



Avaliação de modelos de predição de viscosidade para óleos pesados

João Carlos Carneiro da Silva Junior

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Flávio da Silva Francisco, D.Sc.

Maio de 2022

Avaliação de modelos de predição de viscosidade para óleos pesados

João Carlos Carneiro da Silva Junior

Projeto de final de curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

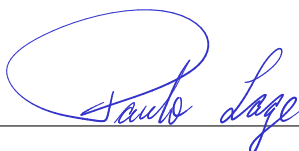


Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.

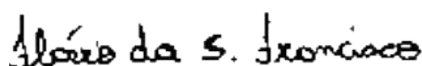


David Caetano Santos, D.Sc.

Orientado por:



Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.



Flávio da Silva Francisco, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Mai de 2022

Da Silva JR, João Carlos Carneiro.

Avaliação de modelos de predição de viscosidade para óleos pesados/João Carlos Carneiro da Silva Junior - Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022

xvi, 72 p.; il.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022.

Orientador: Paulo Laranjeira da Cunha Lage e Flávio da Silva Francisco.

1. Viscosidade. 2. Massa específica. 3. Modelos de previsão. 4. Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Paulo Laranjeira da Cunha Lage 6. Flávio da Silva Francisco I. Título

*Dedico este trabalho a Deus, minha força e meu auxílio. Sem Ele,
nada seria possível.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por ter me mantido na trilha certa durante este projeto de pesquisa com saúde e forças para chegar até o final.

Sou grato à minha família pelo apoio que sempre me deram durante toda a minha vida.

Agradeço também os meus orientadores pelo incentivo e pela dedicação do seu escasso tempo ao meu projeto de pesquisa.

A todos os meus amigos do curso de graduação que compartilharam dos inúmeros desafios que enfrentamos, sempre com o espírito colaborativo.

Também quero agradecer à Universidade Federal do Rio de Janeiro e a todos os professores do meu curso pela elevada qualidade do ensino oferecido.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial.

Avaliação de modelos de predição de viscosidade para óleos pesados

João Carlos Carneiro da Silva Junior

Maio, 2022

Orientadores: Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.
Flávio da Silva Francisco, D.Sc.

Resumo

No presente trabalho, foram realizadas medições experimentais de massa específica e viscosidade de uma mistura de óleos nacionais, as quais são utilizadas juntamente com dados presentes na literatura para avaliar as capacidades preditivas de 17 modelos de viscosidade, sendo 12 regras de mistura, 4 correlações e um modelo correlativo inédito, na predição da viscosidade dinâmica de misturas contendo óleos pesados. Pelos resultados da aplicação da metodologia de regressão por minimização da distância ortogonal, foi possível identificar os modelo de Centeno como a regra de mistura mais adequada para a previsão da viscosidade do conjunto de dados utilizados, apresentando erro médio de 39%. Já entre as correlações, o modelo de Shu modificado e o novo modelo desenvolvido apresentaram excelentes resultados com erros médios de 3,5 e 4%, demonstrando os benefícios da utilização de expressões correlativas.

Conteúdo

Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras	xii
Nomenclatura	xv
1 Introdução	1
1.1 Viscosidade	3
1.2 Modelos de predição da viscosidade	4
1.3 Escopo e objetivos	5
1.4 Organização deste documento	6
2 Revisão Bibliográfica	7
2.1 Reologia	7
2.2 Metodologias de regressão	10
2.3 Revisão de dados da literatura	13

2.4	Modelos empíricos de viscosidade de misturas líquidas	17
2.5	Regras de mistura	18
2.5.1	Determinação da fração volumétrica	18
2.5.2	Modelo Linear	18
2.5.3	Modelo de Arrhenius	19
2.5.4	Modelo Kendall-Monroe	19
2.5.5	Modelo de Bingham	19
2.5.6	Modelo de Cragoe	20
2.5.7	Modelo de Chirinos	20
2.5.8	Modelo de Centeno	21
2.5.9	Modelo de Refutas	21
2.5.10	Modelo de Chevron	22
2.5.11	Modelo de Shu	22
2.5.12	Modelo do Fator de Mistura	23
2.5.13	Modelo do Índice de Mistura	23
2.6	Correlações	24
2.6.1	Modelo <i>Power law</i>	24
2.6.2	Modelo de Cragoe Modificado	24
2.6.3	Modelo de Grunberg-Nissan	25

2.6.4	Modelo de Shu modificado	25
3	Metodologia	26
3.1	Procedimento experimental	26
3.1.1	Materiais	26
3.1.2	Preparo das misturas	26
3.1.3	Medição das propriedades dos óleos	27
3.2	Aquisição de dados da literatura	29
3.3	Tratamento dos dados experimentais	30
3.4	Desenvolvimento de uma nova correlação	31
3.5	Análise dos modelos	32
3.5.1	Modelos de predição da massa específica	32
3.5.2	Avaliação das regras de mistura	33
3.5.3	Avaliação das correlações	34
4	Resultados	36
4.1	Determinação do comportamento reológico dos óleos	36
4.2	Dados experimentais	38
4.3	Ajuste da massa específica das misturas	39
4.4	Comparação das regras de mistura de viscosidade	42
4.4.1	Análise para os dados próprios	42

4.4.2	Análise para os dados da literatura	47
4.4.3	Efeito da pressão sobre o desempenho das regras de mistura	51
4.5	Comparação das correlações de viscosidade	51
4.5.1	Efeito da pressão sobre o desempenho das correlações	59
4.6	Discussão sobre as diferentes capacidades preditivas dos modelos . .	59
5	Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros	61
	Bibliografia	63

Lista de Tabelas

2.1	Resumo dos trabalhos revisados.	16
3.1	Massa dos fluidos utilizados no preparo das misturas.	27
3.2	Resumo dos dados experimentais utilizados no presente trabalho. . .	30
3.3	Coeficientes e erros médios das expressões interpolativas utilizadas na previsão da densidade e viscosidade dos fluidos puros.	31
4.1	Índices de comportamento e consistência normalizado do óleo pesado a diferentes temperaturas.	37
4.2	Índices de comportamento e consistência normalizado do óleo leve a diferentes temperaturas.	37
4.3	Valores de massa específica e desvio padrão normalizados da mistura óleo pesado/óleo leve obtidos para as diferentes composições e temperaturas.	38
4.4	Valores de viscosidade e desvio padrão normalizados da mistura óleo pesado/óleo leve obtidos para as diferentes composições e temperaturas.	38

4.5	Comparação entre desempenho dos modelos ideal e não-ideal na previsão da densidade das misturas.	41
4.6	Dados de ajuste das diferentes regras de mistura para a viscosidade dinâmica dos óleos aplicados aos dados próprios.	47
4.7	Comparação entre as correlações e as respectivas regras de mistura associadas para os dados próprios (em %).	58

Lista de Figuras

1.1	Esquema experimental de determinação da viscosidade absoluta. . .	3
2.1	Classificação do comportamento reológico de diferentes fluidos. . . .	9
4.1	Resultados da densidade prevista em função da densidade experimental para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI (c) GUAN <i>et al.</i> - Tolueno (d) GUAN <i>et al.</i> - Xileno	40
4.2	Resultados de viscosidade prevista em função da viscosidade experimental utilizando dados próprios para (a) modelo linear (b) modelo de Arrhenius (c) modelo de Kendall-Monroe (d) modelo de Bingham.	43
4.3	Resultados de viscosidade prevista em função da viscosidade experimental utilizando dados próprios para (a) modelo de Cragoe (b) modelo de Shu (c) modelo Chirinos (d) modelo de Centeno.	44
4.4	Resultados de viscosidade prevista em função da viscosidade experimental utilizando dados próprios para (a) modelo de Refutas (b) modelo de Chevron (c) modelo do Fator de Mistura (d) modelo do Índice de Mistura.	45

4.5	Comparação entre valores experimentais e previstos por todos os modelos na previsão da viscosidade dinâmica da mistura.	46
4.6	Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo de Chirinos para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI (c) GUAN <i>et al.</i> - Tolueno (d) GUAN <i>et al.</i> - Xileno. . .	48
4.7	Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo de Centeno para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI (c) GUAN <i>et al.</i> - Tolueno (d) GUAN <i>et al.</i> - Xileno.	49
4.8	Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo de Cragoe para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI (c) GUAN <i>et al.</i> - Tolueno (d) GUAN <i>et al.</i> - Xileno.	50
4.9	Comparação dos resultados dos modelos de Cragoe e de Centeno para diferentes níveis de pressão.	52
4.10	Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo <i>Power law</i> para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI (c) GUAN <i>et al.</i> - Tolueno (d) GUAN <i>et al.</i> - Xileno.	53
4.11	Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo de Cragoe modificado para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI (c) GUAN <i>et al.</i> - Tolueno (d) GUAN <i>et al.</i> - Xileno.	54
4.12	Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo de Grunberg-Nissan para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI (c) GUAN <i>et al.</i> - Tolueno (d) GUAN <i>et al.</i> - Xileno.	55

4.13	Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo de Shu modificado para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI (c) GUAN <i>et al.</i> - Tolueno (d) GUAN <i>et al.</i> - Xileno.	56
4.14	Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no novo modelo desenvolvido no presente trabalho para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI (c) GUAN <i>et al.</i> - Tolueno (d) GUAN <i>et al.</i> - Xileno.	57
4.15	Comparação dos resultados do modelo de Grunberg-Nissan para diferentes níveis de pressão.	60

Nomenclatura

Adimensionais

Re Número de Reynolds; $Re = \frac{\rho u D}{\mu}$

Abreviações

ODR Regressão da distância ortogonal

OLS Método de mínimos quadrados

VBI Índice de viscosidade

Símbolos romanos

F Força [N]

I_{95} Intervalo de 95% de confiança

K Índice de consistência [Pa/s^{-n}]

L Comprimento característico [m]

m Massa [kg]

n Índice de comportamento [-]

P Pressão [bar]

r^2 Coeficiente de correlação

SG Gravidade específica [-]

T Temperatura [$^{\circ}C$]

t Tempo [s]

\mathbf{u} Velocidade [m/s]

w Fração mássica [-]

Subscritos

o Óleo

s Solvente

Símbolos gregos

$\dot{\gamma}$ Taxa de cisalhamento [s^{-1}]

μ Viscosidade dinâmica [$Pa \cdot s$]

ν Viscosidade cinemática [m^2/s]

ρ Massa específica [kg/m^3]

σ Desvio padrão

τ Tensão de cisalhamento [Pa]

ϕ Fração volumétrica [-]

Capítulo 1

Introdução

O estudo da mecânica dos fluidos e dos fenômenos de transferência é de extrema importância para diferentes setores da indústria, incluindo os setores de exploração e processamento óleos. Nessas áreas são utilizadas diversas tubulações e diferentes equipamentos como bombas, trocadores de calor, medidores, entre outros. O dimensionamento adequado desses equipamentos é essencial para garantir a eficiência dos processos e a minimização dos custos operacionais. Um parâmetro em comum no projeto de todos os equipamentos citados, além de diversos outros, é o número de Reynolds, o qual representa a razão entre as forças inerciais e as forças viscosas atuando sobre um fluido em escoamento e é representado pela Equação 1.1.

$$Re = \frac{\rho|\mathbf{u}|L}{\mu} \quad (1.1)$$

na qual ρ representa a massa específica do fluido, \mathbf{u} é a velocidade do escoamento, L é um comprimento característico da geometria em questão e μ é a viscosidade dinâmica ou absoluta do fluido, os quais precisam possuir unidades compatíveis.

O número de Reynolds está diretamente relacionado com a determinação do

regime de escoamento sob o qual o fluido está submetido. A variação desse regime altera diversas características de interesse dos fluidos como a hidrodinâmica e as transferências de calor e de massa. Como pode ser observado pela Equação 1.1, o correto conhecimento da viscosidade dos fluidos é de fundamental necessidade para a determinação do número de Reynolds, assim como de diversas outras características importantes no escoamento de fluidos.

Em suas diferentes aplicações industriais, a viscosidade de misturas é usualmente obtida por meio da utilização de modelos preditivos, os quais se utilizam das propriedades dos fluidos puros e sua composição na determinação da viscosidade das misturas. A utilização desses modelos tem como principal vantagem a redução de custos, uma vez que não se faz necessária a medição experimental das propriedades dos fluidos em todas as diferentes faixas de aplicação dos processos. Em especial, a indústria de óleo e gás possui grande interesse na obtenção de modelos eficientes de predição de viscosidade. Isso porque esse setor trabalha com óleos pesados, os quais apresentam alta viscosidade, em uma larga faixa de propriedades: desde baixíssimas temperaturas nas etapas de exploração até altas temperaturas nas etapas de processamento. Erros na predição da viscosidade podem acarretar em altos custos energéticos no processo de escoamento dos óleos até perdas totais de tubulações nos casos em que a viscosidade assume valores muito altos, impedindo de maneira permanente o escoamento do sistema. Dessa maneira, o conhecimento e a correta predição da viscosidade dos fluidos e de suas misturas se mostra essencial.

1.1 Viscosidade

A viscosidade é a grandeza física que caracteriza a resistência interna de um fluido ao escoamento [22]. A viscosidade absoluta é a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento, τ , e o gradiente de velocidade de um fluido entre duas placas planas separadas por uma pequena distância h (Figura 1.1).

No tempo $t = 0$, a placa superior se põe em movimento com velocidade \mathbf{u} sob influência de uma força \mathbf{F} constante aplicada. Nas imediações da superfície que se move, o fluido adquire determinada quantidade de movimento na direção x , a qual é transmitida de uma camada de fluido para outra na direção y . A viscosidade absoluta, μ , representa o atrito interno entre as camadas do fluido na direção y , que gera uma resistência exercida pelo fluido ao escoamento [39].

A relação entre a viscosidade absoluta ou dinâmica e a massa específica do fluido, ambas a mesma temperatura e pressão, é chamada de viscosidade cinemática, a qual é descrita pela Equação 1.2.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (1.2)$$

na qual ν é a viscosidade cinemática medida em m^2/s .

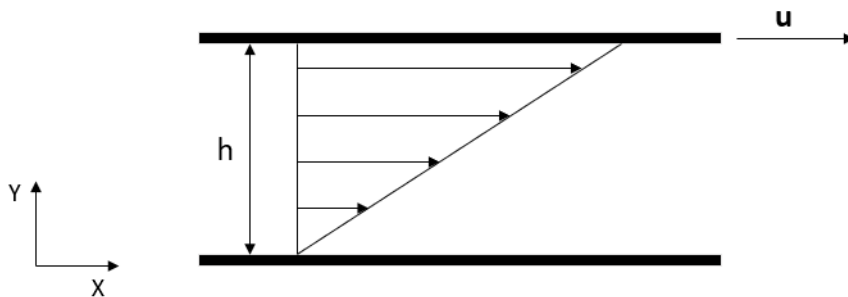


Figura 1.1: Esquema experimental de determinação da viscosidade absoluta.

Os principais fatores que afetam a viscosidade dinâmica são a natureza físico-química do fluido, a composição do sistema, a temperatura e a pressão. Para gases, a viscosidade aumenta com o aumento da temperatura pois a resistência ao escoamento está diretamente relacionada aos choques entre as moléculas, os quais se intensifica com a temperatura. Para líquidos, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, pois esta provoca uma diminuição nas forças de atração entre as moléculas, diminuindo o atrito entre as camadas de fluido. Já em relação à pressão, o seu aumento ocasiona o aumento da viscosidade dos líquidos pois ocorre uma maior compressão das camadas de fluido, aumentando as interações. Porém, esse efeito só é relevante quando o sistema é submetido a altas variações de pressão. A pressões baixas e moderadas, a viscosidade de gases é geralmente pouco sensível a variações nessa propriedade [22].

1.2 Modelos de predição da viscosidade

Existe um grande número de modelos para a estimativa das viscosidades dinâmica e cinemática de componentes puros e misturas na literatura. Os trabalhos de MONNERY *et al.* [46] e MEHROTRA *et al.* [43] apresentam uma vasta revisão sobre os modelos existentes e a influência da composição e temperatura nos mesmos.

Os modelos preditivos podem ser agrupados em três grupos: modelos teóricos, semiteóricos e empíricos. Os modelos teóricos se baseiam na mecânica estatística e preveem a viscosidade de sistemas líquidos com o mínimo de utilização de dados experimentais. Porém, os desvios entre os valores previstos e os dados experimentais crescem significativamente com o aumento da complexidade do sistema em questão [17].

Os modelos semiteóricos possuem base teórica, mas os parâmetros são ajustados e determinados através de propriedades obtidas experimentalmente. Esses modelos são baseados no princípio dos Estados Correspondentes ou podem ser classificados como aplicação de modelos estatísticos, tal como a teoria das esferas rígidas e suas modificações [46]. Os modelos baseados no princípio dos Estados Correspondentes são de aplicação restrita a sistemas semelhantes aos fluidos utilizados como referência e são inadequados para sistemas polares ou que apresentam fortes interações. Além disso, demandam correlações acuradas para a massa específica e para a viscosidade dos fluidos de referência [17].

Já os modelos empíricos são baseados da observação experimental. Existem diversas correlações empíricas para representar a variação da viscosidade com a temperatura, as quais envolvem diferentes parâmetros empíricos que devem ser determinados a partir de medições de viscosidade em duas ou mais temperaturas. É comum na literatura a separação de modelos para o cálculo de misturas em um termo de referência, no qual a viscosidade da mistura é calculada a partir da viscosidade dos componentes puros e de suas composições, e outro termo de desvio ou excesso, usualmente correlativo [46, 43].

1.3 Escopo e objetivos

A proposta do presente trabalho é investigar a capacidade de diferentes modelos de viscosidade presentes na literatura na predição da viscosidade dinâmica de misturas contendo óleos pesados. São realizados experimentos para obtenção de dados de massa específica e viscosidade de óleos nacionais, os quais são associados a dados presentes na literatura na avaliação dos modelos preditivos.

Os objetivos específicos podem ser resumidos em:

- medição experimental da massa específica e viscosidade de uma mistura de óleos nacionais;
- obtenção de dados experimentais e modelos preditivos de viscosidade oriundos da literatura;
- comparação dos diferentes modelos obtidos na previsão da viscosidade das misturas sob análise;

1.4 Organização deste documento

No presente capítulo são apresentadas os aspectos introdutórios ao tema, assim como o escopo e os objetivos do trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o tema incluindo a análise de metodologias de regressão, assim como a obtenção de dados e modelos de viscosidade presentes na literatura.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada nos experimentos realizados, assim como nas análises da capacidade preditiva dos modelos estudados.

O Capítulo 4 apresenta os resultados dos experimentos realizados assim como a comparação dos diferentes modelos na predição dos dados de viscosidade medidos experimentalmente e obtidos na literatura.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordados os principais tópicos relacionados à caracterização e previsão da viscosidade de misturas de fluidos.

2.1 Reologia

A reologia é a ciência que analisa as propriedades mecânicas que determinam o escoamento dos materiais quando solicitados por forças externas. A crescente necessidade e procura dos parâmetros reológicos para os diversos fluidos manipulados nas indústrias de processamento está ligada à grande importância econômica que estes fluidos e equipamentos de manipulação representam atualmente [54].

Em relação a sua reologia, os fluidos podem ser divididos em dois grandes grupos: os fluidos newtonianos e os não-newtonianos. As propriedades reológicas de fluidos newtonianos são independentes da taxa e do histórico de cisalhamento, sendo dependentes apenas da composição e temperatura [54]. Para um fluido newtoniano, a tensão cisalhante é uma função linear da taxa de cisalhamento,

e a constante de proporcionalidade para esta relação é chamada de viscosidade dinâmica ou viscosidade absoluta [22]. A Lei de Newton da viscosidade descreve essa dependência e é representada pela Equação 2.1.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

na qual τ representa a tensão cisalhante aplicada em Pa , $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento em s^{-1} .

Já os fluidos não-newtonianos são aqueles em que a tensão cisalhante não é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento (Figura 2.1), a qual também pode ser dependente do tempo. Os fluidos não-newtonianos independentes do tempo podem ser classificados da seguinte maneira [22]:

- **Pseudoplásticos:** viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento;
- **Dilatantes:** viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento;
- **Plásticos de Bingham:** o material apresenta forças internas que o impedem de fluir até atingir a tensão de deformação inicial (*yield stress*) e, em seguida, começa a fluir apresentando um comportamento Newtoniano.

Por outro lado, alguns fluidos apresentam mudança na viscosidade em função do tempo sob condições constantes de taxa de cisalhamento. Esses fluidos são chamados de não-newtonianos dependentes do tempo. Há duas categorias a serem consideradas [22]:

- **Fluidos tixotrópicos:** são fluidos cuja viscosidade decresce com o tempo, enquanto são submetidos a um constante cisalhamento;

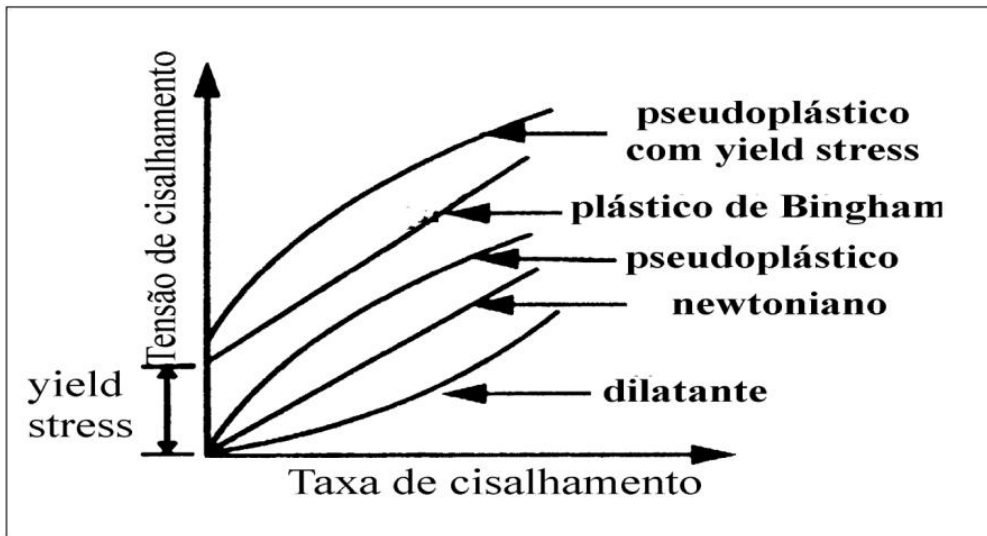


Figura 2.1: Classificação do comportamento reológico de diferentes fluidos.
 Fonte: KAWATRA e BAKSHI [34]

- **Fluidos reopéticos:** são fluidos cuja viscosidade aumenta com o tempo a uma taxa de cisalhamento constante.

A equação constitutiva para a tensão de cisalhamento é dada pelo modelo da Lei de Potência (Equação 2.2), também conhecido como modelo de Ostwald-de-Waele, a fim de se avaliar o comportamento reológico do fluido. Este modelo é descrito por dois parâmetros, K e n , denominados índice de consistência e de comportamento, respectivamente [22].

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2.2)$$

Para $n < 1$, tem-se um fluido pseudoplástico enquanto que para $n > 1$, o fluido é denominado dilatante. Um fluido perfeitamente newtoniano é caracterizado por um valor de n igual a 1, para o qual se tem tensão e taxa de cisalhamento linearmente proporcionais. Neste caso, o modelo se reduz à Lei de Newton da

viscosidade (Equação 2.1), substituindo-se o parâmetro K pela letra grega μ , que representa a viscosidade dinâmica do fluido em questão.

Como pode ser observado, a análise reológica dos fluidos está geralmente associada a determinação de coeficientes que expressam suas diferentes propriedades. Esses coeficientes são usualmente obtidos por meio de técnicas de regressão. Dessa maneira, será discutido a seguir algumas diferentes possibilidades na resolução de problemas de regressão.

2.2 Metodologias de regressão

Um problema de regressão surge quando se considera um conjunto de dados do tipo (x_i, y_i) , $i = 1, \dots, n$, nos quais x_i é a variável independente e y_i é a variável dependente, cujo valor é encontrado através de observações, e um modelo que possui como objetivo explicar a relação entre y e x . Se considerado que não existem erros em (x_i, y_i) e os valores verdadeiros do vetor de parâmetros β , são conhecidos, logo

$$y_i = f(x_i, \beta) \quad (2.3)$$

na qual f é uma função bem comportada que pode ser tanto linear como não-linear em x e β .

Porém, se considerado que as observações y_i possuem erros (ϵ) e que as observações x_i são conhecidas de maneira exata, então y_i pode ser descrito como

$$y_i = f(x_i, \beta) - \epsilon_i \quad (2.4)$$

O método mais comum que se utiliza da abordagem descrita pela Equação 2.4

é o método de mínimos quadrados (OLS) ¹. O OLS faz diversas suposições sobre os erros em um modelo de regressão. As suposições básicas são:

1. o erro, ϵ , não é correlacionado com x ;
2. o erro possui a mesma variância (σ^2) através dos diferentes níveis de x ;
3. os valores de ϵ são independentes entre si;
4. o erro possui distribuição normal;
5. a variável independente x é fixa, ou seja, não possui erro de medição.

Se essas suposições forem verdadeiras, então a estimativa dos coeficientes de regressão será eficiente e não-tendenciosa [19, 59]. Nessa metodologia, o vetor β é aquele que minimiza o somatório do quadrado das distâncias verticais entre a curva $f(x_i, \beta)$ e os valores observados y_i . Isso é realizado por meio da solução do problema de otimização descrito pela Equação 2.5

$$\min_{\beta} \sum_{i=1}^n w_i^2 (f(x_i, \beta) - y_i)^2 \quad (2.5)$$

no qual w_i , $i = 1, \dots, n$, são números não negativos que permitem que o procedimento seja aplicado a problemas nos quais as observações possuem diferentes erros. Quando a Equação 2.4 é satisfeita e ϵ apresentar distribuição aproximadamente normal, então a Equação 2.5 resulta na estimativa mais provável de β .

Porém, em diversas aplicações práticas, a suposição 5 não é válida. Quando esse critério é violado, o uso do OLS parece não ser totalmente justificado e pode não produzir boas estimativas [47, 23]. Nesses casos, a relação entre y_i e x_i se

¹OLS é a sigla para a expressão em inglês *Ordinary Least Squares*

torna

$$y_i = f(x_i + \delta_i, \boldsymbol{\beta}) - \epsilon_i \quad (2.6)$$

na qual δ é o erro da variável independente.

Uma das metodologias que utiliza essa abordagem é a regressão da distância ortogonal (ODR - *Orthogonal Distance Regression*). Diferentemente do metodologia OLS o método ODR permite a consideração de erros tanto nas variáveis dependentes como nas independentes. O ODR aproxima os valores de $\boldsymbol{\beta}$ minimizando o somatório do quadrado das distâncias ortogonais entre a curva $f(x_i, \boldsymbol{\beta})$ e os valores de y_i . Os parâmetros são aqueles que resolvem o problema de otimização descrito pela Equação 2.7 [10].

$$\min_{\boldsymbol{\beta}, \delta} \sum_{i=1}^n w_i^2 [(f(x_i + \delta_i, \boldsymbol{\beta}) - y_i)^2 + d_i^2 \delta_i^2] \quad (2.7)$$

na qual d_i , $i = 1, \dots, n$ é um conjunto de matrizes diagonais positivas que permitem que ϵ_i e δ_i tenham variâncias diferentes [11]. Os valores de w_i e d_i são calculados pela Equação 2.8.

$$w_i = \frac{c_1}{\sigma_{y_i}^2} \quad e \quad d_i = \frac{c_2}{\sigma_{x_i}^2} \quad (2.8)$$

na qual σ_y e σ_x são os valores de desvio padrão das variáveis e c_1 e c_2 são constantes definidas de maneira que as magnitudes de w_i e d_i sejam aproximadamente as mesmas.

Quando a Equação 2.6 é satisfeita e os valores de ϵ_i e δ_i forem independentes e apresentarem distribuição aproximadamente normal, então a Equação 2.7 resulta na estimativa mais provável de $\boldsymbol{\beta}$.

2.3 Revisão de dados da literatura

Foi realizada uma busca na literatura de trabalhos que apresentassem dados experimentais de massa específica e viscosidade de óleos, assim como correlações para essas grandezas, com o objetivo de formar uma base de dados a ser utilizada na comparação das diferentes correlações.

O trabalho de Ghaderi [25] teve como objetivo desenvolver ferramentas preditivas para estimar a massa específica e viscosidade do óleo diesel. Foram utilizados dados da literatura. Massa específica e viscosidade foram expressas como funções de temperatura e pressão e foram realizadas regressões para determinar os valores ótimos dos coeficientes minimizando-se o somatório dos resíduos ao quadrado (OLS). A expressão da massa específica desenvolvida possui aplicabilidade desde a pressão atmosférica até 345 bar e temperatura de 20-177 °C. A expressão para a viscosidade tem validade de 5-862 bar e temperatura de 38-177 °C. Os resultados de massa específica e viscosidade obtidos pelas expressões desenvolvidas no trabalho foram comparados com modelos da literatura de maneira gráfica e demonstram uma maior acurácia, principalmente para a viscosidade.

O trabalho de El-hoshoudy *et al.* [18] teve como objetivo o desenvolvimento de novas correlações que expressam a massa específica e viscosidade de reservatórios de um óleo egípcio. Para isso, os autores utilizaram diversos dados experimentais e correlações presentes na literatura. As correlações desenvolvidas são função não somente da temperatura e pressão, mas da massa molecular dos óleos, °API, entre outras variáveis.

Alomair *et al.* [3] realizaram medidas de massa específica e viscosidade de 30 óleos pesados com diferentes °API em 376 pontos experimentais. As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro eletromagnético e as medidas

de massa específica foram realizadas em um densímetro oscilatório em tubo-U. As medidas foram feitas na faixa de temperatura de 20-160 °C. O artigo somente apresenta a análise estatística dos experimentos realizados, não apresentados os dados obtidos. A massa específica foi modelada como função do °API e da temperatura enquanto a viscosidade foi modelada como função da temperatura e da massa específica do óleo.

Nourozieh *et al.* [51] estudaram a massa específica da mistura de betumem de Atabasca-Pentano em diferentes composições e nas faixas de temperatura de 22-200 °C e pressão de 1-101 bar. A massa específica foi inicialmente modelada por um modelo de mistura ideal, porém com o aumento da temperatura a acurácia dos resultados foi comprometida, de maneira que a variação do volume de mistura também foi estudado pelos autores.

Sánchez-Lemus *et al.* [65] desenvolveram uma correlação para prever o comportamento da massa específica de misturas de óleos pesados e derivados de petróleo com diferentes solventes. Foram realizadas medidas de massa específica das misturas a pressão atmosférica e temperatura de 20 °C. Medidas de massa específica de misturas de hidrocarbonetos e solventes em outras faixas de pressão (1–100 bar) e temperatura (25-80 °C) também foram medidas ou obtidas na literatura. Os dados obtidos foram modelados utilizando o modelo padrão de volume específico com a adição do volume em excesso utilizando um coeficiente binário que foi determinado por regressão.

Kariznovi *et al.* [32] apresentam medidas de massa específica e viscosidade de betumem de Atabasca, tetradecano e suas misturas em diferentes composições. As medidas foram realizadas nas faixas de temperatura e pressão da temperatura ambiente até 70 °C e pressão de 1–100 bar, respectivamente. Os autores relatam que a massa específica foi bem descrita pelo modelo de mistura ideal e a viscosidade

foi melhor representada pelos modelos *Power Law* e Lederer [36].

Bahadori *et al.* [6] desenvolveram uma correlação para estimar a viscosidade de óleos pesados em função de sua temperatura e de um parâmetro de correlação que é função das propriedades do óleo ($^{\circ}$ API e análise SARA). Os autores utilizaram dados experimentais encontrados na literatura para a viscosidade de diversos óleos na faixa de temperatura de 40–177 $^{\circ}$ C. Os autores também fazem uma comparação entre a correlação desenvolvida e diversas outras correlações de viscosidade presentes na literatura, chegando a conclusão que a nova correlação é a que gera os melhores resultados com base nos pontos experimentais utilizados.

O trabalho de Hossain *et al.* [29] apresenta uma análise das correlações de viscosidade existentes na literatura para óleos pesados e faz a comparação dessas com novas correlações desenvolvidas pelos autores. São utilizados 3 bancos de dados contendo informações de óleos pesados de várias partes do mundo em faixas de temperatura de 48–104 $^{\circ}$ C e pressão de 21–441 bar.

Isehunwa *et al.* [31] utilizaram dados de mais de 400 reservatórios para desenvolver uma correlação para a viscosidade de óleos leves em função de sua temperatura, pressão, densidade relativa e sua razão gás-óleo. As temperaturas das amostras utilizadas estão na faixa de 51–143 $^{\circ}$ C e a pressão na faixa de 21–649 bar. As correlações desenvolvidas são divididas nos três regimes possíveis para a viscosidade dos óleos: abaixo do ponto de bolha, no ponto de bolha e acima do ponto de bolha.

Bergman e Sutton [7] realizaram uma extensa revisão na literatura existente e comparam 18 diferentes correlações para a viscosidade de óleos além de desenvolverem uma nova correlação. Os autores construíram uma base de dados composta por mais de 10 mil pontos experimentais de medidas de viscosidade em temperaturas na faixa de 0–218 $^{\circ}$ C e pressão na faixa de 8–1725 bar.

Tabela 2.1: Resumo dos trabalhos revisados.

Referência	Fluidos	Variáveis	T (°C)	P (bar)
Ghaderi [25]	Diesel	ρ, μ	20-177	5-862
El-hoshoudy <i>et al.</i> [18]	Óleo egípcio	ρ, μ	48-150	56-718
Alomair <i>et al.</i> [3]	Óleos pesados	ρ, μ	20-160	1
Nourozieh <i>et al.</i> [51]	Betumem/Pentano	ρ	22-200	1-101
Sánchez-Lemus <i>et al.</i> [65]	Óleos pesados/Solventes	ρ	20-80	1-100
Kariznovi <i>et al.</i> [32]	Betumem/n-Tetradecano	ρ, μ	23-70	1-100
Bahadori <i>et al.</i> [6]	Óleos pesados	μ	40-177	1
Hossain <i>et al.</i> [29]	Óleos pesados	$\mu, ^\circ\text{API}$	48-104	21-441
Isehunwa <i>et al.</i> [31]	Óleos leves	μ	51-143	21-649
Bergman e Sutton [7]	Óleos variados	μ	0-218	8-1725
Centeno <i>et al.</i> [12]	Óleos pesados/Diesel	ν	25-54	1
Guan <i>et al.</i> [27]	Betumem/Aromáticos	ρ, μ	20-70	1-100

O trabalho de Centeno *et al.* [12] utilizou dados experimentais de misturas de diferentes óleos pesados com diesel em diferentes composições e temperaturas para avaliar o desempenho de 17 modelos na predição da viscosidade cinemática. Foram utilizadas medidas na faixa de temperatura de 25-54,4 °C a pressão atmosférica. Os autores foram capazes de concluir que as predições dos modelos se tornavam mais acuradas com o aumento da °API dos óleos.

Guan *et al.* [27] construíram um aparato experimental para realizar a medição da massa específica e viscosidade de solventes aromáticos (tolueno e xilenos), betumem de Atabasca e de suas misturas em diferentes composições. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura variando da temperatura ambiente até 70 °C e pressão variando da pressão atmosférica até 100 bar. Os autores também correlacionaram os valores obtidos por meio de diferentes correlações da literatura.

A Tabela 2.1 apresenta um resumo de todos os trabalhos revisados e suas principais características na qual T é a temperatura e P a pressão.

2.4 Modelos empíricos de viscosidade de misturas líquidas

A viscosidade de misturas líquidas tem sido estudada intensivamente [42, 21, 9]. Em geral, ela apresenta comportamento não-linear e é correlacionada com as propriedades dos componentes puros e com parâmetros termodinâmicos característicos da interação entre os componentes. Inicialmente, as interações podem ser desprezadas, obtendo-se uma simples relação de aditividade que prevê um comportamento monotônico da viscosidade com a composição, o qual não é frequentemente observado na prática [9].

Modelos de viscosidade podem ser classificados como correlativos ou preditivos, dependendo de como seus parâmetros foram obtidos, ou seja, se foram ou não obtidos através de ajuste a dados experimentais. No presente trabalho, os modelos preditivos, ou seja, aqueles que não possuem parâmetros a serem ajustados, serão denominados regras de mistura enquanto os correlativos, os que possuem parâmetros ajustados por técnicas de regressão, serão denominados correlações. Muitos dos modelos existentes não são preditivos na medida que necessitam de dados de viscosidade para determinação dos parâmetros ou, no caso das misturas, dos parâmetros de interação [12].

A seguir, serão apresentados alguns modelos preditivos e correlativos para a determinação da viscosidade de misturas líquidas encontrados na literatura.

2.5 Regras de mistura

2.5.1 Determinação da fração volumétrica

Uma vez em posse dos dados de fração mássica, a fração volumétrica das diferentes misturas foi obtida com base na Equação 2.9, a qual se utiliza da hipótese de mistura ideal na determinação da fração volumétrica de uma mistura binária.

$$\phi = \frac{w\rho_o}{(1-w)\rho_s + w\rho_o} \quad (2.9)$$

na qual ϕ e w são, respectivamente, a fração volumétrica e mássica do solvente e os subscritos o e s representam o óleo e o solvente respectivamente.

2.5.2 Modelo Linear

O modelo linear é o método mais simplificado encontrado na literatura para a previsão da viscosidade de uma mistura. A sua aplicação se limita a misturas de substâncias apolares e que apresentam grande semelhança molecular [46]. O modelo linear é descrito pela Equação 2.10.

$$\mu = \sum_{i=1}^n \phi_i \mu_i \quad (2.10)$$

na qual ϕ_i e μ_i são a fração volumétrica e a viscosidade dinâmica do componente i , respectivamente, com i variando de 1 até o número total de componentes (n).

2.5.3 Modelo de Arrhenius

O modelo de Arrhenius [5] é comumente utilizado em simulações de reservatórios para a predição da viscosidade de misturas de óleos [52]. O modelo é descrito pela Equação 2.11.

$$\mu = \prod_{i=1}^n \mu_i^{\phi_i} \quad (2.11)$$

2.5.4 Modelo Kendall-Monroe

O modelo Kendall-Monroe (KM) [35] foi proposto para misturas de composição definida de hidrocarbonetos e usa a fração mássica e a viscosidade dos componentes puros para o cálculo da viscosidade dinâmica da mistura [2]. O modelo KM é descrito pela Equação 2.12.

$$\mu^{1/3} = \sum_{i=1}^n w_i \mu_i^{1/3} \quad (2.12)$$

na qual w_i é a fração mássica do componente i .

2.5.5 Modelo de Bingham

Bingham [8] propôs o modelo descrito pela Equação 2.13 baseado na hipótese de solução ideal [24].

$$\frac{1}{\mu} = \sum_{i=1}^n \frac{\phi_i}{\mu_i} \quad (2.13)$$

O modelo realiza uma analogia entre a viscosidade e a resistência elétrica na qual a fluidez (recíproco da viscosidade) seria a propriedade aditiva [35].

2.5.6 Modelo de Cragoe

O modelo de Cragoe [15] é amplamente utilizado para a previsão viscosidade de misturas das diferentes frações de petróleo [52]. O modelo de Cragoe é descrito pelas Equações 2.14, 2.15 e 2.16.

$$\mu = 5 \times 10^{-4} e^{\frac{1}{L}} \quad (2.14)$$

$$L = \sum_{i=1}^n w_i L_i \quad (2.15)$$

$$L_i = \frac{1}{\ln(\mu_i) - \ln(5 \times 10^{-4})} \quad (2.16)$$

2.5.7 Modelo de Chirinos

Assim como o modelo de Cragoe, o modelo de Chirinos [14] é amplamente aplicado na previsão da viscosidade de misturas de óleos pesados. Porém, o modelo apresenta limitações em suas faixas de aplicabilidade [44, 45]. O modelo de Chirinos é descrito pela Equação 2.17.

$$\log[\log(\nu + 0,7)] = \sum_{i=1}^n w_i \log[\log(\nu_i + 0,7)] \quad (2.17)$$

na qual ν e ν_i são as viscosidades cinemáticas da mistura e do componente i respectivamente, medidas em cSt . Devido à utilização do duplo log, o modelo é limitado a valores de viscosidade maiores que $0,3 cSt$.

2.5.8 Modelo de Centeno

O modelo proposto por Centeno [12] possui a mesma forma funcional do modelo de Chirinos, porém ele é utilizado na previsão da viscosidade dinâmica de uma mistura líquida. O modelo é descrito pela Equação 2.18.

$$\log[\log(\mu + 1)] = \sum_{i=1}^n w_i \log[\log(\mu_i + 1)] \quad (2.18)$$

É válido ressaltar que, com a utilização da viscosidade dinâmica e a substituição da constante, o modelo de Centeno não possui mais a limitação de valores de viscosidade apresentada pelo modelo de Chirinos.

2.5.9 Modelo de Refutas

O modelo de Refutas é utilizado na predição da viscosidade cinemática de misturas de frações de petróleo. Esse método considera índices dos componentes puros na mesma temperatura da mistura e suas frações mássicas [41]. O modelo de Refutas é descrito pelas Equações 2.19, 2.20 e 2.21.

$$VBI_i = 10,975 + 14,534 \ln[\ln(\nu_i + 0,8)] \quad (2.19)$$

$$VBI = \sum_{i=1}^n w_i VBI_i \quad (2.20)$$

$$\nu = \exp\left[e^{\frac{VBI - 10,975}{14,535}}\right] - 0,8 \quad (2.21)$$

nas quais VBI é o índice de viscosidade. Assim como o modelo de Chirinos, devido à utilização do duplo log, o modelo é limitado a valores de viscosidade cinemática maiores que $0,2 \text{ cSt}$.

2.5.10 Modelo de Chevron

O modelo de Chevron [61] é mais um exemplo de regra de mistura que se utiliza do cálculo do índice de viscosidade [12]. O modelo é descrito pelas Equações 2.22, 2.23 e 2.24.

$$VBI_i = \frac{\log(\nu_i)}{3 + \log(\nu_i)} \quad (2.22)$$

$$VBI = \sum_{i=1}^n \phi_i VBI_i \quad (2.23)$$

$$\nu = 10^{\frac{3VBI}{1-VBI}} \quad (2.24)$$

2.5.11 Modelo de Shu

O modelo de Lederer [36] com a modificação proposta por Shu [63] (aqui denominado modelo de Shu) foi desenvolvido com ênfase na predição da viscosidade de misturas de óleos pesados, betumes e frações de petróleo, apresentando bons resultados para uma ampla gama de dados [52]. O modelo descrito pelas Equações 2.25, 2.26, 2.27 e 2.28.

$$\ln(\mu) = \phi'_o \ln(\mu_b) + \phi'_s \ln(\mu_s) \quad (2.25)$$

$$\phi'_o = \frac{\alpha \phi_o}{\alpha \phi_o + \phi_s} \quad (2.26)$$

$$\phi'_s = 1 - \phi'_o \quad (2.27)$$

$$\alpha = \frac{17,04(SG_o - SG_s)^{0,5237} SG_o^{3,2745} SG_s^{1,6316}}{\ln\left(\frac{\mu_o}{\mu_s}\right)} \quad (2.28)$$

nas quais SG é a gravidade específica.

2.5.12 Modelo do Fator de Mistura

O modelo do Fator de Mistura (FM) [20] é dado pelas Equações 2.29, 2.30 e 2.31.

$$FM_i = \frac{\ln(\nu_i)}{\ln(1000\nu_i)} \quad (2.29)$$

$$FM = \sum_{i=1}^n FM_i \phi_i \quad (2.30)$$

$$\nu = e^{\frac{FM \ln(1000)}{1-FM}} \quad (2.31)$$

nas quais FM é o índice de viscosidade.

2.5.13 Modelo do Índice de Mistura

O modelo do Índice de Mistura (IM) é descrito pelas Equações 2.32, 2.33 e 2.34.

$$IM_i = 41,10743 - 49,08252 \log[\log(\nu_i + 0,8)] \quad (2.32)$$

$$IM = \sum_{i=1}^n IM_i \phi_i \quad (2.33)$$

$$\nu = 10^{10 \frac{(41,10743-IM)}{49,0852}} - 0,8 \quad (2.34)$$

Os modelos FM e IM são regras de mistura empíricas não lineares propostas para frações de petróleo e utilizadas para misturas não ideais ou altamente assimétricas. Esses modelos consideram as interações intra e intermolecular entre as diferentes substâncias na mistura [20].

2.6 Correlações

2.6.1 Modelo *Power law*

O modelo *Power law* é uma modificação do modelo KM (Equação 2.12), a qual adiciona um parâmetro como expoente no cálculo da viscosidade de misturas de óleos. O modelo *Power law* é descrito pela Equação 2.35.

$$\mu^p = \sum_{i=1}^n w_i \mu_i^p \quad (2.35)$$

na qual p é o parâmetro a ser determinado.

2.6.2 Modelo de Cragoe Modificado

O modelo de Cragoe modificado é proveniente do modelo de Cragoe (Equações 2.14-2.16) no qual a constante 5×10^{-4} se torna um parâmetro correlativo. O modelo de Cragoe modificado é descrito pelas Equações 2.36, 2.37 e 2.38

$$\mu = N e^{\frac{1}{L}} \quad (2.36)$$

$$L = \sum_{i=1}^n w_i L_i \quad (2.37)$$

$$L_i = \frac{1}{\ln(\mu_i) - \ln(N)} \quad (2.38)$$

nas quais N é o parâmetro a ser determinado.

2.6.3 Modelo de Grunberg-Nissan

O modelo de Grunberg-Nissan (GN) [26] é uma modificação do modelo de Arrhenius descrito na sua forma logarítmica e adicionado de um parâmetro de interação binário, o qual contabiliza as não-idealidades do sistema. O modelo GN é descrito pela Equação 2.39.

$$\ln \mu = \sum_{i=1}^n w_i \ln \mu_i + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n w_i w_j G \quad (2.39)$$

na qual G é o parâmetro a ser determinado.

2.6.4 Modelo de Shu modificado

O modelo de Shu modificado é uma versão do modelo de Shu (Equações 2.25 - 2.28) na qual toda a expressão para o parâmetro α (Equação 2.28) é suprimida e esse coeficiente é determinado por meio de regressão aos dados experimentais.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Procedimento experimental

3.1.1 Materiais

Foram utilizadas amostras de óleo pesado e óleo leve para a realização das medidas experimentais. Por motivos de confidencialidade, o nome dos óleos, assim como sua origem não serão identificados. Todos os produtos químicos foram usados sem qualquer purificação adicional.

3.1.2 Preparo das misturas

Com o objetivo de analisar a massa específica e viscosidade da mistura entre o óleo pesado e o óleo leve, foram preparadas misturas com diferentes composições para a realização das medições. As diferentes massas foram medidas e adicionadas a um béquer: o óleo pesado foi adicionado e, em seguida, o óleo leve. As quan-

Tabela 3.1: Massa dos fluidos utilizados no preparo das misturas.

Teor óleo leve	Massa óleo pesado	Massa óleo leve	Massa total
25%	22,5g	7,5g	30,0g
50%	15,0g	15,0g	30,0g
75%	7,5g	22,5g	30,0g

tidades utilizadas são indicadas na Tabela 3.1. As misturas foram mantidas sob agitação mecânica por aproximadamente 5 minutos para a homogeneização das mesmas. Foram preparadas 3 misturas com teores de óleo leve de 25, 50 e 75% em massa.

Foi utilizada uma balança eletromagnética de precisão da empresa *Shimadzu*, modelo *BL3200H*, com resolução de 0,01g, repetibilidade $\leq 0,01g$ e linearidade de 0,03g. As pesagens foram realizadas uma única vez para cada uma das misturas, sendo sempre mantido o valor fixo de 30g para cada uma das misturas.

3.1.3 Medição das propriedades dos óleos

As medições de massa específica foram realizadas no densímetro Anton Paar DMA 4200m localizado no Laboratório de Termofluidodinâmica (LTFD) da UFRJ. A célula de medição é equipada com um tubo de Hastelloy em forma de U para o qual o fluido é transferido. O tubo é, então, eletronicamente vibrado em uma frequência característica, a qual é dependente da massa específica do fluido. A massa específica é obtida por meio da determinação precisa da frequência característica de vibração e de uma conversão matemática. O densímetro é projetado para medir a massa específica de líquidos e gases (0 a 3000 $kg \cdot m^{-3}$) na faixa de pressão 0 a 500 bar e faixa de temperatura de -10 a 200 °C. O equipamento foi calibrado com ar atmosférico e um padrão de massa específica com temperatura variando entre 20 e 80 °C e pressão atmosférica. O equipamento possui a funcio-

nalidade de corrigir os valores obtidos de massa específica dos fluidos em função de sua viscosidade, a qual foi utilizada nas medições.

As medições de viscosidade foram realizadas no reômetro da *Anton Paar* modelo *MCR302* localizado no Laboratório de Instrumentação Aplicada a Petróleo (LIAP) da UFRJ. Este equipamento determina a viscosidade através da deformação por cisalhamento do material por meio da rotação de um elemento sensor no interior da amostra. Durante o processo, a amostra é aquecida a uma taxa constante de cisalhamento e, esta variação é medida em função do tempo. A aquisição dos dados é realizada através de um microcomputador acoplado ao reômetro operando através do *software RheoPlus/323.61* que efetua a análise da viscosidade. Todos os testes foram realizados com temperaturas entre 20°C - 80°C, controladas pela placa *Peltier* do equipamento.

Este equipamento possui certificado de calibração. Nenhuma medição de viscosidade foi realizada com um padrão de viscosidade. A incerteza expandida relativa da medição da viscosidade cinemática e dinâmica é $U = 0,25\%$, a incerteza expandida da determinação da densidade é de $10^{-4}g/cm^3$, a incerteza expandida da temperatura para valores menores que 65°C é de $0,01K$. Todos os valores consideram um fator de abrangência $k = 2$. O certificado afirma que, por experiência, a variação dos valores da viscosidade medidas após mais de seis meses da data de expedição do certificado de calibração não são maiores que 0,1%.

Realizou-se, inicialmente, as medidas de massa específica e viscosidade dos óleos pesado e leve puros nas diferentes temperaturas e, então, foram feitas medidas das misturas nas diferentes composições. Foram realizados ensaios nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C a pressão atmosférica.

Os dados de tensão e taxa de cisalhamento foram analisados a partir do modelo da Lei de Potência (Equação 2.2), a fim de se avaliar o comportamento reológico

dos óleos. Com base nas informações obtidas, a viscosidade dinâmica dos óleos foi recalculada para as diferentes temperaturas, por meio de um ajuste linear baseado no modelo de Newton (Equação 2.1).

3.2 Aquisição de dados da literatura

Além dos dados obtidos de maneira experimental, foi realizada uma busca na literatura por dados de massa específica e viscosidade de óleos pesados e suas misturas com diferentes solventes. Os dados de Kariznovi [32] e Guan *et al.* [27] foram selecionados por apresentarem uma ampla gama de pontos de viscosidade e massa específica em largas faixas de temperatura e pressão.

Kariznovi [32] realizou medidas de massa específica e viscosidade de misturas de betumem de Atabasca e n-tetradecano em diferentes composições, temperaturas e pressões. As medidas de massa específica foram feitas em um densímetro Anton Paar de tubo oscilatório em U. A viscosidade foi obtida em um viscosímetro do tipo pistão, o qual possui duas bobinas e um pistão magnético. O pistão é movimentado pelas bobinas através do fluido dentro de uma distância predeterminada e a duração desse movimento é medida e convertida na viscosidade do fluido. O autor realizou as medições de massa específica e viscosidade na faixa de temperatura de 9,8 a 69,8 °C e faixa de pressão de 1,24 a 99,94 bar. As composições das misturas utilizadas variaram na faixa de 0,05 a 0,5 em massa de solvente e foram obtidos um total de 440 pontos de massa específica e 381 pontos experimentais de viscosidade.

Já Guan *et al.* [27] realizou a medição de massa específica e viscosidade da mistura de betumem de Atabasca com tolueno e com xileno em diferentes composições, temperaturas e pressões. O aparato experimental utilizado foi o mesmo

Tabela 3.2: Resumo dos dados experimentais utilizados no presente trabalho.

Referência	Mistura	n° de pontos
Dados próprios	Óleo pesado - Óleo leve	70
Kariznovi [32]	Betumem - n-Tetradecano	821
Guan [27]	Betumem - Tolueno	1839
	Betumem - Xileno	

de Kariznovi [32] e as medidas foram feitas na faixa de temperatura de 9,8 a 71,4 °C e faixa de pressão de 0,9 a 99,94 bar. A composição de ambas as misturas foi variada na faixa de 5 a 60% em massa de solvente e foram obtidos um total de 987 pontos de massa específica e 852 pontos de viscosidade.

A Tabela 3.2 apresenta um resumo dos dados experimentais utilizados no presente trabalho.

3.3 Tratamento dos dados experimentais

A primeira etapa para a realização das análises foi a homogeneização dos dados obtidos na literatura, uma vez que as informações de massa específica e viscosidade não são apresentadas para as mesmas condições experimentais. Para isso, foram utilizadas expressões interpolativas fornecidas pelos próprios autores para a massa específica e viscosidade dos óleos puros em função de temperatura e pressão, as quais são apresentadas nas Equações 3.1-3.4:

$$\rho = (a_1 + a_2 [T - 273,15]) \exp((a_3 [T - 273,15] + a_4)P) \quad (3.1)$$

$$\ln(\mu) = a_1 + a_2 T + a_3 P_g \quad (3.2)$$

Tabela 3.3: Coeficientes e erros médios das expressões interpolativas utilizadas na previsão da densidade e viscosidade dos fluidos puros.

Equação	Fluido	a_1	a_2	a_3	a_4	Erro médio (%)
3.1	Betumem	1020,30	-0,63096	$2,27016 \times 10^{-9}$	$4,49743 \times 10^{-7}$	0,011
	n-Tetradecano	776,33	-0,7025	$5,792 \times 10^{-9}$	$7,553 \times 10^{-7}$	0,009
	Tolueno	884,86	-0,9399	$7,1697 \times 10^{-9}$	$7,1437 \times 10^{-7}$	0,010
	Xileno	881,46	-0,8834	$6,8014 \times 10^{-9}$	$7,063 \times 10^{-7}$	0,034
3.2	n-Tetradecano	5,61736	-0,016372	0,010765	-	0,753
3.3	Betumem	23,55379	-3,69839	0,005766	-	1,661
3.4	Tolueno	-4,3305	1115,1	-	-	0,914
	Xileno	-4,6304	1236	-	-	0,637

$$\ln(\ln(\mu)) = a_1 + a_2 \ln(T) + a_3 P_g \quad (3.3)$$

$$\ln(\mu) = a_1 + \frac{a_2}{T} \quad (3.4)$$

nas quais P_g é a pressão relativa à pressão atmosférica nas condições do experimento. Todos os dados de massa específica foram interpolados utilizando a Equação 3.1. As Equações 3.2 e 3.3 foram utilizadas para a interpolação da viscosidade do n-tetradecano e do betumem respectivamente. Já a Equação 3.4 foi utilizada para interpolar a viscosidade do tolueno e do xileno, tendo os autores identificado que essa propriedade era independente da pressão. A Tabela 3.3 apresenta os coeficientes utilizados em cada expressão assim como o erro médio da utilização das mesmas.

3.4 Desenvolvimento de uma nova correlação

A fim de minimizar os desvios dos valores calculados em relação aos dados experimentais, foi desenvolvida uma nova correlação a partir do modelo de Cragoe (Equações 2.14-2.16) por meio da adição de dois parâmetros. A forma funcional

do novo modelo foi inicialmente utilizada em um projeto do Laboratório de Termofluidodinâmica da UFRJ (LTFD) como um simples expressão correlativa, não levando em consideração as incertezas nos parâmetros. O modelo é descrito para o caso binário pela Equação 3.5.

$$\ln(N_{12}\mu) = \left(\frac{w_1}{\ln(N_1\mu_1)} + \frac{w_2}{\ln(N_2\mu_2)} \right)^{-1}, \quad N_{12} = N_1^{w_1} N_2^{w_2} \quad (3.5)$$

onde $w_1 + w_2 = 1$ e N_1 e N_2 são parâmetros a serem estimados. Observa-se que o modelo se mantém consistente quando as frações mássicas assumem os valores extremos de 0 e 1 (componentes puros).

3.5 Análise dos modelos

3.5.1 Modelos de predição da massa específica

Inicialmente, foi realizado o ajuste dos dados de massa específica, uma vez que os modelos de viscosidade avaliados incluem modelos para a previsão da viscosidade cinemática das misturas e os dados de massa específica e viscosidade obtidos na literatura não foram medidos para os mesmo pontos experimentais. Os dados foram avaliados frente aos modelos de volume específico para mistura ideal sem e com a adição do termo da expansão de Redlich-Kister truncado em seu primeiro termo [64], representados pelas Equações 3.6 e 3.7, respectivamente.

$$\frac{1}{\rho} = w_s \frac{1}{\rho_s} + (1 - w_s) \frac{1}{\rho_o} \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{\rho} = w_s \frac{1}{\rho_s} + (1 - w_s) \frac{1}{\rho_o} + w_s(1 - w_s)A \quad (3.7)$$

na qual A representa um coeficiente associado a energia livre de Gibbs em excesso na mistura e que foi obtido por meio de uma regressão utilizando os dados de densidade e a metodologia ODR. O modelo considerado mais adequado foi utilizado para os demais cálculos.

3.5.2 Avaliação das regras de mistura

Foram utilizadas 12 regras de misturas obtidas na literatura para comparação (Linear, Arrhenius, Kendall-Monroe, Bingham, Cragoe, Chirinos, Centeno, Refutas, Chevron, Shu, Fator de mistura e Índice de mistura), conforme apresentadas na Seção 2.4. Primeiramente, os dados obtidos de maneira experimental no presente trabalho foram comparados com as previsões de cada modelo. Os erros médios associados a cada modelo de viscosidade assim como para os modelos de massa específica foram calculados para cada ponto por meio de propagação de incertezas, representada pela Equação 3.8.

$$U^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} U(x_i) \right)^2 \quad (3.8)$$

na qual f é a função que expressa o modelo sob análise, x_i são suas variáveis e U seus erros.

O desempenho dos modelos foi comparado a partir de um gráfico de viscosidade predita em função da viscosidade experimental, o qual foi elaborado de uma regressão linear utilizando a metodologia ODR, representada pela Equação 3.9.

$$y = ax \quad (3.9)$$

na qual y representa os valores previstos pelos modelos e x , os valores experimentais. Os valores de a são reportados juntamente com o seu desvio padrão (σ_a), intervalo de 95% de confiança (I_{95}) e coeficiente de correlação (r^2). Os gráficos também apresentam retas auxiliares, as quais são geradas com base no erro médio, \bar{e} , de cada modelo conforme:

$$y = (1 \pm \bar{e})x \quad (3.10)$$

onde

$$\bar{e} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\hat{y}_i - y_i| \quad (3.11)$$

onde \hat{y} é o valor previsto e y o valor experimental.

Foram alimentados os valores medidos e suas incertezas como os valores da variável independente e os resultados dos modelos com suas incertezas, calculadas por meio da Equação 3.8, como variáveis dependentes da regressão. Uma vez definidos os melhores modelos na descrição dos dados internos, esses foram utilizados na previsão dos dados da literatura. Todos os cálculos foram realizados por meio de programas elaborados na linguagem Python utilizando as bibliotecas *scipy.odr*, *sqlite3*, *matplotlib* e *numpy*.

3.5.3 Avaliação das correlações

Uma vez avaliadas as capacidades preditivas das regras de mistura, foram analisados os desempenhos das correlações. Foram avaliadas 5 correlações (*Power law*, Cragoe Modificado, Grunberg-Nissan, Shu modificado e a nova correlação

desenvolvida no presente trabalho).

A análise das expressões correlativas envolveu duas etapas de regressão em série. A primeira regressão determina o parâmetro ótimo para o sistema e seu desvio padrão com base nos dados experimentais. A segunda etapa utiliza o parâmetro obtido e as incertezas calculadas por meio da Equação 3.8 para a determinação da Equação 3.9. Todas as regressões realizadas utilizaram-se da metodologia ODR.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Determinação do comportamento reológico dos óleos

A partir das medidas de tensão e taxa de cisalhamento para os óleos pesado e leve puros, foram realizadas as regressões com base no modelo da Lei de Potências (Equação 2.2) para a determinação do comportamento reológico dos óleos. As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os dados obtidos por meio do procedimento de regressão para o óleo pesado e óleo leve respectivamente. Por motivos de confidencialidade, os índices de consistência foram normalizados por meio da divisão de todos os valores pelo menor valor obtido nos experimentos.

Com base nos resultados obtidos, pode-se verificar que ambos os óleos apresentam caráter predominantemente newtoniano, devido aos valores de índice de comportamento (n) e coeficientes de correlação (r^2) muito próximos da unidade. Dessa maneira, os valores de viscosidade dinâmica dos óleos foram calculados por

Tabela 4.1: Índices de comportamento e consistência normalizado do óleo pesado a diferentes temperaturas.

T (°C)	K (-)	n	r^2
20	187,10	0,9634	0,9997
30	52,22	0,9834	0,9999
40	18,53	0,9688	0,99999
50	6,56	0,9937	0,99998
60	3,71	0,9419	0,9998
70	1,52	0,9829	0,9999
80	1,00	0,9557	0,9996

Tabela 4.2: Índices de comportamento e consistência normalizado do óleo leve a diferentes temperaturas.

T (°C)	K (-)	n	r^2
20	5,76	1,0106	1,00000
30	3,97	1,0071	1,00000
40	2,83	1,0063	0,99995
50	2,00	1,0185	0,99998
60	1,48	1,0252	0,99998
70	1,21	1,0260	0,99992
80	1,00	1,0234	0,99984

Tabela 4.3: Valores de massa específica e desvio padrão normalizados da mistura óleo pesado/óleo leve obtidos para as diferentes composições e temperaturas.

T (°C)	Teor mássico óleo leve (em %)				
	0	25	50	75	100
25	$1,2061 \pm 0,0001$	$1,1677 \pm 0,0002$	$1,1292 \pm 0,0003$	$1,0907 \pm 0,0003$	$1,0523 \pm 0,0002$
30	$1,1978 \pm 0,0001$	$1,1595 \pm 0,0008$	$1,1213 \pm 0,0001$	$1,0839 \pm 0,0003$	$1,0491 \pm 0,0001$
40	$1,1901 \pm 0,0001$	$1,1566 \pm 0,0003$	$1,1175 \pm 0,0001$	$1,0801 \pm 0,0001$	$1,0455 \pm 0,0002$
50	$1,1822 \pm 0,0001$	$1,1490 \pm 0,0002$	$1,1089 \pm 0,0005$	$1,0722 \pm 0,0005$	$1,0373 \pm 0,0001$
60	$1,1744 \pm 0,0001$	$1,1418 \pm 0,0009$	$1,1014 \pm 0,0003$	$1,0639 \pm 0,0001$	$1,0292 \pm 0,0004$
70	$1,1666 \pm 0,0002$	$1,1344 \pm 0,0002$	$1,0937 \pm 0,0001$	$1,0561 \pm 0,0001$	$1,0209 \pm 0,0002$
80	$1,1611 \pm 0,0002$	$1,1211 \pm 0,0002$	$1,0807 \pm 0,0001$	$1,0403 \pm 0,0001$	$1,0000 \pm 0,0002$

Tabela 4.4: Valores de viscosidade e desvio padrão normalizados da mistura óleo pesado/óleo leve obtidos para as diferentes composições e temperaturas.

T (°C)	Teor mássico óleo leve (em %)				
	0	25	50	75	100
25	$(1,37 \pm 0,06) \times 10^4$	$(4,4 \pm 0,1) \times 10^2$	55 ± 1	$13,4 \pm 0,2$	$5,05 \pm 0,07$
30	$(4,2 \pm 0,1) \times 10^3$	194 ± 4	$30,2 \pm 0,5$	$8,4 \pm 0,1$	$3,74 \pm 0,05$
40	$(1,43 \pm 0,03) \times 10^3$	92 ± 2	$17,5 \pm 0,3$	$5,50 \pm 0,07$	$2,89 \pm 0,04$
50	$(5,7 \pm 0,1) \times 10^2$	$48,1 \pm 0,8$	$10,8 \pm 0,2$	$3,80 \pm 0,05$	$2,10 \pm 0,03$
60	261 ± 4	$27,2 \pm 0,5$	$7,1 \pm 0,1$	$2,75 \pm 0,04$	$1,59 \pm 0,03$
70	134 ± 2	$16,7 \pm 0,3$	$4,98 \pm 0,08$	$2,08 \pm 0,03$	$1,24 \pm 0,02$
80	74 ± 3	$10,9 \pm 0,2$	$3,63 \pm 0,05$	$1,63 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02$

meio da Lei de Newton da viscosidade (Equação 2.1).

4.2 Dados experimentais

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os resultados experimentais da massa específica e viscosidade da mistura óleo pesado/óleo leve respectivamente. Mais uma vez, os dados são apresentados de maneira adimensional, na qual foram divididos pelos menores valores obtidos para cada propriedade.

É possível observar que tanto a densidade como a viscosidade decrescem com o aumento da temperatura, comportamento esperado para misturas líquidas. Além

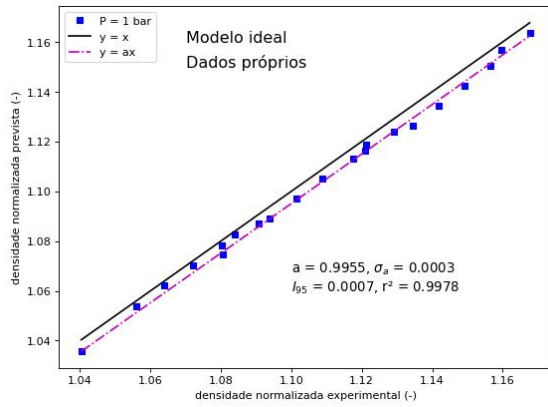
disso, à medida que o teor de óleo leve aumenta na mistura, tanto a massa específica como a viscosidade diminuem, aproximando-se das propriedades do óleo leve.

4.3 Ajuste da massa específica das misturas

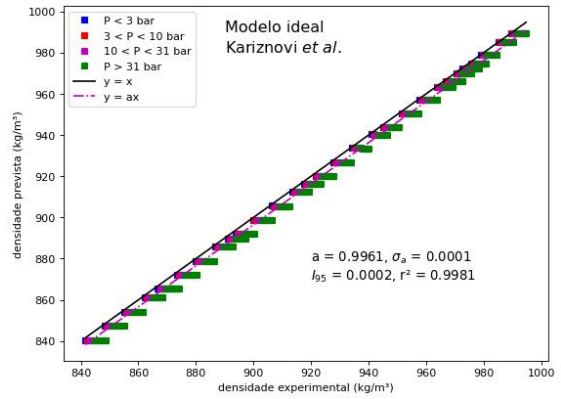
Foram realizados ajustes dos dados de massa específica com o objetivo de obter expressões capazes de prever a massa específica em função da composição das misturas. Essa etapa é necessária para a avaliação dos modelos de viscosidade cinemática, uma vez que os dados obtidos na literatura não apresentam massa específica e viscosidade para os mesmos pontos experimentais. Inicialmente foi utilizado o modelo de volume específico para uma mistura ideal (Equação 3.6). Os resultados de massa específica prevista em função da massa específica experimental são apresentados na Figura 4.1.

Com o objetivo de observar a influência da pressão sobre o desempenho do modelo, os dados foram plotados em diferentes intervalos dessa propriedade. Observa-se que a variação da pressão gera uma dispersão nos dados, indicada pela formação de barras horizontais nos gráficos para a mesma temperatura em diferentes níveis de pressão. Como esperado, os dados em baixas pressões são melhor descritos por meio do modelo ideal. O aumento da pressão ocorre com o aumento das não-idealidades do sistema, afastando-o das predições do modelo ideal. Porém, é possível observar que todos os conjuntos de dados foram bem descritos por meio do modelo ideal de massa específica. Isso pode ser inferido pelos coeficientes angulares das retas obtidas por meio das regressões lineares, os quais são todos superiores a 0,995.

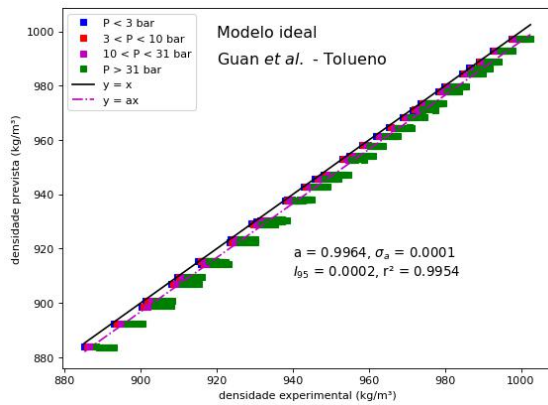
Também foi utilizada a expressão de volume específico com a adição do termo de Redlich-Kister (Equação 3.7), o qual contabiliza as possíveis não-idealidades do



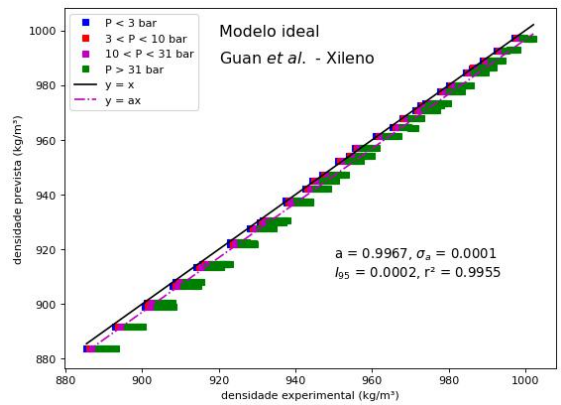
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.1: Resultados da densidade prevista em função da densidade experimental para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI [32] (c) GUAN *et al.* [27] - Tolueno (d) GUAN *et al.* [27] - Xileno

Tabela 4.5: Comparação entre desempenho dos modelos ideal e não-ideal na previsão da densidade das misturas.

Referência	Óleos	Modelo ideal		Modelo não-ideal	
		a	σ_a	a	σ_a
Dados próprios	Óleo pesado - Óleo leve	0,9955	0,0003	0,9999	0,0004
Kariznovi[32]	Betumem - n-Tetradecano	0,9961	0,0001	0,9994	0,0001
Guan [27]	Betumem - Tolueno	0,9964	0,0001	0,9995	0,0001
	Betumem - Xileno	0,9967	0,0001	0,9996	0,0001

sistema. O modelo apresenta um parâmetro o qual foi determinado por meio da metodologia ODR. A comparação do desempenho dos modelos com e sem a adição do termo extra é apresentado na Tabela 4.5.

Observa-se que, conforme esperado, existe uma melhora na previsão da massa específica com a adição do termo extra. Esse resultado é identificado pelo aumento nos coeficientes angulares das retas de regressão, os quais passam a ser todas superiores a 0,9994. Porém, uma vez que o modelo ideal já descreve bem os dados de massa específica, a adição do termo extra e sua determinação por meio de regressão parece não justificar o esforço adicional necessário. Também é válido ressaltar que, conforme será visto na Seção 4.4, os erros associados à previsão da densidade da mistura são muito inferiores àqueles associados aos modelos de viscosidade. Dessa maneira, deu-se prosseguimento no trabalho com a utilização do modelo ideal de previsão da massa específica.

4.4 Comparação das regras de mistura de viscosidade

4.4.1 Análise para os dados próprios

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam as comparações dos valores experimentais e previstos pelas 12 regras de mistura com respeito aos dados medidos experimentalmente no presente trabalho. São apresentados os resultados de viscosidade para as misturas de 25, 50 e 75% em massa de óleo leve além dos parâmetros de regressão.

Como discutido na Seção 2.5.2, o Modelo Linear (Figura 4.2a) somente é recomendado para misturas cujos compostos apresentam grande semelhança molecular. Dessa maneira, o modelo linear apresenta altos erros na previsão da viscosidade da mistura, mostrando-se altamente inadequado para esse fim.

Os modelos de Arrhenius (Figura 4.2b) e de Kendall-Monroe (Figura 4.2c) superestimam os valores de viscosidade das misturas, apresentando resultados ligeiramente mais acurados para misturas mais ricas no componente menos viscoso. Ambos os modelos apresentam altos erros médios, com o modelo de Arrhenius apresentando melhores resultados e um desvio aproximadamente constante na previsão da viscosidade. O modelo de Bingham (Figura 4.2d) é bastante simplificado e antigo, porém apresenta bons resultados na previsão da viscosidade quando comparados a outros modelos mais complexos. O modelo subestima os valores previstos e apresenta altos desvios para as misturas ricas no componente mais viscoso.

Os modelos de Cragoe (Figura 4.3a) e de Shu (Figura 4.3b) foram baseados e são amplamente utilizados para a descrição da viscosidade de misturas contendo

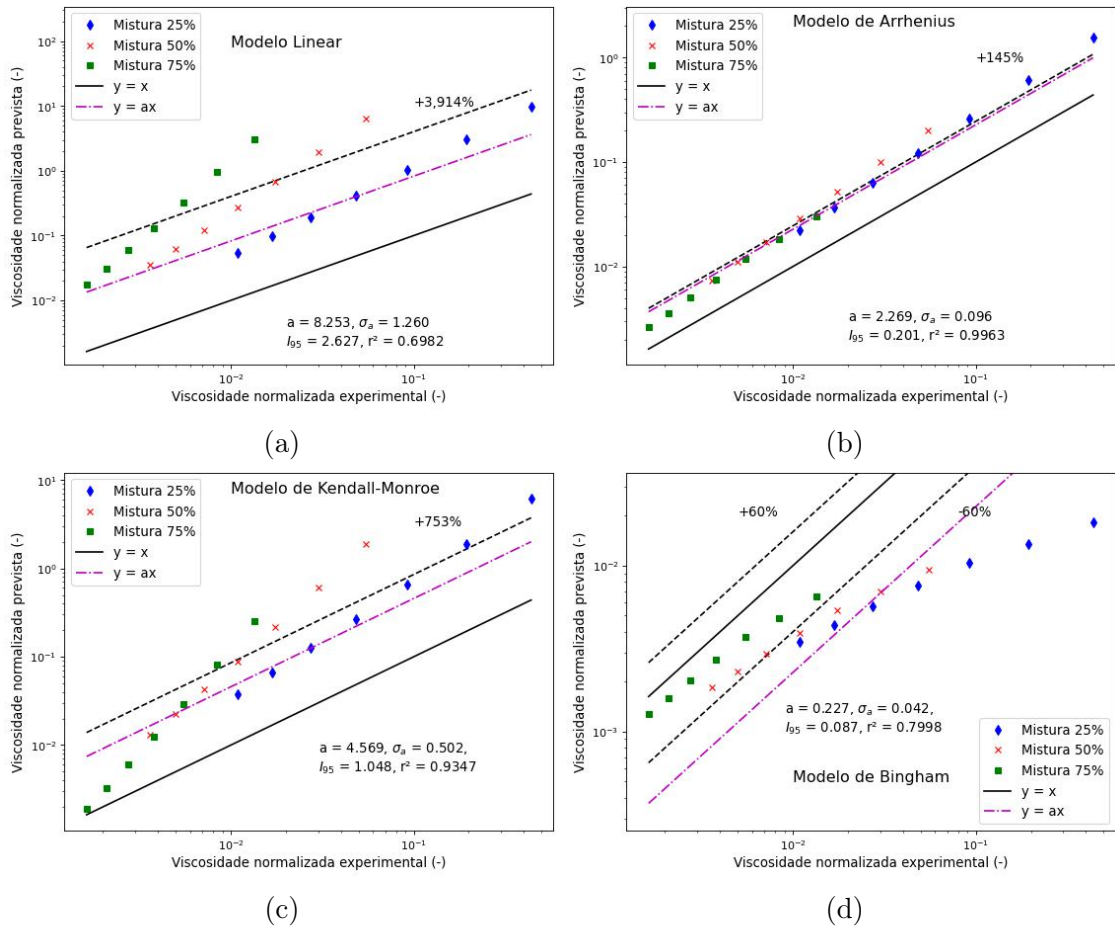


Figura 4.2: Resultados de viscosidade prevista em função da viscosidade experimental utilizando dados próprios para (a) modelo linear (b) modelo de Arrhenius (c) modelo de Kendall-Monroe (d) modelo de Bingham.

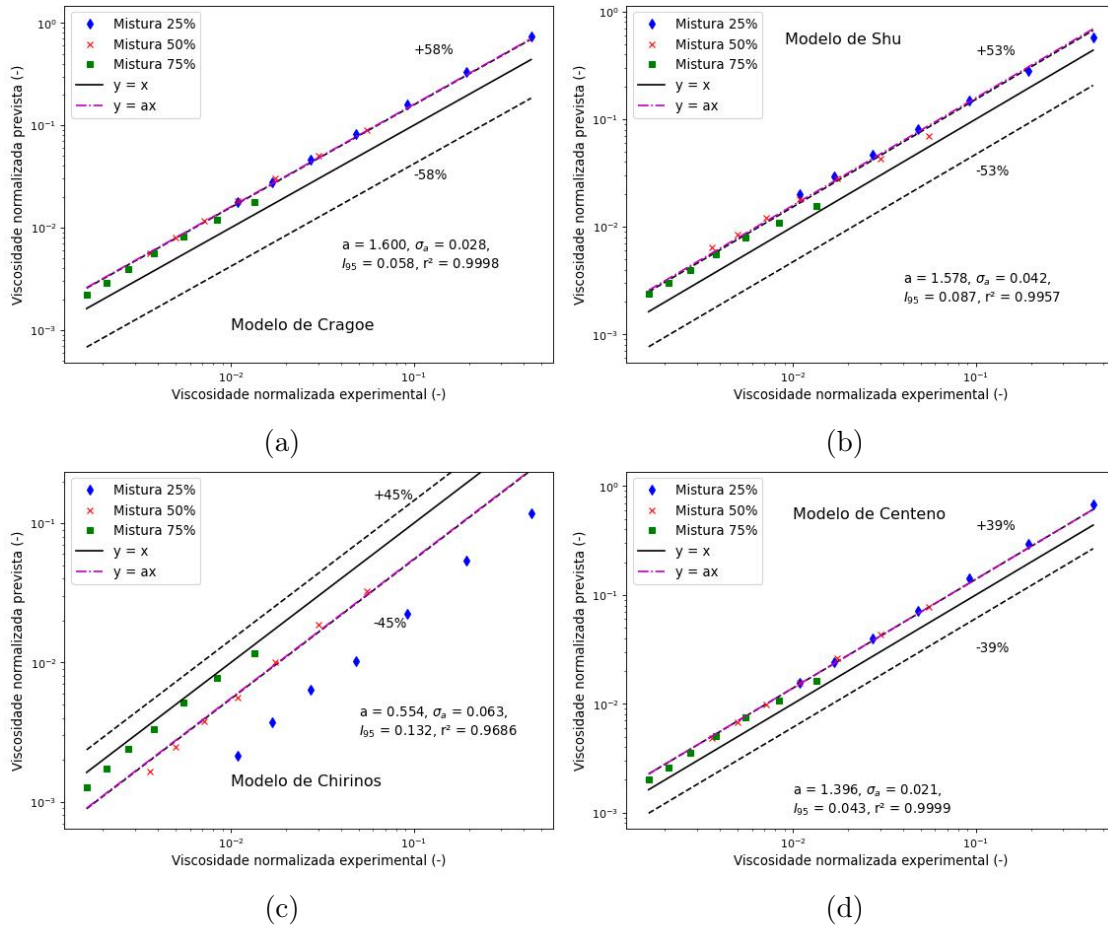


Figura 4.3: Resultados de viscosidade prevista em função da viscosidade experimental utilizando dados próprios para (a) modelo de Cragoe (b) modelo de Shu (c) modelo Chirinos (d) modelo de Centeno.

óleos pesados [44]. Os modelos apresentam resultados semelhantes: ambos superestimam a viscosidade das misturas e apresentam erros médios muito próximos. Os modelos de Chirinos (Figura 4.3c) e de Centeno (Figura 4.3d) apresentam formas funcionais muito parecidas, porém, enquanto o primeiro subestima as viscosidades, os segundo as superestima. Ambos os modelos apresentam baixo erro médio quando comparados aos demais modelos, mas o modelo de Centeno apresenta desvio constante para todas as misturas analisadas, enquanto Chirinos é mais acurado para as misturas ricas no componente menos viscoso.

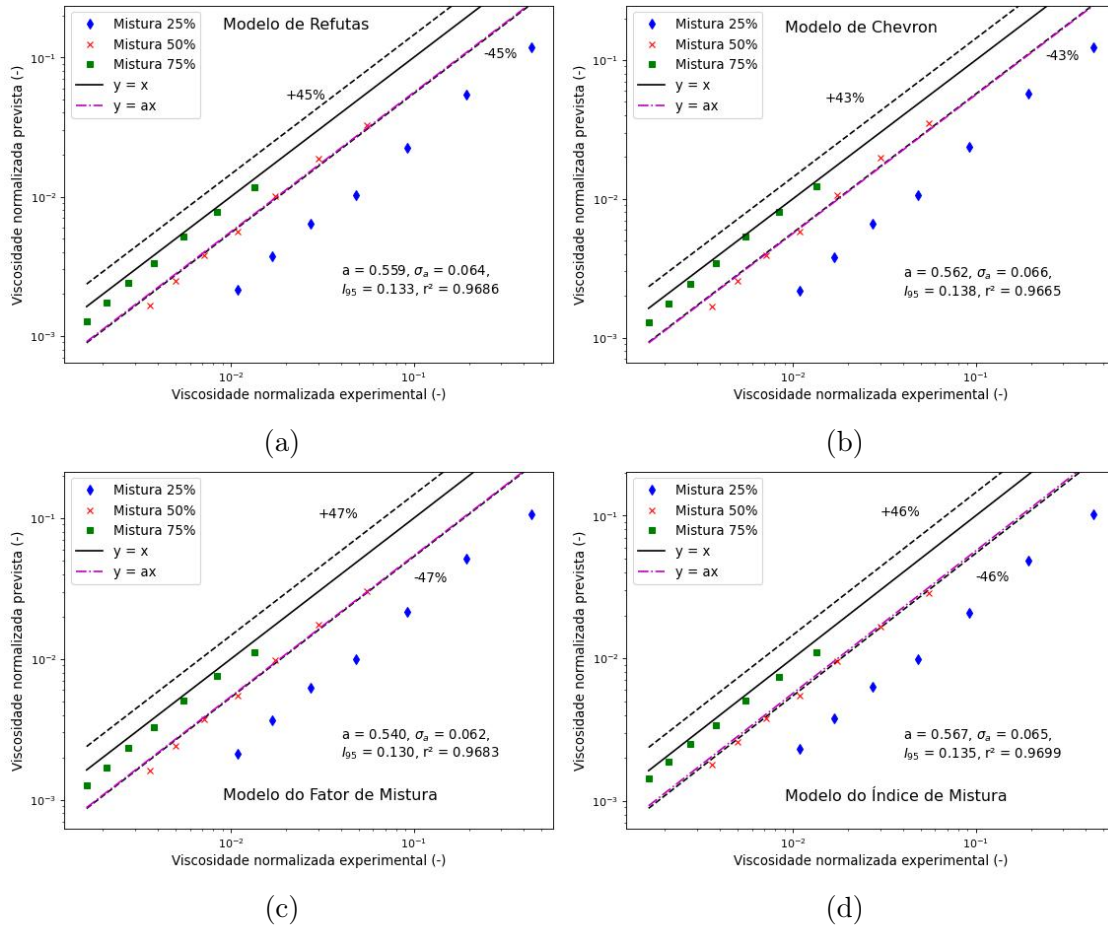


Figura 4.4: Resultados de viscosidade prevista em função da viscosidade experimental utilizando dados próprios para (a) modelo de Refutas (b) modelo de Chevron (c) modelo do Fator de Mistura (d) modelo do Índice de Mistura.

Os modelos de Refutas (Figura 4.4a) e de Chevron (Figuras 4.4b) utilizam o cálculo do índice de viscosidade dos óleos puros na previsão da viscosidade da mistura. Os dois modelos subestimam os valores previstos e apresentam resultados mais acurados para as misturas ricas no componente menos viscoso. Já os modelos do Fator de Mistura (Figura 4.4c) e do Índice de Mistura (Figura 4.4d) apresentam resultados muito parecidos: ambos subestimando os valores de viscosidade e apresentando erros médios muito próximos.

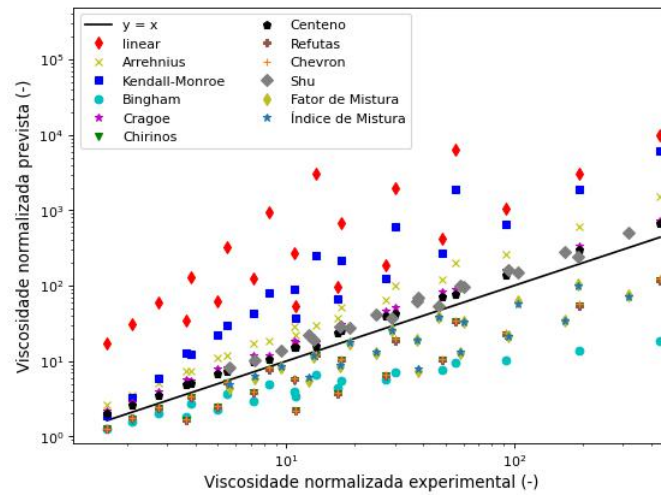


Figura 4.5: Comparação entre valores experimentais e previstos por todos os modelos na previsão da viscosidade dinâmica da mistura.

A Figura 4.5 apresenta a comparação entre todos os modelos na previsão da viscosidade de mistura para os dados próprios.

Já a Tabela 4.6 apresenta um resumo das principais informações de cada modelo aplicado aos dados próprios e as propriedades das regressões.

Analisando-se o desempenho individual, é possível concluir que os modelos mais adequados para a previsão da viscosidade da mistura óleo pesado/óleo leve são os modelos de Centeno, Chirinos e Cragoe. Além de apresentarem, comparativamente, baixos valores de erros médio e máximo, esses modelos apresentam desvios aproximadamente constantes em suas predições e, dessa forma, possuem baixa variância. Isso pode ser observado pelos baixos valores de σ_a e I_{95} e valores de r^2 próximos a unidade. Logo, esses modelos foram utilizados nos testes com os dados obtidos na literatura.

Tabela 4.6: Dados de ajuste das diferentes regras de mistura para a viscosidade dinâmica dos óleos aplicados aos dados próprios.

Modelo	\bar{e} (%)	e_{\max} (%)	a	σ_a	I_{95}	r^2
Linear	3913,9	22874,8	8,3	1,2	2,6	0,698
Arrhenius	145,0	264,9	2,3	0,1	0,2	0,996
Kendall-Monroe	753,3	3355,6	4,6	0,5	1,0	0,935
Bingham	60,0	95,8	0,227	0,042	0,087	0,800
Cragoe	58,4	75,2	1,60	0,02	0,04	1,000
Chirinos	45,2	80,2	0,554	0,063	0,117	0,969
Centeno	39,2	55,5	1,40	0,02	0,03	1,000
Refutas	45,1	80,2	0,559	0,064	0,133	0,969
Chevron	43,0	80,0	0,562	0,066	0,138	0,967
Shu	52,8	82,8	1,58	0,04	0,09	0,996
Fator de Mistura	46,7	80,6	0,540	0,062	0,130	0,968
Índice de Mistura	45,5	79,6	0,567	0,065	0,135	0,970

4.4.2 Análise para os dados da literatura

As Figuras 4.6-4.8 apresentam os resultados obtidos pelas regras de mistura na previsão dos diferentes conjuntos de dados de viscosidade utilizados. Os percentuais mostrados nas figuras dessa seção se referem sempre ao constituinte menos viscoso.

É possível observar que, por possuir um conjunto menor de dados, o desempenho de todos os modelos na previsão dos dados próprios ao presente trabalho foram mais acurados. O desempenho das regras de mistura para os diferentes dados da literatura é muito semelhante entre si. O modelo de Chirinos (Figura 4.6) subestima os valores de viscosidade e apresenta resultados mais acurados para as misturas ricas no componente menos viscoso. Por esse motivo, os valores de r^2 estão mais afastados da unidade. Já os modelo de Centeno (Figura 4.7) e de Cragoe (Figura 4.8) superestimam os resultados e possuem aproximadamente o mesmo desvio para todos os níveis de composição utilizados nas misturas. Dessa

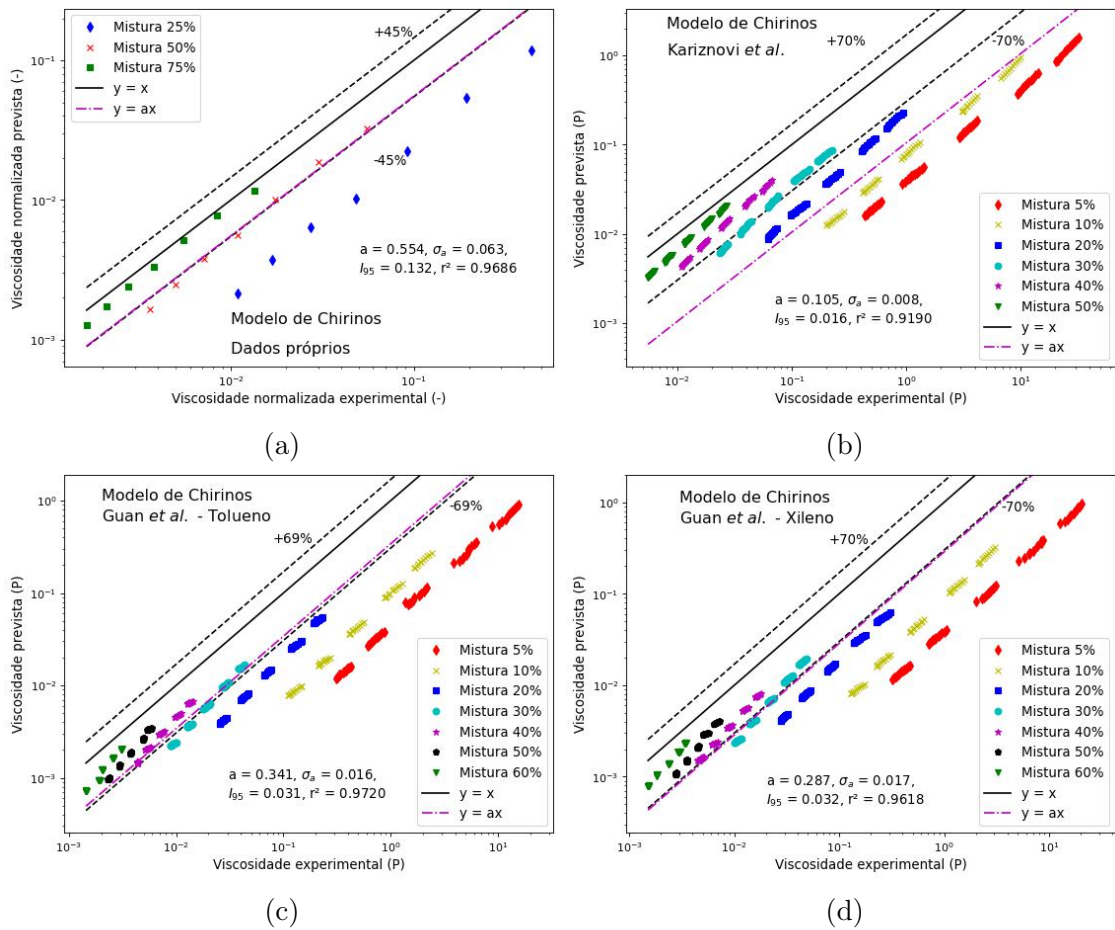


Figura 4.6: Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo de Chirinos para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI [32] (c) GUAN *et al.* [27] - Tolueno (d) GUAN *et al.* [27] - Xileno.

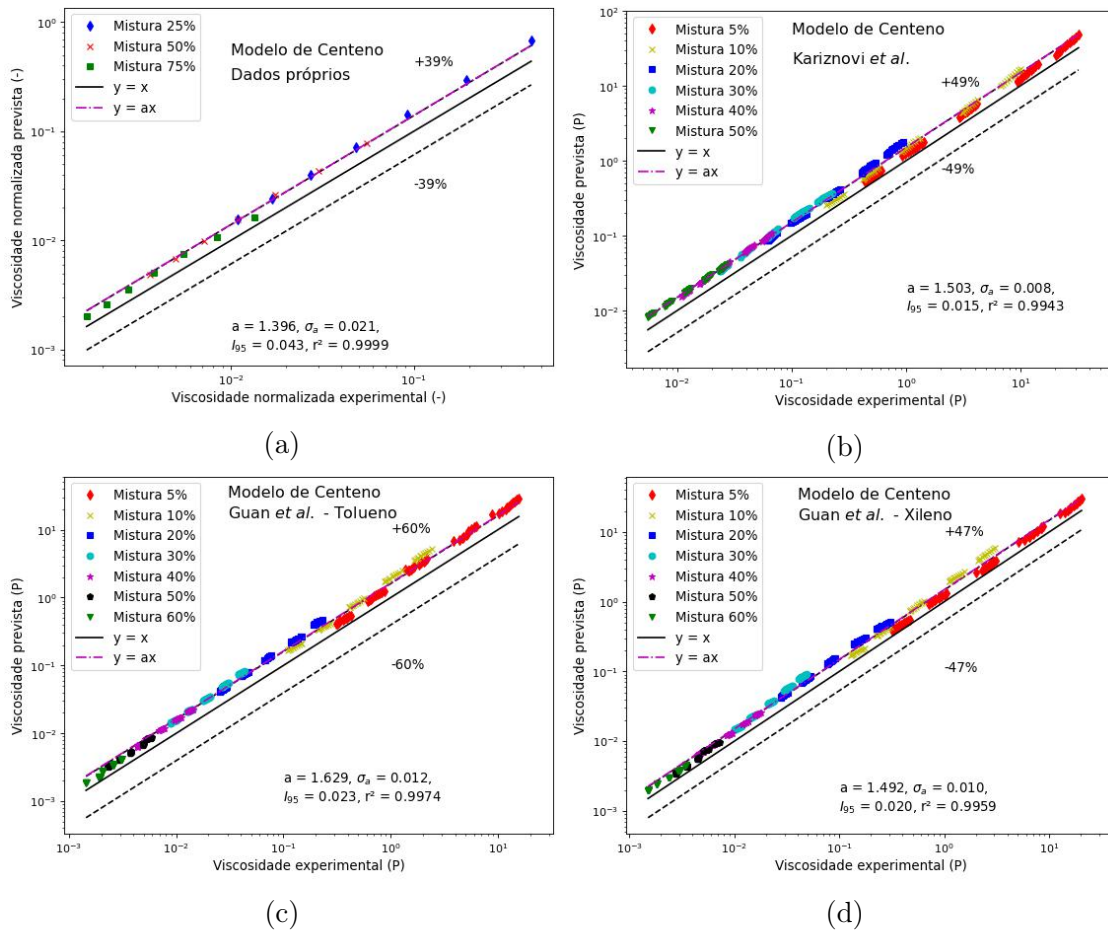


Figura 4.7: Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo de Centeno para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI [32] (c) GUAN *et al.* [27] - Tolueno (d) GUAN *et al.* [27] - Xileno.

maneira, os valores de r^2 estão mais próximos de 1.

Analisando o desempenho das diferentes regras de mistura, é possível observar que o modelo de Centeno (4.7) é o mais acurado na previsão da viscosidade das misturas analisadas. Isso porque o modelo apresenta os menores erros médios além de apresentar uma menor variância em seus resultados.

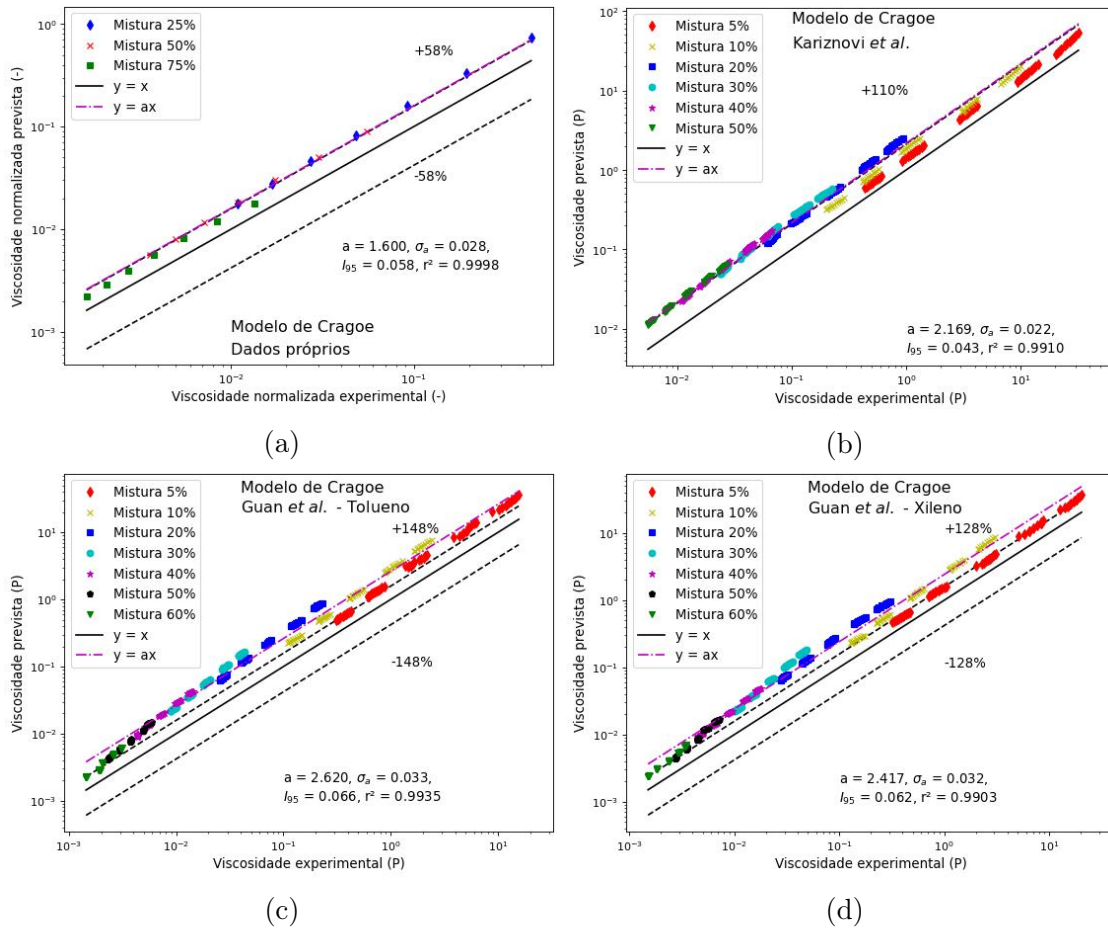


Figura 4.8: Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo de Cragoe para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI [32] (c) GUAN *et al.* [27] - Tolueno (d) GUAN *et al.* [27] - Xileno.

4.4.3 Efeito da pressão sobre o desempenho das regras de mistura

Com o objetivo de avaliar o efeito da utilização dos diferentes níveis de pressão sobre o desempenho das diferentes regras de mistura, foram realizados testes utilizando-se somente um nível de pressão. De maneira geral, observou-se pouca ou nenhuma variação no erro médio dos modelos com a restrição dos valores de pressão.

As maiores variações encontradas podem ser observadas na Figura 4.9, as quais ocorreram para os modelos de Cragoe e Centeno com a utilização dos dados de GUAN *et al.* [27] utilizando-se Xileno como solvente.

É possível observar que, nesses casos, a restrição dos valores de pressão acarretam numa diminuição do erro médio dos modelos. Contudo essa redução é pequena e não contribui de maneira significativa para a melhora do desempenho dos modelos. Dessa forma, é possível concluir que, de maneira semelhante ao observado para a massa específica, a pressão não é uma variável de grande relevância na predição da viscosidade das misturas sob análise.

4.5 Comparação das correlações de viscosidade

As Figuras 4.10 - 4.14 apresentam os resultados obtidos por cada uma das correlações nas quais foi realizada a determinação de parâmetros por meio da metodologia ODR. É possível observar que, diferentemente das regras de mistura, as correlações apresentam tanto regiões de superestimação como regiões de subestimação, distribuindo os erros dos modelos de maneira mais satisfatória.

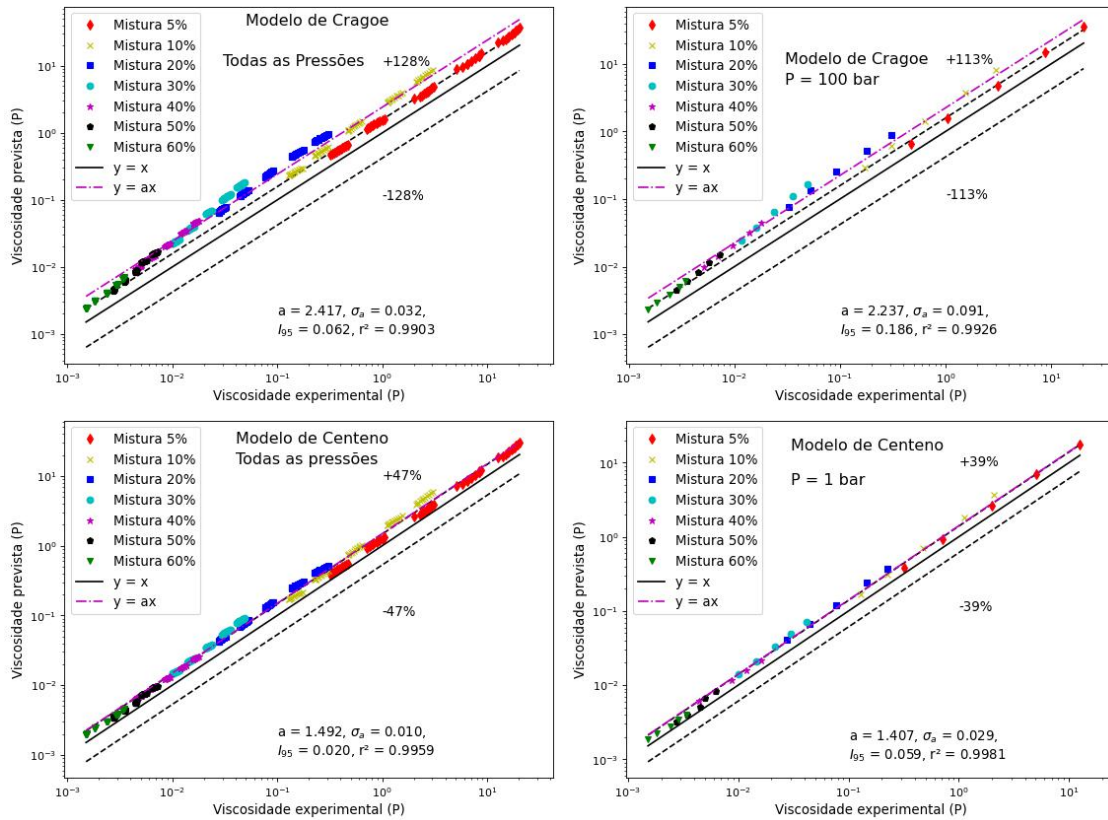


Figura 4.9: Comparação dos resultados dos modelos de Cragoe e de Centeno para diferentes níveis de pressão.

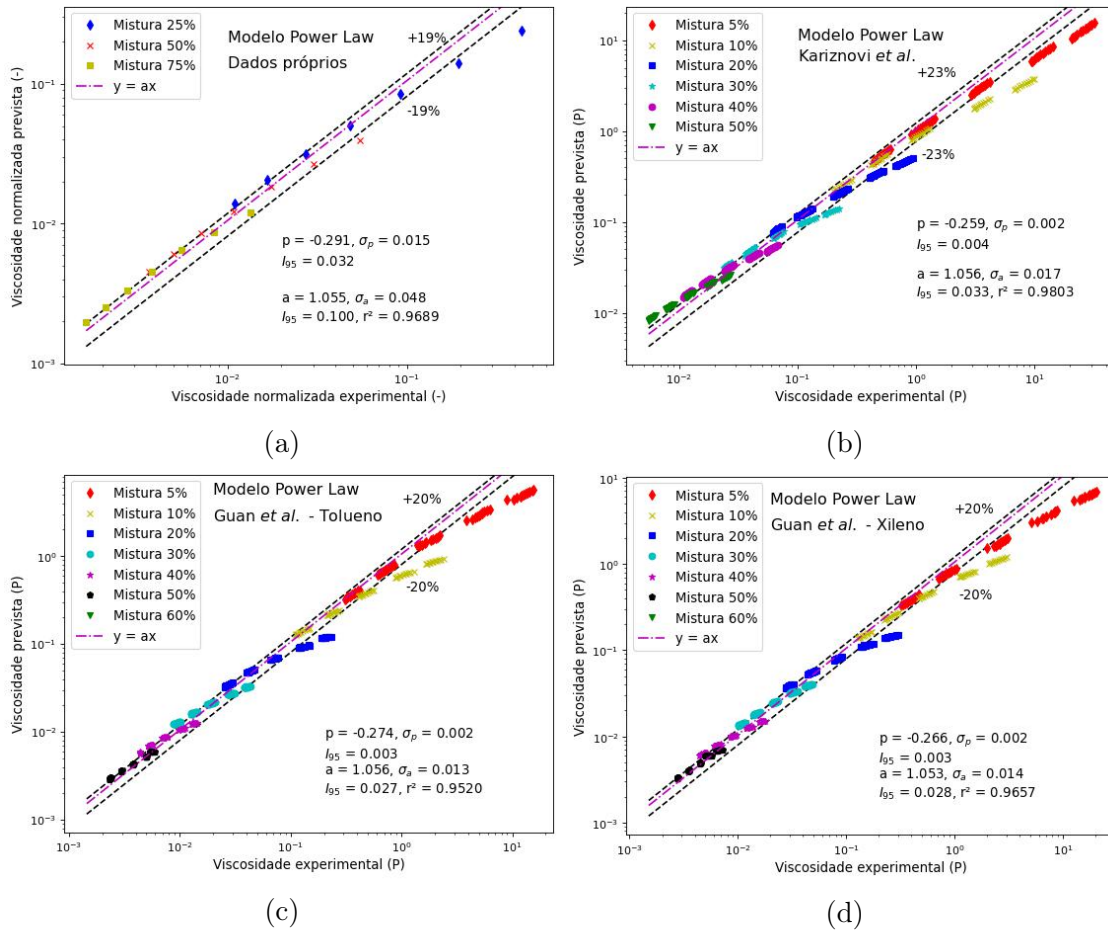


Figura 4.10: Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo *Power law* para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI [32] (c) GUAN *et al.* [27] - Tolueno (d) GUAN *et al.* [27] - Xileno.

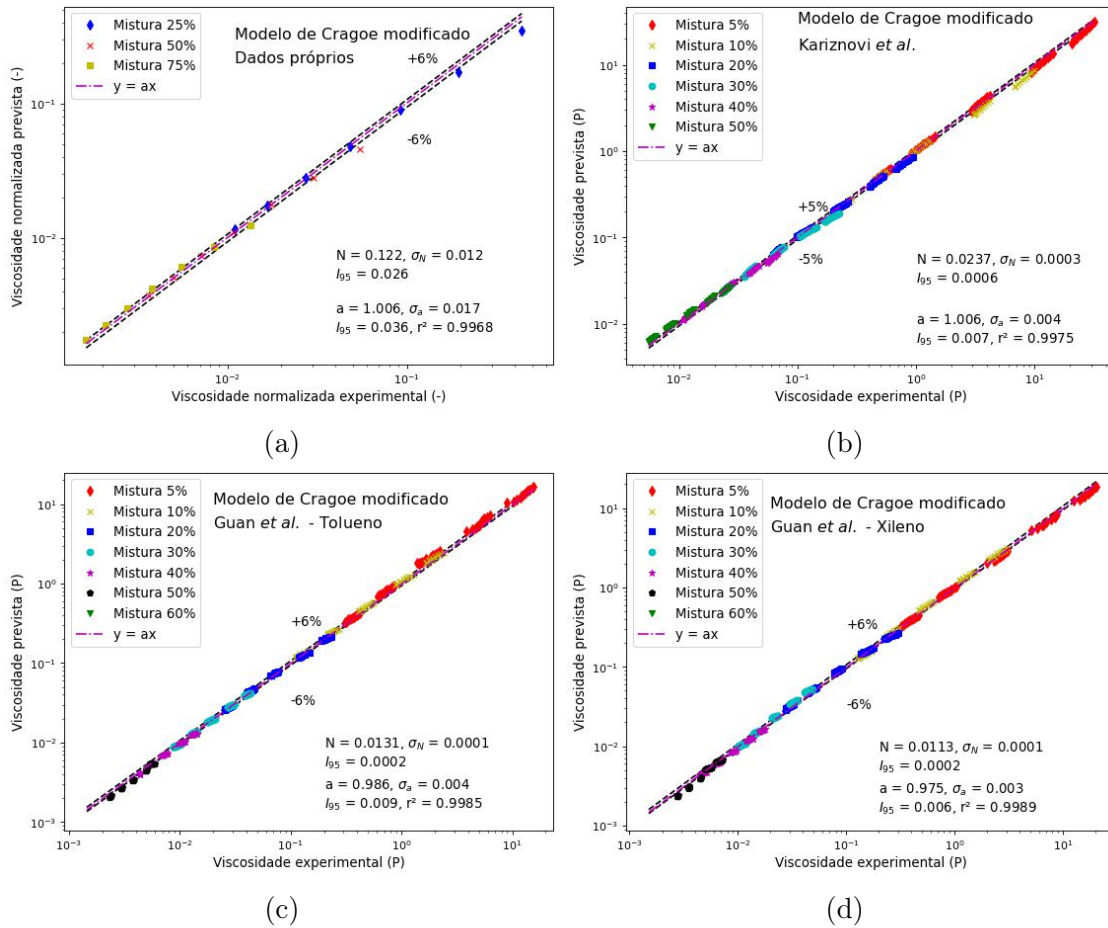


Figura 4.11: Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo de Cragoe modificado para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI [32] (c) GUAN *et al.* [27] - Tolueno (d) GUAN *et al.* [27] - Xileno.

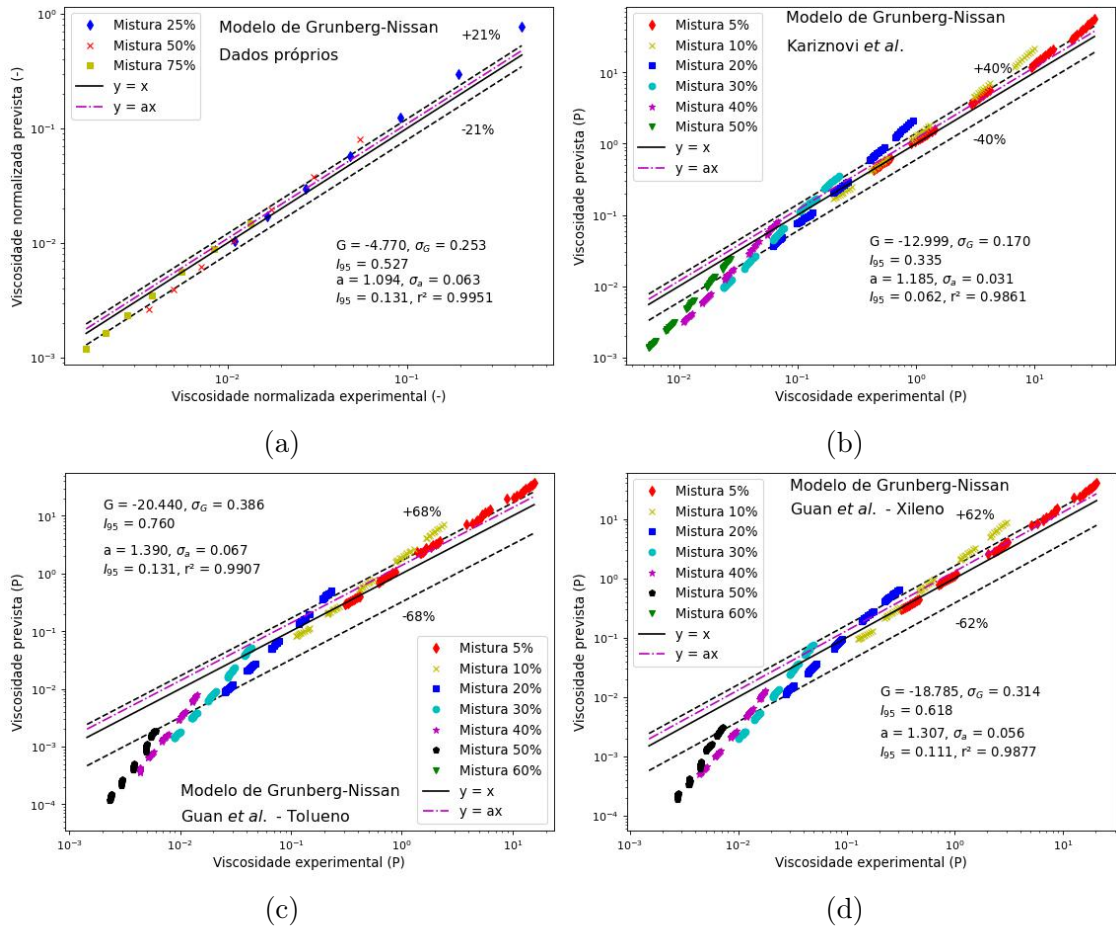


Figura 4.12: Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo de Grunberg-Nissan para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI [32] (c) GUAN *et al.* [27] - Tolueno (d) GUAN *et al.* [27] - Xileno.

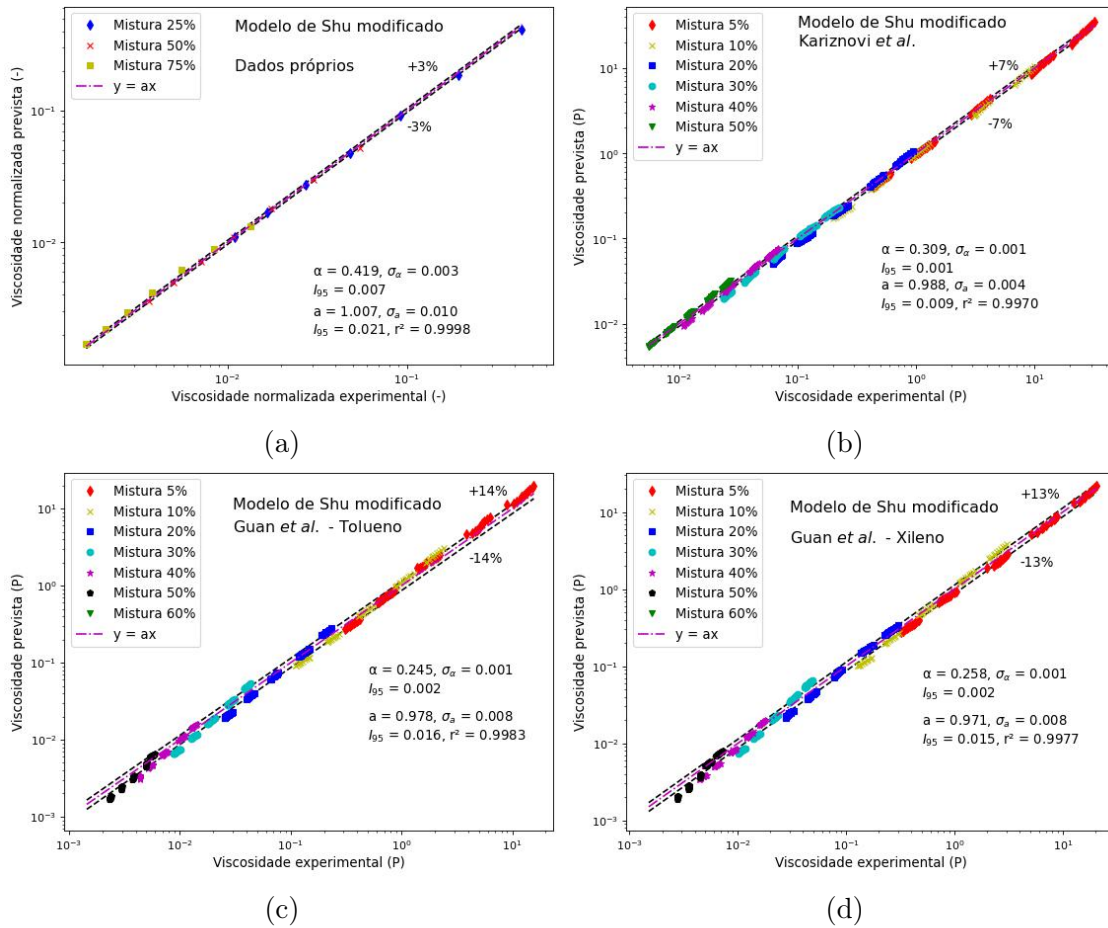


Figura 4.13: Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no modelo de Shu modificado para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI [32] (c) GUAN *et al.* [27] - Tolueno (d) GUAN *et al.* [27] - Xileno.

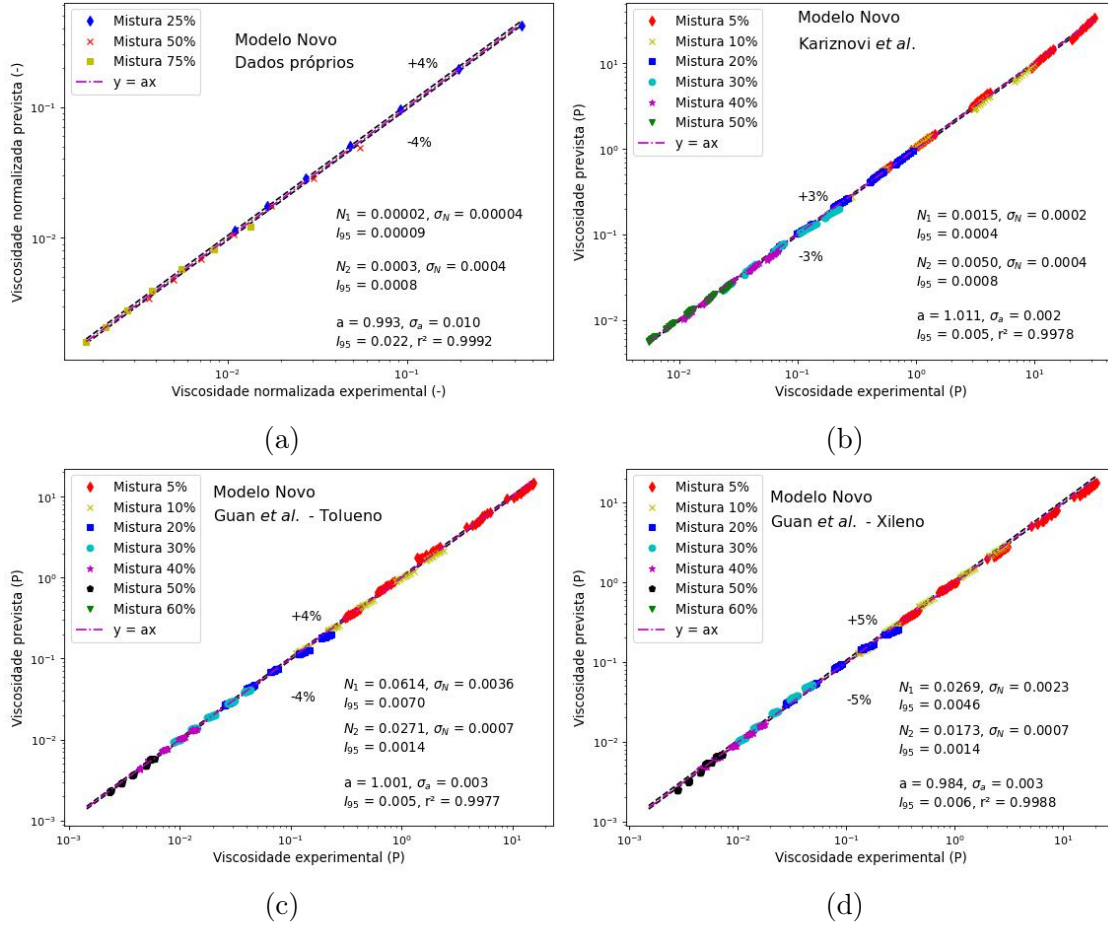


Figura 4.14: Resultados da viscosidade prevista em função da viscosidade experimental no novo modelo desenvolvido no presente trabalho para (a) dados próprios (b) KARIZNOVI [32] (c) GUAN *et al.* [27] - Tolueno (d) GUAN *et al.* [27] - Xileno.

Tabela 4.7: Comparação entre as correlações e as respectivas regras de mistura associadas para os dados próprios (em %).

Modelo	Regra de Mistura		Correlação		RR
	\bar{e}	e_{max}	\bar{e}	e_{max}	
<i>Power Law</i>	753,3	3355,6	18,6	45,5	97,5
Cragoe Modificada	58,4	75,2	6,5	20,0	88,9
Grunberg-Nissan	145,0	264,9	20,8	76,9	85,7
Shu	52,8	82,8	3,5	12,0	93,4
Novo modelo	58,4	75,2	4,0	11,9	93,2

É possível observar dos resultados do Novo modelo aplicado aos dados próprios (Figura 4.14a) que o intervalo de confiança é superior ao valor dos próprios parâmetros. Isso ocorre porque o número reduzido de pontos experimentais não permite a determinação dos parâmetros com uma precisão satisfatória. Dessa maneira, conclui-se que os parâmetros não são significativos e o caso se reduz à utilização de um único parâmetro ($N_1 = N_2 = N$), o que é analisado no modelo de Cragoe modificado (Figura 4.11a).

A Tabela 4.7 apresenta a comparação entre as correlações e as respectivas regras de mistura das quais foram originadas (*Power Law* - KM, Cragoe modificado - Cragoe, GN - Arrhenius, Shu modificado - Shu e Novo modelo - Cragoe) com base nos dados próprios do presente trabalho.

O valor da redução relativa ao erro médio foi calculado segundo a Equação 4.1.

$$RR = 100 \left(\frac{\bar{e}_{rm} - \bar{e}_c}{\bar{e}_{rm}} \right) \quad (4.1)$$

na qual RR é a redução relativa do erro médio, \bar{e}_{rm} é o erro médio associado à regra de mistura e \bar{e}_c é o erro médio associado à correlação.

É possível observar que todas as correlações utilizadas acarretaram em reduções

do erro médio superiores a 85%, demonstrando que a utilização das correlações, embora aumente o trabalho envolvido, aprimora de maneira significativa os resultados obtidos. O novo modelo proposto no trabalho assim como o Modelo de Shu modificado apresentam os melhores resultados com erros médios de 4 e 3,5%.

4.5.1 Efeito da pressão sobre o desempenho das correlações

De maneira similar ao observado para as regras de mistura, a pressão não possui efeito relevante no desempenho das correlações. Foram realizados testes com as diferentes correlações aplicadas aos diferentes dados experimentais em níveis específicos de pressão. A Figura 4.15 apresenta o caso de maior variação observado, o qual ocorreu com o modelo GN modificado para os dados de Guan *et al.* [27] utilizando Xileno como solvente. É possível observar uma diminuição de apenas 2 pontos percentuais no erro médio do modelo quando utilizado apenas os dados obtidos a 10 bar de pressão. Ocorre também uma melhora no valor de a obtido por regressão, porém o uso de um menor número de pontos experimentais acarreta no aumento das incertezas desse valor. Dessa maneira, reitera-se que a pressão não possui efeito significativo na previsão da viscosidade das misturas analisados no presente trabalho.

4.6 Discussão sobre as diferentes capacidades preditivas dos modelos

Por meio da revisão realizada na literatura, foi possível encontrar diversos tipos de modelos para a predição da viscosidade de misturas. Os modelos vão desde regras de misturas com simples relações aditivas, passando por modelos com maior

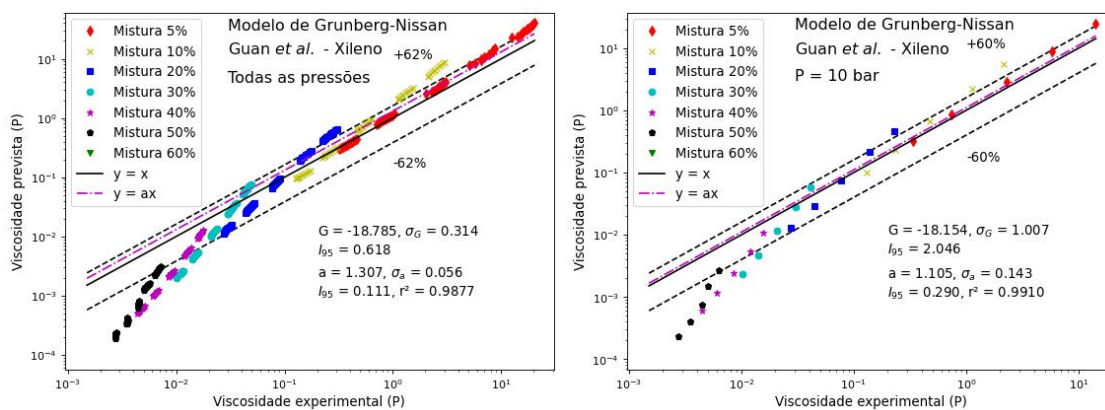


Figura 4.15: Comparação dos resultados do modelo de Grunberg-Nissan para diferentes níveis de pressão.

grau de complexidade matemática, chegando até as correlações, as quais exigem técnicas de regressão para serem utilizadas. As regras de mistura mais simples são amplamente utilizadas exatamente por sua simplicidade, porém sua abordagem matemática (linear, logarítmica, inversa, etc.) tende a simplificar de maneira excessiva o problema, de maneira que seu desempenho acaba sendo comprometido. As regras de mistura mais complexas tentam compensar essa simplicidade com a adição de constantes, as quais são na realidade parâmetros correlativos cujos valores foram determinados por meio de ajustes a dados experimentais, e que são válidos somente nas faixas de propriedades em que foram calculados. Como esperado, a adição dessas constantes melhora o desempenho dos modelos. Já o uso de correlações permite a melhor adequação aos dados experimentais pela utilização dos parâmetros correlativos, gerando os melhores resultados.

Também é válido ressaltar que, diferentemente da massa específica, a viscosidade é altamente dependente da composição da mistura. Dessa maneira, ela é uma das propriedades mais incertas a ser determinada por meio de equacionamento.

Capítulo 5

Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros

Por meio dos resultados obtidos foi possível concluir que, dentre todas as regras de mistura avaliadas, o modelo de Centeno foi o que apresentou o melhor desempenho na predição dos dados utilizados. O modelo apresenta erros relativamente baixos quando comparados aos demais modelos e apresenta baixa variância em seus resultados. Também foi possível observar que a utilização de modelos correlativos, embora sejam mais trabalhosos, justificam-se pelo ganho de exatidão das predições realizadas. O novo modelo proposto e o modelo de Shu apresentaram os melhores resultados, porém todas as correlações apresentam um ganho considerável de performance quando comparadas as suas respectivas regras de mistura associadas. Além disso, também foi possível concluir que a pressão possui baixo impacto no desempenho dos modelos de predição, podendo ser suprimida na maioria das aplicações.

Entre as sugestões para trabalhos futuros destaca-se:

- elaboração de novas regras de mistura com base na determinação de parâmetros por regressão usando dados de várias misturas;
- avaliação do desempenho dos modelos na predição da viscosidade de misturas ternárias ou superiores.

Bibliografia

- [1] K. AKBARZADEH, S. AYATOAHI, M. MOSHFEGHIAN, H. ALBOUDWAREJ, and H. W. YARRANTON. Estimation of SARA fraction properties with the SRK EOS. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 43(9):31–39, 2004. ISSN 00219487. doi: 10.2118/04-09-02.
- [2] J. M. AL-BESHARAH, C. J. MUMFORD, S. A. AKASHAH, and O. SALMAN. Prediction of the viscosity of lubricating oil blends. *Fuel*, 68(6):809–811, 1989.
- [3] O. ALOMAIR, M. JUMAA, A. ALKORIEEM, and M. HAMED. Heavy oil viscosity and density prediction at normal and elevated temperatures. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 6(2):253–263, 2016. ISSN 21900566. doi: 10.1007/s13202-015-0184-8.
- [4] G. ARGIROV, S. IVANOV, and G. CHOLAKOV. Express estimation of crude oil TBP curves only from the viscosity of the crude oil. *Fuel*, 97(July):358–365, 2012. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.023>.
- [5] S. ARRHENIUS. Über die dissociation der in wasser gelösten stoffe. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1(1):631–648, 1887.
- [6] A. BAHADORI, M. MAHMOUDI, and A. NOURI. Prediction of Heavy-Oil

- Viscosities With a Simple Correlation Approach. *Oil and Gas Facilities*, 4 (01):66–72, 2014. ISSN 2224-4514. doi: 10.2118/157360-pa.
- [7] D. F. BERGMAN and R. P. SUTTON. Undersaturated oil viscosity correlation for adverse conditions. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 6:4161–4180, 2006. doi: 10.2523/103144-ms.
- [8] E. C. BINGHAM. The viscosity of binary mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*, 18(2):157–165, 2002.
- [9] V. A. BLOOMFIELD and R. K. DEWAN. Viscosity of liquid mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(20):3113–3119, 1971.
- [10] P. T. BOGGS and J. E. ROGERS. Orthogonal distance regression. *Contemporary Mathematics*, 112:183–194, 1990.
- [11] P. T. BOGGS, R. H. BYRD, and R. B. SCHNABEL. A stable and efficient algorithm for nonlinear orthogonal distance regression. Technical report, COLORADO UNIV AT BOULDER DEPT OF COMPUTER SCIENCE, 1985.
- [12] G. CENTENO, G. SÁNCHEZ-REYNA, J. ANCHEYTA, J. A. D. MUÑOZ, and N. CARDONA. Testing various mixing rules for calculation of viscosity of petroleum blends. *Fuel*, 90(12):3561–3570, 2011.
- [13] J-N. CHEW and C. A. CONNALLY. A Viscosity Correlation for Gas-Saturated Crude Oils. *Transactions of the AIME*, 216(01):23–25, 1959. ISSN 0081-1696. doi: 10.2118/1092-g.
- [14] M. L. CHIRINOS, J. GONZALEZ, and I. LAYRISSE. Rheological properties of crude oils from the orinoco oil belt and their mixtures with diluents. *Revista Tecnica Intevep*, 3(2):103–115, 1983.

- [15] C. S. CRAGOE. Changes in the viscosity of liquids with temperature, pressure and composition. In *1st World Petroleum Congress*. OnePetro, 1933.
- [16] C. H. De B. CRUZ, H. L. FRAGNITO, I. F. COSTA, and B. De A. MELLO. Guia para física experimental. Caderno de Laboratório , Gráficos e Erros, 1997.
- [17] R. C. Cruz. *Modelagem do comportamento reológico de soluções poliméricas*. PhD thesis, UFRJ/Instituto de Química, 2003.
- [18] A. N. EL-HOSHOUDY, A. B. FARAG, O. I. M. ALI, M. H. EL-BATANONEY, S. E. M. DESOUKY, and M. RAMZI. New correlations for prediction of viscosity and density of Egyptian oil reservoirs. *Fuel*, 112:277–282, 2013. ISSN 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2013.05.045. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.045>.
- [19] M. I. EL-KHAIARY. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1):73–87, 2008.
- [20] M. A. FARAH. *Caracterização de frações de petróleo pela viscosidade*. PhD thesis, Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
- [21] R. J. FORT and W. R. MOORE. Viscosities of binary liquid mixtures. *Transactions of the faraday society*, 62:1112–1119, 1966.
- [22] R. W. FOX, A. T. MCDONALD, and J. W. MITCHELL. *Fox and McDonald's introduction to fluid mechanics*. John Wiley & Sons, 2020.
- [23] W. A. FULLER. *Measurement error models*. John Wiley & Sons, 2009.
- [24] Y. GAO and K. LI. New models for calculating the viscosity of mixed oil. *Fuel*, 95:431–437, 2012.

- [25] ABDOLVAHED GHADERI. New predictive tools to estimate diesel oil density and viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 98-99:19–21, 2012. ISSN 09204105. doi: 10.1016/j.petrol.2012.08.016. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2012.08.016>.
- [26] L. GRUNBERG and A. H. NISSAN. Mixture law for viscosity. *Nature*, 164 (4175):799–800, 1949.
- [27] J. G. GUAN, M. KARIZNOVI, H. NOUROZIEH, and J. ABEDI. Density and viscosity for mixtures of athabasca bitumen and aromatic solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(3):611–624, 2013.
- [28] M. P. GUZATTO, I. KLEIN, M. T. MATSUOKA, V. F. ROFATTO, and M. R. VERONEZ. Análise gráfica das variáveis do controle de qualidade de dados geodésicos por meio de testes estatísticos. *Revista Brasileira de Geomática*, 6(3):194, 2018. ISSN 2317-4285. doi: 10.3895/rbgeo.v6n3.7097.
- [29] M. S. HOSSAIN, C. SARICA, H. Q. ZHANG, L. RHYNE, and K. L. GREENHILL. Assessment and development of heavy-oil viscosity correlations. *SPE/PS-CIM/CHOA International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium Proceedings*, 2005:1–9, 2005. doi: 10.2118/97907-ms.
- [30] Y. HUANG, Y. ZHAO, S. ZENG, X. ZHANG, and S. ZHANG. Density prediction of mixtures of ionic liquids and molecular solvents using two new generalized models. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(39): 15270–15277, 2014. ISSN 15205045. doi: 10.1021/ie502571b.
- [31] O. S. ISEHUNWA, O. OLAMIGOKE, and A. A. MAKINDE. A correlation to predict the viscosity of light crude oils. *Society Petroleum Engineers - Nigeria Annual International Conference and Exhibition 2006, NAICE 2006*, 2006. doi: 10.2118/105983-ms.

- [32] M. KARIZNOVI, H. NOUROZIEH, J. G. GUAN, and J. ABEDI. Measurement and modeling of density and viscosity for mixtures of Athabasca bitumen and heavy n-alkane. *Fuel*, 112:83–95, 2013. ISSN 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.071. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.071>.
- [33] M. KARIZNOVI, H. NOUROZIEH, and J. ABEDI. Measurement and correlation of viscosity and density for compressed Athabasca bitumen at temperatures up to 200°C. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 53(6): 330–338, 2014. ISSN 21564663. doi: 10.2118/173182-PA.
- [34] S. K. KAWATRA and A. K. BAKSHI. On-line measurement of viscosity and determination of flow types for mineral suspensions. *International Journal of Mineral Processing*, 47(3-4):275–283, 1996.
- [35] J. KENDALL and K. P. MONROE. The viscosity of liquids. ii. the viscosity-composition curve for ideal liquid mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9):1787–1802, 1917.
- [36] E. L. LEDERER. Viscosity of mixtures with and without diluents. *Proc World Pet Cong London*, 2:526–528, 1933.
- [37] L.-s. LEE and Y.-s. LEE. The application of the equations of state incorporated with mixing rules for viscosity estimations of binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 181(1-2):47–58, 2001.
- [38] F. LLOVELL, N. MAC DOWELL, F. J. BLAS, A. GALINDO, and G. JACKSON. Application of the SAFT-VR density functional theory to the prediction of the interfacial properties of mixtures of relevance to reservoir engineering. *Fluid Phase Equilibria*, 336:137–150, 2012. ISSN 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2012.07.033. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.07.033>.

- [39] J. C. V. MACHADO. Reologia e escoamento de fluidos-ênfase na indústria de petróleo; 2ª edição. *Editora Interciência*, pages 30–31, 2002.
- [40] J. G. MAGALHÃES. Estudo experimental do volume molar em excesso de soluções binárias contendo clorofórmio e aminas a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica. Master's thesis, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2007.
- [41] R. E. MAPLES. *Petroleum refinery process economics*. PennWell Corporation, 2000.
- [42] R. A. MCALLISTER. The viscosity of liquid mixtures. *AIChE Journal*, 6(3): 427–431, 1960.
- [43] A. K. MEHROTRA, W. D. MONNERY, and W. Y. SVRCEK. A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 117(1-2):344–355, 1996.
- [44] A. MIADONYE, N. LATOUR, and V. R. PUTTAGUNTA. A correlation for viscosity and solvent mass fraction of bitumen-diluent mixtures. *Petroleum Science and Technology*, 18(1-2):1–14, 2000.
- [45] A. MIADONYE, N. L. DOYLE, A. BRITTEN, N. LATOUR, and V. R. PUTTAGUNTA. Modelling viscosity and mass fraction of bitumen-diluent mixtures. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 40(07), 2001.
- [46] W. D. MONNERY, W. Y. SVRCEK, and A. K. MEHROTRA. Viscosity: a critical review of practical predictive and correlative methods. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(1):3–40, 1995.
- [47] P. A. P. MORAN. Estimating structural and functional relationships. *Journal of multivariate analysis*, 1(2):232–255, 1971.

- [48] J. T. H. NG. and E. O. EGBOGAH. An improved temperature- Viscosity correlation for crude oil systems. *Annual Technical Meeting, PETSOC ATM 1983*, 1983.
- [49] M. NIKOOKAR, M. R. OMIDKHAH, and G. R. PAZUKI. Prediction of density and solubility parameter of heavy oils and SARA fractions using cubic equations of state. *Petroleum Science and Technology*, 26(16):1904–1912, 2008. ISSN 10916466. doi: 10.1080/10916460701426122.
- [50] G. A. S. NOBREGA, J. A. AMORIM, R. M. PEGADO, A. A. DANTAS NETO, O. CHIAVONE FILHO, and M. L. L. PAREDES. Utilizações dos modelos de ronningsen e eyring para avaliação da viscosidade de gel de fraturamento hidráulico. In *Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, volume 4, Campinas, 2007.
- [51] H. NOUROZIEH, M. KARIZNOVI, and J. ABEDI. Measurement and prediction of density for the mixture of Athabasca bitumen and pentane at temperatures up to 200 °c. *Energy and Fuels*, 28(5):2874–2885, 2014. ISSN 15205029. doi: 10.1021/ef4022784.
- [52] H. NOUROZIEH, M. KARIZNOVI, and J. ABEDI. Viscosity measurement and modeling for mixtures of athabasca bitumen/hexane. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 129:159–167, 2015.
- [53] H. NOUROZIEH, M. KARIZNOVI, and J. ABEDI. Density and viscosity of athabasca bitumen, a condensate sample, and mixtures applicable for expanding-solvent steam-assisted-gravity-drainage and liquid-addition-to-steam-for-enhancing-recovery processes. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 20(4):937–956, 2017. ISSN 10946470. doi: 10.2118/185952-pa.

- [54] D. H. PELEGRINE, J. R. M. B. VIDAL, and C. A. GASPARETTO. Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (keitt) e abacaxi (pérola). *Food Science and Technology*, 20:128–131, 2000.
- [55] P. PETROLEUM. Norske Sivilingeniørers Forening. *NORTH SEA FLOW METERING*, 1983.
- [56] G. E. PETROSKY and F. F. FARSHAD. Viscosity correlations for gulf of Mexico crude oils. *Society of Petroleum Engineers - SPE Production Operations Symposium 1995, POS 1995*, 1995-April:249–258, 1995. doi: 10.2118/29468-ms.
- [57] A. QUEIMADA, I. MARRUCHO, J. COUTINHO, and E. STENBY. Viscosity and liquid density of asymmetric n-Alkane mixtures: Measurement and modeling. *International Journal of Thermophysics*, 26(1):47–61, 2005. ISSN 0195928X. doi: 10.1007/s10765-005-2352-4.
- [58] António J Queimada, SE Quinones-Cisneros, Isabel M Marrucho, João AP Coutinho, and Erling Halfdan Stenby. Viscosity and liquid density of asymmetric hydrocarbon mixtures. *International Journal of Thermophysics*, 24(5):1221–1239, 2003.
- [59] J. O. RAWLINGS, S. G. PANTULA, and D. A. DICKEY. *Applied regression analysis: a research tool*. Springer, 1998.
- [60] O. REDLICH and A. T. KISTER. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(2):345–348, 1948. ISSN 0019-7866. doi: 10.1021/ie50458a036.
- [61] M. R. RIAZI. *Characterization and properties of petroleum fractions*, volume 50. ASTM international, 1 edition, 2005.

- [62] K. A. G. SCHMIDT, S. E. QUIÑONES-CISNEROS, and B. KVAMME. Density and viscosity behavior of a North Sea crude oil, natural gas liquid, and their mixtures. *Energy and Fuels*, 19(4):1303–1313, 2005. ISSN 08870624. doi: 10.1021/ef049774h.
- [63] W. R. SHU. A viscosity correlation for mixtures of heavy oil, bitumen, and petroleum fractions. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 24(03):277–282, 1984.
- [64] J. M. SMITH, H. C. VAN NESS, M. M. ABBOTT, and M. T. SWIHART. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill Singapore, 1949.
- [65] M. C. SÁNCHEZ-LEMUS, J. C. OKAFOR, D. P. ORTIZ, F. F. SCHOEGGL, S. D. TAYLOR, F. G. A. VAN DEN BERG, and H. W. YARRANTON. Improved density prediction for mixtures of native and refined heavy oil with solvents. *Energy and Fuels*, 29(5):3052–3063, 2015. ISSN 15205029. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00528.
- [66] A. S. TEJA and P. RICE. Generalized corresponding states method for the viscosities of liquid mixtures. *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, 20(1):77–81, 1981.
- [67] S. F. VASCONCELOS, F. J. F. CHAVES, C. V. FERNANDES, N. SILVA, and H. BISPO. Estudo E Análise Da Mistura De Água E Etanol Através De Equações De Estado. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 1(2): 14857–14864, 2015. doi: 10.5151/chemeng-cobeq2014-0408-25649-164294.
- [68] V.B. VICENTE and R. B. TÔRRES. Volume molar excesso de soluções líquidas binárias de glicerol+ álcoois a diferentes temperaturas e à pressão

atmosférica. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 1(2):16013–16020, 2015.

- [69] L. C. YEN and S. S. WOODS. A generalized equation for computer calculation of liquid densities. *AIChE Journal*, 12(1):95–99, 1966.