



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMIÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO DE ENGENHARIAS
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ANTONIO DIOGO COSTA OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE MODELOS COMPOSICIONAIS PARA PREDIÇÃO DA
VISCOSIDADE DE MISTURAS DE ALCANOS E DIÓXIDO DE CARBONO**

MOSSORÓ

2022

ANTONIO DIOGO COSTA OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE MODELOS COMPOSICIONAIS PARA PREDIÇÃO DA
VISCOSIDADE DE MISTURAS DE ALCANOS E DIÓXIDO DE CARBONO**

Monografia apresentada à Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como
requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Ribeiro
do Carmo

MOSSORÓ

2022

ANTONIO DIOGO COSTA OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DE MODELOS COMPOSICIONAIS PARA PREDIÇÃO DA
VISCOSIDADE DE MISTURAS DE ALCANOS E DIÓXIDO DE CARBONO

Monografia apresentada à Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como
requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

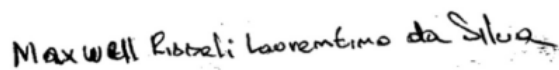
Orientador: Prof. Dr. Frederico Ribeiro
do Carmo

Defendida em: 17/06/2022.

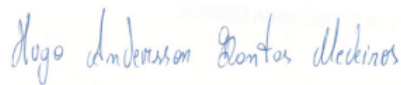
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo (UFERSA)
Presidente



Me. Maxwell Risseli Laurentino da Silva (UFRN)
Membro Examinador



Me. Hugo Andersson Dantas Medeiros (UFC)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por me dar saúde e persistência ao longo do caminho da graduação, fazendo com que meus objetivos durante meus anos de estudos fossem alcançados.

Agradeço à minha família, em especial à minha mãe, Ana Patricia da Costa, ao meu irmão, Allan Patrick Costa Oliveira, aos meus avós, Francisco Geraldo filho e Fabiana Gomes da Costa, por sempre incentivarem meus estudos e serem um pilar de apoio emocional. Mostrando-se sempre compreensivos com a minha ausência enquanto eu me dedicava à realização deste trabalho.

À minha namorada, Letícia Kenya Fernandes de Araujo, que me acompanhou durante essa longa caminhada acadêmica, apoiando-me nos bons e maus dias, compreendendo minha dedicação ao projeto de pesquisa.

Ao professor Frederico Ribeiro do Carmo, por ter sido meu orientador ao longo do curso de engenharia química, desempenhando tal função com dedicação e amizade, apesar de seu tempo ser escasso.

Aos meus amigos do grupo “Reunião”, adquiridos durante a graduação, que tornaram a universidade um ambiente mais receptivo para mim.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP no 50/2015, por todo o apoio financeiro ao projeto.

Ao PRH-55.1, por todo o apoio financeiro e estrutural necessário para o desenvolvimento deste trabalho durante o período no qual fui bolsista do programa, sem o qual este trabalho não teria sido desenvolvido.

*“Transformar o simples em complicado é fácil,
porém, transformar o complicado em simples,
exige criatividade.”*

Edward Elric

RESUMO

Por conta de algumas características de campos do pré-sal – como valores de RGO elevados e altos teores de CO₂ – a injeção de gases (gás natural, propano, CO₂ e N₂) apresenta-se como um dos principais métodos de recuperação empregados nesses campos. A viscosidade é uma propriedade importante para simulação e projeto de sistemas de subsuperfície, poços, linhas de transporte e reservatórios. No entanto, devido à forte influência de variáveis como composição, temperatura, pressão e estado da matéria, é extremamente difícil obter dados experimentais dessa propriedade para todos os tipos de óleos e gases encontrados em reservatórios. Neste sentido, a utilização de modelos preditivos para o cálculo desta propriedade em simulação e projetos torna-se essencial. A partir desse problema, neste trabalho foram avaliados modelos composicionais de viscosidade comumente encontrados em simuladores de reservatórios comerciais, a saber: LBC (LOHRENZ; BRAY; CLARK, 1964); o modelo baseado no princípio dos estados correspondentes proposto por Pedersen *et al.* (1984, 1987) – aqui denominado ECP1; e o modelo baseado no princípio dos estados correspondentes proposto por Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991) – aqui denominado ECP2. Para a análise, 3.700 dados experimentais de 24 sistemas do tipo hidrocarboneto puro e hidrocarboneto + CO₂ foram coletados da literatura. Os melhores resultados foram observados para o modelo ECP2, cujos desvios relativos absolutos médios (DRAM%) foram 8,18% para alcanos puros e 10,12% para misturas binárias de alcanos com CO₂. No entanto, para os casos em que apenas hidrocarbonetos leves (C₁-C₄) estiverem presentes, o modelo ECP1 é o indicado, o qual apresentou DRAM% de 9,97% para substâncias puras e de 10,46% para as misturas binárias com CO₂, respectivamente.

Palavras-chave: Petróleo. CO₂. Pré-sal. Viscosidade. Modelos composicionais.

ABSTRACT

Due to some characteristics of pre-salt fields – such as high GOR values and high CO₂ contents – gas injection (natural gas, propane, CO₂ and N₂) is one of the main recovery methods used in these fields. Viscosity is an important property for simulation and design of subsurface systems, wells, transport lines and reservoirs. However, due its strong dependence of variables such as composition, temperature, pressure, and state of matter, is impossible obtain experimental data for all kinds of oil and gases found in reservoirs. In this sense, the use of predictive models to calculate this property in simulation and design becomes imperative. Therefore, in this work, compositional models commonly found in reservoir simulators to calculate viscosity of fluids were evaluated. The following models were studied: LBC (LOHRENZ; BRAY; CLARK, 1964); the model based on corresponding states principle proposed by Pedersen *et al.* (1984, 1987) – here named ECP1; and the model based on corresponding states principle proposed by Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991) – here named ECP2. For this, 3,700 experimental data from 24 systems composed by pure alkanes and mixture of alkane + CO₂ were collected form the literature. The best results were observed for ECP2 model, which presented an average absolute relative deviation (AARD%) equal to 8.18% for pure alkanes and 10.12% for binary mixture of alkane with CO₂, respectively. However, for systems composed by light alkanes (C₁-C₄), ECP1 model should be used, which presented AARD% of 9.97% for pure alkanes and 10.46% for binary mixtures, respectively.

Keywords: Oil. CO₂. Pre-salt. Viscosity. Compositional models.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa de concentração de CO ₂ na margem leste brasileira retirada.....	15
Figura 2 – Previsão da produção bruta de gás natural do pré-sal por faixa de teor de CO ₂	15
Figura 3 – Esquema do experimento de Henry Darcy sobre fluxo de água através de filtro de areia.....	17
Figura 4 – Desvios médios absolutos relativos obtidos para os modelos analisados.	45
Figura 5 – Distribuição de desvios relativos absolutos percentuais.	46
Figura 6 – Desvios médios absolutos relativos dos modelos com o aumento da massa molar dos hidrocarbonetos em misturas binárias com dióxido de carbono.....	48
Figura 7 – Desvio médio relativo absoluto obtidos para mistura binária entre C ₁ e CO ₂	49
Figura 8 – Desvio médio relativo absoluto obtidos para mistura binária entre C ₂ e CO ₂	49
Figura 9 – Desvio médio relativo absoluto obtidos para mistura binária entre C ₁₀ e CO ₂	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constantes individuais de cada hidrocarboneto puro.	22
Tabela 2 – Constantes das equações do modelo ECP1.	29
Tabela 3 – Coeficientes da equação de estado proposta por McCarty (1974) para o metano.	31
Tabela 4 – Constantes para o cálculo da viscosidade utilizando as Equações 40 a 44. .	33
Tabela 5 – Propriedades físicas e valores das constantes das Equações 65 a 71 para os fluidos de referência.	34
Tabela 6 – Constantes para o cálculo da viscosidade do decano pelo método de Huber, Laesecke e Xiang (2005).	39
Tabela 7 – Banco de dados de hidrocarbonetos puros.....	41
Tabela 8 – Banco de dados de dióxido de carbono e sistemas contendo dióxido de carbono.	42
Tabela 9 – Metodologias para a predição da viscosidade avaliadas neste trabalho.	42
Tabela 10 – Desvios médios absolutos relativos percentuais dos componentes puros. .	43
Tabela 11 – Desvios padrões obtidos para os componentes puros.....	43
Tabela 12 – BIAS obtido para os componentes puros.....	44
Tabela 13 – Quantidade de sinais de cada método para os componentes puros.	45
Tabela 14 – Desvios médios absolutos relativos percentuais das misturas binárias contendo CO ₂	47
Tabela 15 – Desvios padrões obtidos para as misturas binárias entre hidrocarbonetos e CO ₂	47
Tabela 16 – BIAS obtido para misturas binárias entre hidrocarbonetos e CO ₂	47
Tabela 17 – Predominância de sinais de cada método para as misturas binárias de hidrocarbonetos com CO ₂	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS.....	12
2.1	Objetivo geral.....	12
2.2	Objetivos Específicos.....	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1	Reservatórios de petróleo e gás.....	13
3.2	Pré-Sal.....	13
3.3	Simuladores de reservatórios	15
3.3.1	Simuladores do tipo black-oil.....	18
3.3.2	Simuladores do tipo composicional.....	18
3.4	Viscosidade	18
3.4.1	Modelo de Lohrenz, Bray e Clark (1964).....	19
3.4.2	Modelos baseados no Princípio dos Estados Correspondentes	26
4	METODOLOGIA	36
4.1	Construção do banco de dados.....	36
4.2	Estruturação do código computacional.....	36
4.3	Avaliação dos modelos composicionais	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Banco de dados	41
5.2	Substâncias puras	42
5.3	Misturas binárias contendo hidrocarbonetos e CO ₂	46
6	CONCLUSÃO	51
	REFERÊNCIAS BIBILOGRÁFICAS	52

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Anuário Estatístico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) de 2019, o Brasil produziu cerca de 944,1 milhões de barris de petróleo, em 2018, dos quais 521,5 milhões foram oriundos do pré-sal.

O pré-sal apresenta concentrações elevadas de CO₂, que precisa ser descartado de maneira adequada. Um caminho que vem sendo seguido é o uso do gás carbônico produzido na recuperação de fluidos por meio da injeção de gases. Uma vez que ocorre a injeção de gases no reservatório, o comportamento de fases deixa de depender apenas das propriedades originais dos fluidos e das condições operacionais, passando a ser influenciado também pela composição formada a partir da mistura resultante entre o óleo e o gás injetado. Assim, tais variáveis devem ser levadas em consideração para a garantia do escoamento dos fluidos produzidos (JAUBERT; AVAULLEE; SOUVAY, 2002; PEDERSEN; THOMASSEN; FREDENSLUND, 1984; YANES *et al.*, 2019).

A viscosidade é uma propriedade importante para simulação e projeto de sistemas de subsuperfície, poços, linhas de transporte e reservatórios. No entanto, devido à forte influência de variáveis como composição, temperatura, pressão e estado da matéria, é excessivamente árduo ter dados experimentais dessa propriedade para todos os tipos de óleos e gases encontrados em reservatórios. Além disso, devido ao aumento da injeção de gases como método de recuperação no país, ter valores experimentais de viscosidade para todos os cenários possíveis de temperatura, pressão e composição torna o problema ainda mais complexo (JAUBERT; AVAULLEE; SOUVAY, 2002; PEDERSEN; THOMASSEN; FREDENSLUND, 1984; YANES *et al.*, 2019).

Uma vez que a obtenção experimental da viscosidade de fluidos petrolíferos em amplos intervalos de temperatura, pressão e composição é uma tarefa demorada e onerosa, a utilização de métodos preditivos torna-se imprescindível. Neste sentido, em razão da injeção de CO₂ ser um dos métodos de recuperação mais empregado atualmente em reservatórios do pré-sal, o objetivo principal deste trabalho é avaliar os principais modelos composicionais utilizados em simuladores de reservatórios para a predição da viscosidade de fluidos petrolíferos com altos teores de CO₂, isto é, fluidos com concentrações maiores que 5% desse contaminante. Os modelos avaliados foram os modelos composicionais comumente encontrados em simuladores de reservatórios comerciais, a saber: LBC (LOHRENZ; BRAY; CLARK, 1964); o modelo baseado no princípio dos estados correspondentes proposto por Pedersen *et al.* (1984, 1987) – aqui denominado ECP1; e modelo baseado no princípio dos estados correspondentes proposto

por Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991) – aqui denominado ECP2. Por se tratar de uma pesquisa em início, os sistemas analisados foram alcanos puros e misturas binárias de alcanos com dióxido de carbono.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar os principais modelos composicionais utilizados em simuladores de reservatórios para a predição da viscosidade de alcanos puros e misturas binárias de alcanos com dióxido de carbono.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um código escrito na linguagem Python para avaliação dos modelos estudados;
- Desenvolver um banco de dados experimentais em planilhas Excel a partir de dados extraídos da literatura;
- Indicar qual o modelo a ser utilizado de acordo com as condições de temperatura, pressão e composição do sistema.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Reservatórios de petróleo e gás

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, podendo estar nos estados líquido, gasoso ou sólido, a depender das condições de pressão e temperatura as quais está submetido. A mistura de hidrocarbonetos pode apresentar ainda múltiplas fases em um mesmo reservatório (AHMED, 2006; ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

Os reservatórios de petróleo podem ser classificados de acordo com o estado físico em que a mistura de hidrocarbonetos se encontra nas condições do reservatório. Um reservatório é considerado de óleo quando há apenas a fase líquida, enquanto o reservatório de gás é assim denominado quando apenas a fase gasosa está presente. Há reservatórios com hidrocarbonetos nas duas fases em equilíbrio, estes recebem sua classificação de acordo com a fase de interesse comercial, mesmo esta fase não sendo a predominante (DANDEKAR, 2013; KASHEFI, 2012; ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

Os fluidos de reservatório sofrem alterações devido às condições de temperatura e pressão a que estão submetidos. O fluido produzido sofre alteração de pressão e temperatura das condições do reservatório para as condições de superfície, enquanto a produção desse fluido altera o equilíbrio no reservatório, onde a pressão diminui ao longo da produção (DANDEKAR, 2013; DANESH, 1998).

Os reservatórios de óleo podem formar uma fase gás ao longo de sua vida produtiva devido às quedas de pressão. A partir desse fenômeno, bolhas de gás compostas dos componentes mais leves são formadas, desprendendo-se do óleo aos poucos, aglomerando-se em camadas acima do óleo. A partir do surgimento das bolhas de gás no óleo o sistema já deve ser tratado como um sistema bifásico (DANESH, 1998).

3.2 Pré-Sal

A descoberta de petróleo em áreas marítimas sob camada de sal permitiu ao Brasil ascender a um novo patamar de produção de óleo e gás, tornando-se um dos principais produtores mundiais. A existência do pré-sal, assim como a grande quantidade de óleo equivalente estimada de suas reservas, deu ao país a possibilidade de autossuficiência energética futura, dispensando importações de petróleo (SOUZA, 2021).

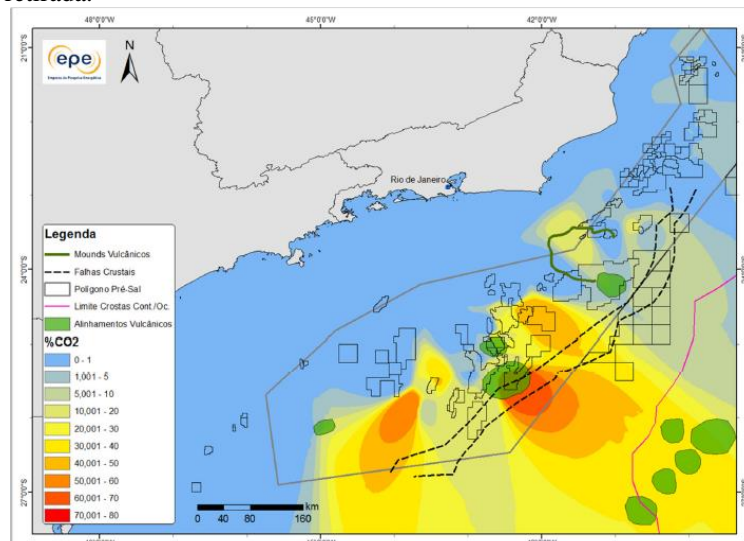
A exploração do pré-sal avança em um momento propício, dada a situação de grandes reservas internacionais – como as do Mar do Norte, do Golfo do México e do Mar da China – em declínio de produção. Além disso, os óleos presentes nas jazidas da província do pré-sal apresentam grau API de médio a leve, implicando em grande valor econômico. Adicionada a esses fatores, a formação geológica do pré-sal favorece a exploração por se tratar de reservatórios convencionais. Assim, a exploração a longo prazo das bacias que compõe essa província dá ao Brasil a oportunidade de exportação a partir de um excedente resultante de sua exploração. Vale menção que o custo de produção de barril de óleo equivalente (boe) cai à medida que a quantidade de poços e a produção total aumenta (RICCOMINI; SANT'ANNA; TASSINARI, 2012; SOUZA, 2021).

Um dos grandes desafios presentes no desenvolvimento da extração de óleo e gás do pré-sal é a grande quantidade de dióxido de carbono (CO_2) presente nos fluidos petrolíferos. Esse gás precisa de um processo dispendioso para ser separado da parte de interesse econômico e precisa de um meio adequado de descarte, principalmente em razão da grande preocupação ambiental mundial que exige certos cuidados ao lidar com componentes considerados nocivos ao ambiente. (BRASIL, 2018)

Uma das estratégias para uma destinação adequada do dióxido de carbono é sua injeção nos reservatórios de óleo e gás, como meio de aumentar a pressão dos reservatórios, aumentando a produção dos fluidos da formação. O processo de injeção do dióxido de carbono pode exigir a construção de malhas de carbodutos (dutos de transporte de CO_2), aumentando-se ainda mais a necessidade de compreensão das propriedades de transporte do dióxido de carbono, demanda essa já existente no processo de produção dos fluidos dos reservatórios (BRASIL, 2018).

A Figura 1 esboça a concentração de dióxido de carbono na costa brasileira, demonstrando que há áreas de exploração que podem atingir teores tão elevados de CO_2 , tornando a exploração economicamente desinteressante. Contudo, à medida que as demais áreas produtoras declinarem na quantidade de fluido petrolífero, as áreas em destaque no mapa de laranja e vermelho precisarão ser exploradas em busca de petróleo e gás. Nesse ponto é de extrema importância que o comportamento de misturas com alto teor de gás carbônico seja conhecido e possa ser predito com uso de simuladores de reservatório (D'ALMEIDA et al., 2018, p. 6).

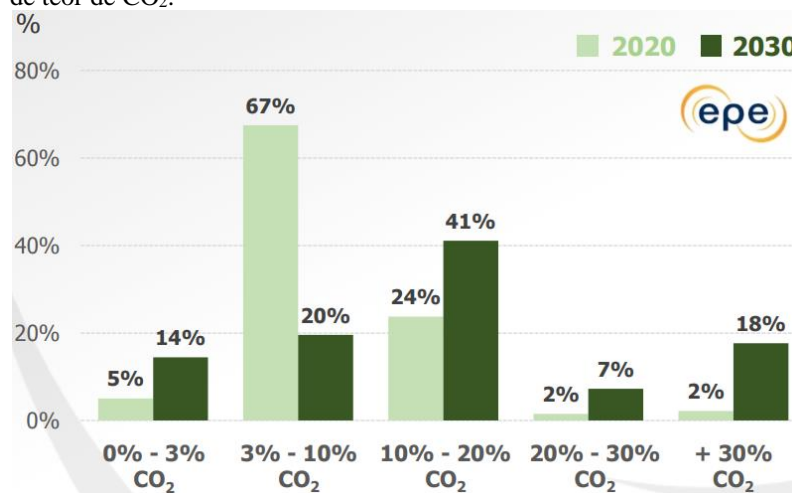
Figura 1 – Mapa de concentração de CO₂ na margem leste brasileira retirada.



Fonte: D'Almeida *et al.* (2018).

A Figura 2 apresenta as previsões de exploração e contribuição de jazidas com altos teores de dióxido de carbono para a produção de gás natural nacional, mostrando um ritmo migratório em direção às áreas com concentração cada vez maior de dióxido de carbono.

Figura 2 – Previsão da produção bruta de gás natural do pré-sal por faixa de teor de CO₂.



Fonte: Coelho (2019).

3.3 Simuladores de reservatórios

Um dos fatores que leva uma empresa produtora de petróleo a explorar uma jazida de petróleo é o volume de hidrocarbonetos, assim como a qualidade do fluido, de modo que seja determinado se a produção é rentável. As estimativas da quantidade de hidrocarbonetos podem ser obtidas por diferentes metodologias – como histórico de

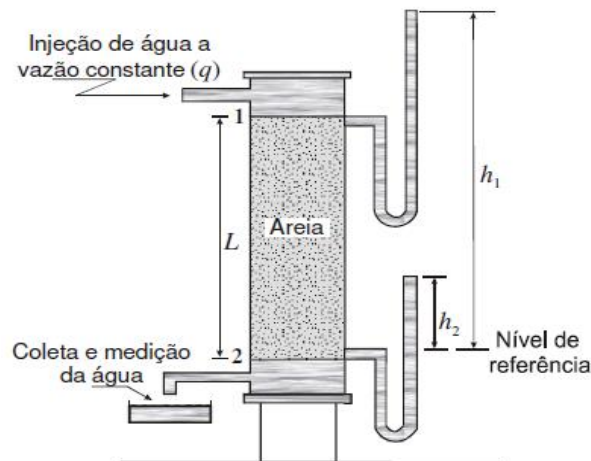
produção, a partir de reservatórios que se encontrem próximos a jazidas, ou pelo método volumétrico (ABOU-KASSEM; FAROUD ALI; ISLAM, 2006; FANCHI, 2018).

Nas últimas décadas, a simulação de reservatórios deixou de ser apenas uma área de pesquisa e transformou-se em uma das mais úteis ferramentas na engenharia de reservatório. Na indústria de petróleo, o método padrão para resolver os problemas de engenharia passou a ser a simulação de reservatório, por ser capaz de prever o comportamento futuro do reservatório em múltiplos cenários, a partir da combinação da engenharia de reservatório, matemática, física e programação computacional. Os principais passos envolvendo um simulador de reservatório são a formulação, discretização, representação de poço, linearização, solução e a validação (ABOU-KASSEM; FAROUD ALI; ISLAM, 2006; MATTAX; DALTON, 1990).

O desenvolvimento de simuladores de reservatório pode se dar por duas abordagens, a abordagem matemática e a abordagem de engenharia. Essas duas abordagens resultam nas mesmas equações de fluxo através de duas rotas distintas. A importância da abordagem da engenharia se dá por ser próxima do modo de pensar do engenheiro e na sua capacidade de realizar a derivação de equações algébricas de fluxo facilmente, dispensando um rigoroso processo para obtenção das equações parciais diferenciais e sua discretização. O desenvolvimento de equações de fluxo requer a compreensão da física do fluxo do fluido no meio poroso, para isso precisa-se conhecer a densidade e viscosidade (ABOU-KASSEM; FAROUD ALI; ISLAM, 2006; MATTAX; DALTON, 1990).

As equações utilizadas nos simuladores de reservatório geralmente incorporam a lei de Darcy e o conceito de balanço material. A lei de Darcy, que foi estabelecida empiricamente e verificada várias vezes, é aceita como equação macroscópica para o deslocamento em meio poroso de fluidos newtonianos para um baixo número de Reynolds. A Figura 3 representa o experimento de Darcy. De acordo com Rosa, Carvalho e Xavier (2006), a equação de Darcy descreve que “em um meio poroso a vazão é diretamente proporcional à área aberta ao fluxo e ao diferencial de pressão, e inversamente proporcional ao comprimento e à viscosidade”, conforme representada na Equação 1.

Figura 3 – Esquema do experimento de Henry Darcy sobre fluxo de água através de filtro de areia.



Fonte: Rosa, Carvalho e Xavier (2006).

$$q = k \cdot A \cdot \left(\frac{h_1 - h_2}{L} \right) \quad (1)$$

Em que q é a vazão no meio poroso, A é a área transversal ao fluxo, L é a altura do meio poroso e h_1 e h_2 são as alturas manométricas de topo e fundo, respectivamente.

Em simuladores utiliza-se esta lei no desenvolvimento da equação diferencial geral para o escoamento, representada pela Equação 2, que apresenta forte dependência da viscosidade do fluido.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \cdot \left(\frac{k_x \gamma}{\mu} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho \cdot \left(\frac{k_y \gamma}{\mu} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho \cdot \left(\frac{k_z \gamma}{\mu} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) \right) = \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho) \quad (2)$$

Em que ρ é a massa específica, k é a permeabilidade, γ é o peso específico, μ é a viscosidade, Φ é o potencial de fluxo e ϕ é a porosidade do meio. Os subscritos x , y e z indicam os valores na direção do eixo.

Os simuladores de reservatórios podem ser classificados quanto à modelagem dos fluidos de duas formas: black-oil e composicional. As principais diferenças entre essas denominações são apresentadas a seguir.

3.3.1 Simuladores do tipo black-oil

Os simuladores do tipo black-oil consideram que, em estado saturado, as propriedades da fase líquida e da fase gasosa dependem apenas da pressão e da temperatura. Neste tipo de abordagem todos os componentes são aglomerados em um único componente dependendo do estado em que se encontram. Quando há presença de fase líquida e gasosa cada uma das fases é tratada como um único componente. Essa abordagem produz resultados em curto espaço de tempo, por exigir baixa capacidade computacional para o processamento de dados, contudo, os resultados geralmente apresentam baixa precisão quando comparados com os modelos composicionais (FANCHI, 2018).

3.3.2 Simuladores do tipo composicional

Os simuladores do tipo composicionais, assim como os black-oil, assumem a existência de hidrocarbonetos em duas fases, tratadas como misturas, implicando na inserção de mais variáveis na análise do reservatório, relacionadas à composição de cada fase. Geralmente, um simulador composicional considera de 6 a 10 componentes, fato que permite a obtenção de dados mais precisos de fluidos complexos. À medida que o número de componentes considerado no modelo aumenta, a precisão dos resultados obtidos melhora, no entanto, o tempo e o custo para o processamento dos dados fornecidos crescem proporcionalmente devido à complexidade do modelo. Para o cálculo das relações de equilíbrio no modelo composicional devem ser utilizadas equações de estado (DANESH, 1998; DO CARMO, 2012; FANCHI, 2018; MATTAX; DALTON, 1990).

3.4 Viscosidade

A viscosidade, uma das propriedades de transporte, pode ser definida como a resistência de um fluido ao escoamento. Esta propriedade relaciona-se com a transferência de momento no fluido, a qual é definida pela lei de Newton da seguinte forma:

$$\tau_{yz} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad (3)$$

Em que v é a velocidade do escoamento, y é a distância, τ_{yz} é a tensão de cisalhamento e μ é a constante de proporcionalidade definida como a viscosidade. Se o fluido apresentar viscosidade independente da taxa de cisalhamento é chamado fluido newtoniano. Em geral, a viscosidade de fluidos com massa molar menor que 5.000 g/mol apresentam comportamento que segue a Equação 3 (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002; PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015).

A viscosidade é uma propriedade de grande importância na simulação de reservatórios, projeto de poços e dimensionamento de tubulações, devido a isso dados dessa propriedade são frequentemente necessários em variadas situações (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015).

Como o petróleo é composto por uma grande quantidade de componentes, que consistem principalmente de hidrocarbonetos, mas contendo comumente dióxido de carbono, nitrogênio e hidreto de enxofre, é preciso o estudo de modelos que levem em consideração a composição dos fluidos de modo que forneçam resultados mais precisos para a fases líquida e gasosa. A avaliação de modelos que consideram a composição dos fluidos torna-se necessária em aplicações como a injeção de gases, a combustão in situ e a injeção de vapor (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015).

3.4.1 Modelo de Lohrenz, Bray e Clark (1964)

O modelo proposto por Lohrenz, Bray e Clark (1964), mais conhecido como LBC, é um modelo empírico bastante utilizado em simulações de reservatório (KAMEL; ALOMAIR; ELSHARKAWY, 2019). Este modelo foi obtido a partir de uma adaptação da equação de Jossi, Stiel e Thodos (1962), desenvolvida originalmente para a obtenção de viscosidade de substâncias puras. As equações utilizadas no procedimento estão dispostas a seguir:

$$\begin{aligned} & [(\mu - \mu^*)\xi + 10^{-4}] \\ & = 0,1023 + 0,023364\rho_r + 0,0585338\rho_r^2 - 0,040758\rho_r^3 \\ & + 0,0093324\rho_r^4 \end{aligned} \quad (4)$$

Em que μ é a viscosidade da mistura (óleo ou gás), μ^* é a viscosidade da mistura no estado de gás diluído, ξ é o parâmetro da viscosidade da mistura e ρ_r é a massa específica

reduzida da mistura (a razão entre a massa específica da mistura na temperatura e pressão do sistema e a massa específica crítica).

O parâmetro da viscosidade da mistura é obtido a partir da composição, massa molar e propriedades críticas dos componentes, como pode ser observado na Equação 5.

$$\xi = \frac{[\sum_{i=1}^n (x_i T_{ci})]^{1/6}}{[\sum_{i=1}^n (x_i M_i)]^{1/2} [\sum_{i=1}^n (x_i P_{ci})]^{2/3}} \quad (5)$$

Em que x é a composição; T_c é a temperatura crítica, em K; M é a massa molar, em g/mol; e P_c é a pressão crítica, em atm. O subscrito i indica o i -ésimo componente da mistura de n componentes.

A viscosidade da mistura em condição de gás diluído é calculada pela seguinte expressão:

$$\mu^* = \frac{\sum (x_i \mu_i^* \sqrt{M_i T_{ci}})}{\sum (x_i \sqrt{M_i T_{ci}})} \quad (6)$$

em que:

$$\mu_i^* \xi_i = 34 \cdot 10^{-5} * T_{ri}^{0,94}, \text{ quando } T_{ri} > 1,5 \quad (7)$$

$$\mu_i^* \xi_i = 17,78 \cdot 10^{-5} (4,58 T_{ri} - 1,67)^{5/8}, \text{ quando } T_{ri} > 1,5 \quad (8)$$

$$\xi_i = \frac{T_{ci}^{1/6}}{M_i^{1/2} P_{ci}^{2/3}} \quad (9)$$

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}} \quad (10)$$

É importante mencionar que para a obtenção da viscosidade em cP a partir da Equação 4, as propriedades devem ser inseridas nas seguintes unidades:

- temperatura crítica (T_c) \rightarrow K;
- pressão crítica (P_c) \rightarrow atm;

- massa molar (M) \rightarrow g/mol;
- massa específica (ρ) \rightarrow lbmol/ft³.

Como já mencionado, a massa específica (densidade) reduzida é a razão entre a massa específica nas condições (T, P) do sistema e a massa específica crítica. Uma vez que é muito difícil obter valores precisos de massa específica crítica para misturas, os autores sugerem a seguinte equação para o cálculo da massa específica pseudocríticas (ρ_c'):

$$\rho_c' = \frac{1}{V_c'} = \frac{1}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq C_{7+}}}^n (x_i V_{ci}) + x_{C_{7+}} V_{cC_{7+}}} \quad (11)$$

Em que V_c' é o volume pseudocrítico da mistura; V_{ci} é o volume crítico do componente i . O volume crítico da fração pesada ($V_{cC_{7+}}$) é calculado pela seguinte expressão, em ft³/lbmol:

$$V_{cC_{7+}} = 21,573 + 0,015122M_{C_{7+}} - 27,656SG_{C_{7+}} + 0,070615M_{C_{7+}}SG_{C_{7+}} \quad (12)$$

Apesar de modelos mais sofisticados terem sido desenvolvidos, o modelo LBC ainda é utilizado devido a este fornecer resultados relativamente precisos e exigir uma capacidade computacional consideravelmente baixa, o que acelera a obtenção de resultados uteis na simulação de reservatórios (KASHEFI, 2012; PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015).

No trabalho original do modelo LBC, utilizou-se para o cálculo da massa específica a equação de Alani e Kennedy (1960). Neste trabalho, além da proposta original, testou-se o modelo LBC com outras duas equações de estado bem estabelecidas para componentes do petróleo, as equações de Soave-Redlich-Kwong (REDLICH; KWONG, 1949; SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976), no intuito de avaliar qual a abordagem mais adequada para as situações em que há quantidades altas de dióxido de carbono. A seguir são apresentados os detalhes das três equações de estado utilizadas para testar o modelo LBC.

3.4.1.1 Equação de Alani e Kennedy (1960)

Baseada na equação de van der Waals, a equação proposta por Alani e Kennedy (1960) apresenta a seguinte forma:

$$RT = \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) \quad (13)$$

Em que R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, P é a pressão absoluta, V é o volume molar e a e b são constantes para cada hidrocarboneto.

Em busca de resultados mais precisos para predição de volume para líquidos, os autores propuseram expressões para a e b em função da temperatura. Além disso, os componentes com mais de 7 carbonos foram agrupados em uma fração pesada C_{7+} . Os parâmetros a e b são calculadas pelas seguintes expressões:

$$\ln a = \frac{n}{T} + \ln K \quad (14)$$

$$b = mT + C \quad (15)$$

em que n , K , m e C são constantes para cada hidrocarboneto, as quais são expressas em $^{\circ}R$, $\frac{lb}{in^2}$, $\frac{ft^3}{lbmol}$, $\frac{ft^3}{lbmol \cdot ^{\circ}R}$ e $\frac{ft^3}{lbmol}$, respectivamente. Valores para diversos componentes são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Constantes individuais de cada hidrocarboneto puro.

Componente	K	n	$m \times 10^{-4}$	C
Metano (294-422 K)	9160,641	61,89322	3,316247	0,508743
Metano (422-511 K)	147,4733	3247,453	-14,0726	1,83267
Etano (311-394 K)	46709,57	-404,488	5,152098	0,522397
Etano (395-511 K)	17495,34	34,16355	2,820174	0,623099
Propano	20247,76	190,2442	2,158645	0,908325
i-butano	32204,42	131,6317	3,386228	1,101383
n-butano	33016,21	146,1545	2,902157	1,116814
n-pentano	37046,23	299,6263	2,195479	1,436429
n-hexano	52093,01	254,561	3,696186	1,592941
n-heptano	82295,46	64,38011	5,257797	1,72999

n-octano	89185,43	149,3903	5,989753	1,931099
n-nonano	124062,7	37,91724	6,729993	2,151997
decano	146643,8	26,52103	7,856179	2,332987

Fonte: Alani e Kennedy (1960).

Os valores da Tabela 1 devem ser utilizados para a pressão em psia, a temperatura em rankine, o volume molar em ft³/lbmol e a constante dos gases de acordo com tais unidades.

Para a fração pesada de hidrocarbonetos as expressões utilizadas para o cálculo das constantes são:

$$\ln a_{C7+} = 3,8405985 \cdot 10^{-3}M - 9,5638281 \cdot 10^{-4} \left(\frac{M}{d} \right) + \frac{2,6180818 \cdot 10^2}{T} + 7,3104464 \cdot 10^{-6}M^3 + 10,753517 \quad (16)$$

$$b_{C7+} = 3,4992740 \cdot 10^{-2}M - 7,2725403d + \frac{2,2323950 \cdot 10^{-4}}{T} - 1,6322572 \cdot 10^{-2} \left(\frac{M}{d} \right) + 6,2256545 \quad (17)$$

em que M e d são a massa molar e a densidade da fração pesada, respectivamente. As unidades para d e T são g/cm³ e rankine, respectivamente.

Para misturas é necessário a aplicação das seguintes regras de misturas:

$$a_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (18)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b \quad (19)$$

Em que a_m e b_m referem-se aos parâmetros da mistura, a_i e b_i referem-se às constantes para cada hidrocarboneto em uma dada temperatura e x_i é a fração molar de cada hidrocarboneto. Segundo os autores, o método apresenta um desvio médio de 0,27% para hidrocarbonetos do propano para o decano e 1,6% para reservatórios de óleo.

3.4.1.2 Equação de Soave, Redlich e Kwong (1972)

Redlich e Kwong (1949) realizaram uma modificação no termo atrativo da equação de van der Waals, obtendo a seguinte expressão:

$$P = \left(\frac{RT}{V-b} \right) - \left(\frac{a/T^{1/2}}{V(V+b)} \right) \quad (20)$$

Soave (1972) alterou as constantes a e b , de modo a ter influência da temperatura e natureza do fluido. Assim, a equação foi atualizada atingindo melhor precisão quando comparada com a equação original. O modelo é amplamente conhecido como equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e apresenta a seguinte forma:

$$P = \left(\frac{RT}{V-b} \right) - \left(\frac{a(T)}{V(V+b)} \right) \quad (21)$$

As equações para determinar os parâmetros a e b são escritas a seguir:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (22)$$

$$a_c = 0,42747 \frac{R^2 T_c}{P_c} \quad (23)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right) \right]^2 \quad (24)$$

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (25)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (26)$$

Em que T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica e ω é o fator acêntrico.

No caso de misturas, as seguintes regras devem ser utilizadas para os parâmetros a e b , respectivamente:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (27)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (28)$$

3.4.1.3 Equação de Peng e Robinson (1976)

Alegando que a equação SRK não fornecia resultados satisfatórios para o cálculo da densidade de fluidos no estado líquido, além de valores pouco preciso em regiões próximas ao ponto crítico, atingindo desvios em torno de 27%, Peng e Robinson (1976) desenvolveram uma nova equação de estado com o intuito de melhorar tais estimativas. O modelo apresenta o seguinte equacionamento:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (29)$$

em que,

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (30)$$

$$a_c = 0,45724 \frac{R^2 T_c}{P_c} \quad (31)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right) \right]^2 \quad (32)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (33)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (34)$$

Para misturas, as Equações 27 e 28 devem ser utilizadas.

3.4.2 Modelos baseados no Princípio dos Estados Correspondentes

O princípio dos estados correspondentes é uma das ferramentas mais poderosa para realizar predições das propriedades termofísicas, produzindo resultados altamente precisos, apesar de simples matematicamente. Esse princípio consiste em aplicar análise dimensional para configurar uma parte de uma função estático-mecânico. Modelos que usam esse princípio exigem o mínimo de dados do sistema de interesse, desde que um sistema de referência seja conhecido em detalhes. van der Waals foi responsável por observar que a forma reduzida de sua equação de estado poderia ser escrita para todos os fluidos, dando origem à base empírica dos estados correspondentes (ELY; MARRUCHO, 2000).

Christensen e Fredenslund (1980) definem a viscosidade reduzida de um fluido como:

$$\eta_r = \frac{\eta}{T_c^{-1/6} P_c^{2/3} M^{1/2}} \quad (35)$$

Em que η é a viscosidade do fluido a uma dada temperatura e pressão e η_r é a viscosidade reduzida.

Considerando que as propriedades reduzidas dos fluidos são idênticas para as mesmas condições de temperatura e pressão reduzidas, tem-se:

$$\eta_r = f_1(P_r, T_r) \quad (36)$$

Assim, será necessário conhecer os dados de viscosidade de uma substância para que seja conhecida a viscosidade dos demais por meio de relações matemáticas. Essa substância conhecida é usada como componente de referência nos modelos composicionais baseados no princípio dos estados correspondentes. em modelos com mais de um componente de referência, como o de Teja e Rice (1981), pode ser necessário o uso de um terceiro parâmetro como o mostrado por Willman e Teja (1988).

3.4.2.1 Modelo de Pedersen et al. (1984, 1987)

O modelo desenvolvido por Pedersen *et al.* (1984) foi baseado no Princípio dos Estados Correspondentes e utilizou o metano como fluido de referência, por este ser um

componente presente na grande maioria dos reservatórios e de possuir uma grande quantidade de dados de viscosidade disponíveis na literatura, possibilitando sua modelagem. As equações para o cálculo da viscosidade são:

$$\eta_{mix}(P, T) = \left(\frac{T_{cmix}}{T_{c0}}\right)^{-1/6} \left(\frac{P_{cmix}}{P_{c0}}\right)^{2/3} \left(\frac{MW_{mix}}{MW_0}\right)^{1/2} \eta[\rho_0, T_0] \quad (37)$$

Em que T_{cmix} é a temperatura crítica da mistura, P_{cmix} é a pressão crítica da mistura, determinadas por meio das regras de misturas de Mo e Gubbins (1975). MW_{mix} é a massa molar da mistura e P_{c0} , T_{c0} e MW_0 referem-se à pressão crítica, temperatura crítica e massa molar do metano. As expressões utilizadas para calcular esses parâmetros são apresentadas a seguir:

$$T_{cmix} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}}\right)^{\frac{1}{3}} \right]^3 [T_{ci} T_{cj}]^{1/2}}{\left[\sum_i \sum_j x_i x_j \left(\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}}\right)^{\frac{1}{3}} \right)^3 \right]^3} \quad (38)$$

$$P_{cmix} = \frac{8 \sum_i \sum_j x_i x_j \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}}\right)^{\frac{1}{3}} \right]^3 [T_{ci} T_{cj}]^{1/2}}{\left[\sum_i \sum_j x_i x_j \left(\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}}\right)^{\frac{1}{3}} \right)^3 \right]^2} \quad (39)$$

$$MW_{mix} = 1,304 \cdot 10^{-4} (MW_w^{2,303} - MW_n^{2,303}) + MW_n \quad (40)$$

$$MW_n = \sum_i x_i MW_i \quad (41)$$

$$MW_w = \frac{\sum_i x_i MW_i^2}{\sum_i x_i MW_i} \quad (42)$$

Para o cálculo da viscosidade do fluido de referência (metano), os autores utilizam o modelo proposto por Hanley, McCarthy e Haynes (1975), cujo equacionamento é dado a seguir:

$$\eta(\rho, T) = \eta_0(T) + \eta_1(T)\rho + \Delta\eta_1(\rho, T) \quad (43)$$

$$\eta_0 = GV_1T^{-1} + GV_2T^{-2/3} + GV_3T^{-1/3} + GV_4 + GV_5T^{1/3} + GV_6T^{2/3} + GV_7T + GV_8T^{4/3} + GV_9T^{5/3} \quad (44)$$

$$\eta_1(T) = A + B \left(C - \ln \frac{T}{F} \right)^2 \quad (45)$$

$$\Delta\eta_1(\rho, T) = \exp\left(j_1 + \frac{j_4}{T}\right) \left[\exp\left[\rho^{0,1} \left(j_2 + \frac{j_3}{T^{3/2}}\right) + \theta\rho^{0,5} \left(j_5 + \frac{j_6}{T} + \frac{j_7}{T^2}\right)\right] - 1 \right] \quad (46)$$

$$\theta = \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} \quad (47)$$

É importante frisar que a viscosidade e massa específica do fluido de referência é calculada nas seguintes condições de temperatura e pressão:

$$T_0 = \frac{TT_{c0}}{T_{cmix}} \frac{\alpha_0}{\alpha_{mix}} \quad (48)$$

$$P_0 = \frac{PP_{c0}}{P_{cmix}} \frac{\alpha_0}{\alpha_{mix}} \quad (49)$$

em que

$$\alpha_0 = 1 + 8,374 \cdot 10^{-4} \rho_r^{4,265} \quad (50)$$

$$\alpha_{mix} = 1 + 7,378 \cdot 10^{-3} \rho_r^{1,847} MW^{0,5173} \quad (51)$$

$$\rho_r = \frac{\rho_o(T_0, P_0)}{\rho_{c0}} \quad (52)$$

O modelo proposto inicialmente por Pedersen *et al.* (1984), usando a Equação 43, apresentou resultados satisfatório para a maioria dos componentes puros e misturas, no entanto, em temperaturas reduzidas menores que 0,4, os resultados eram fisicamente inconsistentes, agravando-se a situação com o aumento da cadeia carbônica.

Para contornar esse problema, Pedersen e Fredenslund (1987) propuseram um novo termo para a Equação 43, o que a deixou com a forma apresentada a seguir:

$$\eta(\rho, T) = \eta_0(T) + \eta_1(T)\rho + F_1\Delta\eta_1(\rho, T) + F_2\Delta\eta_2(\rho, T) \quad (53)$$

em que:

$$F_1 = \frac{1 + H}{2} \quad (54)$$

$$F_2 = \frac{1 - H}{2} \quad (55)$$

$$H = \frac{(e^{\Delta T} - e^{-\Delta T})}{e^{\Delta T} + e^{-\Delta T}} \quad (56)$$

$$\Delta T = T - T_F \quad (57)$$

$$\Delta\eta_2(\rho, T) = \exp\left(k_1 + \frac{k_4}{T}\right) \left\{ \exp\left[\rho^{0,1} \left(k_2 + \frac{k_3}{T^{3/2}}\right) \theta \rho^{0,5} * \left(k_5 + \frac{k_6}{T} + \frac{k_7}{T^2}\right)\right] - 1,0 \right\} \quad (58)$$

Na Equação 57, T_F é a temperatura de fusão do metano (91 K). Os termos das Equações 44 a 46 e 53 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Constantes das equações do modelo ECP1.

A	1,696985927	j₆	145,2902344	GV₈	4,274152
B	-0,133372346	j₇	6127,681871	GV₉	0,08141531
C	1,4	GV₁	-209097,5	k₁	-9,74602
F	168	GV₂	264726,9	k₂	18,0834
E	1	GV₃	-147281,8	k₃	-4126,66
j₁	-10,35060586	GV₄	47167,4	k₄	44,6055
j₂	17,57159967	GV₅	-9491,872	k₅	0,976544

j_3	-3019,391866	GV_6	1219,979	k_6	81,8134
j_4	188,7301159	GV_7	-96,27993	k_7	15649,9
j_5	0,042903609				

Fonte: Pedersen *et al.* (1984, 1987).

As alterações realizadas permitiram obter resultados mais precisos para misturas no estado líquido, sem perder eficiência na predição da viscosidade das substâncias na fase gasosa. O modelo atualizado pode ser usado tanto para misturas líquidas como gasosas, fornecendo bons resultados. Contudo, deve-se ter cautela, já que os desvios entre dados experimentais e calculados se tornam maiores com o aumento da massa molar ou com o aumento da diferença de massa molar entre componentes de uma mistura binária.

Esse modelo utiliza a equação de McCarty (1974) para o cálculo da densidade molar do metano. Por ser uma parte importante do cálculo da viscosidade, a seguir são apresentados os detalhes desse modelo.

A equação de estado proposta por McCarty (1974) foi obtida a partir de uma modificação na equação desenvolvida por Benedict, Webb e Rubin (1940), aplicada para predição volumétrica do metano, contendo 33 constantes ajustáveis. O modelo apresenta a seguinte configuração:

$$\begin{aligned}
P = & \rho RT + \rho^2 \left(N_1 T + N_2 T^{1/2} + N_3 + \frac{N_4}{T} + \frac{N_5}{T^2} \right) \\
& + \rho^3 \left(N_6 T + N_7 + \frac{N_8}{T} + \frac{N_9}{T^2} \right) + \rho^4 \left(N_{10} T + N_{11} + \frac{N_{12}}{T} \right) \\
& + \rho^5 N_{13} + \rho^6 \left(\frac{N_{14}}{T} + \frac{N_{15}}{T^2} \right) + \rho^7 \left(\frac{N_{16}}{T} \right) \\
& + \rho^8 \left(\frac{N_{17}}{T} + \frac{N_{18}}{T^2} \right) + \rho^9 \left(\frac{N_{19}}{T^2} \right) + \rho^3 \left(\frac{N_{20}}{T^2} + \frac{N_{21}}{T^3} \right) e^{-\gamma \rho^2} \\
& + \rho^5 \left(\frac{N_{22}}{T^2} + \frac{N_{23}}{T^4} \right) e^{-\gamma \rho^2} + \rho^7 \left(\frac{N_{24}}{T^2} + \frac{N_{25}}{T^3} \right) e^{-\gamma \rho^2} \\
& + \rho^9 \left(\frac{N_{26}}{T^2} + \frac{N_{27}}{T^4} \right) e^{-\gamma \rho^2} + \rho^{11} \left(\frac{N_{28}}{T^2} + \frac{N_{29}}{T^3} \right) e^{-\gamma \rho^2} \\
& + \rho^{13} \left(\frac{N_{30}}{T^2} + \frac{N_{31}}{T^3} + \frac{N_{32}}{T^4} \right) e^{-\gamma \rho^2}
\end{aligned} \tag{59}$$

em que P é a pressão, em atm, ρ é a densidade molar, em mol/L, e T é a temperatura, em kelvin. As constantes da referida equação são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Coeficientes da equação de estado proposta por McCarty (1974) para o metano.

N_1	-0,0184395	N_{18}	-0,007164833
N_2	1,0510162	N_{19}	0,000125779
N_3	-16,0578203	N_{20}	22240,10247
N_4	848,4402756	N_{21}	-1480051,233
N_5	-42738,4091060	N_{22}	50,49805489
N_6	0,0007657	N_{23}	1642837,599
N_7	-0,4836072	N_{24}	0,213253872
N_8	85,1954738	N_{25}	37,79127342
N_9	-16607,4347210	N_{26}	-0,000011857016815
N_{10}	-0,0000375	N_{27}	-31,63078077
N_{11}	0,0286163	N_{28}	-0,000004100678294
N_{12}	-2,8685286	N_{29}	0,001487004
N_{13}	0,0001191	N_{30}	0,000000003151226
N_{14}	-0,0085316	N_{31}	-0,000002167077475
N_{15}	3,8365064	N_{32}	0,000024000551079
N_{16}	0,0000250	γ	0,0096
N_{17}	0,0000058		

Fonte: McCarty (1974).

3.4.2.2 Modelo de Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991)

Assim como o modelo anterior, o modelo proposto por Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991) é baseado no Princípio dos Estados Correspondentes, no entanto, este modelo apresenta dois componentes de referência. Os fluidos de referência escolhidos pelos autores foram o metano – dada a sua larga abundância nos reservatórios de petróleo – e o decano – era, no período em que o modelo foi desenvolvido, o alcano de maior massa molar com quantidade de dados experimentais suficientes disponíveis.

O modelo de Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991) foi desenvolvido tendo em mente as falhas do modelo de Pedersen *et al.* (1991), em que à medida que a massa molar da substância de interesse se eleva, aumenta também a imprecisão dos

resultados obtidos. Esse modelo permite prever a viscosidade tanto para a fase líquida quanto para a fase gasosa.

Baseando-se na equação desenvolvida por Teja e Rice (1981) para o cálculo da viscosidade da mistura, o modelo apresenta a seguinte forma:

$$\eta = \frac{\eta_{cx}\eta_1(T_1, P_1)}{\eta_{c1}} \left[\frac{(\eta_2(T_2, P_2)\eta_{c1})}{(\eta_1(T_1, P_1)\eta_{c2})} \right]^K \quad (60)$$

Em que η é a viscosidade da mistura; η_{cx} , η_{c1} e η_{c2} são as viscosidades crítica da mistura, do metano e do decano, respectivamente – obtidas pela Equação 35; enquanto η_1 e η_2 são as viscosidades do metano e do decano nas temperaturas relativas à mistura. A constante K é determinada por:

$$K = \frac{MW_x - MW_1}{MW_2 - MW_1} \quad (61)$$

em que MW_x , MW_1 e MW_2 são as massas molares da mistura, do metano e do decano, respectivamente.

As viscosidades dos fluidos de referência são calculadas nas seguintes temperatura e pressão:

$$P_i = P \frac{P_{ci}}{P_{cx}} \quad i = 1,2 \quad (62)$$

$$T_i = T \frac{T_{ci}}{T_{cx}} \quad i = 1,2 \quad (63)$$

Em que P e T são a pressão e a temperatura do sistema, respectivamente; P_{ci} e T_{ci} são a pressão crítica e a temperatura crítica dos componentes de referência, respectivamente; P_{cx} e T_{cx} são a pressão e a temperatura crítica da mistura, respectivamente; os subscritos 1 e 2 indicam o metano e o decano, respectivamente. As propriedades críticas da mistura são determinadas com as equações sugeridas por Mo e Gubbins (1975).

A massa molar da mistura é determinada de modo semelhante ao utilizado por Pedersen *et al.* (1987), sendo a equação utilizada:

$$MW_{mix} = MW_n + 0,00867358(MW_w^{1,56079} - MW_n^{1,56079}) \quad (64)$$

Em que MW_n e MW_w são calculados usando as Equações 41 e 42.

No modelo de Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991), as viscosidades dos componentes de referência, na temperatura e na pressão relativa, são calculadas de modo semelhante ao modelo de Pedersen *et al.* (1984), usando as Equações de 43 a 47, com a diferença apenas nas constantes de cada componente de referência. As constantes para o modelo em questão são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Constantes para o cálculo da viscosidade utilizando as Equações 40 a 44.

	Metano	Decano		Metano	Decano
GV₁	-209097	0,264	B	343,79	81,35
GV₂	264276	0,9487	C	0,4487	5,9583
GV₃	-147282	71	F	168	490
GV₄	47164	0	j₁	-22,768	-11,739
GV₅	-9491,9	0	j₂	30,574	16,092
GV₆	1220	0	j₃	-14929	-18464
GV₇	-96,28	0	j₄	1061,5	-811,3
GV₈	4,274	0	j₅	-1,4748	1,9745
GV₉	-0,0814	0	j₆	290,62	898,45
A · 100	23946	0,00248	j₇	30396	119620

Fonte: Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991).

Para o cálculo da densidade molar os autores utilizam uma metodologia própria que tem como parâmetro de entrada o volume molar, determinado utilizando a equação de estado cúbica de Jensen e Fredenslund (1987), mas neste trabalho preferiu-se utilizar a equação original de quatro parâmetros de Adachi, Lu e Sugie (1983), uma vez que os resultados fornecidos apresentaram-se mais próximos aos dados experimentais avaliados. O procedimento para a determinação da densidade é descrito a seguir:

$$V = V_{ALS} - C - \frac{D_c d_3 k_1 k_2}{(k_1 + d_1)(k_2 + d_2)} \quad (65)$$

$$D_c = V_{c,ALS} - C - V_{c,exp} \quad (66)$$

$$C = \frac{\Omega_c RT_c}{P_c} \quad (67)$$

$$DP1 = d_1 = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T}{RT_c} \quad (68)$$

$$DP2 = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_T \quad (69)$$

$$d_2 = DP1, d_3 = 1, \text{ se } DP2 > 0 \quad (70)$$

$$d_2 = DP1^{\frac{1}{4}}, d_3 = -DP1^{\frac{1}{2}}, \text{ se } DP2 < 0 \quad (71)$$

Em que V_{ALS} é o volume molar obtido pela equação de estado proposta por Adachi, Lu e Sugie (1983). As propriedades dos fluidos de referência utilizadas e as constantes das Equações 65 a 71 são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades físicas e valores das constantes das Equações 65 a 71 para os fluidos de referência.

Propriedade / Constante	Metano	Decano
$T_c(K)$	190,55	617,40
$P_c(atm)$	45,39	20,18
$MW(g/mol)$	16,043	142,284
ω	0,008	0,484
$\rho_c(g/cm^3)$	0,1649	0,2269
$T_f(K)$	90,7	243,5
$\Omega_c \cdot 1000$	-0,1220	0,9700
$k_1 \cdot 1000$	3695	0,1665
k_2	0,4669	0,6376

Fonte: Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991).

Adachi, Lu e Sugie (1983) propuseram uma equação de estado cúbica de quatro parâmetros com o intuito de expandir o alcance em que as propriedades termodinâmicas podem ser representadas. A equação possui a seguinte forma:

$$P = R \frac{T}{V - b_2} - \frac{a(T)}{(V - b_2)(V + b_3)} \quad (72)$$

em que P é a pressão, T é a temperatura, V é o volume molar, R é a constante dos gases, $a(T)$ é um parâmetro dependente da temperatura e b_1, b_2 e b_3 são parâmetros independentes da temperatura.

Para determinar os parâmetros da Equação 72 é necessário utilizar as seguintes equações:

$$a(T) = AR^2 \frac{T_c^2}{P_c} \left[1 + \alpha \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad (73)$$

$$A = 0,44869 + 0,04024\omega + 0,01111\omega^2 - 0,00576\omega^3 \quad (74)$$

$$\alpha = 0,4070 + 1,3787\omega - 0,2933\omega^2 \quad (75)$$

$$b_i = B_i R \frac{T_c}{P_c}, i = 1,2,3 \quad (76)$$

$$B_1 = 0,08974 - 0,03452\omega + 0,00330\omega^2 \quad (77)$$

$$B_2 = 0,03686 + 0,00405\omega - 0,01073\omega^2 + 0,00157\omega^3 \quad (78)$$

$$B_3 = 0,15400 + 0,14122\omega - 0,00272\omega^2 - 0,00484\omega^3 \quad (79)$$

4 METODOLOGIA

4.1 Construção do banco de dados

Um banco de dados foi construído baseando-se nos dados disponíveis na literatura. Foram revisados séries de artigos com dados experimentais de viscosidade de hidrocarbonetos puros, misturas de apenas hidrocarbonetos e misturas de hidrocarbonetos com alta concentração de dióxido de carbono, uma vez que o interesse principal deste trabalho é determinar o comportamento dos principais modelos composicionais usados na simulação de reservatórios.

O banco de dados consiste em uma série de planilhas construídas no software MS Excel®, seccionado por pasta de acordo com a composição da substância a qual os dados se referem. Aproximadamente 3.700 dados de viscosidade foram extraídos de artigos e livros, considerando esta uma quantidade adequada de dados para realizar a avaliação dos modelos baseando-se nos resultados desse banco de dados.

A maior quantidade de dados disponíveis na literatura analisada refere-se a substâncias puras ou misturas que contenham componentes com baixo peso molecular. Os dados foram analisados, removendo os que apresentaram inconsistências físicas a ou que aparentavam algum erro de digitação, para evitar que conclusões errôneas fossem obtidas.

4.2 Estruturação do código computacional

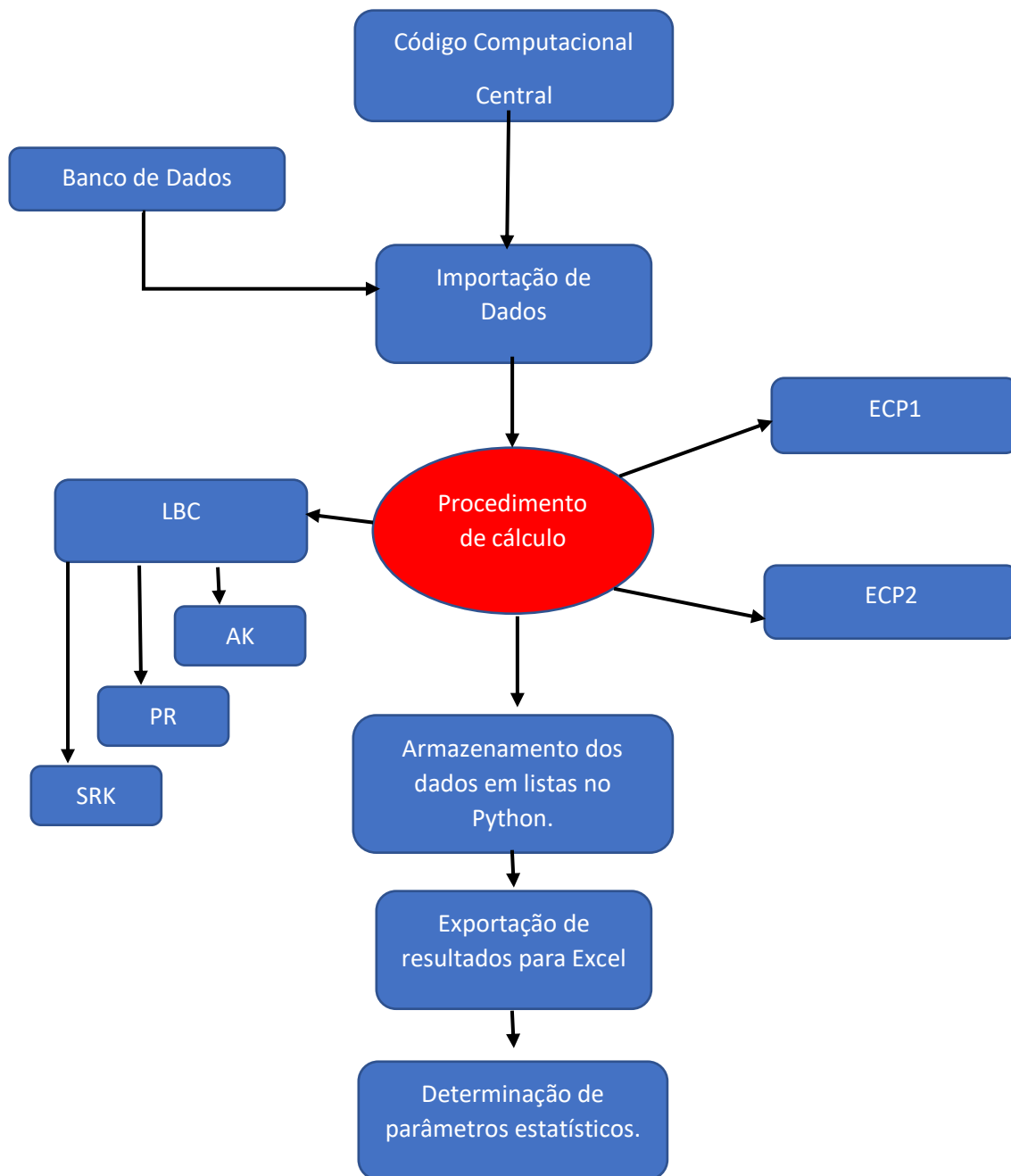
A estruturação dos códigos computacionais foi a tarefa que exigiu maior discernimento matemático e conhecimento de termodinâmica e de programação. Os códigos foram construídos usando o software Python¹, devido ter baixos requisitos computacionais, ser de livre acesso e apresentar bibliotecas numéricas e gráficas consolidadas. Além disso, o Python possui bibliotecas disponíveis que auxiliam tanto no tratamento dos dados como no cálculo de raízes. Para o presente trabalho, as bibliotecas de maior importância foram a biblioteca pandas² e a biblioteca scipy³.

¹ Disponível em: <https://www.python.org/>. Acesso em: 16 ago. 2022.

² Disponível em: <https://pandas.pydata.org/>. Acesso em: 16 ago. 2022.

³ Disponível em: <https://scipy.org/>. Acesso em: 16 ago. 2022.

Após a construção dos códigos individuais, foi realizada a estruturação de um código central para a execução simultânea dos modelos analisados. Os resultados obtidos são automaticamente impressos em planilhas Excel, o que possibilita uma análise posterior. O fluxograma representativo do processo de cálculo é representado a seguir:



Os modelos foram validados comparando os resultados obtidos com os previstos nos artigos originais permitindo observar inconsistências presentes nos códigos implementados. A grande maioria, após as devidas correções, foram validadas com

sucesso, contudo, uma atenção especial e um período de avaliação mais longo foi necessário para o modelo Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991).

Ao longo deste trabalho com base nos dados experimentais analisados e dos resultados preditivos obtidos pelo modelo de ECP2, percebeu-se que à medida que a massa molar aumentava, a imprecisão também aumentava, o que não deveria acontecer levando em consideração os componentes de referência. Assim, ao analisar o código e os resultados obtidos, utilizando como informação de entrada da densidade experimental, obteve-se desvios excessivamente elevado para o comportamento do decano, o que levou a optar por substituir a equação para determinar a viscosidade do decano puro. Após uma análise, optou-se pelo método desenvolvido por Huber, Laesecke e Xiang (2005). O procedimento para cálculo pelo referido método é exposto a seguir:

$$\frac{\varepsilon}{k_B} = 490,510 \quad (80)$$

$$T^* = \frac{k_b}{\varepsilon} T \quad (81)$$

$$\sigma = 0,68600 \quad (82)$$

$$S_\eta^* = e^{\sum_{i=0}^n a_i (\ln(T^*))^i} \quad (83)$$

$$\eta^0(T) = \frac{0,021357(MT)^{\frac{1}{2}}}{\sigma^2 S_\eta^*(T^*)} \quad (84)$$

$$\beta_\eta^*(T^*) = \sum_{i=0}^8 b_i (T^*)^{t_i} \quad (85)$$

$$\beta_\eta(T) = 0,60221415 \sigma^3 \beta_\eta^*(T^*) \quad (86)$$

$$\delta_0 = c_2 + c_3(\tau)^{1/2} + c_4\tau \quad (87)$$

$$\Delta_H \eta(\rho, T) = 1000 \left[\sum_{j=2}^3 \sum_{k=1}^2 \alpha_{jk} \left(\frac{\delta^j}{\tau^k} \right) + c_1 \delta \left(\frac{1}{\delta_0 - \delta} - \frac{1}{\delta_0} \right) \right] \quad (88)$$

$$\eta(\rho, T) = \eta^0(T)[1 + \beta_\eta(T)\rho] + \Delta_H\eta(\rho, T) \quad (89)$$

As constantes necessárias para determinar a viscosidade do decano por meio deste procedimento são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Constantes para o cálculo da viscosidade do decano pelo método de Huber, Laesecke e Xiang (2005).

b_0	-19,572881	t_0	0	a_{21}	-0,0402094
b_1	219,73999	t_1	-0,25	a_{22}	0,0404435
b_2	-1015,3226	t_2	-0,5	a_{31}	0
b_3	2471,0125	t_3	-0,75	a_{32}	-0,0142063
b_4	-3375,1717	t_4	-1	c_1	0,453387
b_5	2491,6597	t_5	-1,25	c_2	2,55105
b_6	-787,26086	t_6	-1,5	c_3	1,71465
b_7	14,085455	t_7	-2,5	c_4	0
b_8	-0,34664158	t_8	-5,5		

Fonte: Huber, Laesecke e Xiang (2005).

4.3 Avaliação dos modelos composicionais

A avaliação dos modelos composicionais ocorreu baseando-se principalmente no cálculo de desvio absoluto relativo percentual, recorrendo-se também aos métodos gráficos expostos por do Carmo *et al.* (2020). As conclusões quanto à capacidade preditiva de cada modelo para misturas com alto teor de dióxido de carbono foram emitidas após observar os gráficos e tabelas gerados ao longo do processo de cálculo.

Para realizar a avaliação de resultados, é preciso utilizar ferramentas estatísticas na finalidade de se ter uma compreensão em termos percentuais ou absolutos dos desvios atingidos ao longo da geração de resultados, de modo que seja possível afirmar a precisão dos modelos matemáticos.

A partir disso, a avaliação dos modelos foi realizada a partir dos seguintes parâmetros estatísticos:

$$DAR\% = 100 \sum_i^{N_{\text{dados}}} \left| \frac{\eta^{\text{calc}} - \eta^{\text{exp}}}{\eta^{\text{exp}}} \right| \quad (90)$$

$$DMAR\% = \frac{100}{N_{dados}} \sum_i^{N_{dados}} \left| \frac{\eta^{calc} - \eta^{exp}}{\eta^{exp}} \right| \quad (91)$$

$$DP = \sqrt{\frac{\sum_i (\eta_i^{calc} - \eta^{exp})^2}{N_{dados}}} \quad (92)$$

$$\pm = \sum_i \text{sgn}(\eta^{calc} - \eta^{exp}) \quad (93)$$

$$BIAS = \frac{1}{N_{dados}} \sum_1 (\eta^{calc} - \eta^{exp}) \quad (94)$$

Em que N_{dados} é o número de dados analisados, η^{calc} é a viscosidade calculada e η^{exp} é a viscosidade experimental.

O desvio médio absoluto relativo percentual, $DMAR\%$, pode ser considerado como a medida do desvio médio percentual entre os resultados calculados e os experimentais em módulo. O desvio padrão (DP) é usado como alternativa para a variância que é uma maneira de mensurar o quanto os dados estão dispersos em relação ao valor médio, já que a variância por considerar os desvios quadrados pode dificultar a interpretação. O \pm é utilizado para quantificar a quantidade de dados que foi superestimado, onde o valor calculado supera o experimental, e quantidade que foi subestimada, onde o valor experimental supera o valor calculado. Por fim, a $BIAS$ é uma medida de tendência dos resultados, que pode indicar parcialidade no procedimento de cálculo (DO CARMO *et al.*, 2020; FÁVERO; BELFIORE, 2017).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Banco de dados

Ao todo, 3.392 dados experimentais de 10 alcanos foram coletados, em ampla faixa de temperatura (100 a 520) K e pressão (1 a 2.500) bar; já para as misturas de alcanos com CO₂, constam no banco de dados 718 dados experimentais de 3 sistemas diferentes (C₁ + CO₂, C₂ + CO₂ e C₁₀ + CO₂), também em ampla faixa de temperatura (220 a 473) K e pressão (1 a 690) bar. Resumos dos bancos de dados gerados para alcanos puros e misturas são apresentados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7 – Banco de dados de hidrocarbonetos puros.

Hidrocarboneto	Referência	Nº dados	T/K	P/bar
C ₁	Stephan e Lucas (1979)	589	100-520	1-700
C ₁	Carmichael, Berry e Sage (1965)	69	278-478	1-350
C ₂	Stephan e Lucas (1979)	664	300-520	1-700
C ₂	Swift, Lohrenz e Kurata (1960)	13	193-305	1-49
C ₃	Stephan e Lucas (1979)	631	175-750	1-350
C ₃	Carmichael, Berry e Sage (1964)	99	278-478	1-350
C ₄	Carmichael e Sage (1963)	113	277-433	1-350
C ₄	Kiran e Sen (1992)	99	323-443	130-690
i-C ₄	Gonzalez e Lee (1966)	155	310-510	1-550
C ₅	Kiran e Sen (1992)	138	318-443	2-450
C ₅	Reamer, Cokelet e Sage (1959)	50	310-40	6-350
C ₅	Oliveira e Wakeham (1992)	29	303-323	1-2500
C ₆	Kiran e Sen (1992)	74	313-448	75-693
C ₆	Oliveira e Wakeham (1992)	38	303-348	1-2500
C ₈	Kiran e Sen (1992)	46	323-448	80-665
C ₈	Oliveira e Wakeham (1992)	48	303-448	1-2500
C ₉	Stephan e Lucas (1979)	280	300-470	1-500
C ₁₀	Carmichael, Sage e Berry (1969)	110	277-510	1-350
C ₁₀	Ducoulumbier <i>et al.</i> (1986)	30	293-373	1-1000
C ₁₀	Oliveira e Wakeham (1992)	46	303-348	1-2500
C ₁₀	Khran e Luft (1994)	61	298-473	1-2000
C ₁₀	Audonnet e Pádua (2004)	10	303	1-762

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 8 – Banco de dados de dióxido de carbono e sistemas contendo dióxido de carbono.

Sistema	Referência	Nº dados	CO ₂ (%)	T/K	P/bar
CO ₂	Herreman, Grevendonk e De Bock (1970)	111	100	220-303	9,8-192
C ₁ +CO ₂	Dewitt e Thodos (1966)	131	24-76	323-473	30-690
C ₁ +CO ₂	Kestin e Yata (1968)	48	0-86	293-303	1-25
C ₁ +CO ₂	Locke et al. (2014)	16	43	280-328	15-65
C ₁ +CO ₂	Locke et al. (2015)	117	51,74	230-450	14-320
C ₂ +CO ₂	Diller, Poolen e dos Santos (1988)	206	25-74	210-320	20-350
C ₁₀ +CO ₂	Nourozieh, Kariznovi e Abedi (2013)	6	20-66	373	10-60
C ₁₀ +CO ₂	Cullick e Mathis (1984)	83	15-85	310-403	70-345

Fonte: Autoria Própria.

5.2 Substâncias puras

No total, cinco metodologias para o cálculo da viscosidade foram avaliadas, conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Metodologias para a predição da viscosidade avaliadas neste trabalho.

Abreviatura	Metodologia
LBC-AK	Método de Lohrenz, Bray e Clark (1964) com a densidade calculada pela equação de estado de Alani e Kennedy (1960).
LBC-SRK	Método de Lohrenz, Bray e Clark (1964) com a densidade calculada pela equação de estado de Soave, Redlich e Kwong (1949, 1972).
LBC-PR	Método de Lohrenz, Bray e Clark (1964) com a densidade calculada pela equação de estado de Peng e Robinson (1976).
ECP1	Método baseado no Princípio de Estados Correspondentes com um fluido de referência proposto por Pedersen et al. (1984, 1987).
ECP2	Método baseado no Princípio de Estados Correspondentes com dois fluidos de referência proposto por Aasberg-Petersen, Knudsen e Fredenslund (1991).

Fonte: Autoria própria.

O primeiro grupo analisado foi o de substâncias puras, um resumo geral dos dados obtidos encontra-se na Tabela 10. Como pode ser observado, para o metano, os três melhores modelos, em ordem de acurácia, foram o ECP1, ECP2 e LBC-SRK, que apresentaram *DMAR%* igual a 2,19%, 2,81% e 3,88%, respectivamente. Esses resultados

estão dentro do esperado, uma vez que o modelo ECP1 apresenta o metano como fluido de referência e o ECP2 apresenta o decano como um dos fluidos de referência.

Tabela 10 – Desvios médios absolutos relativos percentuais dos componentes puros.

Componente	Nº de dados	LBC-AK	LBC-SRK	LBC-PR	ECP1	ECP2
CO ₂	111	12,51%	35,04%	13,01%	28,05%	27,94%
C ₁	660	17,80%	3,88%	27,33%	2,19%	2,81%
C ₂	679	21,03%	5,71%	5,33%	3,59%	4,91%
C ₃	730	5,91%	18,51%	19,28%	10,70%	8,28%
i-C ₄	156	11,04%	20,37%	16,07%	14,42%	11,82%
n-C ₄	214	9,95%	19,74%	23,28%	7,64%	21,20%
n-C ₅	51	19,15%	42,64%	15,76%	24,73%	13,54%
n-C ₆	75	6,61%	41,81%	18,30%	7,82%	7,20%
n-C ₈	47	4,91%	57,67%	14,32%	9,95%	12,22%
n-C ₉	281	12,23%	65,99%	32,81%	22,50%	10,95%
n-C ₁₀	142	21,86%	72,21%	49,65%	28,51%	14,92%
Média	3146	13,93%	21,63%	20,27%	9,97%	8,81%

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 11 estão representados os desvios padrões. Observa-se que o componente para o qual os modelos dos estados correspondentes estão menos dispersos é o metano, enquanto os modelos empíricos apresentam menor dispersão, isto é, menor desvio padrão, diferente de acordo com a equação de estado utilizada. A maior dispersão atingida entre as viscosidades calculadas e as viscosidades experimentais foi para o decano em cada um dos modelos.

Tabela 11 – Desvios padrões obtidos para os componentes puros.

Componentes	LBC-AK	LBC-SRK	LBC-PR	ECP1	ECP2
CO ₂	0,01809	0,05204	0,01461	0,04651	0,04413
C ₁	0,01995	0,00304	0,07376	0,00164	0,00207
C ₂	0,01122	0,00541	0,01090	0,00804	0,00857
C ₃	0,00835	0,06078	0,09055	0,03215	0,01809
i-C ₄	0,01273	0,02787	0,04351	0,02138	0,01597
n-C ₄	0,01340	0,03710	0,05894	0,01430	0,01522
n-C ₅	0,03225	0,07863	0,03732	0,04432	0,02608
n-C ₆	0,01611	0,11447	0,06167	0,02285	0,02251
n-C ₈	0,01897	0,23490	0,07624	0,04748	0,04232
n-C ₉	0,05696	0,33491	0,19202	0,13525	0,04422
n-C ₁₀	0,24075	0,67599	0,53987	0,28097	0,18062

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 12 estão disponíveis os valores de BIAS. Percebe-se que todos os modelos podem ser considerados parciais, já que em nenhum deles o valor de BIAS foi nulo, mostrando que os modelos possuem espaço para melhoria. O modelo LBC-AK apresentou grande maioria dos resultados subestimados quando comparados com a viscosidade experimental, com exceção dos resultados para o etano, que foram superestimados. O modelo de LBC-SRK retornou valores subestimados para cada um dos componentes analisados, sejam estes hidrocarbonetos ou o CO₂. Em contrapartida o modelo LBC-PR forneceu resultados superestimados para a grande maioria dos componentes analisados. O modelo ECP1, assim como o LBC-SRK, forneceu resultados subestimados para todos os casos. Por fim, o modelo ECP2 não apresentou comportamento bem definido para os componentes analisados, de modo que de acordo com o valor da BIAS total seria o modelo mais próximo de ser imparcial.

Tabela 12 – BIAS obtido para os componentes puros.

Componentes	LBC-AK	LBC-SRK	LBC-PR	ECP1	ECP2
CO ₂	-0,01640	-0,04660	-0,01250	-0,03685	-0,03622
C ₁	-0,00645	-0,00148	0,02918	-0,00073	-0,00027
C ₂	0,00410	-0,00283	0,00305	-0,00135	0,00037
C ₃	-0,00472	-0,03400	0,04476	-0,01624	-0,00878
i-C ₄	-0,00935	-0,02080	0,01785	-0,01419	-0,00759
n-C ₄	-0,01045	-0,02725	0,03669	-0,00902	0,00403
n-C ₅	-0,03177	-0,07629	0,01396	-0,04101	-0,02019
n-C ₆	-0,00491	-0,10674	0,05014	-0,01354	0,01844
n-C ₈	-0,00316	-0,21290	-0,05661	-0,00401	0,03903
n-C ₉	-0,05005	-0,29304	-0,15447	-0,09024	0,02563
n-C ₁₀	-0,16171	-0,51100	-0,38237	-0,14273	-0,05076
Total	-0,01577	-0,06954	-0,01037	-0,02238	-0,00270

Fonte: Autoria própria.

Considerando o banco de dados como um todo e analisando a quantidade de valores subestimados e superestimados dos modelos, nota-se que o modelo que apresenta maior predominância de um sinal é o LBC-SRK, com os sinais majoritariamente negativos, enquanto o modelo que se mostra com maior equilíbrio entre os sinais é o modelo ECP2, seguido pelos modelos de LBC-PR e pelo modelo ECP1, como pode ser observado na Tabela 13

Tabela 13 – Quantidade de sinais de cada método para os componentes puros.

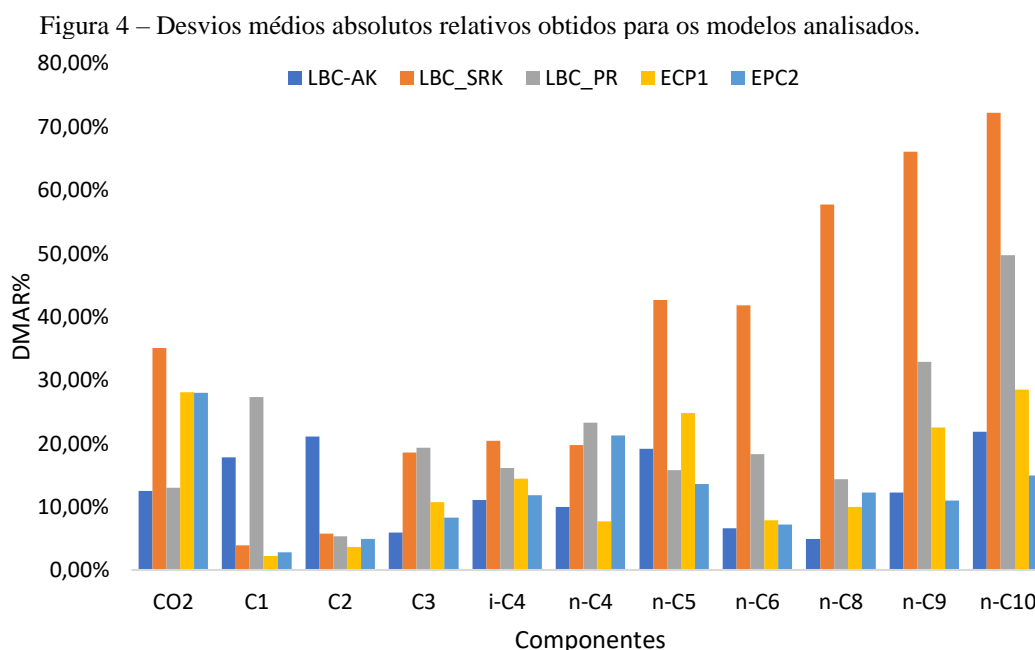
Sinal	LBC-AK	LBC-SRK	LBC-PR	ECP1	ECP2
(+)	1100	678	1854	1214	1800
(-)	2046	2468	1292	1932	1346
Sinal	Negativo	Negativo	Positivo	Negativo	Positivo

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4 são apresentados os valores de DMRA% obtidos para cada modelo, em função do componente analisado. Como pode ser observado, para os hidrocarbonetos com cadeia menor que 5 carbonos os DMAR% para a maioria dos modelos mantiveram-se inferiores a 25%, exceto para o modelo LBC-PR.

Nota-se que à medida que a cadeia carbônica aumenta o modelo LBC-SRK apresenta desvios cada vez mais elevados, de forma que os resultados fornecidos possam ser problemáticos para hidrocarbonetos com cadeia a partir de 5 carbonos ou mesmo para o CO₂ puro.

O modelo ECP2 forneceu para todos os hidrocarbonetos analisados desvio menores que 20%, ultrapassando essa marca apenas para o dióxido de carbono. Para o decano apenas o modelo LBC-AK e os modelos dos estados correspondentes mantiveram-se em faixas aceitáveis, com a ordem de acurácia sendo ECP2, LBC-AK e ECP1.



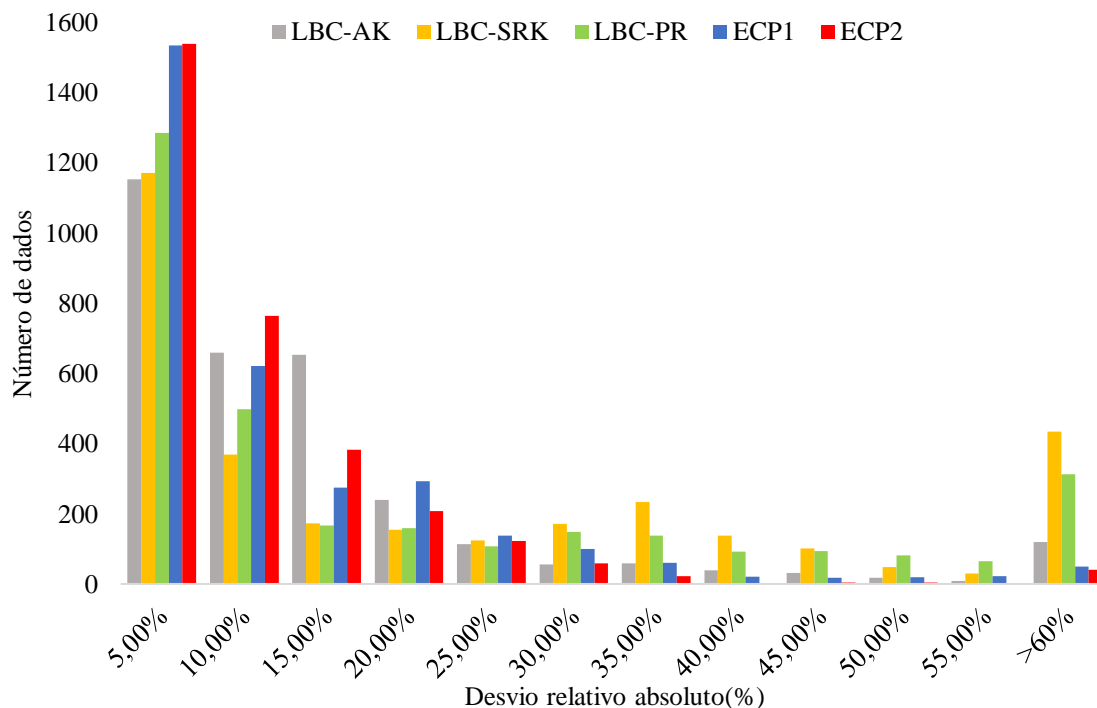
Fonte: Autoria Própria.

Como pode ser observado na Figura 5, apesar dos desvios atingidos para o modelo LBC-SRK com o aumento da cadeia carbônica, observa-se que este modelo apresentou

ampla maioria de desvios menores que 5%, justifica-se esse comportamento pelo fato do banco de dados ser majoritariamente composto por hidrocarbonetos leves.

Novamente, o modelo que mais se destaca em termos de precisão é o ECP2, com mais de 70% dos resultados atingindo DMAR% menores que 10%, com apenas uma quantidade mínima atingindo desvios maiores que 60%. O modelo ECP1 mostra a segunda melhor distribuição, seguido pelos modelos LBC-AK e LBC-PR.

Figura 5 – Distribuição de desvios relativos absolutos percentuais.



Fonte: Autoria própria.

5.3 Misturas binárias contendo hidrocarbonetos e CO₂

Na Tabela 14 são apresentados os valores de DMAR% obtidos para as misturas binárias entre hidrocarbonetos e dióxido de carbono, mais precisamente misturas entre C₁ + CO₂, C₂ + CO₂ e C₁₀ + CO₂. Observando-se os valores obtidos para cada modelo, tem-se que o ECP2 segue sendo superior na maioria dos casos, mas o modelo LBC-SRK apresenta melhor capacidade preditiva para a mistura de dióxido de carbono e metano, em contrapartida os valores que apresentaram maior desvio foram os valores obtidos por meio do modelo de LBC-AK, com DMAR de 25,93%. O ECP2 foi o que apresentou os menores desvios, DMAR de 10,12%, superando ligeiramente o modelo ECP1, DRAM 10,46%. Enquanto isso, os modelos LBC-AK e LBC-PR apresentaram desvios maiores que 20%.

Tabela 14 – Desvios médios absolutos relativos percentuais das misturas binárias contendo CO₂.

Sistema	Nº Dados	LBC-AK	LBC-SRK	LBC-PR	ECP1	ECP2
C ₁ + CO ₂	317	7,60	3,89	8,13	4,87	4,81
C ₂ + CO ₂	207	37,24	13,61	37,76	12,61	13,06
n-C ₁₀ + CO ₂	89	64,91	49,55	32,26	25,39	22,15
Média	613	25,93	13,80	21,64	10,46	10,12

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 15 mostra que os desvios padrões obedeceram a seguinte ordem crescente: ECP2, ECP1, LBC-AK, LBC-PR e LBC-SRK. Com o menor desvio padrão para a mistura entre metano e dióxido de carbono e o maior desvio padrão para a mistura entre decano e dióxido de carbono sendo atingido pelo mesmo modelo, isto é, o modelo LBC-SRK. O modelo ECP1 ficou em segundo, perdendo apenas para o ECP2, mostrando a qualidade dos modelos dos estados correspondentes ao realizarem as predições.

Tabela 15 – Desvios padrões obtidos para as misturas binárias entre hidrocarbonetos e CO₂.

Componente	LBC-AK	LBC-SRK	LBC-PR	ECP1	ECP2
C ₁ + CO ₂	0,00315	0,00168	0,00465	0,00197	0,00221
C ₂ + CO ₂	0,02568	0,02239	0,06086	0,01423	0,01369
n-C ₁₀ + CO ₂	0,16231	0,24855	0,14732	0,10502	0,05674
Total	0,06356	0,09545	0,06632	0,04082	0,02306

Fonte: Autoria própria.

Assim como para os componentes puros, na Tabela 16 apresentam-se os valores de BIAS calculados para as misturas analisadas. Com base nos valores dispostos, é possível notar que os modelos de LBC-AK e ECP2 superestimaram as viscosidades calculadas para todas as composições avaliadas. Já os demais modelos apresentaram valores superestimados e subestimados, sendo que para a mistura metano e dióxido todos os BIAS determinados indicam que os resultados foram superestimados. Além disso, o modelo LBC-SRK subestimou a viscosidade do decano em margem maior se comparado aos outros modelos.

Tabela 16 – BIAS obtido para misturas binárias entre hidrocarbonetos e CO₂.

Componente	LBC-AK	LBC-SRK	LBC-PR	ECP1	ECP2
C ₁ + CO ₂	0,001420	0,000241	0,002802	0,001447	0,001360
C ₂ + CO ₂	0,020944	-0,012895	0,042366	-0,000667	0,002022
n-C ₁₀ + CO ₂	0,126751	-0,190040	-0,092397	-0,055709	0,026770
Total	0,026210	-0,031821	0,002340	-0,007565	0,005273

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os dados da Tabela 17, o comportamento dos sinais é condizente com os valores atingidos para os modelos ECP2 e LBC-AK, e o modelo LBC-SRK apresenta maior oscilação entre valores subestimados e superestimados. É interessante notar que apesar da baixa oscilação entre valores positivos e negativos, o valor do BIAS do modelo ECP2 foi o segundo menor, o que pode indicar sua menor parcialidade, já que uma menor quantidade de valores no somatório será anulada.

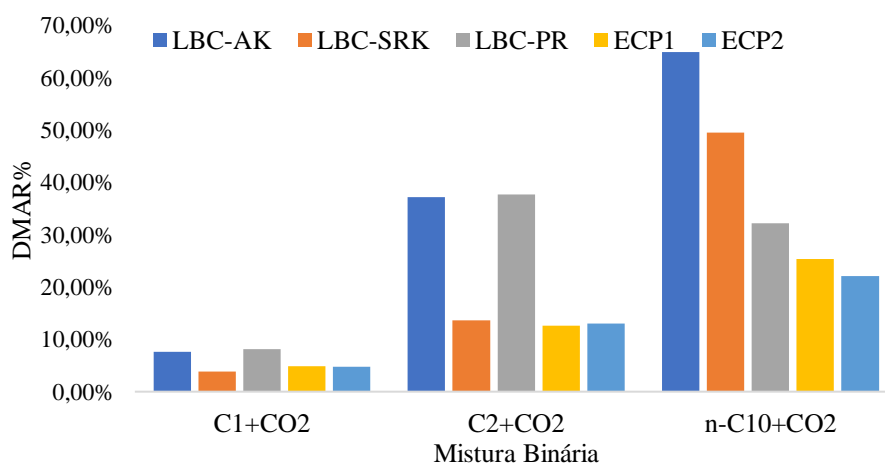
Tabela 17 – Predominância de sinais de cada método para as misturas binárias de hidrocarbonetos com CO₂.

Contagem	LBC-AK	LBC-SRK	LBC-PR	ECP1	ECP2
(+)	535	301	513	477	537
(-)	78	312	100	136	76
Sinal	Positivo	Negativo	Positivo	Positivo	Positivo

Fonte: Autoria própria.

No Gráfico 3 é possível observar o comportamento dos modelos preditivos a medida que a cadeia carbonica aumenta, observa-se que o modelo menos influenciado para o aumento da cadeia carbonica é o ECP2, com DRAM% bem próximos uns dos outros e com maior desvio médio pouco superior a 20%, em seguida o modelo mais preciso e menos afetado é o ECP1, enquanto que o modelo com maior sensibilidade foi o de LBC-AK. Além disso, o modelo LBC-PR mostrou desvio maior para a mistura entre dióxido de carbono e etano do que para a mistura com decano e dióxido de carbono.

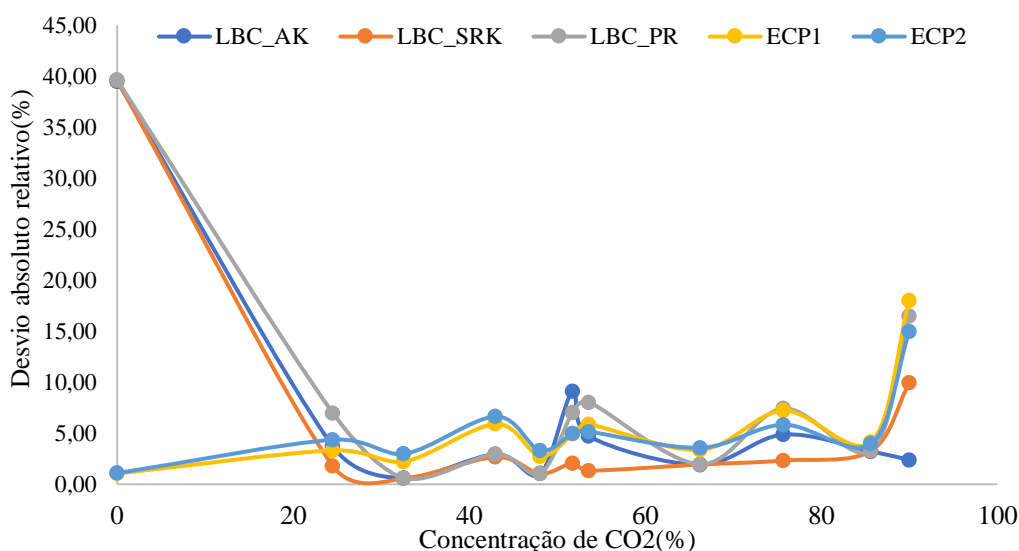
Figura 6 – Desvios médios absolutos relativos dos modelos com o aumento da massa molar dos hidrocarbonetos em misturas binárias com dióxido de carbono.



Fonte: Autória Própria.

As Figuras 7 a 9 permitem observar a influência da concentração de dióxido de carbono na precisão dos modelos em cada uma das misturas. Na Figura 7, que retrata a mistura C_1+CO_2 , observa-se que o modelo que apresentou melhores resultados para concentrações de dióxido de carbono maiores que 20% foi o LBC-SRK, porém para concentrações menores de CO_2 o modelo atinge valores elevados de DRAM%. Por outro lado, os modelos baseados no Princípio dos Estados Correspondentes apresentaram resultados satisfatórios para todas as concentrações de CO_2 .

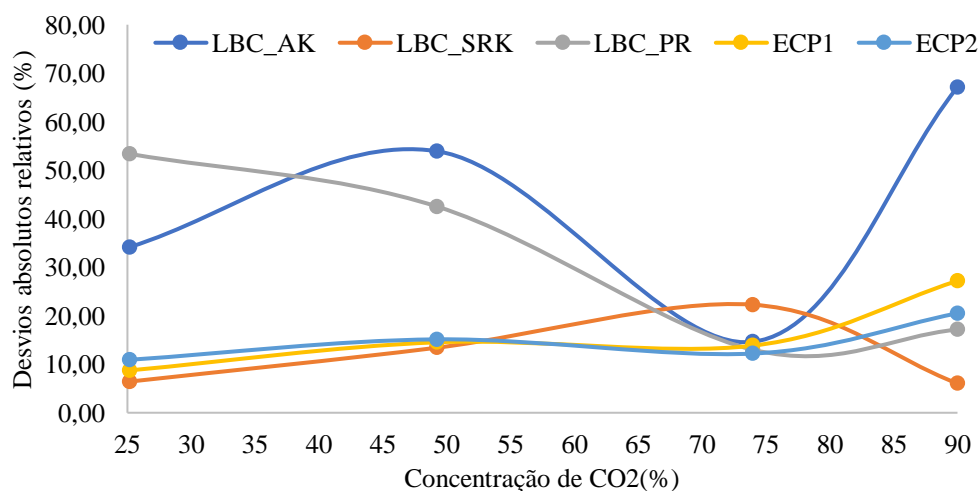
Figura 7 – Desvio médio relativo absoluto obtidos para mistura binária entre C_1 e CO_2 .



Fonte:Autória Própria.

Para a composição C_2+CO_2 , retratada na Figura 8, o modelo LBC-SRK valores de DRAM% melhores que os demais modelos empíricos, e os modelos ECP1 e ECP2 mostraram-se ainda mais precisos quando comparados aos demais.

Figura 8 – Desvio médio relativo absoluto obtidos para mistura binária entre C_2 e CO_2 .

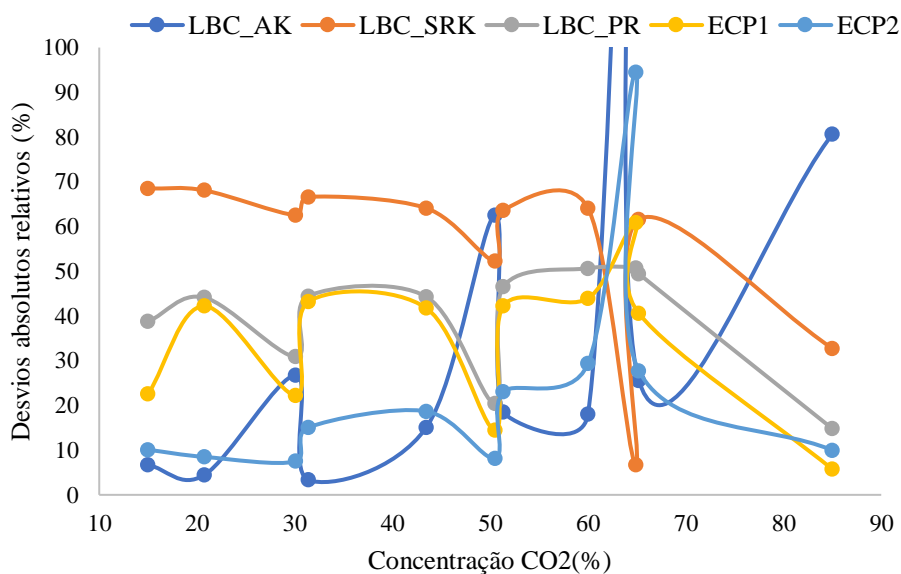


Fonte:Autória Própria.

Para o sistema $C_{10}+CO_2$, apresentado na Figura 9, o modelo empírico que apresentou o melhor ajuste foi o LBC-AK, mas apenas para concentrações menores que 50% de dióxido de carbono. Contudo, para esse último tipo de mistura, o modelo ECP2 foi o que apresentou melhores resultados entre os analisados, exceto para concentração de aproximadamente 65% de decano, onde o comportamento é distante dos outros pontos, fugindo de qualquer tendência.

Em geral, os modelos dos estados correspondentes, ECP1 e ECP2, mantiveram-se estáveis em relação à concentração do CO_2 , enquanto os modelos LBC-AK, LBC-SRK e LBC-PR mostraram comportamentos oscilatórios com a concentração de CO_2 .

Figura 9 – Desvio médio relativo absoluto obtidos para mistura binária entre C_{10} e CO_2 .



Fonte: Autoria própria

6 CONCLUSÃO

Os modelos avaliados neste trabalho mostraram-se úteis na realização de predições de viscosidade de hidrocarbonetos puros e misturas binárias entre hidrocarbonetos e dióxido de carbono. Para se utilizar o modelo de Lohrenz, Bray e Clark (1964), deve-se optar por utilizar a equação de Alani e Kennedy (1960) para o cálculo da densidade molar, caso os componentes do fluido de interesse possuam cadeias carbônicas com dez ou menos carbonos ou que possuam dados de fração pesadas, caso contrário, a equação é limitada pelos coeficientes fornecidos pelos autores, indo apenas do metano ao decano.

Na necessidade de utilizar o modelo LBC para predição de viscosidade de misturas ricas em dióxido de carbono recomenda-se, baseando-se nos resultados do presente trabalho, utilizar a equação de Soave-Redlich-Kwong para o cálculo da densidade.

Os modelos que apresentam melhores resultados gerais foram os modelos baseados no Princípio dos Estados Correspondentes, com o modelo ECP2 modificado sendo adequado para realizar a predição de qualquer composição analisada, enquanto o ECP1 apresenta resultados incertos para hidrocarbonetos de cadeias longas, como o decano.

Com base nos resultados apresentados e nas considerações descritas, o modelo mais indicado para realizar a predição de viscosidade tanto para hidrocarbonetos puros, quanto para misturas ricas em dióxido de carbono é o modelo de Aasberg, Knudsen e Fredenslund (1991), utilizando o modelo de Huber, Laesecke e Xiang (2005) para o cálculo da viscosidade do decano, o qual apresentou desvio médio absoluto relativo de 8,81% para os hidrocarbonetos puros e de 10,12% para misturas com eleva concentração de dióxido de carbono. No entanto, para os casos em que apenas hidrocarbonetos leves (C_1 - C_4) estiverem presentes, o modelo ECP1 é o indicado, o qual apresentou DRAM% de 9,97% para substâncias puras e de 10,46% para as misturas binárias com CO_2 , respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN, K.; KNUDSEN, K.; FREDENSLUND, A. Prediction of viscosities of hydrocarbon mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 70, n. 2–3, p. 293-308, 1991. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)85041-R](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)85041-R).

ABOU-KASSEM, J. H.; FAROUD ALI, S. M.; ISLAM, M. R. **Petroleum reservoir simulation: a basic approach**. Houston: Gulf Publishing Company, 2006.

ADACHI, Y. A.; LU, B. C-Y.; SUGIE, H. A four-parameter equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 11, n. 1, p. 29-48, 1983. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(83\)85004-3](https://doi.org/10.1016/0378-3812(83)85004-3).

AHMED, T. **Reservoir Engineering Handbook**. 5. ed. Houston: Gulf Professional Publishing, 2018.

ALANI, G. H.; KENNEDY, H. T. Volumes of liquid hydrocarbons at high temperatures and pressures. **Transactions of the AIME**, v. 219, n. 1, p. 288-292, 1960. DOI: <https://doi.org/10.2118/1399-G>.

AUDONNET, F.; PÁDUA, A. A. H. Viscosity and density of mixtures of methane and n-decane from 298 to 393 K and up to 75 MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 216, n. 2, p. 235-244, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2003.10.017>.

BENEDICT, M.; WEBB, G. B.; RUBIN, L. C. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures I. Methane, ethane, propane and n-butane. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 4, p.334-345, 1940. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1750658>.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2002.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Desafios do pré-sal**: documento de apoio ao PNE 2050. 2018. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-457/Desafios%20do%20Pre-Sal.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2022.

CARMICHAEL, L. T.; SAGE, B. H. Viscosity of a hydrocarbons. Butane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 8, n. 4, p. 612-616, 1963. DOI: <https://doi.org/10.1021/jc60019a048>.

CARMICHAEL, L. T.; BERRY, V. M.; SAGE, B. H. Viscosity of a hydrocarbons. Propane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 9, n. 3, p. 411-415, 1964. DOI: <https://doi.org/10.1021/je60022a038>.

CARMICHAEL, L. T.; BERRY, V. M.; SAGE, B. H. Viscosity of a hydrocarbons. Methane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 10, n. 1, p. 57-61, 1965. DOI: <https://doi.org/10.1021/je60024a020>.

CARMICHAEL, L. T.; BERRY, V. M.; SAGE, B. H. Viscosity of a hydrocarbons. Decane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 14, n. 1, p. 27-31, 1969. DOI: <https://doi.org/10.1021/je60040a009>.

CHRISTENSEN, P. L.; FREDENSLUND, A. A. **A corresponding states model for the thermal conductivity of gases and liquids**. *Chemical Engineering Science*, v. 35, n. 4, p. 871-875, 1980. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(80\)85073-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)85073-1).

COELHO, J. M. Os desafios para a infraestrutura de escoamento na maximização do valor das reservas de óleo e gás do pré-sal. *In: FÓRUM TÉCNICO PRÉ-SAL PETRÓLEO*, 2. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2019. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/sala-de-imprensa/noticias/Documents/EPE_2%C2%BA%20F%C3%93RUM%20T%C3%89CNICO%20PR%C3%89-SAL%20PETRÓLEO_ESCOAMENTO%20DE%20G%C3%81S%20NATURAL%20DO%20PR%C3%89-SAL_JOS%C3%89%20MAURO_20191125.pdf. Acesso em: 15 ago. 2019.

CULLICK, A. S.; MATHIS, M. L. Densities and viscosities of mixtures of carbon dioxide and n-decane from 310 to 403 K and 7 to 30 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 29, n. 4, p. 393-396, 1984. DOI: <https://doi.org/10.1021/je00038a008>.

D'ALMEIDA, K. S. et al. **Ocorrência de CO2 em campos petrolíferos na margem leste brasileira**. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2018. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/ocorrencia-de-co2-em-campos-petroliferos-na-margem-leste-brasileira>. Acesso em: 15 ago. 2022.

DANDEKAR, A. Y. **Petroleum reservoir rock and fluid properties**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.

DANESH, A. **PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids**. Amsterdam: Elsevier, 1998.

DEWITT, K. J.; THODOS, G. Viscosities of binary mixtures in the dense gaseous state: The methane-carbon dioxide system. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 44, n. 3, p. 148-151, 1966. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450440305>.

DILLER, D. E. *et al.* Measurements of the viscosities of compressed fluid and liquid carbon dioxide + ethane mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 33, n. 4, p. 460-464, 1988. DOI: <https://doi.org/10.1021/je00054a020>.

DO CARMO, F. R. **Modelagem do comportamento de fases e propriedades volumétricas dos fluidos de reservatórios de petróleo utilizando equações cúbicas e não cúbicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/4030?locale=en>. Acesso em: 15 ago. 2022.

DO CARMO, F. R. *et al.* A new method for predicting the isobaric heat capacity of biodiesel-related esters based on the corresponding states principle. **Fluid Phase Equilibria**, v. 521, p. 112734, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112734>.

DUCOULOMBIER, D. *et al.* Pressure (1-1000 bars) and temperature (20-100.degree.C) dependence of the viscosity of liquid hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 8, p. 1962-1700, 1986. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100399a047>.

ELY, J. F.; MARRUCHO, I. M. F. The corresponding-states principle. *In*: SENGERS, J. V. *et al.* (Ed.). **Equations of state for fluids and fluid mixtures**. Amsterdam: Elsevier, 2000. p. 289-320.

FANCHI, J. R. **Principles of applied reservoir simulation**. Houston: Gulf Professional Publishing, 2018.

FÁVERO, L. P.; BELFIORE, P. **Manual de análise de dados: estatística e modelagem multivariada com Excel, SPSS e Stata**. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

GONZALEZ, M. H.; LEE, A. Viscosity of isobutane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 11, n. 3, p. 357-359, 1966. DOI: <https://doi.org/10.1021/je60030a019>.

HANLEY, H. J. M.; MCCARTY, R. D.; HAYNES, W. M. Equations for the viscosity and thermal conductivity coefficients of methane. **Cryogenics**, v. 15, n. 7, p. 413-417, 1975. DOI: [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(75\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0011-2275(75)90010-7).

HERREMAN, W.; GREVENDONK, W.; DE BOCK, A. Shear viscosity measurements of liquid carbon dioxide. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 1, p. 185-189, 1970. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1673763>.

HUBER, M. L.; LAESECKE, A.; XIANG, H. W. Viscosity correlations for minor constituent fluids in natural gas: N-octane, n-nonane and n-decane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 228-229, p. 401–408, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.03.008>.

JAUBERT, J.-N.; AVAULLEE, L.; SOUVAY, J.-F. A crude oil data bank containing more than 5000 PVT and gas injection data. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 34, n. 1-4, p. 65–107, jun. 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(02\)00153-5](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(02)00153-5).

JENSEN, B. H.; FREDENSLUND, A. A simplified flash procedure for multicomponent mixtures containing hydrocarbons and one non-hydrocarbon using two-parameter cubic equations of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 10, p. 2129-2134, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00070a032>.

JOSSI, J. A.; STIEL, L. I.; THODOS, G. The viscosity of pure substances in the dense gaseous and liquid phases. **AIChE Journal**, v. 8, n. 1, p. 59-63, 1962. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690080116>.

KAMEL, A.; ALOMAIR, O.; ELSHARKAWY, A. Measurements and predictions of Middle Eastern heavy crude oil viscosity using compositional data. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 173, p. 990-1004, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.10.062>.

KASHEFI, K. **Measurement and modelling of interfacial tension and viscosity of reservoir fluids**. Tese (Doutorado em Engenharia de Petróleo) – Insitute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh, 2012. Disponível em: https://www.ros-test.hw.ac.uk/bitstream/handle/10399/2567/KashefiK_0112_pe.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 15 ago. 2022.

KESTIN, J.; YATA, J. Viscosity and diffusion coefficient of six binary mixtures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 11, p. 4780-4791, 1968. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1669960>.

KIRAN, E.; SEN, Y. L. High-pressure viscosity and density of n-alkanes. **International Journal of Thermophysics**, v. 13, p. 411-442, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00503880>.

KRAHN, U. G.; LUFT, G. Viscosity of several liquid hydrocarbons in the temperature range 298-453 K at pressures up to 200 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 39, n. 4, p. 670-672, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1021/je00016a006>.

LOCKE, C. R. *et al.* Improved methods for gas mixture viscometry using a vibrating wire clamped at both ends. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 5, p. 1619-1628, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/je500083n>.

LOCKE, C. R. *et al.* Viscosity of $\{x\text{CO}_2 + (1 - x)\text{CH}_4\}$ with $x = 0.5174$ for temperatures between (229 and 348) K and pressures between (1 and 32) MPa. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 87, p. 162-167, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.03.007>.

LOHRENZ, J.; BRAY, B. G.; CLARK, C. R. Calculating viscosities of reservoir fluids from their compositions. **Journal of Petroleum Technology**, v. 16, n. 10, p. 1171-1176, 1964. DOI: <https://doi.org/10.2118/915-PA>.

MATTAX, C. C.; DALTON, R. L. Reservoir Simulation (includes associated papers 21606 and 21620). **Journal of Petroleum Technology**, v. 42, n. 06, p. 692-695, 1990. DOI: <https://doi.org/10.2118/20399-PA>.

MCCARTY, R. D. A modified Benedict-Webb-Rubin equation of state for methane using recent experimental data. **Cryogenics**, v. 14, n. 5, p. 276-280, 1974. DOI: [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(74\)90228-8](https://doi.org/10.1016/0011-2275(74)90228-8).

MO, K. C.; GUBBINS, K. E. Conformal solution theory for viscosity and thermal conductivity of mixtures. **Molecular Physics**, v. 31, n. 3, p. 825-847, 1975. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268977600100631>.

NOUROZIEH, H.; KARIZNOVI, M.; ABEDI, J. Measurements and predictions of density and carbon dioxide solubility in binary mixtures of ethanol and n-decane. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 377-384, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.11.017>.

OLIVEIRA, C. M. B. P.; WAKEHAM, W. A. The viscosity of five liquid hydrocarbons at pressures up to 250 MPa. **International Journal of Thermophysics**, v. 13, p. 773-790, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00503906>.

PEDERSEN, K. S. *et al.* Viscosity of crude oils. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 6, p. 1011-1016, 1984. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(84\)87009-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(84)87009-8).

PEDERSEN, K. S.; FREDENSLUND, A. An improved corresponding states model for the prediction of oil and gas viscosities and thermal conductivities. **Chemical Engineering Science**, v. 42, p. 182-186, 1987. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80225-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80225-7).

PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, p. 163-170, 1984. DOI: <https://doi.org/10.1021/i200024a027>.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L. .; SHAIKH, J. A. **Phase behavior reservoir fluids of petroleum**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976. DOI: <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.

REAMER, H. H.; COKELET, G.; SAGE, B. H. viscosity of fluids at high pressures. Rotating cylinder viscometer and viscosity of n-pentane. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 8, p. 1422-1428, 1959. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60152a058>.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. **Chemical Review**, v. 44, p. 233–244, 1949. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60137a013>.

RICCOMINI, C.; SANT´ANNA, L. G.; TASSINARI, C. C. G. Pré-sal: geologia e exploração. **Revista USP**, n. 95, p. 33-42, 2012. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/revusp/article/view/52236/56272>. Acesso em: 15 ago. 2022.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatório de petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified redkh-kwong EOS. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197-1203, 1972. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4).

SOUZA, L. S. O mercado internacional do petróleo e o pré-sal brasileiro. **Revista da Escola de Guerra Naval**, v. 27, n. 1, p. 239-270, 2021. Disponível em: <https://revista.egn.mar.mil.br/index.php/revistadaegn/article/view/1115>. Acesso em: 15 ago. 2022.

STEPHAN, K.; LUCAS, K. **Viscosity of dense fluids**. New York: Springer, 1979.

SWIFT, G. W.; LOHRENZ, J.; KURATA. Liquid viscosities above the normal boiling point for methane, ethane, propane, and n-butane. *AIChE Journal*, v. 6, n. 3, p. 415-419, 1960. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690060314>.

TEJA, A. S.; RICE, P. Generalized corresponding states method for the viscosities of liquid mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 20, n. 1, p. 77-81, 1981. DOI: <https://doi.org/10.1021/i100001a015>.

WILLMAN, B.; TEJA, A. S. Characteristic viscosity as a third parameter in corresponding states calculations of transport properties: part II. undefined mixtures. **The Chemical Engineering Journal**, v. 37, n. 2, p. 71-78, 1988. DOI: [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(88\)80031-5](https://doi.org/10.1016/0300-9467(88)80031-5).

YANES, J. F. R. *et al.* Experimental study of the phase behavior of methane and crude oil mixtures. **Fuel**, v. 255, p. 115850, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115850>.