won e de Coutinho se equivalem, qualquer que seja o modelo utilizado para o cálculo de Ψ_i, exceto para o caso em que todos os compostos presentes na fase líquida podem precipitar.

Os valores obtidos através do modelo de Coutinho apresentam erro aparentemente sistemático em relação ao modelo ideal de única fase sólida.

As diferentes formas de se calcular a razão entre as fugacidades da fase sólida e líquida (Ψ_i) influenciam fortemente a capacidade preditiva dos modelos, o que não era esperado.

O perfil de composição do primeiro cristal formado nos petróleos é fortemente influenciado pelas moléculas mais pesadas presentes nos resíduos, o que mostra a necessidade de se desenvolver metodologias mais precisas e robustas de caracterização de resíduos. Isso é corroborado pelo fato da TIAC calculada pelos modelos ser, via de regra, mais baixa que a TIAC experimental e pelo melhor desempenho dos modelos quando se estimou a composição dos resíduos de petróleos médios.

REFERÊNCIAS

BALDOTTO, Husdonil Altoé. *Avaliação da Temperatura de Início do Aparecimento de Cristais (TIAC) e Composição do Primeiro Cristal no Fenômeno de Precipitação Parafínica em Petróleos* – Método Simplificado. 2004. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) – UFF, Macaé, RJ.

BRASIL. Ministério das Minas e Energias; *Tabelas de Correção das Densidades e dos Volumes dos Produtos de Petróleo;* Resolução n°6-70, 1970

CHEN, W. et. al.; Thermodynamic Phase Equilibria of Wax Precipitation in Crude Oils. *Fluid Phase Equilibria*, v. 255, p. 31-36, 2007.

COTO, B. et. al.; Assessment of a Thermodynamic Model to Describe Wax Precipitation in Flow Assurance Problems. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 1294-1298, 2009.

COTO, B. et. al.; Study of New Methods to Obtain the n-Paraffin Distribution of Crude Oils and its Application to Flow Assurance. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 2, p. 487-492, 2010.

COTO, B. et. al.; Assessment and Improvement of n-Paraffin Distribution Obtained by HTGC to Predict Accurately Crude Oil Cold Properties. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 3, p. 1153-1160, 2011.

COUTINHO, J. A. P.; Predictive Local Composition Models: NRTL and UNIQUAC and their Application to Model Solid-Liquid Equilibrium of n-Alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, v. 158-160, p. 447-457, 1999.

COUTINHO, J. A. P.; Predictive UNIQUAC: A New Model for the Description of Multiphase Solid-Liquid Equilibria in Complex Hydrocarbon Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 4870-4875, 1998.

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

COUTINHO, J. A. P. et. al.; Reliable Wax Predictions for Flow Assurance. *Energy & Fuels,* v. 20, p. 1081-1088, 2006a.

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

COUTINHO, J. A. P.; KNUDSEN, K.; ANDERSEN, S. I.; STENBY, E. H.; A Local Composition Model for Paraffinic Solid Solutions. *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 12, p. 3273-3282, 1995b.

COUTINHO, J. A. P.; STENBY, E. H.; Predictive Local Composition Models for Solid/Liquid Equilibrium in n-Alkane Systems: Wilson Equation for Multicoponent Systems. *Ind. Eng. Chem. Res*., v. 35, p. 918-925, 1996.

COUTINHO, J. A. P.; RUFFIER-MÉRAY, V.; Experimental Measurements, and Thermodynamic Modeling of Paraffinic Wax Formation in Undercooled Solutions*. Ind. Eng. Chem. Res.,* v. 36, p. 4977-4983, 1997.

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

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st Edition, CRC Press, 2010-2011.

DIAS, Júlio César Magalhães. *Estudo Exploratório das Propriedades de Caracterização de Petróleos Brasileiros*. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

ESCOBAR-REMOLINA, J. C. M.; Prediction of Characteristics of Wax Precipitation in Synthetic Mixtures and Fluids of Petroleum: A New Model*. Fluid Phase Equilibria*, v. 240, p. 197-203, 2006.

ESMAILZADEH, F.; KALJAHI, F.; GHANAEI, E.; Investigation of Different Activity Coefficient Models in Thermodynamic Modeling of Wax Precipitation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 248, p. 7-18, 2006.

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

HAMMAMI, A.; RATULOWSKI, J.; COUTINHO, J. A. P.; Cloud Points: Can We Measure or Model Them?. *Petroleum Science and Technology*, v. 21, n. 3 e 4, p. 345-358, 2003.

HANSEN, J. H. et. al.; A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils*. AIChE Journal*, v. 34, n. 12, p. 1937-1942, 1988.

KOK, M. V. et. al.; Comparison of Wax Appearance Temperatures of Crude Oils by Differential Scanning Calorimetry, Thermomicroscopy and Viscometry. *Fuel*, v. 75, n. 7, p. 787-790, 1996.

LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, p. 2274-2286, 1987.

LEELAVANICHKUL, P.; DEO, M. D.; HANSON, F. V.; Crude Oil Characterization and Regular Solution Approach to Thermodynamic Modeling of Solid Precipitation at Low Pressure. Petroleum Science and Technology, v. 22, n. 7 e 8, p. 973-990, 2004.

LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J. M.; Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures*. AIChE Journal*, v. 42, n. 1, p.239-248, 1996.

MARTOS, C. et. al.; Characterization of Brazilian Crude Oils Samples to Improve the Prediction of Wax Precipitation in Flow Assurance Problems. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 2221-2226, 2010.

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

PEREIRA, Rosana C. L. *Procedimento para Detalhamento Composicional de Óleo na Estimação de Propriedades*. 2003. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G.; *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria;* 3rd Edition, Prentice Hall, 1999.

RIAZI, M. R.; *Characterization and Properties of Petroleum Fractions;* 1st Edition, ASTM, 2005.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT M. M.; *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics;* 7th Edition, McGraw-Hill, 2005.

SOFYAN, Y.; GHAJAR, A. J.; GASEM, K. A. M.; A Systematic Method to Predict Cloud Point Temperature and Solid Precipitation*. Petroleum Science and Technology*, v. 21, n. 3 e 4, p. 409-424, 2003.

SPEIGHT, J. G.; *Handbook of Petroleum Analysis*; Ed. Wiley Interscience, New York, 2001.

TABATABAEI-NEJAD, S. A.; KHODAPANAH, E.; Effect of Hydrocarbon Fluid Characterization on Wax Precipitation Modeling*. Iranian Journal of Chemical Engineering*, v. 6, p. 50-65, 2009.

THOMAS, José E., et. al.; *Fundamentos de Engenharia de Petróleo;* 2ªed., Ed. Interciência, PETROBRAS. Rio de Janeiro, RJ. 2004.

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

VARGAS, F.M.; CHAPMAN, W.G.; Application of the One-Third rule in hydrocarbon and crude oil systems. *Fluid Phase Equilibria,* v. 290, p. 103–108, 2010.

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

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

APÊNDICE A – DADOS COMPOSICIONAIS DAS MISTURAS SINTÉTICAS E DE TRÊS PETRÓLEOS ESTUDADOS

As tabelas A-1, A-2, A-3, A-4, A-5 e A-6 apresentam, respectivamente, os dados composicionais obtidos para as misturas sintéticas 1, 2 e 3 e para os petróleos 1, 10 e 23.

Tabela A-1 – Dados composicionais da mistura sintética 1

Tipo	N°de C	% Mássica
n-parafina	23	12,00
n-parafina	24	13,00
n-parafina	25	13,00
n-parafina	26	14,00
n-parafina	29	15,00
n-parafina	30	16,00
n-parafina	32	17,00

Tabela A-2 – Dados composicionais da mistura sintética 2

Tipo	N°de C	% Mássica
n-parafina	10	65,03
n-parafina	18	3,55
n-parafina	19	3,55
n-parafina	20	3,55
n-parafina	21	3,55
n-parafina	22	3,54
n-parafina	23	3,51
n-parafina	24	3,49
n-parafina	25	3,45
n-parafina	26	3,40
n-parafina	27	3,38

Tabela A-3 – Dados composicionais da mistura sintética 3

Tipo	N°de C	% Mássica
n-parafina	19	3,340
n-parafina	20	2,954
n-parafina	21	2,565
n-parafina	22	2,266
n-parafina	23	2,000
n-parafina	24	1,760

Tabela A-3 – Continuação

Tipo	N°de C	% Mássica
n-parafina	25	1,541
n-parafina	26	1,364
n-parafina	27	1,198
n-parafina	28	1,062
Aromático	8	79,95

Tabela A-4 – Dados composicionais do petróleo 2

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
n-parafina	5	0,5815	2,2638E-02
n-parafina	6	0,6652	2,1682E-02
n-parafina	7	0,7103	1,9912E-02
n-parafina	8	0,6519	1,6029E-02
n-parafina	9	0,5825	1,2758E-02
n-parafina	10	0,5258	1,0381E-02
n-parafina	11	0,4691	8,4303E-03
n-parafina	12	0,4124	6,8012E-03
n-parafina	13	0,3557	5,4200E-03
n-parafina	14	0,2990	4,2341E-03
n-parafina	15	0,2424	3,2048E-03
n-parafina	16	0,2602	3,2274E-03
n-parafina	17	0,2877	3,3611E-03
n-parafina	18	0,2624	2,8961E-03
n-parafina	19	0,3076	3,2178E-03
n-parafina	20	0,2144	2,1310E-03
n-parafina	21	0,1868	1,7688E-03
n-parafina	22	0,1867	1,6882E-03
n-parafina	23	0,1847	1,5983E-03
n-parafina	24	0,1812	1,5026E-03
n-parafina	25	0,1948	1,5513E-03
n-parafina	26	0,1911	1,4639E-03
n-parafina	27	0,1775	1,3099E-03
n-parafina	28	0,1529	1,0881E-03
n-parafina	29	0,1454	9,9886E-04
n-parafina	30	0,1662	1,1040E-03
n-parafina	31	0,0793	5,0958E-04
n-parafina	32	0,0708	4,4110E-04
n-parafina	33	0,0691	4,1766E-04
n-parafina	34	0,0580	3,4020E-04
n-parafina	35	0,0167	9,4918E-05
n-parafina	36	0,0118	6,5601E-05
n-parafina	37	0,0105	5,6868E-05
n-parafina	38	0,0060	3,1382E-05
n-parafina	39	0,0064	3,2763E-05
n-parafina	40	0,0057	2,8284E-05
n-parafina	41	0,0048	2,3561E-05
n-parafina	42	0,0031	1,4609E-05
n-parafina	43	0,0036	1,6821E-05
n-parafina	44	0,0034	1,5616E-05

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
i-parafina 15 - 67	-	0,2558	9,9581E-03
i-parafina 67 - 93	-	0,0051	1,9700E-04
i-parafina 93 - 121	-	0,0003	9,7331E-06
i-parafina 121 - 146	-	0,0000	1,0000E-10
i-parafina 146 - 175	-	0,0000	1,0000E-10
i-parafina 175 - 201	-	0,0000	1,0000E-10
i-parafina 15 - 67	-	0,3971	1,2943E-02
i-parafina 67 - 93	-	0,1016	3,3129E-03
i-parafina 93 - 121	-	0,0035	1,1408E-04
i-parafina 121 - 146	-	0,0002	7,8226E-06
i-parafina 146 - 175	-	0,0000	1,0000E-10
i-parafina 175 - 201	-	0,0000	1,0000E-10
i-parafina 15 - 67	-	0,0384	1,0772E-03
i-parafina 67 - 93	-	0,3212	9,0035E-03
i-parafina 93 - 121	-	0,0775	2,1724E-03
i-parafina 121 - 146	-	0,0053	1,4800E-04
i-parafina 146 - 175	-	0,0003	8,4092E-06
i-parafina 175 - 201	-	0,0003	7,8486E-06
i-parafina 15 - 67	-	0,0000	1,0000E-10
i-parafina 67 - 93	-	0,0451	1,1090E-03
i-parafina 93 - 121	-	0,5315	1,3070E-02
i-parafina 121 - 146	-	0,1978	4,8630E-03
i-parafina 146 - 175	-	0,0264	6,4919E-04
i-parafina 175 - 201	-	0,0008	2,0656E-05
i-parafina 15 - 67	-	0,0000	1,0000E-10
i-parafina 67 - 93	-	0,0002	4,8181E-06
i-parafina 93 - 121	-	0,0798	1,7466E-03
i-parafina 121 - 146	-	0,3190	6,9854E-03
i-parafina 146 - 175	-	0,1197	2,6215E-03
i-parafina 175 - 201	-	0,0095	2,0849E-04
i-parafina 15 - 67	-	0,0000	1,0000E-10
i-parafina 67 - 93	-	0,0000	1,0000E-10
i-parafina 93 - 121	-	0,0000	1,0000E-10
i-parafina 121 - 146	-	0,0794	1,7398E-03
i-parafina 146 - 175	-	0,4884	1,0696E-02
i-parafina 175 - 201	-	0,3822	8,3704E-03
i-parafina 201 - 224	-	0,2714	4,4750E-03
i-parafina 224 - 256	-	0,3456	5,6994E-03
i-parafina 256 - 274	-	0,4269	7,0407E-03
i-parafina 274 - 301	-	0,6099	3,9221E-03
i-parafina 301 - 327	-	0,7715	4,9611E-03
i-parafina 327 - 348	-	0,2766	1,7787E-03
i-parafina 348 - 399	-	0,9437	6,2694E-03
i-parafina 399 - 450	-	0,5310	3,5276E-03
i-parafina 450 - 496	-	0,3535	2,3487E-03
i-parafina 496 - 532	-	0,1170	7,7698E-04
naftênicos 15 - 67	-	0,0972	3,8941E-03
naftênicos 67 - 93	-	0,0147	5,9035E-04
naftênicos 93 - 121	-	0,0005	2,0025E-05
naftênicos 121 - 146	-	0,0000	1,0000E-10
naftênicos 146 - 175	-	0,0000	1,0000E-10
naftênicos 175 - 201	-	0,0000	1,0000E-10
naftênicos 15 - 67	-	0,2447	8,1655E-03

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
naftênicos 67 - 93	-	0,3571	1,1917E-02
naftênicos 93 - 121	-	0,0420	1,4018E-03
naftênicos 121 - 146	-	0,0036	1,2016E-04
naftênicos 146 - 175	-	0,0006	2,0026E-05
naftênicos 175 - 201	-	0,0003	9,3454E-06
naftênicos 15 - 67	-	0,0296	8,4706E-04
naftênicos 67 - 93	-	0,5599	1,6017E-02
naftênicos 93 - 121	-	0,4468	1,2780E-02
naftênicos 121 - 146	-	0,0725	2,0735E-03
naftênicos 146 - 175	-	0,0081	2,3172E-04
naftênicos 175 - 201	-	0,0011	3,2040E-05
naftênicos 15 - 67	-	0,0000	1,0000E-10
naftênicos 67 - 93	-	0,0449	1,1234E-03
naftênicos 93 - 121	-	0,4178	1,0457E-02
naftênicos 121 - 146	-	0,3091	7,7375E-03
naftênicos 146 - 175	-	0,0798	1,9975E-03
naftênicos 175 - 201	-	0,0081	2,0325E-04
naftênicos 15 - 67	-	0,0000	1,0000E-10
naftênicos 67 - 93	-	0,0004	9,7905E-06
naftênicos 93 - 121	-	0,0730	1,6243E-03
naftênicos 121 - 146	-	0,4838	1,0767E-02
naftênicos 146 - 175	-	0,4224	9,3995E-03
naftênicos 175 - 201	-	0,0728	1,6200E-03
naftênicos 15 - 67	-	0,0000	1,0000E-10
naftênicos 67 - 93	-	0,0000	1,0000E-10
naftênicos 93 - 121	-	0,0000	1,0000E-10
naftênicos 121 - 146	-	0,0379	7,5936E-04
naftênicos 146 - 175	-	0,5076	9,2406E-03
naftênicos 175 - 201	-	0,5914	1,0765E-02
naftênicos 201 - 224	-	1,3962	2,5417E-02
naftênicos 224 - 256	-	2,1935	3,6606E-02
naftênicos 256 - 274	-	1,0442	1,7426E-02
naftênicos 274 - 301	-	1,7433	2,3274E-02
naftênicos 301 - 327	-	1,5834	2,1139E-02
naftênicos 327 - 348	-	1,3431	1,4943E-02
naftênicos 348 - 399	-	3,6360	4,0452E-02
naftênicos 399 - 450	-	4,0420	3,8545E-02
naftênicos 450 - 496	-	3,7765	3,6013E-02
naftênicos 496 - 532	-	2,5080	2,0927E-02
aromáticos 15 - 67	-	0,0326	1,1704E-03
aromáticos 67 - 93	-	0,0337	1,2103E-03
aromáticos 93 - 121	-	0,0040	1,4383E-04
aromáticos 121 - 146	-	0,0005	1,7259E-05
aromáticos 146 - 175	-	0,0000	1,0000E-10
aromáticos 175 - 201	-	0,0000	1,0000E-10
aromáticos 15 - 67	-	0,0008	2,5605E-05
aromáticos 67 - 93	-	0,0570	1,7369E-03
aromáticos 93 - 121	-	0,1123	3,4217E-03
aromáticos 121 - 146	-	0,0269	8,1937E-04
aromáticos 146 - 175	-	0,0000	1,0000E-10
aromáticos 175 - 201	-	0,0003	8,5351E-06
aromáticos 15 - 67	-	0,0000	1,0000E-10
aromáticos 67 - 93	-	0,0002	5,8206E-06

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
aromáticos 93 - 121	-	0,0738	1,9512E-03
aromáticos 121 - 146	-	0,2131	5,6386E-03
aromáticos 146 - 175	-	0,1011	2,6748E-03
aromáticos 175 - 201	-	0,0118	3,1114E-04
aromáticos 15 - 67	-	0,0000	1,0000E-10
aromáticos 67 - 93	-	0,0000	1,0000E-10
aromáticos 93 - 121	-	0,0005	1,1685E-05
aromáticos 121 - 146	-	0,0761	1,7779E-03
aromáticos 146 - 175	-	0,3954	9,2401E-03
aromáticos 175 - 201	-	0,1991	4,6523E-03
aromáticos 15 - 67	-	0,0000	1,0000E-10
aromáticos 67 - 93	-	0,0000	1,0000E-10
aromáticos 93 - 121	-	0,0000	1,0000E-10
aromáticos 121 - 146	-	0,0007	1,5068E-05
aromáticos 146 - 175	-	0,1095	2,2916E-03
aromáticos 175 - 201	-	0,7322	1,5323E-02
mono-aromáticos 201 - 224	-	0,4212	7,9807E-03
mono-aromáticos 224 - 256	-	0,6191	1,0716E-02
mono-aromáticos 256 - 274	-	0,3128	5,4144E-03
mono-aromáticos 274 - 301	-	0,4992	6,4212E-03
mono-aromáticos 301 - 327	-	0,4368	5,6185E-03
mono-aromáticos 327 - 348	-	0,3234	3,6863E-03
mono-aromáticos 348 - 399	-	1,0710	1,2208E-02
mono-aromáticos 399 - 450	-	1,4194	1,6179E-02
mono-aromáticos 450 - 496	-	1,5604	1,3846E-02
mono-aromáticos 496 - 532	-	1,3620	1,2086E-02
di-aromáticos 201 - 224	-	0,0988	1,7998E-03
di-aromáticos 224 - 256	-	0,2829	5,1534E-03
di-aromáticos 256 - 274	-	0,2668	4,8601E-03
di-aromáticos 274 - 301	-	0,6123	8,1781E-03
di-aromáticos 301 - 327	-	0,5733	7,6572E-03
di-aromáticos 327 - 348	-	0,5412	7,2284E-03
di-aromáticos 348 - 399	-	1,2780	1,7069E-02
di-aromáticos 399 - 450	-	0,9400	9,8362E-03
di-aromáticos 450 - 496	-	0,8964	9,3799E-03
di-aromáticos 496 - 532	-	0,7860	8,2247E-03
tri-aromáticos 201 - 224	-	0,0000	1,0000E-10
tri-aromáticos 224 - 256	-	0,0000	1,0000E-10
tri-aromáticos 256 - 274	-	0,0000	1,0000E-10
tri-aromáticos 274 - 301	-	0,0000	1,0000E-10
tri-aromáticos 301 - 327	-	0,0858	9,8641E-04
tri-aromáticos 327 - 348	-	0,1749	2,4051E-03
tri-aromáticos 348 - 399	-	0,8910	1,2252E-02
tri-aromáticos 399 - 450	-	0,8460	1,0319E-02
tri-aromáticos 450 - 496	-	0,5644	6,8840E-03
tri-aromáticos 496 - 532	-	0,3900	4,7568E-03
tetra-aromáticos 201 - 224	-	0,0000	1,0000E-10
tetra-aromáticos 224 - 256	-	0,0000	1,0000E-10
tetra-aromáticos 256 - 274	-	0,0000	1,0000E-10
tetra-aromáticos 274 - 301	-	0,0000	1,0000E-10
tetra-aromáticos 301 - 327	-	0,0000	1,0000E-10
tetra-aromáticos 327 - 348	-	0,0000	1,0000E-10
tetra-aromáticos 348 - 399	-	0,0180	2,3378E-04

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
tetra-aromáticos 399 - 450	-	0,3760	4,8834E-03
tetra-aromáticos 450 - 496	-	0,5312	6,8991E-03
tetra-aromáticos 496 - 532	-	0,5280	6,8576E-03
Não Identificados 15 - 67	-	0,0090	1,8490E-04
Não Identificados 67 - 93	-	0,0002	4,5049E-06
Não Identificados 93 - 121	-	0,0013	2,5596E-05
Não Identificados 121 - 146	-	0,0084	1,7200E-04
Não Identificados 146 - 175	-	0,0480	1,0768E-03
Não Identificados 175 - 201	-	0,1084	2,4309E-03
Sulfurados 201 - 224	-	0,0000	1,0000E-10
Sulfurados 224 - 256	-	0,0041	8,5818E-05
Sulfurados 256 - 274	-	0,0069	1,4442E-04
Sulfurados 274 - 301	-	0,0312	5,4694E-04
Sulfurados 301 - 327	-	0,0429	7,5204E-04
Sulfurados 327 - 348	-	0,1188	1,6660E-03
Sulfurados 348 - 399	-	0,4230	5,9321E-03
Sulfurados 399 - 450	-	0,3008	4,2183E-03
Sulfurados 450 - 496	-	0,2573	3,6083E-03
Sulfurados 496 - 532	-	0,2700	3,7864E-03

Tabela A-5 – Dados composicionais do petróleo 10

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
n-parafina	5	1,1579	2,74250E-02
n-parafina	6	1,4201	2,81612E-02
n-parafina	7	1,6463	2,80761E-02
n-parafina	8	1,6923	2,53178E-02
n-parafina	9	1,4018	1,86776E-02
n-parafina	10	1,2885	1,54761E-02
n-parafina	11	1,1753	1,28492E-02
n-parafina	12	1,0620	1,06550E-02
n-parafina	13	0,9488	8,79463E-03
n-parafina	14	0,8355	7,19733E-03
n-parafina	15	0,7223	5,81099E-03
n-parafina	16	0,6644	5,01415E-03
n-parafina	17	0,6451	4,58417E-03
n-parafina	18	0,5487	3,68469E-03
n-parafina	19	0,5636	3,58666E-03
n-parafina	20	0,4489	2,71482E-03
n-parafina	21	0,3722	2,14494E-03
n-parafina	22	0,3380	1,85966E-03
n-parafina	23	0,2857	1,50404E-03
n-parafina	24	0,2550	1,28660E-03
n-parafina	25	0,2356	1,14167E-03
n-parafina	26	0,1863	8,68273E-04
n-parafina	27	0,1570	7,04817E-04
n-parafina	28	0,1218	5,27357E-04
n-parafina	29	0,1211	5,06062E-04
n-parafina	30	0,0996	4,02511E-04
n-parafina	31	0,0907	3,54926E-04
n-parafina	32	0,0754	2,85764E-04

Tabela A-5 – Continuação

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
n-parafina	33	0,0689	2,53119E-04
n-parafina	34	0,0594	2,12041E-04
n-parafina	35	0,0476	1,64849E-04
n-parafina	36	0,0206	6,94956E-05
n-parafina	37	0,0206	6,75902E-05
n-parafina	38	0,0172	5,48912E-05
n-parafina	39	0,0149	4,64734E-05
n-parafina	40	0,0150	4,55114E-05
n-parafina	41	0,0124	3,66636E-05
n-parafina	42	0,0185	5,34685E-05
n-parafina	43	0,0151	4,25653E-05
n-parafina	44	0,0170	4,70514E-05
i-parafina 15 - 47	-	0,7933	1,87907E-02
i-parafina 47 - 82	-	0,1352	3,20332E-03
i-parafina 82 - 100	-	0,0021	4,92672E-05
i-parafina 100 - 127	-	0,0008	1,87121E-05
i-parafina 127 - 148	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 148 - 176	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 176 - 199	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 15 - 47	-	0,4165	8,25844E-03
i-parafina 47 - 82	-	1,3338	2,64490E-02
i-parafina 82 - 100	-	0,1342	2,66040E-03
i-parafina 100 - 127	-	0,0063	1,25326E-04
i-parafina 127 - 148	-	0,0005	1,05099E-05
i-parafina 148 - 176	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 176 - 199	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 15 - 47	-	0,0002	3,75183E-06
i-parafina 47 - 82	-	0,6448	1,09969E-02
i-parafina 82 - 100	-	1,2173	2,07599E-02
i-parafina 100 - 127	-	0,2986	5,09259E-03
i-parafina 127 - 148	-	0,0027	4,51924E-05
i-parafina 148 - 176	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 176 - 199	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 15 - 47	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 47 - 82	-	0,0039	5,86458E-05
i-parafina 82 - 100	-	0,3968	5,93579E-03
i-parafina 100 - 127	-	2,3487	3,51377E-02
i-parafina 127 - 148	-	0,3927	5,87550E-03
i-parafina 148 - 176	-	0,0090	1,34048E-04
i-parafina 176 - 199	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 15 - 47	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 47 - 82	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 82 - 100	-	0,0021	2,77143E-05
i-parafina 100 - 127	-	0,5822	7,75773E-03
i-parafina 127 - 148	-	1,3292	1,77110E-02
i-parafina 148 - 176	-	0,3059	4,07613E-03
i-parafina 176 - 199	-	0,0123	1,64154E-04
i-parafina 15 - 47	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 47 - 82	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 82 - 100	-	0,0000	1,00000E-10
i-parafina 100 - 127	-	0,0024	3,15783E-05
i-parafina 127 - 148	-	0,1892	2,52106E-03

Tabela A-5 – Continuação

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
i-parafina 148 - 176	-	1,5846	2,11140E-02
i-parafina 176 - 199	-	1,0612	1,41396E-02
i-parafina 199 - 222	-	1,6540	1,65942E-02
i-parafina 222 - 248	-	0,8684	8,71241E-03
i-parafina 248 - 278	-	0,6598	2,58103E-03
i-parafina 278 - 300	-	1,0492	4,10453E-03
i-parafina 300 - 327	-	0,8152	3,18917E-03
i-parafina 327 - 351	-	0,5396	2,18085E-03
i-parafina 351 - 397	-	1,5365	6,21024E-03
i-parafina 397 - 451	-	1,3777	5,56838E-03
i-parafina 451 - 498	-	0,9476	3,83006E-03
i-parafina 498 - 549	-	0,2358	9,53106E-04
naftênicos 15 - 47	-	0,0407	9,91724E-04
naftênicos 47 - 82	-	0,0470	1,14621E-03
naftênicos 82 - 100	-	0,0031	7,60240E-05
naftênicos 100 - 127	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 127 - 148	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 148 - 176	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 176 - 199	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 15 - 47	-	0,0165	3,35050E-04
naftênicos 47 - 82	-	0,7257	1,47359E-02
naftênicos 82 - 100	-	0,3921	7,96159E-03
naftênicos 100 - 127	-	0,0616	1,25126E-03
naftênicos 127 - 148	-	0,0011	2,15244E-05
naftênicos 148 - 176	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 176 - 199	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 15 - 47	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 47 - 82	-	0,2440	4,24707E-03
naftênicos 82 - 100	-	1,3021	2,26622E-02
naftênicos 100 - 127	-	0,9456	1,64583E-02
naftênicos 127 - 148	-	0,0435	7,56403E-04
naftênicos 148 - 176	-	0,0013	2,22779E-05
naftênicos 176 - 199	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 15 - 47	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 47 - 82	-	0,0039	5,96962E-05
naftênicos 82 - 100	-	0,1763	2,68450E-03
naftênicos 100 - 127	-	1,0073	1,53390E-02
naftênicos 127 - 148	-	0,4722	7,19142E-03
naftênicos 148 - 176	-	0,0806	1,22804E-03
naftênicos 176 - 199	-	0,0022	3,41121E-05
naftênicos 15 - 47	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 47 - 82	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 82 - 100	-	0,0005	7,03948E-06
naftênicos 100 - 127	-	0,1778	2,40646E-03
naftênicos 127 - 148	-	0,8157	1,10429E-02
naftênicos 148 - 176	-	0,8550	1,15759E-02
naftênicos 176 - 199	-	0,0969	1,31160E-03
naftênicos 15 - 47	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 47 - 82	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 82 - 100	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 100 - 127	-	0,0008	9,62484E-06
naftênicos 127 - 148	-	0,0594	6,57444E-04

Tabela A-5 – Continuação

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
naftênicos 148 - 176	-	0,8685	9,61889E-03
naftênicos 176 - 199	-	1,1687	1,29442E-02
naftênicos 199 - 222	-	2,1840	2,41890E-02
naftênicos 222 - 248	-	2,4217	2,45876E-02
naftênicos 248 - 278	-	2,7783	2,82081E-02
naftênicos 278 - 300	-	1,6002	1,29975E-02
naftênicos 300 - 327	-	1,8620	1,51239E-02
naftênicos 327 - 351	-	1,5120	1,02342E-02
naftênicos 351 - 397	-	2,9029	1,96488E-02
naftênicos 397 - 451	-	3,6520	2,11879E-02
naftênicos 451 - 498	-	2,5326	1,46935E-02
naftênicos 498 - 549	-	1,9434	9,86569E-03
aromáticos 15 - 47	-	0,0114	2,50262E-04
aromáticos 47 - 82	-	0,1911	4,18051E-03
aromáticos 82 - 100	-	0,0692	1,51295E-03
aromáticos 100 - 127	-	0,0087	1,90103E-04
aromáticos 127 - 148	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 148 - 176	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 176 - 199	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 15 - 47	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 47 - 82	-	0,0147	2,72617E-04
aromáticos 82 - 100	-	0,2475	4,59035E-03
aromáticos 100 - 127	-	0,3302	6,12406E-03
aromáticos 127 - 148	-	0,0249	4,61965E-04
aromáticos 148 - 176	-	0,0006	1,18690E-05
aromáticos 176 - 199	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 15 - 47	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 47 - 82	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 82 - 100	-	0,0026	4,18507E-05
aromáticos 100 - 127	-	0,3713	5,97660E-03
aromáticos 127 - 148	-	0,6042	9,72546E-03
aromáticos 148 - 176	-	0,1734	2,79176E-03
aromáticos 176 - 199	-	0,0084	1,35210E-04
aromáticos 15 - 47	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 47 - 82	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 82 - 100	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 100 - 127	-	0,0040	5,61596E-05
aromáticos 127 - 148	-	0,1876	2,66751E-03
aromáticos 148 - 176	-	0,7238	1,02913E-02
aromáticos 176 - 199	-	0,4071	5,78827E-03
aromáticos 15 - 47	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 47 - 82	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 82 - 100	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 100 - 127	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 127 - 148	-	0,0000	1,00000E-10
aromáticos 148 - 176	-	0,2170	2,76244E-03
aromáticos 176 - 199	-	1,2566	1,60002E-02
mono-aromáticos 199 - 222	-	0,5656	6,51997E-03
mono-aromáticos 222 - 248	-	0,5063	5,33180E-03
mono-aromáticos 248 - 278	-	0,5796	6,10372E-03
mono-aromáticos 278 - 300	-	0,3654	2,85952E-03
mono-aromáticos 300 - 327	-	0,3822	2,99099E-03

Tabela A-5 – Continuação

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
mono-aromáticos 327 - 351	-	0,2800	1,94176E-03
mono-aromáticos 351 - 397	-	0,6314	4,37867E-03
mono-aromáticos 397 - 451	-	0,9379	6,50420E-03
mono-aromáticos 451 - 498	-	0,8586	4,63517E-03
mono-aromáticos 498 - 549	-	0,8323	4,49319E-03
di-aromáticos 199 - 222	-	0,1288	1,42746E-03
di-aromáticos 222 - 248	-	0,2928	3,24502E-03
di-aromáticos 248 - 278	-	0,7182	7,95962E-03
di-aromáticos 278 - 300	-	0,5082	4,12958E-03
di-aromáticos 300 - 327	-	0,5390	4,37986E-03
di-aromáticos 327 - 351	-	0,4160	3,38037E-03
di-aromáticos 351 - 397	-	0,6622	5,38097E-03
di-aromáticos 397 - 451	-	0,5976	3,80447E-03
di-aromáticos 451 - 498	-	0,4374	2,78460E-03
di-aromáticos 498 - 549	-	0,4428	2,81898E-03
tri-aromáticos 199 - 222	-	0,0056	4,97772E-05
tri-aromáticos 222 - 248	-	0,0000	1,00000E-10
tri-aromáticos 248 - 278	-	0,0000	1,00000E-10
tri-aromáticos 278 - 300	-	0,0000	1,00000E-10
tri-aromáticos 300 - 327	-	0,0686	4,79820E-04
tri-aromáticos 327 - 351	-	0,1360	1,13780E-03
tri-aromáticos 351 - 397	-	0,4928	4,12285E-03
tri-aromáticos 397 - 451	-	0,4399	3,26431E-03
tri-aromáticos 451 - 498	-	0,2214	1,64291E-03
tri-aromáticos 498 - 549	-	0,2009	1,49079E-03
tetra-aromáticos 199 - 222	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 222 - 248	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 248 - 278	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 278 - 300	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 300 - 327	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 327 - 351	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 351 - 397	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 397 - 451	-	0,2324	1,83636E-03
tetra-aromáticos 451 - 498	-	0,2160	1,70677E-03
tetra-aromáticos 498 - 549	-	0,1927	1,52266E-03
Não Identificados 15 - 47	-	0,0004	5,48146E-06
Não Identificados 47 - 82	-	0,0000	1,00000E-10
Não Identificados 82 - 100	-	0,0010	1,29562E-05
Não Identificados 100 - 127	-	0,0213	2,65726E-04
Não Identificados 127 - 148	-	0,0074	1,01272E-04
Não Identificados 148 - 176	-	0,1690	2,30605E-03
Não Identificados 176 - 199	-	0,0874	1,19233E-03
sulfurados 199 - 222	-	0,0000	1,00000E-10
sulfurados 222 - 248	-	0,0000	1,00000E-10
sulfurados 248 - 278	-	0,0063	8,02267E-05
sulfurados 278 - 300	-	0,0126	1,34382E-04
sulfurados 300 - 327	-	0,0392	4,18078E-04
sulfurados 327 - 351	-	0,1040	8,87327E-04
sulfurados 351 - 397	-	0,2233	1,90519E-03
sulfurados 397 - 451	-	0,1411	1,20386E-03
sulfurados 451 - 498	-	0,1080	9,21454E-04

Tabela A-5 – Continuação

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
sulfurados 498 - 549	-	0,1312	1,11940E-03

Tabela A-6 – Dados composicionais do petróleo 23

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
n-parafina	5	0,0418	2,41808E-03
n-parafina	6	0,0352	1,70614E-03
n-parafina	7	0,0457	1,90446E-03
n-parafina	8	0,0909	3,32147E-03
n-parafina	9	0,0712	2,31878E-03
n-parafina	10	0,0594	1,74395E-03
n-parafina	11	0,0476	1,27229E-03
n-parafina	12	0,0358	8,78313E-04
n-parafina	13	0,0240	5,44282E-04
n-parafina	14	0,0122	2,57486E-04
n-parafina	15	0,0004	8,56574E-06
n-parafina	16	0,0015	2,80872E-05
n-parafina	17	0,0032	5,51324E-05
n-parafina	18	0,0081	1,33110E-04
n-parafina	19	0,0039	6,13443E-05
n-parafina	20	0,0106	1,57239E-04
n-parafina	21	0,0013	1,84202E-05
n-parafina	22	0,0020	2,62603E-05
n-parafina	23	0,0012	1,59219E-05
n-parafina	24	0,0075	9,27435E-05
n-parafina	25	0,0115	1,36225E-04
n-parafina	26	0,0020	2,27002E-05
n-parafina	27	0,0029	3,18455E-05
n-parafina	28	0,0059	6,24587E-05
n-parafina	29	0,0411	4,20279E-04
n-parafina	30	0,0376	3,71344E-04
n-parafina	31	0,0030	2,86636E-05
n-parafina	32	0,0111	1,02355E-04
n-parafina	33	0,0144	1,28973E-04
n-parafina	34	0,0168	1,46568E-04
n-parafina	35	0,0120	1,01687E-04
n-parafina	36	0,0035	2,85411E-05
n-parafina	37	0,0035	2,81446E-05
n-parafina	38	0,0024	1,89872E-05
n-parafina	39	0,0007	5,11304E-06
n-parafina	40	0,0003	2,35829E-06
n-parafina	41	0,0009	6,46131E-06
n-parafina	42	0,0002	1,28475E-06
n-parafina	43	0,0003	2,34027E-06
n-parafina	44	0,0007	4,42321E-06
i-parafina 15 - 150	-	0,0296	1,71375E-03
i-parafina 150 - 156	-	0,0011	6,42438E-05
i-parafina 156 - 189	-	0,0019	1,09388E-04

Tabela A-6 - Continuação

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
i-parafina 189 - 194	-	0,0004	2,08358E-05
i-parafina 15 - 150	-	0,0590	2,85933E-03
i-parafina 150 - 156	-	0,0008	4,07022E-05
i-parafina 156 - 189	-	0,0015	7,12288E-05
i-parafina 189 - 194	-	0,0003	1,55056E-05
i-parafina 15 - 150	-	0,0857	3,57037E-03
i-parafina 150 - 156	-	0,0013	5,37556E-05
i-parafina 156 - 189	-	0,0019	7,87582E-05
i-parafina 189 - 194	-	0,0002	6,66736E-06
i-parafina 15 - 150	-	0,1705	6,23362E-03
i-parafina 150 - 156	-	0,0114	4,15648E-04
i-parafina 156 - 189	-	0,0221	8,06071E-04
i-parafina 189 - 194	-	0,0006	2,19339E-05
i-parafina 15 - 150	-	0,1222	3,97920E-03
i-parafina 150 - 156	-	0,0154	5,02040E-04
i-parafina 156 - 189	-	0,0353	1,14864E-03
i-parafina 189 - 194	-	0,0009	2,99531E-05
i-parafina 15 - 150	-	0,0286	9,29848E-04
i-parafina 150 - 156	-	0,0281	9,15197E-04
i-parafina 156 - 189	-	0,3049	9,92749E-03
i-parafina 189 - 194	-	0,0487	1,58621E-03
i-parafina 194 - 229	-	0,1791	4,39190E-03
i-parafina 229 - 246	-	0,1290	3,16177E-03
i-parafina 246 - 272	-	0,2012	1,92361E-03
i-parafina 272 - 295	-	0,1779	1,70036E-03
i-parafina 295 - 317	-	0,1412	1,34988E-03
i-parafina 317 - 339	-	0,1500	1,48101E-03
i-parafina 339 - 398	-	0,2528	2,49713E-03
i-parafina 398 - 450	-	0,0257	2,54305E-04
i-parafina 450 - 505	-	0,0000	1,00000E-10
naftênicos 15 - 150	-	0,0137	8,12723E-04
naftênicos 150 - 156	-	0,0003	1,60758E-05
naftênicos 156 - 189	-	0,0004	2,50069E-05
naftênicos 189 - 194	-	0,0001	4,76321E-06
naftênicos 15 - 150	-	0,1235	6,12683E-03
naftênicos 150 - 156	-	0,0021	1,04198E-04
naftênicos 156 - 189	-	0,0036	1,77136E-04
naftênicos 189 - 194	-	0,0003	1,58778E-05
naftênicos 15 - 150	-	0,2957	1,25748E-02
naftênicos 150 - 156	-	0,0097	4,12099E-04
naftênicos 156 - 189	-	0,0174	7,41268E-04
naftênicos 189 - 194	-	0,0005	2,21147E-05
naftênicos 15 - 150	-	0,3091	1,15028E-02
naftênicos 150 - 156	-	0,0240	8,93071E-04
naftênicos 156 - 189	-	0,0559	2,07862E-03
naftênicos 189 - 194	-	0,0016	6,10265E-05
naftênicos 15 - 150	-	0,2932	9,69742E-03
naftênicos 150 - 156	-	0,0733	2,42535E-03
naftênicos 156 - 189	-	0,1974	6,53024E-03
naftênicos 189 - 194	-	0,0082	2,71266E-04

Tabela A-6 - Continuação

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
naftênicos 194 - 229	-	1,9344	5,23510E-02
naftênicos 229 - 246	-	1,0800	2,67937E-02
naftênicos 246 - 272	-	1,6238	4,02848E-02
naftênicos 272 - 295	-	1,5824	3,14062E-02
naftênicos 295 - 317	-	1,6600	3,29463E-02
naftênicos 317 - 339	-	1,6254	2,68830E-02
naftênicos 339 - 398	-	5,1585	8,53181E-02
naftênicos 398 - 450	-	5,3460	7,57879E-02
naftênicos 450 - 505	-	5,9125	8,38190E-02
aromáticos 15 - 150	-	0,0069	3,70438E-04
aromáticos 150 - 156	-	0,0002	8,01815E-06
aromáticos 156 - 189	-	0,0004	2,24508E-05
aromáticos 189 - 194	-	0,0000	2,13817E-06
aromáticos 15 - 150	-	0,0563	2,55037E-03
aromáticos 150 - 156	-	0,0028	1,27791E-04
aromáticos 156 - 189	-	0,0059	2,66457E-04
aromáticos 189 - 194	-	0,0002	9,06316E-06
aromáticos 15 - 150	-	0,1619	6,36820E-03
aromáticos 150 - 156	-	0,0232	9,13283E-04
aromáticos 156 - 189	-	0,0651	2,56050E-03
aromáticos 189 - 194	-	0,0023	8,96763E-05
aromáticos 15 - 150	-	0,0313	1,08704E-03
aromáticos 150 - 156	-	0,0358	1,24337E-03
aromáticos 156 - 189	-	0,2344	8,14187E-03
aromáticos 189 - 194	-	0,0158	5,50295E-04
aromáticos 15 - 150	-	0,0002	6,53352E-06
aromáticos 150 - 156	-	0,0020	6,34684E-05
aromáticos 156 - 189	-	0,3746	1,16558E-02
aromáticos 189 - 194	-	0,1293	4,02340E-03
mono-aromáticos 194 - 229	-	0,3146	8,86153E-03
mono-aromáticos 229 - 246	-	0,1620	4,16864E-03
mono-aromáticos 246 - 272	-	0,2323	5,97763E-03
mono-aromáticos 272 - 295	-	0,2484	4,74996E-03
mono-aromáticos 295 - 317	-	0,2625	5,01958E-03
mono-aromáticos 317 - 339	-	0,2889	4,89552E-03
mono-aromáticos 339 - 398	-	0,8740	1,48103E-02
mono-aromáticos 398 - 450	-	1,5444	2,61704E-02
mono-aromáticos 450 - 505	-	1,9625	2,58880E-02
di-aromáticos 194 - 229	-	0,0858	2,32353E-03
di-aromáticos 229 - 246	-	0,1005	2,72161E-03
di-aromáticos 246 - 272	-	0,2185	5,91714E-03
di-aromáticos 272 - 295	-	0,2714	5,38883E-03
di-aromáticos 295 - 317	-	0,3600	7,14805E-03
di-aromáticos 317 - 339	-	0,4644	9,22098E-03
di-aromáticos 339 - 398	-	1,7100	3,39532E-02
di-aromáticos 398 - 450	-	1,4580	2,26806E-02
di-aromáticos 450 - 505	-	1,8250	2,83897E-02
tri-aromáticos 194 - 229	-	0,0000	1,00000E-10
tri-aromáticos 229 - 246	-	0,0000	1,00000E-10
tri-aromáticos 246 - 272	-	0,0000	1,00000E-10

Tabela A-6 - Continuação

Tipo	NC	% Mássica	Fração Molar
tri-aromáticos 272 - 295	-	0,0000	1,00000E-10
tri-aromáticos 295 - 317	-	0,0300	5,12731E-04
tri-aromáticos 317 - 339	-	0,0945	1,93184E-03
tri-aromáticos 339 - 398	-	0,9310	1,90322E-02
tri-aromáticos 398 - 450	-	1,1664	2,11494E-02
tri-aromáticos 450 - 505	-	1,0500	1,90388E-02
tetra-aromáticos 194 - 229	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 229 - 246	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 246 - 272	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 272 - 295	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 295 - 317	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 317 - 339	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 339 - 398	-	0,0000	1,00000E-10
tetra-aromáticos 398 - 450	-	0,5616	1,08433E-02
tetra-aromáticos 450 - 505	-	1,0125	1,95492E-02
Não Identificados 15 - 150	-	0,0634	1,93056E-03
Não Identificados 150 - 156	-	0,0032	9,77152E-05
Não Identificados 156 - 189	-	0,1115	3,71889E-03
Não Identificados 189 - 194	-	0,0632	2,10640E-03
Sulfurados 194 - 229	-	0,0026	8,09032E-05
Sulfurados 229 - 246	-	0,0045	1,40025E-04
Sulfurados 246 - 272	-	0,0115	3,57841E-04
Sulfurados 272 - 295	-	0,0184	4,79515E-04
Sulfurados 295 - 317	-	0,0350	9,12122E-04
Sulfurados 317 - 339	-	0,0729	1,51982E-03
Sulfurados 339 - 398	-	0,5510	1,14872E-02
Sulfurados 398 - 450	-	0,6156	1,28340E-02
Sulfurados 450 - 505	-	0,7375	1,53754E-02

APÊNDICE B – PLANILHA DE DADOS COMPOSICIONAIS DE PETRÓLEO

Tabela B - 1 – Exemplo de planilha de dados de petróleo

Tipo	NC_i	Composto / Pseudocomponente	PM_i	T_{mi}	$d_{i,20}^{L}$
n-parafina	5	pentano	72,15	143,5	0,6262
n-parafina	6	hexano	86,18	177,8	0,6651
n-parafina	7	heptano	100,21	182,6	0,6839
n-parafina	8	octano	114,23	216,3	0,7029
n-parafina	9	nonano	128,26	219,7	0,7192
n-parafina	10	decano	142,29	243,6	0,7307
n-parafina	11	hendecano	156,31	247,7	0,7402
n-parafina	12	dodecano	170,34	263,6	0,7495
n-parafina	13	tridecano	184,37	267,8	0,7564
n-parafina	14	tetradecano	198,39	279,0	0,7596
n-parafina	15	pentadecano	212,42	283,1	0,7685
n-parafina	16	hexadecano	226,45	291,3	0,7738
n-parafina	17	heptadecano	240,48	295,2	0,7780
n-parafina	18	octadecano	254,50	301,4	0,7826
n-parafina	19	nonadecano	268,53	305,2	0,7855
n-parafina	20	eicosano	282,56	309,8	0,7886
n-parafina	21	heneicosano	296,58	313,2	0,7919
n-parafina	22	docosano	310,61	316,8	0,7944
n-parafina	23	tricosano	324,64	320,9	0,7983
n-parafina	24	tetracosano	338,66	323,6	0,7991
n-parafina	25	pentacosano	352,69	327,1	0,8012
n-parafina	26	hexacosano	366,72	329,3	0,8062
n-parafina	27	heptacosano	380,75	332,4	0,8074
n-parafina	28	octacosano	394,77	334,3	0,8067
n-parafina	29	nonacosano	408,80	336,9	0,8083
n-parafina	30	triacontano	422,83	338,3	0,8097
n-parafina	31	hentriacontano	436,85	341,1	0,8140
n-parafina	32	dotriacontano	450,88	342,6	0,8124
n-parafina	33	tritriacontano	464,91	344,4	0,8166
n-parafina	34	tetratriacontano	478,93	345,7	0,8183
n-parafina	35	pentatriacontano	492,96	347,8	0,8157
n-parafina	36	hexatriacontano	506,99	349,0	0,8215
n-parafina	37	heptatriacontano	521,02	349,4	0,8231
n-parafina	38	octatriacontano	535,04	350,8	0,8246
n-parafina	39	nonatriacontano	549,07	352,1	0,8262
n-parafina	40	tetracontano	563,10	353,4	0,8276
n-parafina	41	hentetracontano	577,12	354,7	0,8291
n-parafina	42	dotetracontano	591,15	355,8	0,8305
n-parafina	43	tritetracontano	605,18	357,0	0,8319
n-parafina	44	tetratetracontano	619,20	358,1	0,8332
i-parafina 15 – 57	5	isopentano	72,15	113,4	0,6201
i-parafina 57 – 115	5	isopentano	72,15	113,4	0,6201
i-parafina 115 – 125	5	isopentano	72,15	113,4	0,6201
i-parafina 125 – 150	5	isopentano	72,15	113,4	0,6201
i-parafina 150 – 178	5	isopentano	72,15	113,4	0,6201
i-parafina 178 – 200	5	isopentano	72,15	113,4	0,6201
i-parafina 15 – 57	6	2-metilpentano	86,18	119,6	0,6546
i-parafina 57 – 115	6	2-metilpentano	86,18	119,6	0,6546
i-parafina 115 – 125	6	2-metilpentano	86,18	119,6	0,6546

Tabela B-1 - Continuação

Tipo	NC_i	Composto / Pseudocomponente	PM_i	T_{mi}	$d_{i,20}^{L}$
i-parafina 125 – 150	6	2-metilpentano	86,18	119,6	0,6546
i-parafina 150 – 178	6	2-metilpentano	86,18	119,6	0,6546
i-parafina 178 – 200	6	2-metilpentano	86,18	119,6	0,6546
i-parafina 15 – 57	7	2,2-dimetilpentano	100,21	149,5	0,6739
i-parafina 57 – 115	7	2,2-dimetilpentano	100,21	149,5	0,6739
i-parafina 115 – 125	7	3-metilhexano	100,21	153,8	0,6879
i-parafina 125 – 150	7	3-metilhexano	100,21	153,8	0,6879
i-parafina 150 – 178	7	3-metilhexano	100,21	153,8	0,6879
i-parafina 178 – 200	7	3-metilhexano	100,21	153,8	0,6879
i-parafina 15 – 57	8	2,2-dimetilhexano	114,23	152,1	0,6953
i-parafina 57 – 115	8	2,2-dimetilhexano	114,23	152,1	0,6953
i-parafina 115 – 125	8	2,2-dimetilhexano	114,23	152,1	0,6953
i-parafina 125 – 150	8	2-metilheptano	114,23	164,1	0,6980
i-parafina 150 – 178	8	2-metilheptano	114,23	164,1	0,6980
i-parafina 178 – 200	8	2-metilheptano	114,23	164,1	0,6980
i-parafina 15 – 57	9	2,2,5-trimetilhexano	128,26	167,5	0,7072
i-parafina 57 – 115	9	2,2,5-trimetilhexano	128,26	167,5	0,7072
i-parafina 115 – 125	9	2,2,5-trimetilhexano	128,26	167,5	0,7072
i-parafina 125 – 150	9	2,2,5-trimetilhexano	128,26	167,5	0,7072
i-parafina 150 – 178	9	2,3-dimetilheptano	128,26	157,2	0,7260
i-parafina 178 – 200	9	3,3-dietilpentano	128,26	240,0	0,7536
i-parafina 15 – 57	9	3,3-dietilpentano	128,26	240,0	0,7536
i-parafina 57 – 115	9	3,3-dietilpentano	128,26	240,0	0,7536
i-parafina 115 – 125	9	3,3-dietilpentano	128,26	240,0	0,7536
i-parafina 125 – 150	9	3,3-dietilpentano	128,26	240,0	0,7536
i-parafina 150 – 178	9	3,3-dietilpentano	128,26	240,0	0,7536
i-parafina 178 – 200	9	3,3-dietilpentano	128,26	240,0	0,7536
i-parafina 200 – 220	12	3-metilundecano	170,334	215,2	0,7524
i-parafina 220 – 250	12	3-metilundecano	170,334	215,2	0,7524
i-parafina 250 – 277	12	3-metilundecano	170,334	215,2	0,7524
i-parafina 277 – 304	31	11-decilheneicosano	436,84	283,2	0,8116
i-parafina 304 – 330	31	11-decilheneicosano	436,84	283,2	0,8116
i-parafina 330 – 343	31	11-decilheneicosano	436,84	283,2	0,8116
i-parafina 343 – 360	30	2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano	422,813	235,2	0,8080
i-parafina 360 – 384	30	2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano	422,813	235,2	0,8080
i-parafina 384 – 395	30	2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano	422,813	235,2	0,8080
i-parafina 395 – 423	30	2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano	422,813	235,2	0,8080
i-parafina 423 – 456	30	2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano	422,813	235,2	0,8080
i-parafina 456 – 493	30	2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano	422,813	235,2	0,8080
i-parafina 493 – 522	30	2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano	422,813	235,2	0,8080
i-parafina 522 – 555	30	2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano	422,813	235,2	0,8080
naftênicos 15 – 57	5	ciclopentano	70,135	203,0	0,7457
naftênicos 57 – 115	5	ciclopentano	70,135	203,0	0,7457
naftênicos 115 – 125	5	ciclopentano	70,135	203,0	0,7457
naftênicos 125 – 150	5	ciclopentano	70,135	203,0	0,7457
naftênicos 150 – 178	5	ciclopentano	70,135	203,0	0,7457
naftênicos 178 – 200	5	ciclopentano	70,135	203,0	0,7457
naftênicos 15 – 57	6	metilciclopentano	84,16	130,7	0,7486
naftênicos 57 – 115	6	metilciclopentano	84,16	130,7	0,7486
naftênicos 115 – 125	6	metilciclopentano	84,16	130,7	0,7486
naftênicos 125 – 150	6	ciclohexano	84,16	279,7	0,7776
naftênicos 150 – 178	6	ciclohexano	84,16	279,7	0,7776

Tabela B-1 – Continuação

Tipo	NC_i	Composto / Pseudocomponente	PM_i	T_{mi}	$d_{i,20}^{L}$
naftênicos 178 – 200	6	ciclohexano	84,16	279,7	0,7776
naftênicos 15 – 57	7	metilciclohexano	98,19	146,6	0,7694
naftênicos 57 – 115	7	metilciclohexano	98,19	146,6	0,7694
naftênicos 115 – 125	7	etilciclopentano	98,19	134,8	0,7665
naftênicos 125 – 150	7	etilciclopentano	98,19	134,8	0,7665
naftênicos 150 – 178	7	etilciclopentano	98,19	134,8	0,7665
naftênicos 178 – 200	7	cicloheptano	98,19	264,7	0,8098
naftênicos 15 – 57	8	cis-1,3-dimetil-ciclohexano	112,22	197,6	0,7660
naftênicos 57 – 115	8	cis-1,3-dimetil-ciclohexano	112,22	197,6	0,7660
naftênicos 115 – 125	8	isopropilciclopentano	112,22	161,8	0,7765
naftênicos 125 – 150	8	isopropilciclopentano	112,22	161,8	0,7765
naftênicos 150 – 178	8	ciclooctano	112,22	287,7	0,8349
naftênicos 178 – 200	8	ciclooctano	112,22	287,7	0,8349
naftênicos 15 – 57	9	1,1,3-trimetilciclohexano	126,239	207,5	0,7786
naftênicos 57 – 115	9	1,1,3-trimetilciclohexano	126,239	207,5	0,7786
naftênicos 115 – 125	9	1,1,3-trimetilciclohexano	126,239	207,5	0,7786
naftênicos 125 – 150	9	butilciclopentano	126,23	165,2	0,7846
naftênicos 150 – 178	9	butilciclopentano	126,23	165,2	0,7846
naftênicos 178 – 200	9	butilciclopentano	126,23	165,2	0,7846
naftênicos 15 – 57	10	butilciclohexano	140,27	198,4	0,7902
naftênicos 57 – 115	10	butilciclohexano	140,27	198,4	0,7902
naftênicos 115 – 125	10	butilciclohexano	140,27	198,4	0,7902
naftênicos 125 – 150	10	butilciclohexano	140,27	198,4	0,7902
naftênicos 150 – 178	11	pentilciclohexano	154,3	215,7	0,8037
naftênicos 178 – 200	11	pentilciclohexano	154,3	215,7	0,8037
naftênicos 200 – 220	11	pentilciclohexano	154,3	215,7	0,8037
naftênicos 220 – 250	12	hexilciclohexano	168,32	230,2	0,8076
naftênicos 250 – 277	12	hexilciclohexano	168,32	230,2	0,8076
naftênicos 277 – 304	15	nonilciclohexano	210,4	263,2	0,8163
naftênicos 304 – 330	15	nonilciclohexano	210,4	263,2	0,8163
naftênicos 330 – 343	18	dodecilciclohexano	252,48	285,7	0,8223
naftênicos 343 – 360	18	dodecilciclohexano	252,48	285,7	0,8223
naftênicos 360 – 384	21	pentadecilciclohexano	294,56	302,2	0,8267
naftênicos 384 – 395	21	pentadecilciclohexano	294,56	302,2	0,8267
naftênicos 395 – 423	21	pentadecilciclohexano	294,56	302,2	0,8267
naftênicos 423 – 456	24	octadecilciclohexano	336,64	314,8	0,8300
naftênicos 456 – 493	24	octadecilciclohexano	336,64	314,8	0,8300
naftênicos 493 – 522	24	octadecilciclohexano	336,64	314,8	0,8300
naftênicos 522 – 555	24	octadecilciclohexano	336,64	314,8	0,8300
aromáticos 15 – 57	6	benzeno	78,12	278,6	0,8765
aromáticos 57 – 115	6	benzeno	78,12	278,6	0,8765
aromáticos 115 – 125	6	benzeno	78,12	278,6	0,8765
aromáticos 125 – 150	6	benzeno	78,12	278,6	0,8765
aromáticos 150 – 178	6	benzeno	78,12	278,6	0,8765
aromáticos 178 – 200	6	benzeno	78,12	278,6	0,8765
aromáticos 15 – 57	7	tolueno	92,15	178,2	0,8656
aromáticos 57 – 115	7	tolueno	92,15	178,2	0,8656
aromáticos 115 – 125	7	tolueno	92,15	178,2	0,8656
aromáticos 125 – 150	7	tolueno	92,15	178,2	0,8656
aromáticos 150 – 178	7	tolueno	92,15	178,2	0,8656
aromáticos 178 – 200	7	tolueno	92,15	178,2	0,8656
aromáticos 15 – 57	8	etilbenzeno	106,17	178,2	0,8659

Tabela B-1 - Continuação

Tipo	NC_i	Composto / Pseudocomponente	PM_i	T_{mi}	$d_{i,20}^{L}$
aromáticos 57 – 115	8	etilbenzeno	106,17	178,2	0,8659
aromáticos 115 – 125	8	p-xileno	106,17	286,4	0,8565
aromáticos 125 – 150	8	m-xileno	106,17	225,4	0,8631
aromáticos 150 – 178	8	m-xileno	106,17	225,4	0,8631
aromáticos 178 – 200	8	o-xileno	106,17	248,0	0,8787
aromáticos 15 – 57	9	isopropilbenzeno	120,2	177,1	0,8672
aromáticos 57 – 115	9	isopropilbenzeno	120,2	177,1	0,8672
aromáticos 115 – 125	9	isopropilbenzeno	120,2	177,1	0,8672
aromáticos 125 – 150	9	isopropilbenzeno	120,2	177,1	0,8672
aromáticos 150 – 178	9	1-etil-2-metilbenzeno	120,2	193,3	0,8807
aromáticos 150 – 178	9	1-etil-2-metilbenzeno	120,2	193,3	0,8807
aromáticos 15 – 57	10	butilbenzeno	134,22	185,3	0,8601
aromáticos 57 – 115	10	butilbenzeno	134,22	185,3	0,8601
aromáticos 115 – 125	10	butilbenzeno	134,22	185,3	0,8601
aromáticos 125 – 150	10	p-dietilbenzeno	134,22	230,3	0,8620
aromáticos 150 – 178	10	p-dietilbenzeno	134,22	230,3	0,8620
aromáticos 178 – 200	10	p-dietilbenzeno	134,22	230,3	0,8620
mono-aromáticos 200 - 220	11	1-tert butil-2-metilbenzeno	148,25	222,9	0,8897
mono-aromáticos 220 - 250	12	1,3,5-trietilbenzeno	162,28	206,7	0,8631
mono-aromáticos 250 - 277	12	1,3,5-trietilbenzeno	162,28	206,7	0,8631
mono-aromáticos 277 - 304	16	decilbenzeno	218,377	258,8	0,8555
mono-aromáticos 304 - 330	16	decilbenzeno	218,377	258,8	0,8555
mono-aromáticos 330 - 343	18	dodecilbenzeno	246,43	276,2	0,8551
mono-aromáticos 343 - 360	18	dodecilbenzeno	246,43	276,2	0,8551
mono-aromáticos 360 - 384	18	dodecilbenzeno	246,43	276,2	0,8551
mono-aromáticos 384 - 395	18	dodecilbenzeno	246,43	276,2	0,8551
mono-aromáticos 395 - 423	23	heptadecilbenzeno	316,56	305,2	0,8546
mono-aromáticos 423 - 456	23	heptadecilbenzeno	316,56	305,2	0,8546
mono-aromáticos 456 - 493	23	heptadecilbenzeno	316,56	305,2	0,8546
mono-aromáticos 493 - 522	23	heptadecilbenzeno	316,56	305,2	0,8546
mono-aromáticos 522 - 555	23	heptadecilbenzeno	316,56	305,2	0,8546
di-aromáticos 200 – 220	12	bifenil	154,2	342,1	1,0400
di-aromáticos 220 – 250	12	bifenil	154,2	342,1	1,0400
di-aromáticos 250 – 277	12	bifenil	154,2	342,1	1,0400
di-aromáticos 277 – 304	16	2-butil-1,1-bifenil	210,31	263,5	0,9676
di-aromáticos 304 – 330	16	2-butil-1,1-bifenil	210,31	263,5	0,9676
di-aromáticos 330 – 343	16	2-butil-1,1-bifenil	210,31	263,5	0,9676
di-aromáticos 343 – 360	16	2-butil-1,1-bifenil	210,31	263,5	0,9676
di-aromáticos 360 – 384	20	1-decil-naftaleno	268,44	288,2	0,9322
di-aromáticos 384 – 395	20	1-decil-naftaleno	268,44	288,2	0,9322
di-aromáticos 395 – 423	20	1-decil-naftaleno	268,44	288,2	0,9322
di-aromáticos 423 – 456	20	1-decil-naftaleno	268,44	288,2	0,9322
di-aromáticos 456 – 493	20	1-decil-naftaleno	268,44	288,2	0,9322
di-aromáticos 493 – 522	20	1-decil-naftaleno	268,44	288,2	0,9322
di-aromáticos 522 – 555	20	1-decil-naftaleno	268,44	288,2	0,9322
tri-aromáticos 200 – 220	15	1-metil-antraceno	192,26	358,7	1,0471
tri-aromáticos 220 – 250	15	1-metil-antraceno	192,26	358,7	1,0471
tri-aromáticos 250 – 277	15	1-metil-antraceno	192,26	358,7	1,0471
tri-aromáticos 277 – 304	19	4-benzil-1,1-bifenil	244,33	358,2	0,8508
tri-aromáticos 304 – 330	19	4-benzil-1,1-bifenil	244,33	358,2	0,8508
tri-aromáticos 330 – 343	16	1-fenilnaftaleno	204,27	318,2	1,0960
tri-aromáticos 343 – 360	16	1-fenilnaftaleno	204,27	318,2	1,0960

Tabela B-1 - Continuação

Tipo	NC_i	Composto / Pseudocomponente	PM_i	T_{mi}	$d_{i,20}^{L}$
tri-aromáticos 360 – 384	18	m-terfenil	230,3	360,2	1,1990
tri-aromáticos 384 – 395	18	m-terfenil	230,3	360,2	1,1990
tri-aromáticos 395 – 423	18	m-terfenil	230,3	360,2	1,1990
tri-aromáticos 423 – 456	18	m-terfenil	230,3	360,2	1,1990
tri-aromáticos 456 – 493	18	m-terfenil	230,3	360,2	1,1990
tri-aromáticos 493 – 522	18	m-terfenil	230,3	360,2	1,1990
tri-aromáticos 522 – 555	18	m-terfenil	230,3	360,2	1,1990
tetra-aromáticos 200 - 220	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 220 - 250	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 250 - 277	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 277 - 304	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 304 - 330	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 330 - 343	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 343 - 360	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 360 - 384	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 384 - 395	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 395 - 423	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 423 - 456	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 456 - 493	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 493 - 522	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
tetra-aromáticos 522 - 555	17	1-metilpireno	216,277	344,5	1,2130
Não Identificados 15 – 57	8	feniletanolamina	137,179	329,7	1,0945
Não Identificados 57 - 115	8	feniletanolamina	137,179	329,7	1,0945
Não Identificados 115 - 125	8	feniletanolamina	137,179	329,7	1,0945
Não Identificados 125 - 150	8	feniletanolamina	137,179	329,7	1,0945
Não Identificados 150 - 178	8	2-propen-1-piperidina	125,212	281,2	0,8683
Não Identificados 178 - 200	8	2-propen-1-piperidina	125,212	281,2	0,8683
Sulfurados 200 – 220	8	Benzotiofeno	134,2	305,2	0,7756
Sulfurados 220 – 250	8	Benzotiofeno	134,2	305,2	0,7756
Sulfurados 250 – 277	8	Benzotiofeno	134,2	305,2	0,7756
Sulfurados 277 – 304	10	2-naftalenotiol	160,236	354,2	0,7997
Sulfurados 304 – 330	10	2-naftalenotiol	160,236	354,2	0,7997
Sulfurados 330 – 343	13	1-metil-4-feniltiobenzeno	200,3	288,9	1,1016
Sulfurados 343 – 360	13	1-metil-4-feniltiobenzeno	200,3	288,9	1,1016
Sulfurados 360 – 384	13	1-metil-4-feniltiobenzeno	200,3	288,9	1,1016
Sulfurados 384 – 395	13	1-metil-4-feniltiobenzeno	200,3	288,9	1,1016
Sulfurados 395 – 423	13	1-metil-4-feniltiobenzeno	200,3	288,9	1,1016
Sulfurados 423 – 456	13	1-metil-4-feniltiobenzeno	200,3	288,9	1,1016
Sulfurados 456 – 493	13	1-metil-4-feniltiobenzeno	200,3	288,9	1,1016
Sulfurados 493 – 522	13	1-metil-4-feniltiobenzeno	200,3	288,9	1,1016
Sulfurados 522 – 555	13	1-metil-4-feniltiobenzeno	200,3	288,9	1,1016

APÊNDICE C – ALGORITMO DE RACHFORD-RICE

Para calcular o equilíbrio sólido-líquido em determinadas condições de temperatura e pressão, busca-se iterativamente um valor de S_F, entre 0 e 1, que satisfaça qualquer uma das equações a seguir, uma vez conhecidas as composições da fase líquida após a precipitação (z_i) e a constante $K_i^{SL} \equiv \frac{x_i^S}{x_i^L}$ para todos os componentes.

$$F_1(S_F) = \sum_{i=1}^{n} \frac{z_i}{1+(K_i^{SL}-1).S_F} - 1 = 0 \qquad \text{(C-1)}$$

$$F_2(S_F) = \sum_{i=1}^{n} \frac{K_i^{SL}.z_i}{1+(K_i^{SL}-1).S_F} - 1 = 0 \qquad \text{(C-2)}$$

No entanto, essas equações são não-lineares em S_F e apresentam extremos no intervalo de soluções. Para contornar essa dificuldade, Rachford e Rice (1962) propuseram um método que define a seguinte função, $F(S_F)$:

$$F(S_F) = F_2(S_F) - F_1(S_F) = \sum_{i=1}^{n} \frac{z_i(K_i^{SL}-1)}{1+(K_i^{SL}-1).S_F} = 0 \qquad \text{(C-3)}$$

Essa nova função é monotônica em S_F, com derivada sempre negativa.

$$\frac{dF(S_F)}{dS_F} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{z_i.(K_i^{SL}-1)^2}{\left[1+(K_i^{SL}-1).S_F\right]^2} \qquad \text{(C-4)}$$

Nesse método, considera-se que o primeiro cristal formado na mistura líquida terá massa desprezível perante a massa total da mistura. Além disso, pode-se dizer que a composição da fase líquida, inicialmente a única presente, não sofrerá alteração significativa. Matematicamente, tem-se S_F=0 e $x_i^L = z_i$.

Dessa forma, substituindo-se S_F=0 na equação (C-3), obtém-se:

$$\sum_{i=1}^{n} z_i \left(K_i^{SL} - 1\right) = \sum_{i=1}^{n} z_i . K_i^{SL} - \sum_{i=1}^{n} z_i = 0 \qquad \text{(C-5)}$$

Mas $\sum_{i=1}^{n} z_i = 1$, então:

$$\sum_{i=1}^{n} z_i K_i^{SL} = 1 \qquad \text{(C-6)}$$

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

$$\sum_{i=1}^{n} z_i K_i^{SL} = \sum_{i=1}^{S} x_i^{S} = 1 \qquad \text{(C-7)}$$

Como a derivada de $F(S_F)$ em relação a S_F é sempre negativa, basta que esta última equação seja satisfeita para que as condições assumidas na equação (C-3) também o sejam. Desse modo, o ponto de saturação da fase líquida resfriada (TIAC) pode ser estabelecido.

APÊNDICE D – MÉTODO NUMÉRICO DE NEWTON

Muitos problemas da termodinâmica são resolvidos através de métodos numéricos, como por exemplo as equações (C-3) e (C-4). Nesses casos, é importante construir uma sequência de iterações que convirja rapidamente à solução do problema em questão. O método de Newton é uma das técnicas mais empregadas para a descoberta da raiz de uma equação algébrica do tipo:

$$Y(x) = 0 \tag{D-1}$$

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

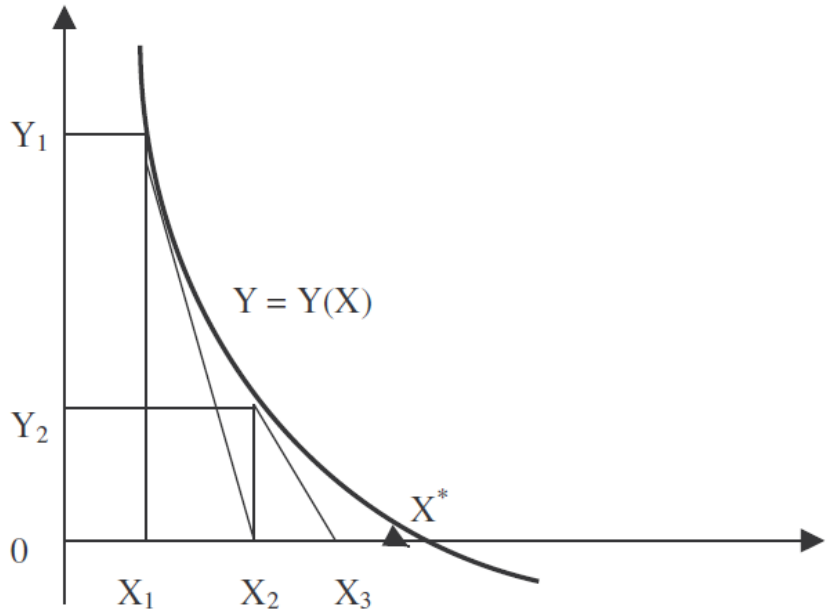

Figura D-1 – Apresentação gráfica do método de Newton

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

Construindo-se a tangente à curva, no ponto (X_1, Y_1), determina-se a segunda estimativa da solução: X =X*, que, na interseção com o eixo dos X, é X_2. O valor de

X_2 é calculado pelo coeficiente angular da reta tangente, que é a primeira derivada de Y com relação a X, naquele ponto.

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

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

De onde vem:

$$X_2 = X_1 - \frac{Y_1}{\left(dY \big/ dX\right)_1} \tag{D-3}$$

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

$$X_{j+1} = X_j - \frac{Y_j}{\left(dY \big/ dX\right)_j} \tag{D-4}$$

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

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

APÊNDICE E – TABELAS DE RESULTADOS

Tabela E-1 – TIAC calculada por UFSI, considerando que qualquer componente pode precipitar.

		TIAC calc		
Amostra	**TIAC Exp.**	**UFSI / Ψ1**	**UFSI / Ψ2**	**UFSI / Ψ3**
P01	35,12	28,419	35,446	36,088
P02	41,02	26,606	35,068	34,892
P03	53,33	26,020	39,103	34,374
P07	38,19	27,951	35,414	36,085
P08	53,73	30,803	42,893	38,813
P09	46,13	28,741	37,460	36,690
P10	37,01	17,398	35,263	28,429
P11	37,52	24,269	34,671	33,079
P12	37,76	26,512	35,466	34,915
P13	38,67	26,147	35,406	34,523
P14	35,39	21,925	35,698	31,688
P16	30,75	29,664	35,737	37,516
P17	29,39	17,345	33,937	28,200
P18	34,52	24,200	36,312	33,429
P21	42,99	29,020	40,388	37,596
P22	49,13	31,900	34,614	40,105
P23	15,13	31,358	32,558	38,894
P24	36,53	23,508	35,052	32,419
P25	37,84	29,529	33,814	37,340
P26	57,49	31,094	35,942	38,460
P27	38,32	25,553	35,541	33,759
P28	29,31	30,669	33,936	38,372
P29	18,94	35,172	35,438	41,913

Tabela E-2 – TIAC calculada por UFSI, considerando que podem precipitar somente normais, iso e ciclo-parafinas

		TIAC calc		
Amostra	**TIAC Exp.**	**UFSI / Ψ1**	**UFSI / Ψ2**	**UFSI / Ψ3**
P01	35,12	16,524	32,623	25,324
P02	41,02	13,870	32,437	24,128
P03	53,33	21,797	38,366	31,204
P07	38,19	13,466	32,446	23,848
P08	53,73	27,539	42,289	36,299
P09	46,13	18,212	35,314	27,903
P10	37,01	12,526	34,548	24,886
P11	37,52	13,428	32,628	24,159
P12	37,76	14,112	33,060	24,612
P13	38,67	14,260	33,061	24,616
P14	35,39	13,076	34,261	24,930
P16	30,75	15,487	32,356	24,707
P17	29,39	10,418	32,889	22,977
P18	34,52	14,261	34,610	25,535
P21	42,99	21,244	38,995	31,437
P22	49,13	10,295	29,063	20,211
P23	15,13	7,663	25,686	16,559
P24	36,53	14,792	33,437	25,416
P25	37,84	10,099	29,235	20,421
P26	57,49	13,945	32,092	23,939
P27	38,32	15,723	33,588	25,576
P28	29,31	9,574	28,713	19,629
P29	18,94	13,818	28,572	21,453

Tabela E-3 – TIAC calculada por UFSI, considerando que podem precipitar somente normais e iso-parafinas

		TIAC calc		
Amostra	**TIAC Exp.**	**UFSI / Ψ1**	**UFSI / Ψ2**	**UFSI / Ψ3**
P01	35,12	7,671	30,772	20,988
P02	41,02	8,490	31,569	21,837
P03	53,33	17,823	37,724	29,571
P07	38,19	7,480	31,497	21,297
P08	53,73	25,858	42,047	35,674
P09	46,13	14,084	34,606	26,140
P10	37,01	9,999	34,219	23,908
P11	37,52	9,717	32,112	22,697
P12	37,76	9,251	32,283	22,537
P13	38,67	8,624	32,166	22,205
P14	35,39	9,560	33,806	23,550
P16	30,75	6,970	30,610	20,553
P17	29,39	7,701	32,526	21,887
P18	34,52	9,565	33,948	23,648
P21	42,99	18,414	38,582	30,328
P22	49,13	2,656	28,007	17,147
P23	15,13	-5,437	23,793	10,911
P24	36,53	11,965	33,045	24,295
P25	37,84	2,624	27,969	17,084
P26	57,49	7,573	31,017	21,159
P27	38,32	9,672	32,566	22,941
P28	29,31	-0,021	27,113	15,277
P29	18,94	-2,004	25,240	13,546

Tabela E-4 – TIAC calculada por UFSI, considerando que podem precipitar somente n-parafinas

Amostra	TIAC Exp.	TIAC calc.		
		UFSI / Ψ1	UFSI / Ψ2	UFSI / Ψ3
P01	35,12	7,430	30,734	20,930
P02	41,02	8,256	31,533	21,783
P03	53,33	17,674	37,703	29,530
P07	38,19	7,300	31,471	21,252
P08	53,73	25,768	42,033	35,649
P09	46,13	13,878	34,573	26,090
P10	37,01	9,737	34,186	23,842
P11	37,52	9,510	32,081	22,646
P12	37,76	9,001	32,245	22,475
P13	38,67	8,334	32,123	22,140
P14	35,39	9,331	33,775	23,493
P16	30,75	6,671	30,563	20,485
P17	29,39	7,446	32,493	21,824
P18	34,52	9,339	33,917	23,596
P21	42,99	18,295	38,565	30,298
P22	49,13	2,433	27,973	17,092
P23	15,13	-5,700	23,753	10,850
P24	36,53	11,687	32,998	24,229
P25	37,84	2,329	27,923	17,013
P26	57,49	7,325	30,977	21,103
P27	38,32	9,448	32,533	22,889
P28	29,31	-0,466	27,044	15,182
P29	18,94	2,185	25,210	13,500

Tabela E-5 – TIAC calculada pelo modelo de WON, considerando que todos os compostos podem precipitar

		TIAC calc		
Amostra	**TIAC Exp**	**WON / Ψ1**	**WON / Ψ2**	**WON / Ψ3**
P01	35,12	113,940	90,548	107,490
P02	41,02	110,310	87,670	104,430
P03	53,33	100,400	80,840	96,683
P07	38,19	111,680	88,561	105,390
P08	53,73	100,240	80,824	96,867
P09	46,13	110,540	87,905	104,620
P10	37,01	101,630	81,989	97,804
P11	37,52	106,770	85,163	101,680
P12	37,76	108,690	86,481	103,030
P13	38,67	110,060	87,569	104,270
P14	35,39	107,560	85,951	102,360
P16	30,75	115,090	91,214	108,350
P17	29,39	104,270	83,784	99,730
P18	34,52	109,950	87,634	104,320
P21	42,99	112,920	89,908	106,630
P22	49,13	113,370	89,608	107,290
P23	15,13	108,280	85,519	102,740
P24	36,53	102,600	82,104	98,207
P25	37,84	106,940	84,674	101,380
P26	57,49	102,490	81,424	98,503
P27	38,32	108,610	86,598	103,160
P28	29,31	107,800	85,225	102,160
P29	18,94	108,650	85,673	102,910

Tabela E-6 – TIAC calculada por modelo de WON, considerando que podem precipitar normais, iso e cicloparafinas

		TIAC calc		
Amostra	**TIAC Exp**	**WON / Ψ1**	**WON / Ψ2**	**WON / Ψ3**
P01	35,12	16,573	32,246	25,314
P02	41,02	14,150	32,177	24,273
P03	53,33	21,575	37,966	31,037
P07	38,19	13,892	32,224	24,102
P08	53,73	27,318	41,909	36,147
P09	46,13	18,391	34,968	27,964
P10	37,01	12,677	34,520	25,096
P11	37,52	13,469	32,242	24,125
P12	37,76	14,226	32,711	24,632
P13	38,67	14,351	32,697	24,623
P14	35,39	12,879	33,860	24,762
P16	30,75	15,821	32,124	24,923
P17	29,39	10,409	32,680	23,001
P18	34,52	14,148	34,231	25,410
P21	42,99	21,102	38,542	31,285
P22	49,13	11,955	29,591	21,448
P23	15,13	10,010	26,791	18,416
P24	36,53	14,769	32,981	25,332
P25	37,84	11,588	29,689	21,539
P26	57,49	16,310	32,927	25,691
P27	38,32	15,694	33,171	25,491
P28	29,31	11,470	29,467	21,087
P29	18,94	16,605	30,249	23,722

Tabela E-7 – TIAC calculada por modelo de WON, considerando que podem precipitar n e iso-parafinas

		TIAC calc		
Amostra	**TIAC Exp**	**WON / Ψ1**	**WON / Ψ2**	**WON / Ψ3**
P01	35,12	7,806	30,352	21,006
P02	41,02	8,856	31,296	22,031
P03	53,33	17,592	37,328	29,420
P07	38,19	8,004	31,269	21,607
P08	53,73	25,645	41,661	35,535
P09	46,13	14,317	34,244	26,228
P10	37,01	10,219	34,210	24,162
P11	37,52	9,809	31,720	22,693
P12	37,76	9,428	31,932	22,595
P13	38,67	8,790	31,800	22,258
P14	35,39	9,449	33,421	23,436
P16	30,75	7,443	30,341	20,827
P17	29,39	7,753	32,331	21,951
P18	34,52	9,545	33,592	23,584
P21	42,99	18,307	38,136	30,203
P22	49,13	4,504	28,508	18,493
P23	15,13	-2,804	24,847	12,981
P24	36,53	11,979	32,578	24,236
P25	37,84	4,325	28,398	18,312
P26	57,49	10,141	31,822	23,009
P27	38,32	9,695	32,142	22,890
P28	29,31	2,105	27,855	16,877
P29	18,94	1,314	26,925	16,189

Tabela E-8 – TIAC calculada por modelo de WON, considerando que podem precipitar somente n-parafinas

		TIAC calc		
Amostra	**TIAC Exp**	**WON / Ψ1**	**WON / Ψ2**	**WON / Ψ3**
P01	35,12	7,597	30,318	20,960
P02	41,02	8,650	31,262	21,986
P03	53,33	17,473	37,312	29,391
P07	38,19	7,857	31,247	21,571
P08	53,73	25,571	41,649	35,517
P09	46,13	14,134	34,214	26,187
P10	37,01	10,026	34,187	24,119
P11	37,52	9,629	31,692	22,653
P12	37,76	9,209	31,899	22,546
P13	38,67	8,540	31,762	22,207
P14	35,39	9,266	33,397	23,395
P16	30,75	7,178	30,297	20,771
P17	29,39	7,563	32,308	21,908
P18	34,52	9,361	33,568	23,545
P21	42,99	18,208	38,122	30,181
P22	49,13	4,298	28,475	18,447
P23	15,13	-3,047	24,806	12,930
P24	36,53	11,733	32,535	24,183
P25	37,84	4,052	28,352	18,252
P26	57,49	9,903	31,781	22,959
P27	38,32	9,504	32,113	22,849
P28	29,31	1,688	27,786	16,795
P29	18,94	1,144	26,895	16,149

Tabela E-9 – TIAC calculada pelo modelo de Coutinho, considerando que todos os compostos podem precipitar

		TIAC calc		
Amostra	**TIAC Exp**	**Coutinho / Ψ1**	**Coutinho / Ψ2**	**Coutinho / Ψ3**
P01	35,12	23,792	28,948	34,089
P02	41,02	20,548	28,260	31,633
P03	53,33	13,491	32,289	25,126
P07	38,19	21,719	29,298	32,530
P08	53,73	17,737	35,603	29,061
P09	46,13	19,581	30,966	30,373
P10	37,01	5,973	28,894	19,948
P11	37,52	15,979	27,735	27,706
P12	37,76	18,335	28,543	29,483
P13	38,67	19,586	28,713	30,716
P14	35,39	13,590	29,118	25,792
P16	30,75	26,236	29,658	36,536
P17	29,39	6,462	27,253	19,920
P18	34,52	17,854	29,858	29,505
P21	42,99	19,348	33,663	30,556
P22	49,13	31,295	30,533	41,684
P23	15,13	28,392	28,478	38,618
P24	36,53	12,104	27,893	23,923
P25	37,84	22,623	26,939	33,158
P26	57,49	24,388	29,571	34,861
P27	38,32	18,182	28,821	29,148
P28	29,31	25,458	27,902	35,791
P29	18,94	30,869	31,286	40,203

Tabela E-10 – TIAC calculada pelo modelo de Coutinho, considerando que podem precipitar somente n, iso e ciclo-parafinas

		TIAC calc		
Amostra	**TIAC Exp**	**Coutinho / Ψ1**	**Coutinho / Ψ2**	**Coutinho / Ψ3**
P01	35,12	4,989	25,886	15,748
P02	41,02	1,077	25,952	14,656
P03	53,33	8,639	31,679	21,641
P07	38,19	2,045	27,078	15,709
P08	53,73	14,190	35,095	26,401
P09	46,13	6,278	29,396	19,240
P10	37,01	0,444	28,293	15,984
P11	37,52	0,560	26,057	14,610
P12	37,76	1,478	26,680	15,316
P13	38,67	1,626	26,727	15,351
P14	35,39	0,801	27,906	15,868
P16	30,75	4,310	25,927	15,470
P17	29,39	-2,021	26,378	13,694
P18	34,52	2,106	28,388	16,644
P21	42,99	8,848	32,511	22,340
P22	49,13	-1,963	22,899	11,009
P23	15,13	-0,334	19,877	8,073
P24	36,53	1,636	26,600	15,561
P25	37,84	-1,742	23,301	11,607
P26	57,49	2,868	26,816	15,925
P27	38,32	2,828	27,114	16,076
P28	29,31	-1,371	23,386	11,587
P29	18,94	4,668	23,371	13,878

Tabela E-11 – TIAC calculada pelo modelo de Coutinho, considerando que podem precipitar somente n e iso-parafinas

		TIAC calc		
Amostra	**TIAC Exp**	**Coutinho / Ψ1**	**Coutinho / Ψ2**	**Coutinho / Ψ3**
P01	35,12	-3,870	24,654	12,092
P02	41,02	-2,848	25,427	13,048
P03	53,33	5,888	31,303	20,551
P07	38,19	-2,094	26,541	14,046
P08	53,73	13,064	34,954	25,990
P09	46,13	3,369	28,979	18,045
P10	37,01	-1,078	28,112	15,394
P11	37,52	-2,067	25,755	13,618
P12	37,76	-1,992	26,214	13,891
P13	38,67	-2,375	26,197	13,716
P14	35,39	-1,391	27,649	15,017
P16	30,75	-4,083	24,789	12,044
P17	29,39	-3,728	26,171	13,009
P18	34,52	-0,947	28,010	15,445
P21	42,99	7,001	32,275	21,633
P22	49,13	-7,855	22,278	8,843
P23	15,13	-14,553	18,720	-239,670
P24	36,53	-0,307	26,371	14,812
P25	37,84	-7,423	22,523	9,208
P26	57,49	-1,707	26,193	14,049
P27	38,32	-1,665	26,501	14,226
P28	29,31	-8,524	22,440	8,604
P29	18,94	-8,677	21,304	-239,920

Tabela E-12 – TIAC calculada pelo modelo de Coutinho, considerando que podem precipitar somente n-parafinas

		TIAC calc		
Amostra	**TIAC Exp**	**Coutinho / Ψ1**	**Coutinho / Ψ2**	**Coutinho / Ψ3**
P01	35,12	-4,005	24,636	12,061
P02	41,02	-2,980	25,409	13,019
P03	53,33	5,817	31,294	20,532
P07	38,19	-2,161	26,533	14,029
P08	53,73	13,017	34,947	25,978
P09	46,13	3,272	28,966	18,023
P10	37,01	-1,197	28,098	15,364
P11	37,52	-2,179	25,740	13,591
P12	37,76	-2,124	26,196	13,860
P13	38,67	-2,531	26,176	13,683
P14	35,39	-1,500	27,636	14,990
P16	30,75	-4,249	24,767	12,008
P17	29,39	-3,849	26,157	12,979
P18	34,52	-1,056	27,996	15,420
P21	42,99	6,941	32,267	21,619
P22	49,13	-7,978	22,261	8,814
P23	15,13	-14,697	18,700	-
P24	36,53	-0,473	26,347	14,775
P25	37,84	-7,587	22,501	9,171
P26	57,49	-1,847	26,173	14,019
P27	38,32	-1,785	26,486	14,199
P28	29,31	-8,762	22,405	8,556
P29	18,94	-	-	-