



EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS COMPLEXAS RECONSTRUÍDAS
MOLECULARMENTE UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO SAFT- γ MIE

Diego Telles Fernandes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Rio de Janeiro
Dezembro de 2023

EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS COMPLEXAS RECONSTRUÍDAS
MOLECULARMENTE UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO SAFT- γ MIE

Diego Telles Fernandes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Aprovada por: Prof. Dr. Frederico Wanderley Tavares
Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi
Prof. Dr. Dirceu Noriler
Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
DEZEMBRO DE 2023

Fernandes, Diego Telles

EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS
COMPLEXAS RECONSTRUÍDAS
MOLECULARMENTE UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE
ESTADO SAFT- γ Mie/Diego Telles Fernandes. – Rio de
Janeiro: UFRJ/COPPE, 2023.

XXIV, 142 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Frederico Wanderley Tavares

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de
Engenharia Química, 2023.

Referências Bibliográficas: p. 103 – 118.

1. reconstrução molecular. 2. reconstrução estocástica.
3. maximização entrópica. 4. SAFT- γ Mie. 5.
desasfaltação. 6. equilíbrio líquido-líquido. 7. ELL. I.
Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal
do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia
Química. III. Título.

*À memória de Gilda, minha avó,
que estaria cheia de orgulho
desta conquista.*

Agradecimentos

É interessante pensar que esse é um dos poucos registros das minhas relações ao longo da vida. Gostaria de começar agradecendo a minha família. A minha mãe Rebeca, meu pai Jorge, meus irmãos Iuri e Clara e a Roberto pelo carinho, amor e pelos esforços para que eu pudesse estudar.

A minha companheira Evelin, muito obrigado. Por me dar o prazer e oportunidade de compartilhar a vida, por me incentivar a entrar nesse mestrado, por ser ouvidos em todas as etapas deste trabalho e por comemorar cada pequena vitória juntos, inclusive essa.

Aos diretamente envolvidos nesta dissertação, principalmente, ao meu amigo, orientador e parceiro nesta empreitada Helton Maciel, muito obrigado. Começamos a desbravar a reconstrução molecular juntos, chegamos até aqui e iremos adiante. Inclusive, recomendo a leitura de sua dissertação, frequentemente citada neste texto. As minhas amigas, e colegas de trabalho, Radha, Danielle e Adriana obrigado pela parceria, apoio, acolhimento e pelos dados experimentais. Aos amigos da Unicamp Karina e Tarcísio obrigado pela troca de ideias e contribuições diretas e indiretas ao texto e aos algoritmos. Aos meus orientadores Argimiro e Fred, muito obrigado pela escuta, opiniões e comentários precisos. A Iuri Segtovich, por me ajudar com a SAFT. Aos meus professores da graduação Ana Gondim, Sergio Bello, Luiz Pontes, Diniz, e a Rosângela que, além dos conhecimentos compartilhados, ajudaram a resgatar a documentação necessária para inscrição no mestrado. Ao meu professor de inglês Marcos, por me ajudar a entender tantos artigos ao longo desta caminhada. Por fim, gostaria de agradecer também a Petrobras e a UFRJ pela oportunidade.

Obrigado aos que não contribuíram diretamente com este trabalho, mas foram fundamentais nos momentos de decompressão e desabafo. Aos meus amigos de Salvador que sempre estão presentes, apesar da distância, Laert, Tarcísio, Daniel, Lucas e Tiago. A Fran, Fred, Francis, Lídia, Vinicius, Lúcia, Fernando e todos da minha família do Sul em terras cariocas. Aos meus amigos do Rio Thaís, Pedro, Paula, Fabio, Márcia e Rafa. Vocês todos fazem parte da minha vida e felicidade.

*“A equação me propõe,
Computador me resolve*

(...)

*Nos braços de 2000 anos,
eu nasci sem ter idade*

*Sou casado, sou solteiro,
sou baiano, estrangeiro*

*Meu sangue é de gasolina,
correndo não tenho mágoa*

*Meu peito é de sal de fruta,
ferendo num copo d’água”*

2001—Tom Zé e Rita Lee (1968)

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS COMPLEXAS RECONSTRUÍDAS MOLECULARMENTE UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO SAFT- γ MIE

Diego Telles Fernandes

Dezembro/2023

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Programa: Engenharia Química

Cálculos de equilíbrio de fases envolvendo misturas complexas são um desafio na indústria do petróleo, principalmente para as frações mais pesadas cujas moléculas são desconhecidas. O método de caracterização por pseudo-componentes, associados a equações de estado cúbicas, falham na modelagem do equilíbrio de fases de sistema complexos. Neste contexto, este trabalho utiliza a metodologia de reconstrução molecular unida a equação de estado SAFT- γ Mie para os cálculos de equilíbrio de fases. A reconstrução molecular propõe uma mistura de moléculas para representar uma corrente, baseando-se num amplo conjunto de propriedades, e apresenta três etapas. A primeira é a Reconstrução Estocástica, em que os parâmetros do modelo são estimados para a corrente a ser reconstruída. A segunda, proposta neste trabalho, é a Redução por Amostragem que seleciona um conjunto de moléculas a partir dos parâmetros convergidos. A terceira é a Maximização Entrópica, que estima a composição da mistura reconstruída. As moléculas geradas são transformadas nos grupos da equação de estado SAFT- γ Mie para realização dos cálculos de equilíbrio de fases. Estes foram validados a partir da comparação com dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do processo de desasfaltação, para dois resíduos de vácuo, um pós-sal e outro pré-sal, em duas temperaturas (50 e 70°C) e em três níveis da razão solvente/óleo. Concluiu-se que as moléculas geradas pela reconstrução molecular representam de forma satisfatória as correntes. Os cálculos de equilíbrio indicaram a formação das fases líquidas, cujas propriedades são aderentes com as experimentais, indicando que o modelo capturou a força motriz do processo. Os rendimentos das fases se mostraram aderentes à temperatura de 70°C, mas não tiveram bom desempenho a 50°C. O comportamento do rendimento com a razão solvente/óleo mostrou-se condizente com o observado experimentalmente, mas não foi observada a mesma aderência quanto à temperatura. Estas conclusões indicam que a metodologia proposta é promissora para modelagem do equilíbrio de fases de misturas complexas, mas melhorias ainda são possíveis.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PHASE EQUILIBRIUM OF MOLECULARLY RECONSTRUCTED COMPLEX MIXTURES USING THE SAFT- γ MIE EQUATION OF STATE

Diego Telles Fernandes

December/2023

Advisors: Argimiro Resende Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Department: Chemical Engineering

Phase equilibrium calculations involving complex mixtures are challenging in the petroleum industry, particularly for the heavier fractions whose molecules are unknown. The characterization method using pseudocomponents, associated with cubic equations of state, needs to be more accurate in modeling the phase equilibrium of complex systems. In this context, this study employs the molecular reconstruction methodology together with the SAFT- γ Mie equation of state for phase equilibrium calculations. Molecular reconstruction proposes a mixture of molecules to represent a stream based on a comprehensive set of properties and consists of three steps. The first is Stochastic Reconstruction, in which model parameters are estimated. The second, proposed in this work, is Sampling Reduction, which selects a set of molecules from the converged parameters. The third is Entropy Maximization, which estimates the composition of the reconstructed mixture. The generated molecules are then mapped onto the groups of the SAFT- γ Mie equation of state. Experimental liquid-liquid equilibrium data from the deasphalting process were employed to validate the methodologies. These experiments were conducted with two vacuum residues, one from post-salt Brazilian oil and the other from pre-salt, at two temperatures (50 and 70°C) and three levels of solvent-oil ratios. It was concluded that the molecules generated by molecular reconstruction adequately represent the streams. The equilibrium calculations indicated the formation of liquid phases, whose properties are consistent with the experimental ones, indicating that the model captured the driving force of the process. Phase yields exhibited adherence at 70°C but did not achieve good performance at 50°C. The yield behavior concerning to the solvent-oil ratio matched the experimental observations, the same adherence was not observed in terms of temperature. These conclusions suggest that the proposed methodology holds promise for process modeling, but further improvements are still possible.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Lista de Algoritmos	xviii
Lista de Símbolos	xx
Lista de Abreviaturas	xxiv
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	4
1.3 Estrutura da Dissertação	4
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Reconstrução Molecular	5
2.2 Equação de Estado SAFT- γ Mie	9
3 Representação Molecular e Cálculo de Propriedades	13
3.1 Lumping Orientado a Estruturas	13
3.2 Expansão do Lumping Orientado a Estruturas	18
3.3 Molécula como um Grafo	21
3.4 Grupos de Marrero e Gani	24
3.5 Cálculo de Propriedades Físicas dos Componentes Puros	26
3.6 Cálculo de Propriedades de Mistura	29
4 Reconstrução Molecular	34
4.1 Reconstrução Estocástica	34
4.1.1 Atributos Estruturais	35
4.1.2 Funções de Densidade de Probabilidade	38
4.1.3 Amostrando FDPs	41
4.1.4 Diagramas de Construção	45

4.1.5	Estimação dos Parâmetros das FPDs	50
4.2	Redução por Amostragem	55
4.3	Maximização Entrópica	57
4.3.1	Restrições Associadas as Propriedades	59
5	Equilíbrio de fases de misturas complexas	68
5.1	Dados Experimentais	68
5.2	Compatibilizando a Reconstrução Molecular e a Equação de Estado SAFT- γ Mie	74
5.2.1	Incluindo o grupo carbono aromático substituído (<i>aC</i>) na SAFT- γ Mie	76
5.3	Modelagem e premissas do equilíbrio de fases	78
6	Resultados e Discussões	81
6.1	Resultados da Reconstrução Molecular	81
6.1.1	Validação do Modelo e da Redução por Amostragem	81
6.1.2	Reconstruções dos RVs para o equilíbrio de fases	86
6.2	Propriedades Calculadas pela Equação de Estado SAFT- γ Mie	91
6.3	Equilíbrio de Fases	93
7	Conclusões e Sugestões	100
7.1	Reconstrução Molecular	100
7.2	Compatibilização das Metodologias	101
7.3	Cálculos de Equilíbrio de Fases	101
7.4	Recomendações para Trabalhos Futuros	102
	Referências Bibliográficas	103
	Apêndices	118
A	Exemplo de Moléculas Geradas na Reconstrução Molecular	119
B	Equação de Estado SAFT-γ Mie e Seus Parâmetros	125
C	Resultados Completos das Reconstruções Moleculares dos RVs	136

Lista de Figuras

3.1	Estruturas químicas presente na representação SOL utilizada neste trabalho. Os números acima das estruturas indicam a posição delas no vetor SOL.	14
3.2	Exemplo molécula mononuclear representada pelo formato SOL.	14
3.3	Configurações possíveis para o arranjo dos núcleos de moléculas polinucleares. Para arranjos de 2 e 3 núcleos, apenas uma configuração é possível, para 4 núcleos, têm-se duas configurações, <i>a</i> e <i>b</i> , e para 5 núcleos, têm-se três configurações possíveis, <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i>	15
3.4	Exemplo de moléculas polinucleares representada pela SOL. N1, N2, N3, N4 e N5 indicam os números dos núcleos.	16
3.5	Exemplo de molécula polinuclear representada pela SOL.	17
3.6	Expansão dos atributos SOL proposta por MACIEL [1].	18
3.7	Exemplo de molécula polinuclear representada pela SOL expandida.	19
3.8	Matriz de correlação entre os atributos SOL expandida e os grupos funcionais de JOBACK e REID [2]. (a) Colunas de 1 a 18. (b) Colunas de 19 a 35. Figura adaptada do trabalho de MACIEL [1].	20
3.9	Exemplo da representação de grafo para uma molécula mononuclear. (a) Matriz das arestas do grafo, que traz informações a respeito das ligações entre os átomos de uma molécula. (b) Vetor dos nós que traz informação a respeito dos átomos da molécula.	23
3.10	Comparação dos valores experimentais com o calculado pelos métodos de contribuição de grupos para as seguintes propriedades: (a) Temperatura crítica por MARRERO e GANI [3]; (b) Pressão crítica por MARRERO e GANI [3]; (c) Fator acêntrico por TAHAMI <i>et al.</i> [4]; (d) Temperatura normal de ebulição por MARRERO e GANI [3] (azul) e por Peng-Robinson usando T_c , P_c e ω calculados pelos métodos de contribuição de grupos.	28

4.1	Formas consideradas para aparição dos heteroátomos nas moléculas. A cor vermelha indica estruturas aromáticas e a azul estruturas alifáticas. (a) Tipos de enxofre; dibenzotiofênico em vermelho e tiol em azul. (b) Tipos de nitrogênio; piridínico e carbazólico em vermelho e amina primária em azul. (c) Tipos de oxigênio; dibenzofurânico em vermelho e funções álcool e cetona em azul.	37
4.2	Exemplo de processo de decisão da configuração dos anéis. Linhas tracejadas em azul indicam as possíveis posições para entrada de um novo anel no arranjo. (a) inserção do segundo anel com 6 possibilidades, (b) inserção do terceiro anel com 6 possibilidade, (c) inserção do quarto anel com 8 possibilidades, (d) arranjo final dos anéis. Figura adaptada de MACIEL [1].	38
4.3	Procedimento de amostragem a partir da geração de número aleatório e comparação com a curva de probabilidades acumuladas, truncada e discretizada. Neste exemplo, 6 resultados possíveis para o atributo (0, 1, 2, 3, 4 e 5) com $ArgMin = 0$. O número aleatório gerado resultou na seleção do valor 2.	42
4.4	Diagrama para seleção do tipo de molécula a ser construída. Utiliza distribuição 1, histograma, com três parâmetros ($\theta_1, \theta_2, \theta_3$). Figura adaptada de MACIEL [1].	45
4.5	Diagrama para construção de moléculas da família das parafinas. Utiliza a distribuição 2, exponencial, com um parâmetro (θ_4) e a 3, uniforme. (a) Diagrama de construção. (b) Molécula exemplo contendo 24 carbonos e 2 ramificações. Figura adaptada de MACIEL [1].	46
4.6	Diagrama para construção de moléculas da família dos naftênicos. Utiliza a distribuição 4, chi-quadrado, com um parâmetro (θ_5); a distribuição 7, exponencial, com um parâmetro (θ_4); distribuições 3, 5 e 6, uniforme, sem parâmetro, totalizando 2 parâmetros. (a) Diagrama de construção. (b) Molécula exemplo contendo 4 anéis, condensados da forma apresentada, 2 substituições metílicas, 1 cadeia lateral, com 1 ramificação, totalizando 14 carbonos alifáticos. Figura adaptada de MACIEL [1].	47

4.7	Diagrama para construção de moléculas da família dos aromáticos. Utiliza a distribuição 4, chi-quadrado, com um parâmetro (θ_5); 7 e 8, exponencial, com um parâmetro cada (θ_4, θ_6); 9 a 12, histograma, com dois parâmetros (θ_7, θ_8); 3, 5, 6 e 13, uniforme, sem parâmetros, totalizando 5 parâmetros. (a) Diagrama de construção. (b) Molécula exemplo contendo um total de 7 anéis, 5 benzênicos, condensados da forma apresentada, 3 substituições metílicas, 1 cadeia lateral, com 1 ramificação, totalizando 16 carbonos alifáticos, 1 Dibenzotiofeno e 1 Nitrogênio alifático. Figura adaptada de MACIEL [1].	48
4.8	Diagrama para construção de moléculas da família dos aromáticos polinucleares. Utiliza a distribuição 14, exponencial, com um parâmetro (θ_9) e a 15, uniforme, sem parâmetro. Além destes, utiliza-se os cinco parâmetros do diagrama de construção dos aromáticos, totalizando seis. (a) Diagrama de construção adaptado de MACIEL [1]. (b) Molécula exemplo contendo um total de 2 núcleos, sendo o primeiro composto por: 4 anéis, 1 benzênico, condensados como apresentado, 3 substituições metílicas, 1 cadeia lateral, com 1 ramificação, totalizando 7 carbonos alifáticos e 1 Nitrogênio alifático; o segundo composto por: 7 anéis, 1 benzênico, condensados como apresentado, 3 substituições metílicas, 1 cadeia lateral, totalizando 6 carbonos alifáticos e 1 hidroxila alifática; Os núcleos apresentam a única configuração possível quando se tem apenas 2 e conexão entre eles é dada por uma cadeia de 2 carbonos.	49
5.1	Comportamento da média do rendimento mássico de Óleo Desasfaltado (ODES) em relação a Razão Solvente/Óleo (RSO) e a temperatura de extração, com solvente propano e a 31 kgf/cm ² . (a) RSO <i>versus</i> rendimento de ODES para RVA e RVB; (b) Temperatura <i>versus</i> rendimento de ODES apenas para o RVA, já que os experimentos com o RVB foram realizados a uma única temperatura.	70
5.2	Curvas de início de precipitação de asfaltenos (AOPs). A curva preta indica o limite de precipitação superior (Upper AOPs, U-AOP) que acontece a pressões mais altas, e mais próximas dos valores de operação do processo de desasfaltação, apresentando regiões ascendentes e descendentes com a temperatura, como observado experimentalmente. Figura adaptada de SEITMAGANBETOV <i>et al.</i> [5].	71

5.3	Comparação das densidades e pressões de vapor experimentais (YAWS [6]) e calculadas pela SAFT- γ Mie para as moléculas utilizadas na regressão dos parâmetros. As propriedades das moléculas 1,2-diethylnaphthalene, 1-dodecylnaphthalene e 1-undecylnaphthalene não foram utilizadas na regressão, e estão sendo utilizadas para validação dos parâmetros estimados.	79
6.1	Curva de destilação em cada etapa para os RVs de validação Maya e Ural. <i>Exp</i> indica os valores experimentais, <i>RE</i> da etapa de reconstrução estocástica, <i>RA</i> da etapa de redução do número de moléculas por amostragem e <i>ME</i> da etapa de maximização entrópica. (a) RV Ural; (b) RV Maya.	85
6.2	Curva de destilação em cada etapa para os RVs A e B. <i>Exp</i> indica os valores experimentais, <i>RE</i> da etapa de reconstrução estocástica, <i>RA</i> a etapa de redução do número de moléculas por amostragem e <i>ME</i> a etapa de maximização entrópica. (a) RV A pós-sal; (b) RV B pré-sal.	90
6.3	Curva de destilação experimental (<i>Exp</i>), calculadas pela reconstrução molecular após a etapa de maximização entrópica (<i>ME</i>) e calculada pela equação de estado SAFT- γ Mie (<i>SAFT</i>). (a) RV A pós-sal; (b) RV B pré-sal.	92
6.4	Rendimento de ODES versus Razão/Solvente Óleo (RSO) para os RVs A e B. Curvas vermelhas sólidas referentes aos rendimentos experimentais e as azuis tracejadas aos simulados via SAFT- γ Mie. As regiões em torno das curvas indicam o desvio-padrão. (a) RV A, pós-sal, a 50°C; (b) RV A, pós-sal, a 70°C; (c) RV B, pré-sal, a 70°C.	94
A.1	Exemplo das moléculas geradas. Primeiro grupo de 24 das 100 que representam a reconstrução 5 do RV B.	120
A.2	Exemplo das moléculas geradas. Segundo grupo de 24 das 100 que representam a reconstrução 5 do RV B.	121
A.3	Exemplo das moléculas geradas. Terceiro grupo de 24 das 100 que representam a reconstrução 5 do RV B.	122
A.4	Exemplo das moléculas geradas. Quarto grupo de 24 das 100 que representam a reconstrução 5 do RV B.	123
A.5	Exemplo das moléculas geradas. Quinto grupo contendo as últimas 4 das 100 que representam a reconstrução 5 do RV B.	124

Lista de Tabelas

3.1	Grupos de MARRERO e GANI [3] selecionados para representação das moléculas.	25
3.2	Resumo das propriedades calculadas para mistura no algoritmo. . . .	29
3.3	Resumo das propriedades calculadas para mistura no algoritmo. . . .	33
4.1	Resumo dos dados experimentais típicos disponíveis e suas relações com a estrutura química das moléculas. Tabela adaptada de MACIEL [1].	39
4.2	Resumo das formas funcionais das distribuições, atributos químicos e parâmetros a serem estimados. Tabela adaptada de MACIEL [1]. . . .	39
4.3	Valores de Argumento mínimo utilizados para as FDPs.	42
4.4	Resumo do cálculo da contribuição das moléculas para as restrições, matriz g_{ij}	66
5.1	Propriedades experimentais para o resíduo de vácuo oriundo de petróleo brasileiro do pós-sal (RV A) e do pré-sal (RV B).	69
5.2	Resultados experimentais de rendimentos mássicos do equilíbrio Líquido-Líquido para o RV A com solvente propano.	71
5.3	Resultados experimentais de rendimentos mássicos do equilíbrio Líquido-Líquido para o RV B com solvente propano.	71
5.4	Média e desvio-padrão, valores em parêntesis, das propriedades analisadas dos produtos óleos desasfaltado (ODES) e resíduo asfáltico (RASf), isentos de solvente, para o RV A.	72
5.5	Média e desvio-padrão, valores em parêntesis, das propriedades analisadas dos produtos óleos desasfaltado (ODES) e resíduo asfáltico (RASf), isentos de solvente, para o RV B.	73
5.6	Grupos SAFT- γ Mie selecionados para representação das moléculas. . .	74
5.7	Equivalência entre grupos de MARRERO e GANI [3] e os grupos SAFT- γ Mie. O grupo aC em vermelho não está contemplado nos parâmetros propostos por HASLAM <i>et al.</i> [7]. Este grupo foi incluído, e teve seus parâmetros estimados, neste trabalho.	75

5.8	Estimativa dos parâmetros para o grupo <i>aC</i> . Médias das distribuições a posteriori, limites inferiores e superiores dos intervalo de credibilidade de 90% ($Lim_{inf}90\%$ e $Lim_{sup}90\%$) e parâmetro de convergência das cadeias de Markov (\hat{R}).	77
5.9	Estimativa dos parâmetros binários (ϵ_{kl}/k_b)/ <i>K</i> entre o grupo <i>aC</i> e os demais. Médias das distribuições a posteriori, limites inferiores e superiores dos intervalo de credibilidade de 90% ($Lim_{inf}90\%$ e $Lim_{sup}90\%$) e parâmetros de convergência das cadeias de Markov (\hat{R}).	77
6.1	Propriedades experimentais e calculadas em duas reconstruções do RV de validação Ural. A primeira utiliza o método de partição orientada a medóides (<i>POM</i>), proposto por MACIEL [1]. A segunda utiliza a redução por amostragem (<i>RA</i>). <i>Exp</i> indica os valores experimentais obtidos em DE OLIVEIRA <i>et al.</i> [8], <i>RE</i> os resultados da reconstrução estocástica e <i>ME</i> da maximização entrópica.	83
6.2	Propriedades experimentais e calculadas em duas reconstruções do RV de validação Maya. A primeira utiliza o método de partição orientada a medóides (<i>POM</i>), proposto por MACIEL [1]. A segunda utiliza a redução por amostragem (<i>RA</i>). <i>Exp</i> indica os valores experimentais obtidos em DE OLIVEIRA <i>et al.</i> [8], <i>RE</i> os resultados da reconstrução estocástica e <i>ME</i> da maximização entrópica.	84
6.3	Valores do parâmetros estimados, e o critério de convergência \hat{R} , para as 5 reconstruções dos RVs A e B.	87
6.4	Propriedades experimentais e da média das 5 reconstruções das três etapas para o RV A. <i>RE</i> indica a média das propriedades após a reconstrução estocástica, <i>RA</i> a média das propriedades após a redução do número de moléculas por amostragem e <i>ME</i> a média das propriedades após a maximização entrópica.	88
6.5	Propriedades experimentais e da média das 5 reconstruções das três etapas para o RV B. <i>RE</i> indica a média das propriedades após a reconstrução estocástica, <i>RA</i> a média das propriedades após a redução do número de moléculas por amostragem e <i>ME</i> a média das propriedades após a maximização entrópica.	89
6.6	Propriedades experimentais (<i>Exp</i>), da média das 5 reconstruções após a etapa de maximização entrópica (<i>ME</i>) e da média da SAFT- γ Mie (<i>SAFT</i>) para os RVs A e B, a 20°C e 1atm.	92

6.7	Rendimentos mássicos médios de ODES experimental e calculado do equilíbrio líquido-líquido para o RV A. Valores de desvio-padrão entre parêntesis.	93
6.8	Rendimentos mássicos médios de ODES experimental e calculado do equilíbrio líquido-líquido para o RV B. Valores de desvio-padrão entre parêntesis.	94
6.9	Propriedades médias, experimentais e calculadas pelos métodos da reconstrução molecular, para o ODES e RASF do RV A a 50°C com solvente propano.	95
6.10	Propriedades médias, experimentais e calculadas pelos métodos da reconstrução molecular, para o ODES e RASF do RV A a 70°C com solvente propano.	96
6.11	Propriedades médias, experimentais e calculadas pelos métodos da reconstrução molecular, para o ODES e RASF do RV B a 70°C com solvente propano.	97
6.12	Massas Específicas média, em kg/m^3 , das fases ODES e RASF com e sem solvente calculadas pela SAFT- γ Mie.	98
B.1	Parâmetros para os grupo da equação de estado SAFT- γ utilizados neste trabalho. O símbolo \star indica que o parâmetro foi estimado nesta dissertação.	134
B.2	Parâmetros binários para equação de estado SAFT- γ utilizados neste trabalho. O símbolo \star indica que o parâmetro foi estimado nesta dissertação.	135
C.1	Propriedades experimentais e resultado da etapa de Reconstrução Estocástica para 5 reconstruções do RV A oriundo de petróleo brasileiro do pós-sal.	137
C.2	Propriedades experimentais e resultado da etapa de Redução por Amostragem para 5 reconstruções do RV A oriundo de petróleo brasileiro do pós-sal.	138
C.3	Propriedades experimentais e resultado da etapa de Maximização Entrópica para 5 reconstruções do RV A oriundo de petróleo brasileiro do pós-sal.	139
C.4	Propriedades experimentais e resultado da etapa de Reconstrução Estocástica para 5 reconstruções do RV B oriundo de petróleo brasileiro do pré-sal.	140
C.5	Propriedades experimentais e resultado da etapa de Redução por Amostragem para 5 reconstruções do RV B oriundo de petróleo brasileiro do pré-sal.	141

C.6 Propriedades experimentais e resultado da etapa de Maximização Entrópica para 5 reconstruções do RV B oriundo de petróleo brasileiro do pré-sal.	142
--	-----

Lista de Algoritmos

1	Amostragem de FDPs dado o vetor de probabilidades acumuladas, o valor mínimo do argumento e um número aleatório.	41
2	Discretização e truncamento de funções de densidade de probabilidade contínuas dado o valor do parâmetro.	44
3	Procedimento de estimação dos parâmetros φ	54
4	Procedimento de geração de uma mistura com número de moléculas reduzidas	56

Lista de Símbolos

A^R	Energia livre de Helmholtz residual, p. 10
A^{assoc}	Contribuição devido a associação entre sítios para Energia livre de Helmholtz residual, p. 10
A^{chain}	Contribuição pela formação de cadeias de segmentos para Energia livre de Helmholtz residual, p. 10
A^{mono}	Contribuição do potencial atrativo ou repulsivo dos segmentos para Energia livre de Helmholtz residual, p. 10
$C^{Aro} Alquil$	Teor de Carbono aromático substituído por alquil em %molar, p. 33
$C^{Aro} H$	Teor de Carbono aromático não substituído em %molar, p. 33
C^{Insat}	Teor de Carbono insaturado em %molar, p. 33
C^{Sat}	Teor de Carbono saturado em %molar, p. 33
H	Entropia de Shannon, p. 58
H^{Aro}	Teor de Hidrogênio aromático em %molar, p. 33
H^{Sat}	Teor de Hidrogênio saturado em %molar, p. 33
H^α	Teor de Hidrogênio em posição α em %molar, p. 33
H^β	Teor de Hidrogênio em posição β em %molar, p. 33
H^γ	Teor de Hidrogênio em posição γ em %molar, p. 33
J	Número total de restrições, p. 58
MCR	Resíduo de carbono micro, p. 30
MCR^0	Resíduo de carbono micro experimental, p. 64
MW	Massa molar da mistura, p. 30

MW^0	Massa molar experimental, p. 60
MW_i^{res}	Massa molar do resíduo do componente i , p. 30
MW_A	Massa molar do elemento A , p. 31
MW_i	Massa molar do componente i , p. 27
N	Número total de moléculas, p. 58
P_c	Pressão crítica, p. 27
P_j^0	Propriedade j experimental, p. 57
P_j^k	Propriedade j calculada para a mistura k , p. 57
$S(y_\theta)$	Estatísticas resumo modelados pelos parâmetros, p. 52
$T^0(w^{ac,0})$	Temperatura experimental do % mássico acumulado $w^{ac,0}$, p. 65
T_i^{eb}	Temperatura de ebulição do componente i , p. 65
T_b	Temperatura normal de ebulição, p. 27
T_c	Temperatura crítica, p. 27
T_m	Temperatura de fusão, p. 27
V_c	Volume crítico, p. 27
V_s	Matriz de covariâncias associada as estatísticas resumo, p. 52
Z	Agrupamento de variáveis da Entropia de Shannon, p. 58
$\%H_i$	Teor mássico de Hidrogênio do componente i , p. 27
$\Delta_f \bar{G}$	Energia livre de Gibbs padrão de formação, p. 27
$\Delta_f \bar{H}$	Entalpia padrão de formação, p. 27
$\Delta_v \bar{H}$	Entalpia padrão de vaporização, p. 27
$\Delta_{fus} \bar{H}$	Entalpia padrão de fusão, p. 27
$\Gamma(\theta/2)$	Função gamma para o argumento $(\theta/2)$, p. 40
\hat{R}	Protencial de redução de escala para simulações de cadeia de Markov, p. 87

λ_j	Multiplicador de Lagrange para as restrições associadas as propriedade j , p. 58
ω	Fator acêntrico, p. 27
$\pi(\theta)$	Função de densidade de probabilidades a priori, p. 50
ρ	Massa específica, p. 29
ρ^0	Massa específica experimental, p. 60
ρ_i	Massa específica do componente i , p. 30
θ	Parâmetro de uma FDP, p. 40
φ	Parâmetro reparametrizado das FPDs, p. 53
$d(y_\theta, y_0)$	Discrepância entre os dados modelados pelos parâmetros θ , p. 52
f_k	Função objetivo da mistura k , p. 57
g_j	Restrição da Entropia de Shannon, p. 58
g_{ij}	Matriz que possui a contribuição de cada molécula i para cada restrição j , p. 58
$m(y)$	Distribuição marginal de y , p. 50
nA_i^k	Quantidade de átomos do elemento A do tipo k na molécula i , p. 32
nA_i	Quantidade total de átomos do elemento A na molécula i , p. 31
$p(x, \theta)$	Probabilidade do argumento x para um dado parâmetro θ , p. 40
w_A^0	Teor mássico do elemento A experimental, p. 61
$w^{ac,0}$	Fração mássica acumulada da curva de destilação experimental, p. 65
w_A	Fração mássica do elemento A na mistura, p. 31
xA^k	Fração molar do elemento A do tipo k , p. 32
$xA^{0,k}$	Fração molar do elemento A do tipo k experimental, p. 63

x_i fração molar do componente i , p. 30

y Dados observados, p. 50

Lista de Abreviaturas

FDP	Função de Densidade de Probabilidade, p. 5
GCMS	Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa, p. 2
ODES	Óleo desasfaltado, p. 12
POM	Partição Orientada a Medóides, p. 8
RASF	Resíduo asfáltico, p. 12
REM ou ME	Maximização Entrópica, p. 6
RMNC	Ressonância Magnética Nuclear do Carbono, p. 33
RMNH	Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogênio, p. 33
RMN	Ressonância Magnética Nuclear, p. 2
RSO	Razão Solvente/Óleo, p. 70
RV	Resíduo de vácuo, p. 68
SAFT	Teoria estatística de fluidos de associação, p. 3
SARA	Análise de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos, p. 7
SFC	Cromatografia de Fluido Supercrítico, p. 2
SOL	<i>Lumping</i> Orientado a Estruturas, p. 5
SR ou RE	Reconstrução Estocástica, p. 5
SR-POM-REM	Reconstrução Estocástica, Partição Orientada a Medóides e Maximização Entrópica, p. 8
SR-REM	Reconstrução Estocástica e Maximização Entrópica, p. 6

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Este trabalho propõe a união da técnica de reconstrução molecular e a equação de estado SAFT- γ Mie para modelagem do equilíbrio de fases de misturas complexas. A reconstrução molecular propõe uma mistura de moléculas hipotéticas que representa uma fração de petróleo desejada, permitindo a utilização da equação de estado por contribuição de grupos e, assim, calcular propriedades termodinâmicas de misturas complexas.

Para entender o potencial de utilização da reconstrução molecular na indústria do petróleo, é preciso entender a complexidade de descrever a composição e as propriedades do petróleo e de seus derivados. O petróleo é uma mistura contendo um número enorme de moléculas de hidrocarbonetos. A questão é definir quais, e quantas, moléculas são necessárias para descrever adequadamente o fluido.

Para os derivados mais leves, como o Gás Combustível, Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), Nafta e Querosene, existem técnicas analíticas, principalmente as cromatográficas, que respondem este questionamento. Ou seja, para estas frações, as moléculas podem ser conhecidas com o grau de detalhamento desejado. No entanto, para os derivados mais pesados ainda não existe exatamente uma metodologia definida para identificar as moléculas contidas nestes produtos.

Para contornar este desconhecimento e possibilitar o projeto e simulação de processos de sistemas contendo as frações mais pesadas de petróleo, utiliza-se o conceito de pseudo-componentes. Nesta abordagem, as únicas informações utilizadas para caracterizar uma corrente de petróleo, ou fração, são as curvas de destilação e os valores de densidade. Estas análises, apesar de simples, carregam bastante informação a respeito do ponto de ebulição, do tamanho das moléculas

e da aromaticidade de cada fração. A partir destas duas informações, definem-se os componentes hipotéticos, ou pseudo-componentes, para representar a corrente desejada. De forma que, se misturássemos estes pseudo-componentes teríamos a curva de destilação e a densidade da corrente original.

No entanto, do ponto de vista termodinâmico, densidade e ponto de ebulição são informações insuficientes para caracterização das correntes. Mais informações como massa molar, ponto crítico, fator acêntrico, entalpias de vaporização, capacidades caloríficas, viscosidade, entre outras são necessárias para descrever os fluidos de petróleo e suas frações. Para contornar esta necessidade, correlações foram criadas para estimar estas propriedades baseadas, principalmente, em ponto de ebulição e densidade utilizando-se as informações dos petróleos e derivados disponíveis. Esses métodos e as correlações continuam sendo largamente aplicadas na indústria do petróleo, inclusive para os cortes mais leves como Nafta e Querosene.

Por outro lado, as técnicas analíticas têm evoluído, e análises como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN), a Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa (GCMS) e a Cromatografia de Fluido Supercrítico (SFC) são capazes de identificar estruturas importantes das moléculas e trazer mais informações além do ponto de ebulição e densidade.

No entanto, conhecer parte das moléculas é insuficiente para realização da tarefa original de simular e projetar algumas operações unitárias da indústria do petróleo. Para isto é preciso conhecer as moléculas e suas composições completamente, e é neste contexto que surge a reconstrução molecular. Esta técnica propõe uma mistura de moléculas hipotéticas para representa uma fração de petróleo com estruturas, ligações e composições definidas. Esta mistura apresenta as informações medidas pelas análises mais recentes mencionadas. Além disso, conhecer as moléculas hipotéticas permite a utilização de métodos de contribuição de grupos baseados em suas estruturas, que são mais robustos que aqueles baseados apenas em ponto de ebulição e densidade.

Então, estas moléculas hipotéticas geradas pela reconstrução molecular podem ser utilizadas para diversos fins, como o cálculo de propriedades de correntes e misturas, simulações de operações unitárias, ou para o estudo de processos reacionais do refino. Quando se trata de equilíbrio de fases líquido-vapor, esta representação molecular pode ser associada aos modelos termodinâmicos clássicos, principalmente às equações cúbicas Peng-Robinson e Soave Redlich-Kwong, uma vez que o ponto crítico e o fator acêntrico podem ser calculados por métodos de contribuição de grupos.

Estas duas equações cúbicas são, ainda hoje, as mais utilizadas para simulação de processos de refino. No entanto, quando se trata de equilíbrios de fases mais complexos, como o equilíbrio líquido-líquido característicos de processos de extração, como a desasfaltação, ou o equilíbrio sólido-líquido característico do processo de desparafinação, estas equações cúbicas se mostram limitadas. Nestes modelos as moléculas são tratadas como esferas únicas, sem a possibilidade de associação, cujos tamanhos são desconsiderados nos cálculos de equilíbrios. Estas premissas terminam por negligenciar a força motriz destes equilíbrios de fases mais complexos.

Assim, a implementação de equações de estado mais detalhadas, principalmente aquelas baseadas na *Statistical Associating Fluid Theory* (SAFT), tem sido cada vez mais recorrente para a modelagem deste tipo de sistema. No entanto, a maioria das variantes SAFT carecem de parâmetros para as moléculas, o que dificulta sua utilização na indústria do petróleo, uma vez que as moléculas, em sua maioria, são desconhecidas. Além disso, a estimação destes parâmetros envolve a obtenção de dados experimentais de substâncias puras, o que é inviável para este tipo de corrente, mesmo que tenhamos moléculas hipotéticas geradas pela reconstrução molecular. Neste contexto a SAFT- γ Mie se destaca, pois esta é uma versão da SAFT baseada em contribuição de grupos cujos parâmetros estão contidos no próprio modelo, não necessitando de dados experimentais. Este modelo necessita de uma descrição detalhada da molécula, o que é inerente à resposta da reconstrução molecular, e não dos parâmetros de cada molécula. É neste contexto que este trabalho propõe a união destas duas metodologias como meio para o cálculo de propriedades termodinâmicas e de equilíbrio de fases de misturas complexas.

1.2 Objetivos

- Melhorar o método de representação molecular em algoritmos e de cálculo de propriedades, em especial, a representação que trata a molécula como um grafo, proposta neste trabalho.
- Apresentar a metodologia de reconstrução molecular e a modificação proposta no método de redução do número de moléculas, chamada aqui de Redução por Amostragem.
- Propor uma forma automatizada de obter os grupos para equação de estado SAFT- γ Mie a partir do resultado da reconstrução molecular. Para esta compatibilização de metodologias foi necessária a inclusão de um novo grupo para esta equação de estado, o carbono aromático substituído (aC), bem como a estimação de seus parâmetros.
- Calcular o equilíbrio de fases líquido-líquido utilizando a SAFT- γ Mie para resíduos de vácuo caracterizados por reconstrução molecular e comparar os resultados com os dados experimentais disponíveis.

1.3 Estrutura da Dissertação

Este trabalho é dividido em 7 capítulos. O primeiro apresenta os temas envolvidos neste estudo, bem como seus objetivos e motivações. O Capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica dos temas de forma a situar este trabalho perante a produção acadêmica a cerca da reconstrução molecular. Além disso, apresenta a evolução que levou à equação de estado SAFT- γ Mie e à utilização destes métodos no estudo do equilíbrio de fases de misturas complexas, especialmente o processo de desasfaltação. A metodologia é tratada em três capítulos. O Capítulo 3 apresenta os métodos para representação molecular em algoritmos e como calcular as propriedades de substâncias puras e de misturas, que fundamenta as próximas etapas. O Capítulo 4 apresenta a metodologia de reconstrução molecular utilizada neste trabalho, bem como algumas melhorias e adaptações propostas. O Capítulo 5 descreve o equilíbrio de fases que se deseja representar, os dados experimentais para validação do modelo e como obter os grupos da equação de estado SAFT- γ Mie a partir da representação molecular utilizada na Reconstrução. No Capítulo 6 são apresentados os resultados gerados, e sua comparação com os dados experimentais, para o equilíbrio de fases. Por fim, o Capítulo 7 apresenta as conclusões fundamentadas nos resultados observados, bem como as recomendações para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste trabalho é apresentada uma metodologia de reconstrução molecular e como utilizar o seu produto final, que é uma mistura de moléculas, para modelagem do equilíbrio de fases de misturas complexas utilizando a equação de estado SAFT- γ Mie. Para ilustrar a combinação destes modelos, e apresentar o seu pontencial, o processo de desasfaltação é utilizado como exemplo. Dentro deste contexto, a revisão bibliográfica e a fundamentação para escolha das metodologias utilizadas são apresentadas em duas partes a seguir.

2.1 Reconstrução Molecular

A reconstrução molecular se tornou popular a partir da proposta de NEUROCK *et al.* [9] e NEUROCK *et al.* [10], utilizando algoritmos estocásticos em um procedimento de Monte Carlo para montar moléculas com base na evidência de que os atributos estruturais das moléculas do petróleo (por exemplo; número de anéis aromáticos, número de anéis naftênicos, número e comprimento das ramificações alifáticas) seguem funções de densidade de probabilidade (FDPs) conhecidas. Este método, nomeado como reconstrução estocástica (do inglês *Stochastic Reconstruction*, SR), monta as moléculas a partir da amostragem destas FDPs. Os mesmos autores apresentaram o procedimento de construção de moléculas a partir de diagramas esquemáticos, onde cada bloco deste diagrama representa um procedimento de amostragem de uma FDP.

QUANN e JAFFE [11] e QUANN e JAFFE [12] apresentaram a reconstrução por série homologa utilizando uma representação vetorial das moléculas conhecida como vetor de Lumping Orientado a Estruturas (cuja sigla em inglês é SOL, *Structure-Oriented Lumping*). Esta representação é focada nas moléculas de hidrocarbonetos presentes no petróleo e contempla apenas as principais estruturas

orgânicas, onde cada uma delas representa uma estrutura química que compõe a molécula, contemplando 22 estruturas.

Posteriormente estas estruturas foram estendidas por JAFFE *et al.* [13] para melhor representar a corrente de resíduo de vácuo, a partir da inclusão de heteroátomos como Níquel e Vanádio, e propondo um método para representar moléculas polinucleares, típicas deste corte. Mais recentemente, MACIEL [1] propôs uma expansão do vetor SOL para 35 estruturas com intuito de facilitar a conversão deste num vetor dos grupos do método de contribuição de grupos proposto por JOBACK e REID [2].

Inspirado na reconstrução estocástica de NEUROCK *et al.* [10], mas utilizando a representação molecular proposta por QUANN e JAFFE [11], HUDEBINE e VERSTRAETE [14] adicionaram uma segunda etapa à reconstrução molecular para estimar a composição das moléculas baseada na maximização da entropia da informação nomeada de maximização entrópica (do inglês *Reconstruction by Entropy Maximization*, REM). Nesta proposta, o método passa a se dar em duas etapas, onde a primeira, a reconstrução estocástica, preenche os atributos estruturais do vetor SOL de cada molécula a partir da amostragem das FDPs. Nesta etapa (SR), uma comparação entre as propriedades *bulk* experimentais e calculadas, para a mistura de moléculas proposta, orienta a estimação dos parâmetros das funções de densidade de probabilidade que geram as moléculas.

A segunda etapa, a de maximização entrópica, define a composição da mistura baseada na teoria da informação a partir da resolução de um problema de otimização, cuja função objetivo é baseada na entropia de Shannon. Ao invés de utilizar a própria composição como variável independente, HUDEBINE e VERSTRAETE [14] apresentam multiplicadores de Lagrange como variáveis independentes que multiplicam as restrições do problema. Estas restrições representam a diferença entre as propriedades experimentais e a contribuição de cada molécula para uma determinada restrição. Esta abordagem conjunta, SR-REM, faz com que o número de variáveis independentes seja similar ao número de propriedades experimentais, contribuindo para robustez numérica do procedimento de otimização.

PYL *et al.* [15] compararam os três métodos mais populares para estimativa de composição de misturas reconstruídas sendo; a regressão linear múltipla (do inglês MLR), a rede neuronal artificial (do inglês ANN), e a maximização entrópica (REM). O autor concluiu que a maximização entrópica é a metodologia menos tendenciosa, principalmente por não depender de treinamento do modelo, e é aquela aplicada neste trabalho.

VERSTRAETE *et al.* [16] aplicaram a metodologia SR-REM ao resíduo de vácuo, apresentando as FDPs e propriedades mais adequadas a este corte, bem como, os métodos de otimização utilizados neste procedimento. Em seguida, HUDEBINE e VERSTRAETE [17] aplicaram esta metodologia à gasolina de FCC, apresentando de forma mais detalhada como calcular a contribuição de cada molécula para cada restrição. Isto se dá de forma que esta contribuição seja independente da composição da mistura, tornando as restrições lineares. Neste mesmo trabalho, os autores iniciam a discussão de como montar moléculas polinucleares, como os asfaltenos.

Em seguida, DE OLIVEIRA *et al.* [8] aprofundaram a discussão sobre as frações mais pesadas e apresentaram o método de reconstrução em duas etapas (SR-REM) aplicado a resíduos de vácuo. Os autores revisaram os diagramas de construção das moléculas, apresentaram as FDPs e parâmetros para cada atributo estrutural. Além disso, é apresentada no trabalho uma correlação para classificação dos hidrocarbonetos na análise SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), bem como, métodos de contribuição de grupos focados em moléculas deste corte para o cálculo das principais propriedades.

DE OLIVEIRA *et al.* [8] também discutem que, para garantir que a mistura reconstruída carregue o comportamento das FDPs amostradas, uma quantidade significativa de moléculas deve ser gerada na etapa de reconstrução estocástica. Os autores propõem em torno de 5000 moléculas para este fim. Com intuito de evitar a realização deste procedimento para cada resíduo que se deseje caracterizar, os autores introduzem a ideia de que; se um número de moléculas suficientemente grande for gerado na etapa SR, em torno de 20000, esta só precisaria ser realizada uma única vez, dando origem a um grupo de moléculas de referência, a partir da qual qualquer resíduo pode ser reconstruído, aplicando-se apenas a etapa de maximização entrópica.

Mais recentemente, MEI *et al.* [18] propuseram uma metodologia para o cálculo da composição dos hidrocarbonetos do ponto de vista geométrico, construindo um espaço de estados euclidiano. Esta abordagem depende da previa determinação de quais moléculas compõem a mistura e não será utilizada neste trabalho. Estes mesmos autores propuseram, em MEI *et al.* [19], uma regressão bayesiana para resolução do problema de otimização.

REN *et al.* [20] mostram uma revisão dos avanços recentes no campo da reconstrução molecular, explicando e comparando as diversas metodologias. STRATIEV *et al.* [21] fizeram uma revisão das técnicas analíticas mais avançadas e das metodologias de reconstrução molecular aplicadas a resíduo de vácuo. BI *et al.* [22] apresentaram uma revisão do tema, incluindo também aspectos relacionados à modelagem reacional aplicada ao processo de craqueamento térmico para produção de etileno. GLAZOV *et al.* [23] mostraram importante discussão sobre os efeitos da precisão dos dados experimentais para reconstrução molecular buscando correlação entre as propriedades calculadas e os parâmetros de distribuição.

Diversas aplicações dos métodos de reconstrução molecular foram feitas a diferentes cortes de petróleo. Para correntes mais leves, como naftas, é comum a utilização de um conjunto de moléculas de referência, e apenas a composição destas moléculas é calculada (VAN GEEM *et al.* [24], PYL *et al.* [15], PERNALETE *et al.* [25], PERNALETE *et al.* [26], BI e QIU [27], REN *et al.* [28], REN *et al.* [29], BI e QIU [30], REN *et al.* [28]). Outros autores optam por reconstruir as moléculas nas duas etapas SR-REM mesmos para naftas (PAN *et al.* [31]).

Estas metodologias também foram aplicadas aos cortes intermediários como gasóleos de vácuo. Alguns autores apresentaram suas considerações a respeito dos diagramas de construção aplicados a este corte, ou simplesmente aplicaram a metodologia consolidada para posterior desenvolvimento de modelo cinético reacional (CHARON-REVELLIN *et al.* [32], PEREIRA DE OLIVEIRA *et al.* [33], LOPEZ ABELAIRAS *et al.* [34], BOJKOVIC *et al.* [35], PERNALETE *et al.* [36]). Outros aplicaram as metodologias para cortes mais pesados como resíduo de vácuo (DE OLIVEIRA *et al.* [8], DE OLIVEIRA *et al.* [37], DE OLIVEIRA *et al.* [38], RAMÍREZ *et al.* [39]) e outros aplicaram a cortes ainda mais pesados a fim de reconstruir somente a fração de asfaltenos (GAUTHIER *et al.* [40], DENIZ *et al.* [41]).

MACIEL [1] propõe a introdução de uma etapa intermediária entre a reconstrução estocástica e a maximização entrópica, baseada na técnica de partição orientada a medóides (do inglês *Partitioning Around Medoids*, POM), cujo objetivo é reduzir o número final de moléculas. Obtendo-se assim uma metodologia em três etapas (SR-POM-REM). Esta etapa introduzida reduz a quantidade de moléculas de milhares para algumas centenas, o que viabiliza posteriores usos desta mistura reconstruída, como o uso em simuladores comerciais, modelagem de redes reacionais e no cálculo do equilíbrio de fases. Além disso, MACIEL [1] trata a inferência dos parâmetros da reconstrução estocástica a partir de uma perspectiva Bayesiana utilizando a inferência livre de verossimilhança.

Nesta dissertação, propõe-se uma metodologia alternativa para a etapa de redução do número de moléculas, denominada Redução por Amostragem, mantendo-se a metodologia em três etapas, para reconstrução molecular da fração resíduo de vácuo. A primeira e última etapa, reconstrução estocástica e maximização entrópica, são utilizadas como propostas por MACIEL [1], com algumas contribuições no que diz respeito à representação molecular e ao cálculo de propriedades. Estas contribuições possibilitam a utilização de uma mistura reconstruída na modelagem do equilíbrio de fases de misturas complexas utilizando a equação de estado SAFT- γ Mie, abordada a seguir.

2.2 Equação de Estado SAFT- γ Mie

As moléculas presentes no resíduo de vácuo são altamente não esféricas e contêm regiões polares, principalmente grandes regiões aromáticas que concentram elétrons, e sítios polares devido à presença de heteroátomos em suas funções orgânicas, como álcoois, cetonas, mercaptans, aminas e outros (ARTOLA *et al.* [42]). Assim, a abordagem clássica das equações de estado não consegue representar de forma satisfatória o equilíbrio de fases deste tipo de sistema.

A partir disso, optou-se por adotar a abordagem baseada na *statistical associating fluid theory* (SAFT), em que as moléculas podem ser representadas por cadeias flexíveis de segmentos esféricos ligados tangencialmente, que interagem através de um potencial atrativo (TAMOUZA *et al.* [43]), podendo conter sítios na periferia de algum(ns) segmentos que promovem uma interação direcional entre moléculas, como por exemplo pontes de hidrogênio (HASLAM *et al.* [7]). Extensas revisões foram publicadas sobre o tema nos trabalhos de MÜLLER e GUBBINS [44], ECONOMOU [45], GOODWIN *et al.* [46] e MÜLLER e JACKSON [47]. Nesta dissertação são destacadas apenas as publicações que embasam a utilização e implementação desta equação de estado.

A teoria SAFT dá origem a uma família de equações de estado que teve como base a teoria de WERTHEIM [48] para fluidos associados (HASLAM *et al.* [7]). Em que, a energia livre residual de Helmholtz da mistura é calculada a partir de uma soma de contribuições referentes às características físico-químicas das moléculas e suas interações (MÜLLER e GUBBINS [44], HASLAM *et al.* [7]).

Em sua abordagem original, nos trabalhos de CHAPMAN *et al.* [49] e CHAPMAN *et al.* [50], a teoria de WERTHEIM [48] foi solucionada de forma que a energia livre residual de Helmholtz da mistura (A^R) seja calculada a partir da soma de três contribuições; um termo devido à contribuição do potencial atrativo e repulsivo dos segmentos (ou monômeros) da molécula (A^{mono}), um termo devido à contribuição de formação das cadeias de segmentos (A^{chain}), e outro termo devido à contribuição de associação entre as moléculas do fluido (A^{assoc}) (CHAPMAN *et al.* [49]), como apresentado na equação a seguir.

$$A^R = A^{mono} + A^{chain} + A^{assoc} \quad (2.1)$$

Desenvolvimentos posteriores da teoria propuseram termos adicionais para o cálculo da energia livre residual de Helmholtz, disponibilizando equações de estado para soluções eletrolíticas (HASLAM *et al.* [7]), que não serão tratados neste trabalho, por não se aplicarem ao fluido de interesse, o resíduo de vácuo.

Diferenças nos termos de cadeia e de associação (A^{chain} , A^{assoc}), e na forma de cálculo dos termos do potencial atrativo e repulsivo entre os segmentos (A^{mono}) resultam nas várias variantes SAFT (KONTOGEOGRIS e FOLAS [51]). Algumas delas se caracterizam por computarem as interações de dispersão (atrativas e repulsivas) entre segmentos a partir de métodos de contribuição de grupos, como GC-SAFT (TAMOUZA *et al.* [43], NGUYEN THI *et al.* [52] e NGUYEN-HUYNH *et al.* [53]), PC-SAFT (VIJANDE *et al.* [54], VIJANDE *et al.* [55] e VIJANDE *et al.* [56]), SAFT-VR (PENG *et al.* [57]), GC-PPC-SAFT (NGUYEN-HUYNH *et al.* [58]), SAFT- γ (LYMPERIAS *et al.* [59], LYMPERIAS *et al.* [60]) entre outros. SHAAHMADI *et al.* [61] faz uma extensa revisão sobre a evolução das equações SAFT de contribuição de grupos.

As primeiras versões das equações SAFT que utilizavam os métodos de contribuições de grupos, modelavam as moléculas de forma homonuclear (PAPAI-OANNOU *et al.* [62]), ou seja, todos os segmentos eram considerados idênticos. No entanto, a capacidade preditiva destas metodologias é limitada às propriedades dos componentes puros, já que não levam em conta a natureza das interações entre os diferentes grupos funcionais que compõem as moléculas, e nem entre os grupos funcionais de diferentes moléculas (PAPAI-OANNOU *et al.* [62]).

Mais recentemente, as equações SAFT utilizam uma abordagem heteronuclear, em que cada segmento é tratado de acordo com o grupo funcional e, portanto, os parâmetros de cada segmento são diferentes. Esta abordagem, mantém as informa-

ções dos grupos funcionais no modelo molecular, o que permite que as propriedades da mistura sejam preditas baseadas apenas nos dados dos componentes puros (HASLAM *et al.* [7]).

Neste trabalho, pretende-se adotar o modelo SAFT- γ Mie como apresentado por HASLAM *et al.* [7]. Esta é uma versão recente da abordagem SAFT e se baseia no potencial Mie (generalização do potencial de Leonard-Jones) de alcance repulsivo e atrativo variável (DI LECCE *et al.* [63]), e utiliza a abordagem de contribuição de grupos para o cálculo dos parâmetros utilizando segmentos heteronucleares.

Este modelo mostra uma maior acurácia nos cálculos de propriedades termodinâmicas e equilíbrio de fases de misturas complexas (DUFAL *et al.* [64]), e mantém uma ligação direta entre o modelo molecular e as propriedades macroscópicas de equilíbrio correspondentes (DI LECCE *et al.* [63]). A filosofia para seleção dos grupos que compõem as moléculas é a mesma da proposta por MARRERO e GANI [3]. A metodologia de reconstrução molecular do resíduo de vácuo desta dissertação também usa este mesmo método de contribuição de grupos. Ou seja, uma matriz contendo os grupos de MARRERO e GANI [3] para cada molécula é um resultado direto da reconstrução molecular utilizada, o que possibilita o uso desta equação de estado nas correntes reconstruídas.

Como apresentado por HASLAM *et al.* [7], diversas aplicações deste modelo tem sido implementadas para fluidos de diferentes naturezas. SADEQZADEH *et al.* [65] utilizaram a abordagem SAFT- γ Mie para estudar o comportamento das fases de misturas aquosas contendo acetonas, alcanos e ácidos carboxílicos. SILVA *et al.* [66] utilizaram este modelo para o estudo do equilíbrio de fases em reatores de biodiesel. PAPAIOANNOU *et al.* [67] aplicaram esta equação para fluidos relevantes na indústria do petróleo como dióxido de carbono, água, metanol, aromáticos, alcanos e suas respectivas misturas. HUTACHAROEN *et al.* [68] a utilizaram para predição da solvatação de diversos compostos orgânicos em ambientes aquosos, incluindo predições do equilíbrio líquido-líquido. BUI *et al.* [69] utilizaram a equação SAFT- γ Mie para descrever o comportamento termodinâmico e o equilíbrio de fases da quimissorção de dióxido de carbono em aminas.

Quanto às frações pesadas de petróleo, muitos autores têm utilizado equações de estado da família SAFT para predição de propriedades e estudos de precipitação de asfaltenos em reservatórios de petróleo. SEITMAGANBETOV *et al.* [5] fizeram uma extensa revisão sobre a aplicação das equações SAFT concernente ao desempenho em cálculos de início de precipitação de asfaltenos (DAVID TING *et al.*

[70], VARGAS *et al.* [71], WIEHE [72], NEUHAUS *et al.* [73], ABUTAQIYA *et al.* [74], DARYASAFAR *et al.* [75], MASOUDI *et al.* [76]). ABUTAQIYA *et al.* [77] modelaram o mesmo problema, precipitação de asfaltenos, utilizando a equação de estado de Peng-Robinson, calculando o parâmetro de interação binária (k_{ij}) através da equação de CHUEH e PRAUSNITZ [78] e comparando o desempenho com a PC-SAFT.

Todos os autores mencionados anteriormente caracterizaram o petróleo em termos da análise SARA contendo 3 componentes para o resíduo de vácuo, os Saturados, os Aromáticos e Resinas (A+R) e os Asfaltenos. ARTOLA *et al.* [42] utilizaram SAFT-VR para este mesmo fim. No entanto, os autores usaram moléculas do polímero poliéster para representação dos asfaltenos, sem levar em conta a possibilidade de associação entre as moléculas. JIMÉNEZ-SERRATOS *et al.* [79] também fizeram o uso da equação SAFT-VR e de simulação molecular para estudar agregação e precipitação de asfaltenos, caracterizando os asfaltenos utilizando 10 moléculas modelo. MATOS e ABREU [80] utilizaram SAFT- γ Mie para estudar a solvatação de compostos orgânicos pesados, como asfaltenos, em meio aquoso e em solvente orgânico, calculando a energia livre de solvatação.

Apesar do fenômeno envolvido na precipitação de asfaltenos nos reservatórios ser da mesma natureza daquele presente no processo de desasfaltação do refino, o objetivo da modelagem é significativamente diferente. Enquanto na produção de petróleo o objetivo do modelo é identificar o ponto de início de precipitação de asfaltenos, e evitá-lo, no processo de desasfaltação do refino, o objetivo é melhorar a modelagem desta mistura complexa e, com isso, conseguir melhor predizer os rendimento e propriedades dos produtos desta unidade, o óleo desasfaltado (ODES) e o resíduo asfáltico (RASf), bem como avaliar o desempenho de diversos solventes. Neste quesito, recentemente, HERAS *et al.* [81] modelaram e simularam o processo utilizando o modelo de atividade por contribuição de grupos UNIFAC modificado pela universidade de Dortmund. Nesse trabalho, os autores utilizaram 30 moléculas modelo para representação da corrente de vácuo e 9 solventes orgânicos.

Em resumo, a partir da revisão bibliográfica, constatou-se que nenhum trabalho foi encontrado aplicando o modelo SAFT- γ Mie diretamente ao processo de desasfaltação. Da mesma forma, não foi encontrado nenhum trabalho que aplicasse este modelo a uma corrente de resíduo de vácuo que tenha sido caracterizada por reconstrução molecular, que é a proposta deste trabalho. Assim, os conceitos que embasam esta proposta são apresentados nos próximos capítulos.

Capítulo 3

Representação Molecular e Cálculo de Propriedades

A forma de representar as moléculas é de extrema importância durante a construção e armazenamento das mesmas no algoritmo. Ela guia tanto a etapa de reconstrução molecular, quanto a etapa de predição de propriedades físicas dos componentes puros. A representação molecular é focada em moléculas de hidrocarbonetos presentes no petróleo e contempla apenas as principais estruturas orgânicas e os heteroátomos mais comuns e nas suas formas mais abundantes. A reconstrução molecular baseia-se na comparação entre as propriedades experimentais da mistura e as propriedades calculadas. Portanto, o cálculo das propriedades dos componentes puros e de suas misturas está inserido e exerce um importante papel na reconstrução. Neste capítulo são apresentadas as técnicas de representação molecular e os cálculos de propriedades utilizadas neste trabalho, bem como, as contribuições pertinentes nestes assuntos.

3.1 Lumping Orientado a Estruturas

A primeira representação utilizada é o vetor de Lumping Orientado a Estruturas (cuja sigla em inglês é SOL, *Structure-Oriented Lumping*). O vetor SOL foi originalmente proposto por QUANN e JAFFE [11] [12], com 22 colunas, onde cada uma delas representa uma estrutura química que compõe a molécula. Estas estruturas foram estendidas por JAFFE *et al.* [13] para melhor representar a corrente de resíduo de vácuo, a partir da possibilidade de representação de moléculas polinucleares e a inclusão de heteroátomos típicos deste corte, como Níquel e Vanádio, totalizando 24 colunas.

Posteriormente, MACIEL [1] adicionou duas estruturas para auxiliar na representação de moléculas polinucleares, totalizando 26 colunas. Esta última versão foi utilizada neste trabalho e suas estruturas são apresentadas na Figura 3.1. A descrição das estruturas está apresentada na Seção 4.4 do trabalho de MACIEL [1]. Um exemplo de aplicação desta representação para uma molécula mononuclear está apresentado na Figura 3.2, que foi gerada automaticamente pelo algoritmo.

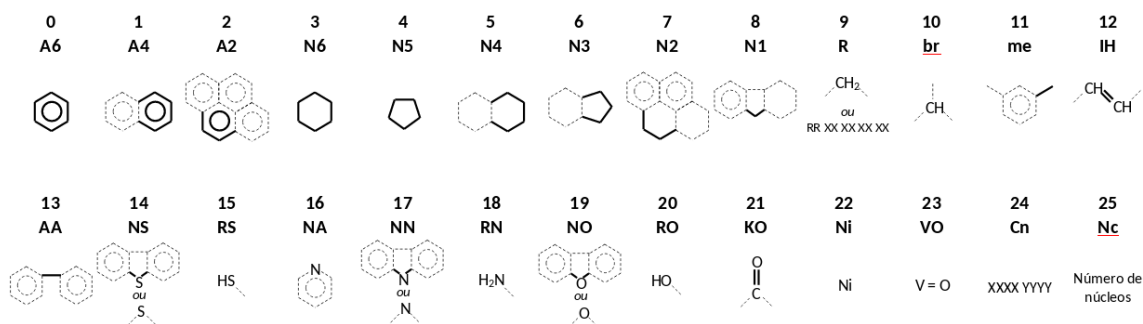


Figura 3.1: Estruturas químicas presente na representação SOL utilizada neste trabalho. Os números acima das estruturas indicam a posição delas no vetor SOL.

As moléculas polinucleares são estruturas típicas dos asfaltenos e resinas em que dois ou mais grupos de anéis estão conectados por cadeias alifáticas. JAFFE *et al.* [13] propôs uma forma de representação SOL para estas moléculas, que foi posteriormente simplificada por MACIEL [1]. Este último assumiu que as moléculas polinucleares pudessem ter no máximo cinco núcleos dispostos das formas apresentadas na Figura 3.3, podendo haver no máximo quatro conexões entre núcleos. Além destas conexões, cada núcleo pode possuir cadeias alifáticas próprias que não o conectam a nenhum outro.

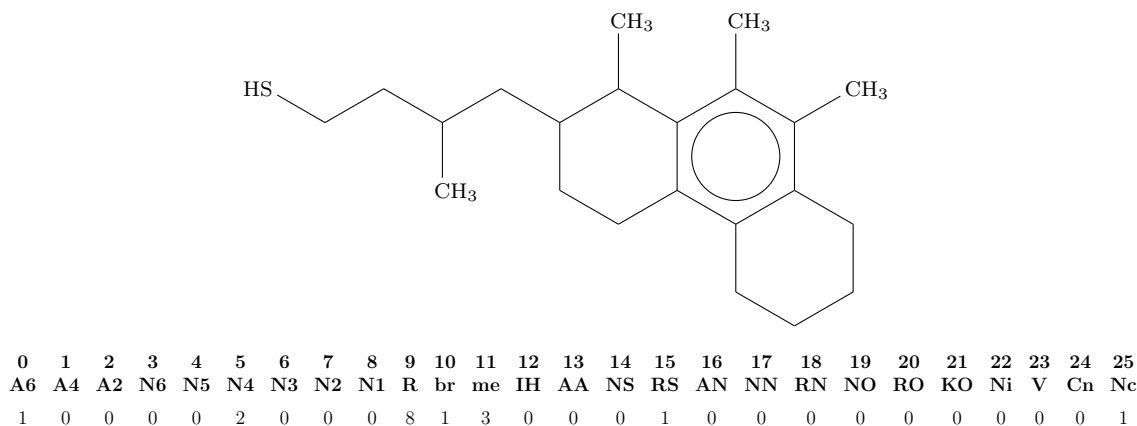


Figura 3.2: Exemplo molécula mononuclear representada pelo formato SOL.

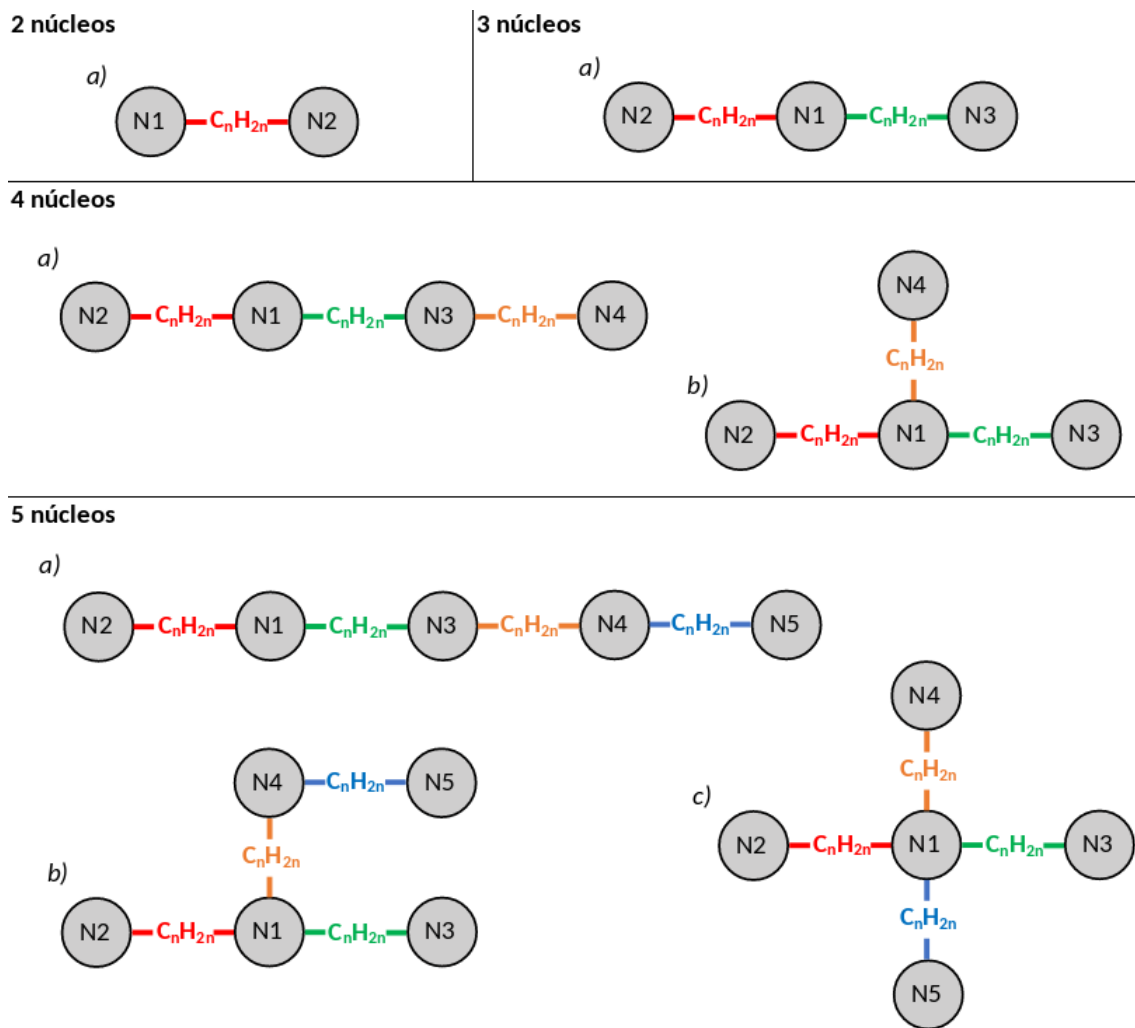
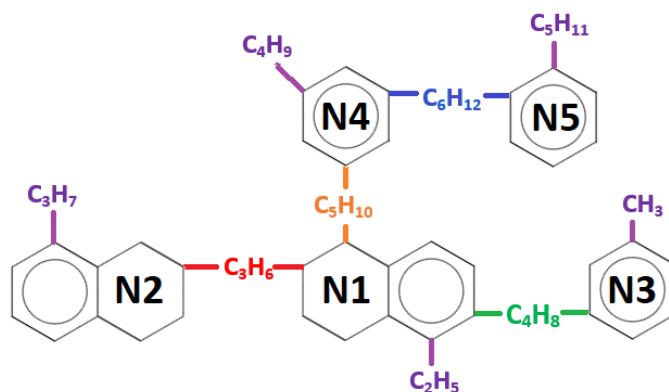


Figura 3.3: Configurações possíveis para o arranjo dos núcleos de moléculas polinucleares. Para arranjos de 2 e 3 núcleos, apenas uma configuração é possível, para 4 núcleos, têm-se duas configurações, *a* e *b*, e para 5 núcleos, têm-se três configurações possíveis, *a*, *b* e *c*.



0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
A6	A4	A2	N6	N5	N4	N3	N2	N1	R	br	me	IH	AA	NS	RS	AN	NN	RN	NO	RO	KO	Ni	V	Cn	Nc
1	0	0	0	0	1	0	0	0	203040500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	23403120	5
1	0	0	0	0	1	0	0	0	303000000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10003000	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	104000000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10001000	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	405060000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15002100	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	506000000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	40001000	0

Figura 3.4: Exemplo de moléculas polinucleares representada pela SOL. N1, N2, N3, N4 e N5 indicam os números dos núcleos.

Na representação SOL para polinucleares, cada núcleo é representado por uma linha, a última coluna indica o número de núcleos (**Nc** - posição 25), a forma como eles se ligam estão codificados na coluna **R** (posição 9), que diz respeito ao número de carbonos alifáticos, e na coluna **Cn** (posição 24), que carrega informações a respeito das conexões entre núcleos. A Figura 3.4 apresenta um exemplo SOL para moléculas polinucleares que foi criado manualmente para ilustrar o funcionamento desta representação.

O código na coluna **R**, para polinucleares, é formado por cinco pares de dois dígitos, totalizando 10 dígitos. Foram utilizadas as cores para identificação das informações na molécula. Os dois primeiros dígitos dizem respeito ao total de carbonos alifáticos do núcleo que não o conectam a nenhum outro, representados na cor violeta. Os outros quatro pares de dígitos, dizem respeito ao tamanho da cadeia que conectam os núcleos, representado pelas outras cores. Assim, lendo a informação contida na primeira coluna do primeiro núcleo do exemplo da Figura 3.4, temos que; este núcleo possui 2 carbonos alifáticos próprios (violeta), 3 carbonos alifáticos que se ligam com o núcleo dois (vermelho), 4 que se ligam com o núcleo três (verde) e 5 que se ligam com o núcleo quatro (laranja). O restante das posições recebem zero até completar os 5 pares (preto).

O código **Cn** possui valor válido apenas para moléculas polinucleares e é a concatenação de dois códigos de 4 dígitos, totalizando 8 dígitos. O primeiro grupo indica o número dos núcleos que estão conectados ao que está sendo lido, e o segundo grupo indica o tipo de anel onde as conexões acontecem.

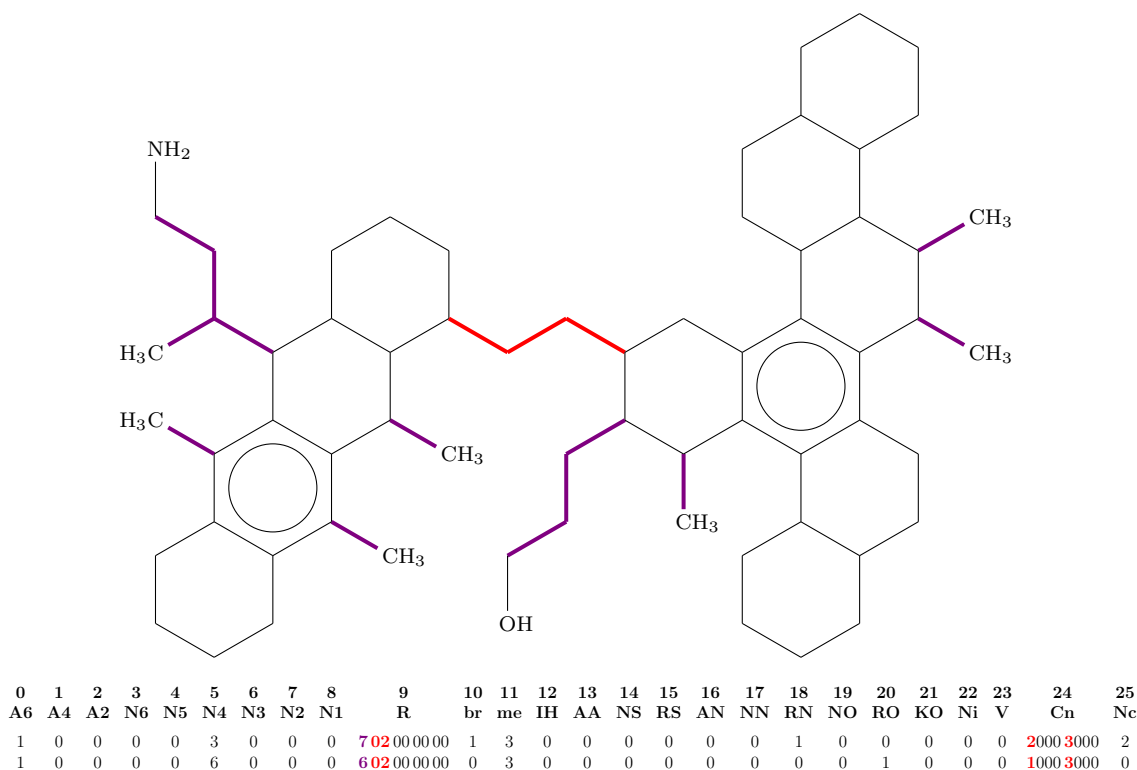


Figura 3.5: Exemplo de molécula polinuclear representada pela SOL.

No exemplo da Figura 3.4, o primeiro núcleo está ligado aos 2, 3 e 4, conforme apresentado no primeiro código de 4 dígitos da coluna **Cn**, marcados nas cores correspondentes. O segundo grupo de 4 dígitos da coluna **Cn** indica o tipo de anel que recebe a conexão entre os núcleos, recebendo valor 1 quando ambos os anéis são aromáticos, 2 quando um é naftênico e outro aromático e 3 quando ambos são naftênicos. Observe que, todas as informações a respeito de uma ligação entre núcleos estão na mesma cor. A Figura 3.5 apresenta um outro exemplo, mas dessa vez gerado automaticamente pelo algoritmo de reconstrução molecular.

Moléculas mononucleares são representadas por um único vetor, enquanto que moléculas polinucleares são representadas por até cinco vetores, um para cada núcleo. Para padronizar as dimensões, todas as moléculas são agrupadas numa única variável de três dimensões, uma delas para as moléculas, outra para os núcleos de uma molécula e outra para as 26 colunas SOL.

Esta é a primeira representação molecular utilizada neste trabalho contendo informações sobre a estrutura da molécula e sua organização. No entanto, é de difícil inspeção e tratamento algébrico devido às suas dimensões, o que justifica a utilização da representação molecular mais simples apresentada a seguir.

3.2 Expansão do Lumping Orientado a Estruturas

MACIEL [1] propôs uma nova versão da representação SOL que apresenta apenas duas dimensões para uma mistura, resumindo ainda mais as informações, por apresentar um único vetor por molécula. Além disso, esta expansão procura detalhar melhor as estruturas, de forma que essa possa ser transformada na matriz dos grupos de JOBACK e REID [2] por multiplicação matricial. Para isto, as 26 estruturas da SOL descrita anteriormente na Seção 3.1 foram expandidas para 38, como apresentado na Figura 3.6.

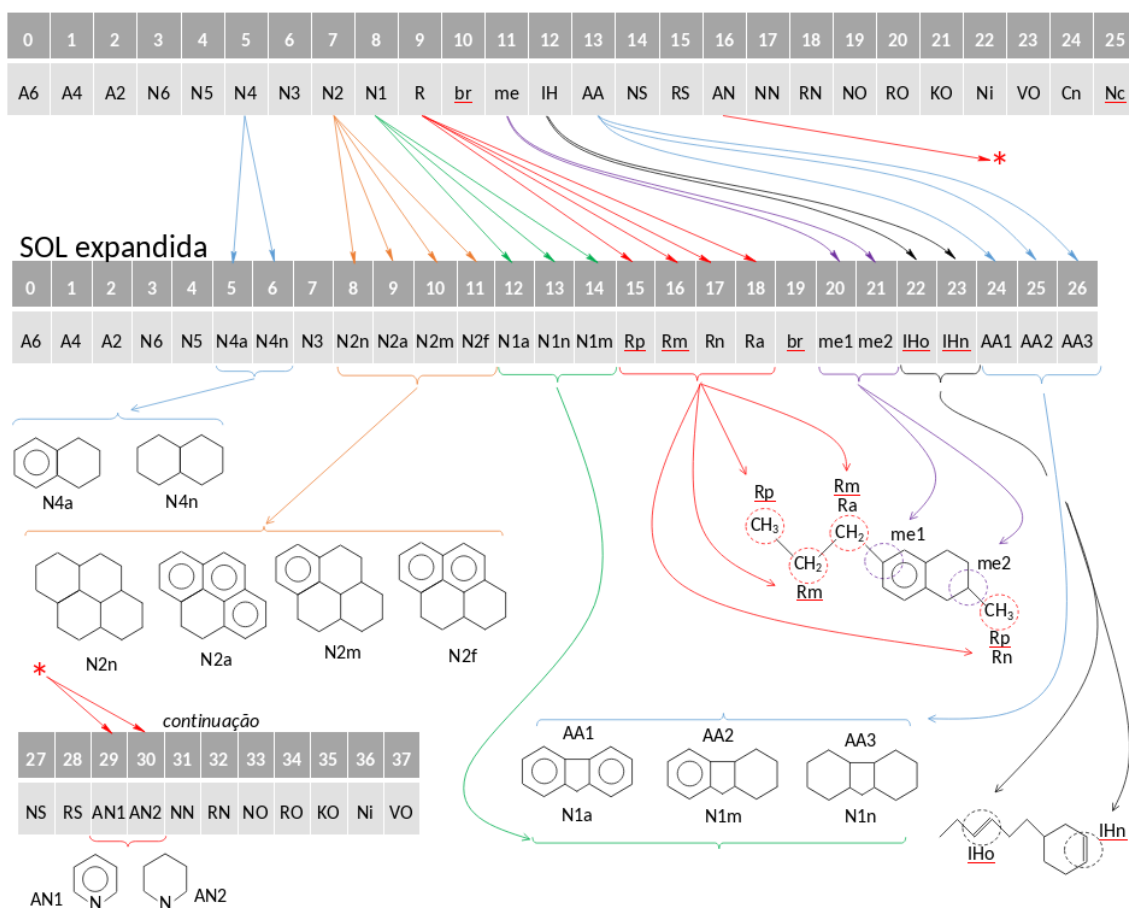


Figura 3.6: Expansão dos atributos SOL proposta por MACIEL [1].

A partir da Figura 3.6 podemos observar, por exemplo, que o grupo N4 da representação SOL foi expandido para dois grupos, o N4a e o N4n, diferenciando-se assim os anéis naftênicos que estão concatenados a anéis aromáticos (N4a), dos anéis naftênicos concatenados a outro naftênico (N4n). Esta lógica foi aplicada a todas as outras expansões apresentadas nesta figura.

Isso permite identificar de forma mais detalhada os átomos das moléculas. Nesse exemplo, é possível perceber que a presença de um **N4a** na molécula faz com que 2 carbonos do anel aromático que receberam N4, que estariam ligados a um hidrogênio, se transforme em carbono aromático substituídos, perdendo seu hidrogênio. A descrição detalhada de cada grupo expandido está na Seção 4 da dissertação de MACIEL [1].

O conteúdo de todos os núcleos de uma molécula polinuclear são somados e a molécula passa a ser representada por uma única linha na representação SOL expandida. Com isso, perde-se alguma informação no que diz respeito à estrutura das moléculas e de como os núcleos estão organizados. No entanto, ganha-se em simplicidade de representação, viabilidade de implementação do método de contribuição de grupos e facilidade com as operações algébricas (uma vez que possui apenas duas dimensões). Para mononucleares, não há perda de informação, pois o conteúdo armazenado na SOL expandida é exatamente o conteúdo expandido da SOL original. Desta forma, a Figura 3.7 apresenta como exemplo de representação SOL expandida a molécula polinuclear anteriormente apresentada na Figura 3.5.

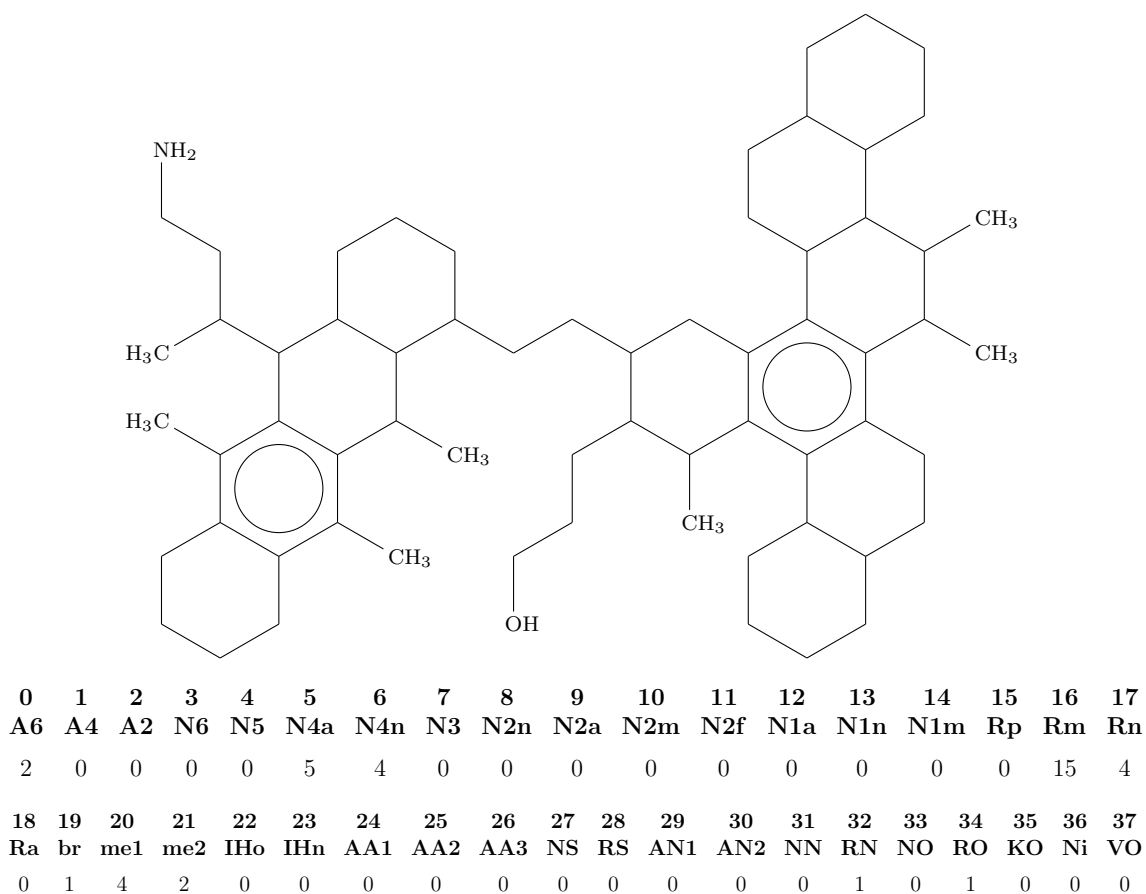


Figura 3.7: Exemplo de molécula polinuclear representada pela SOL expandida.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	A6	A4	A2	N6	N5	N4a	N4n	N3	N2n	N2a	N2m	N2f	N1a	N1m	N1n	Rp	Rm	Rn	Ra
-CH ₃ - nr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-CH ₂ - nr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
> CH ₂ - r	0	0	0	6	5	4	2	1	0	2	1	1	1	0	-1	0	0	-1	0
> CH - nr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> CH - r ₁	0	0	0	0	0	0	2	2	2	0	1	1	0	1	2	0	0	0	0
> CH - r ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
= CH - nr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
= CH - r	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH	6	2	0	0	0	-2	0	0	0	-2	-1	-1	-2	-1	0	0	0	0	-1
C ₁	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	-1	2	1	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2	1	2	0	0	0	0	0	0	0
= C <	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
-S - r	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SH - nr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
= N - r	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-NH - r	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-NH ₂ - nr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-O - r	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-OH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> C = O - nr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-Ni-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-VO-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(a)

	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
	br	me1	me2	IHo	IHn	AA1	AA2	AA3	NS	RS	NA1	NA2	NN	RN	NO	RO	KO	Ni	VO
-CH ₃ - nr	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-CH ₂ - nr	-2	-1	-1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0
> CH ₂ - r	0	-1	0	0	1.2	0	-1	-2	-1	0	0	-2	-1	0	-1	0	0	0	0
> CH - nr	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> CH - r ₁	0	0	0	0	0.6	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> CH - r ₂	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
= CH - nr	0	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
= CH - r	0	0	0	0	-1.8	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
CH	0	0	-1	0	0	-2	-1	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₁	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
= C <	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-S - r	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SH - nr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
= N - r	0	0	0	0	-0.2	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
-NH - r	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
-NH ₂ - nr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
-O - r	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
-OH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
> C = O - nr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
-Ni-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
-VO-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

(b)

Figura 3.8: Matriz de correlação entre os atributos SOL expandida e os grupos funcionais de JOBACK e REID [2]. (a) Colunas de 1 a 18. (b) Colunas de 19 a 35. Figura adaptada do trabalho de MACIEL [1].

As relações entre os tipos de átomos e as estruturas SOL expandida estão descritas na Figura 3.8, que também é a matriz que pode ser multiplicada pela SOL expandida para obtenção da matriz dos grupos de JOBACK e REID [2]. Ou seja, a partir da representação SOL expandida temos também a molécula representada pelos grupos de JOBACK e REID [2], o que viabiliza a utilização deste método para estimativa das propriedades de componentes puros e misturas e, também, o método apresentado por DE OLIVEIRA *et al.* [8] para o cálculo da temperatura de ebulição e da densidade, que se baseia nos mesmos grupos de

JOBACK e REID [2]. É importante ter em mente que a criação das moléculas começa nos anéis. Por isso, alguns atributos SOL expandida adicionam átomos às moléculas e outros modificam os existentes. Isso é ilustrado na matriz da Figura 3.8.

Esta representação molecular traz mais detalhes quanto ao tipo de carbono presentes na molécula e mais simplicidade algébrica e computacional por reduzir uma dimensão da matriz original. No entanto, os métodos de cálculo de propriedades termodinâmicas via equação de estado, como a SAFT, a partir das rerepresentações moleculares SOL e SOL expandida ainda se mostram limitados. Além disso, diversas estruturas distintas são “isômeros” para estas representações. Desta forma, mais informação precisa ser armazenada, identificando não apenas os tipos de carbono da molécula, mas a quais outros átomos cada um deles está ligado, o que deu origem a representação molecular proposta neste trabalho, apresentada a seguir.

3.3 Molécula como um Grafo

Esta representação molecular se propõe a detalhar ainda mais as estruturas das moléculas identificando o tipo dos átomos, a quais outros átomos cada um está ligado e qual tipo de ligação entre eles, além de outras informações. Apesar de não ter sido baseada em nenhum trabalho específico, a ideia de representar as moléculas como um grafo não é nova. Uma representação molecular bastante difundida que utiliza este mesmo conceito é a SMILES¹ proposta por WEININGER [82]. No entanto, apesar de compartilharem filosofia semelhante nos seus desenvolvimentos, a forma final de apresentar a molécula é bastante diferente.

Nesta proposta, a molécula é entendida como um grafo em que os átomos são os nós e a ligação entre eles as arestas. No entanto, os átomos de hidrogênio não são contabilizados e entram implicitamente no fechamento da valência dos elementos representados. Cada átomo é numerado, e para cada molécula tem-se um vetor identificando o tipo de cada átomo. A posição deste vetor equivale ao número do átomo na molécula. Quando trata-se de carbono, o conteúdo deste vetor de nós é a informação referente a quantos outros átomos aquele carbono está ligado. Assim, por exemplo, para um carbono alifático de ponta de cadeia (CH_3) e para um de meio de cadeia (CH_2) os valores contidos no vetor dos nós seriam 1 e 2, respectivamente. Quando o átomo de uma determinada posição é um heteroátomo, o valor contido no vetor de nós assume um código, sendo; 1000 para enxofre, 1001 para nitrogênio, 1002 para hidroxila (OH) e 1003 para oxigênio.

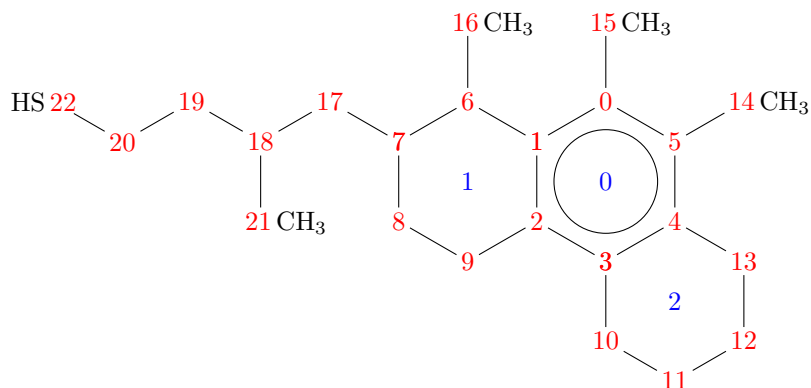
¹do inglês Simplified Molecular-Input Line-Entry System é uma representação molecular onde as moléculas são representadas por um conjunto de símbolos escritos numa mesma linha

Quanto as arestas, estas são representadas por uma matriz que traz algumas informações a respeito das ligações entre os átomos de uma molécula. Esta possui uma linha para cada ligação e 5 colunas. A primeira coluna indica o número do primeiro átomo que participa daquela ligação (A_i). A segunda coluna indica o número do segundo átomo daquela ligação (A_j). A terceira coluna traz uma informação complementar a respeito da ligação (Info), podendo ser o número do anel que a ligação pertence, caso ela pertença a um, o código referente ao heteroátomos (1000-S, 1001-N, 1002-OH e 1003-O) se este estiver na segunda posição (A_j) ou o código 999 se for um carbono alifático. A quarta coluna indica a qual núcleo a ligação pertence (Núcleo) ou o código 998 caso se trate de uma ligação pertencente a alguma cadeia carbônica que conecte núcleos. Por fim, a quinta coluna indica o tipo de ligação (Tipo), podendo ser 0 para saturada alifática, 1 para saturada naftênica, 2 para insaturada aromática, 3 para insaturada alifática, 4 para insaturada naftênica, 5 para Ligação coordenada entre metal e N (típica das porfirinas) e 6 para ligações triplas.

Assim, para ilustrar o funcionamento desta representação, a molécula mononuclear apresentada anteriormente na Figura 3.2 está expressa em termos de grafo na Figura 3.9. Nela, os átomos foram numerados na cor vermelha e os anéis na cor azul. A leitura da ligação 0 indica que o átomo 0 (coluna A_i) está ligado ao 1 (coluna A_j), esta ligação pertence ao anel 0 (coluna Info), no núcleo 0 (coluna Núcleo) e é do tipo 2, insaturada aromática, (coluna Tipo) indicando que o anel 0 é aromático. A ligação 5 indica que o átomo 5 se liga ao 0 fechando o anel 0. O anel 1 está relacionado às ligações 6 a 10 e o anel 2 às ligações 11 a 15. As ligações 16 a 23 indicam a parte alifática da molécula, caracterizado pelo 999 na coluna Info e a ligação 24 indica a presença de enxofre na ponta da cadeia alifática. O vetor de nós indica o número de ligações que cada átomo faz na molécula. No algoritmo, as informações vão sendo geradas ao longo da construção das moléculas, e as matrizes de todas elas são armazenadas numa única variável que passa a possuir 3 dimensões; uma para as moléculas, outra para as ligações e outra para as cinco colunas A_i , A_j , Info, Núcleo e Tipo.

Esta representação permite uma comunicação com o pacote OpenSource RDK [83], o que possibilita que a molécula seja desenhada e escrita na forma SMILES, além das outras funcionalidades disponíveis no pacote. Um exemplo das moléculas geradas na reconstrução, e desenhadas pelo pacote, é apresentado no Apêndice A. A partir dela é possível realizar uma inspeção mais detalhada das estruturas das moléculas, quando comparada com as representações apresentadas nas Seções

anteriores 3.1 e 3.2, incluindo a diferenciação de quase todos os isômeros (exceto os ópticos), além de identificar estruturas mais complexas e que envolvem mais de um tipo de átomo conectados, como as estruturas de primeira, segunda e terceira ordem do método de contribuição de grupos de MARRERO e GANI [3], discutidas a seguir.



Ligação							
	0	1	2	3	4	Átomo	N° de Ligações
	A_i	A_j	Info	Núcleo	Tipo		
0	0	1	0	0	2	0	3
1	1	2	0	0	2	1	3
2	2	3	0	0	2	2	3
3	3	4	0	0	2	3	3
4	4	5	0	0	2	4	3
5	5	0	0	0	2	5	3
6	1	6	1	0	1	6	3
7	6	7	1	0	1	7	3
8	7	8	1	0	1	8	2
9	8	9	1	0	1	9	2
10	9	2	1	0	1	10	2
11	3	10	2	0	1	11	2
12	10	11	2	0	1	12	2
13	11	12	2	0	1	13	2
14	12	13	2	0	1	14	1
15	13	4	2	0	1	15	1
16	5	14	999	0	0	16	1
17	0	15	999	0	0	17	2
18	6	16	999	0	0	18	3
19	7	17	999	0	0	19	2
20	17	18	999	0	0	20	2
21	18	19	999	0	0	21	1
22	19	20	999	0	0	22	1000
23	18	21	999	0	0		
24	20	22	1000	0	0		

(a) Matriz das ligações

(b) Vetor dos nós

Figura 3.9: Exemplo da representação de grafo para uma molécula mononuclear. (a) Matriz das arestas do grafo, que traz informações a respeito das ligações entre os átomos de uma molécula. (b) Vetor dos nós que traz informação a respeito dos átomos da molécula.

3.4 Grupos de Marrero e Gani

O método proposto por MARRERO e GANI [3] foi utilizado neste trabalho por fornecer, com boa acurácia, as propriedades dos componentes puros, mesmo para moléculas de alta massa molar. Neste contexto, as propriedades referentes ao ponto crítico, a densidade e a temperatura de ebulição são particularmente importantes quando se deseja utilizar modelos termodinâmicos de equações de estado, principalmente as cúbicas, ou transformar as moléculas da reconstrução molecular em pseudo-componentes para utilização em simuladores de processo e de reservatórios.

Este método se baseia na identificação das estruturas em três níveis. No primeiro deles os átomos, agrupamento de átomos ou funções orgânicas são identificados na molécula. Os demais níveis, buscam por interações entre as estruturas de primeiro nível, refinando o cálculo das propriedades. No entanto, não foi implementada a identificação do segundo e terceiro nível, esta atribuição fica recomendada a trabalhos futuros.

A publicação original de MARRERO e GANI [3] apresenta 182 grupos de primeiro nível. No entanto, nem todas as estruturas são possíveis de serem geradas na metodologia de geração das moléculas propostas neste trabalho. Isto se deve, principalmente, aos heteroátomos contabilizados na reconstrução, enxofre, nitrogênio e oxigênio, e também às premissas adotadas na construção das moléculas, que estão apresentadas na Seção 4.1. Os grupos de primeiro nível utilizados estão apresentados na Tabela 3.1.

A partir da representação em grafos é possível identificar os grupos de MARRERO e GANI [3] selecionados. Para isto, foram desenvolvidas funções de identificação destes grupos nas moléculas, sendo uma para cada grupo apresentado na Tabela 3.1. Estas funções têm como parâmetro de entrada o número do átomo, ou nó, na molécula e respondem 0 ou 1 indicando se o átomo compõe, ou não, um grupo testado pela função. Assim, os nós do grafo vão sendo varridos e testados para identificação e contabilização dos grupos de MARRERO e GANI [3].

Se todos os átomos forem submetidos a todas as funções, o tempo computacional dedicado a identificação dos grupos pode se tornar muito elevado e ser a etapa lenta do algoritmo. No entanto, como o grupo deve responder 1 para apenas uma função, quando a primeira resposta 1 é obtida as outras funções não são testadas. Além disso, é fácil identificar se é um heteroátomo, um carbono primário, secundário ou

Tabela 3.1: Grupos de MARRERO e GANI [3] selecionados para representação das moléculas.

Posição	Estrutura MG	Descrição
0	CH_3	C alifático primário
1	CH_2	C alifático secundário
2	CH	C alifático terciário
3	aCH	C aromático
4	nCH_2	C naftênico
5	nCH	C naftênico substituído
6	$aCfaC$	C da fusão entre anéis aromáticos
7	$aCfnC$	C da fusão entre anel aromático e naftênico
8	$aC - CH_3$	C aromático ligado a uma metila
9	$aC - CH_2$	C aromático ligado a C secundário
10	$aC - CH$	C aromático ligado a C terciário
11	$aC - C$	C aromático ligado a C quaternário
12	aN	N no anel aromático
13	$CH_2 - SH$	C secundário ligado a SH
14	$CH_2 - NH_2$	C secundário ligado a NH_2
15	$aCqq$	C aromático substituído
16	$aC - S$	C aromático ligado a S
17	$aC - N$	C aromático ligado a N
18	$aC - O$	C aromático ligado a O
19	SH	SH genérico
20	NH_2	NH_2 genérico
21	OH	Hidroxila genérica
22	$CH_2 - CO$	C alifático secundário ligado a cetona
23	$CH_3 - CO$	C alifático primário ligado a cetona
24	$CH - CO$	C alifático terciário ligado a cetona
25	$aC - CO$	C aromático ligado a cetona
26	COH	Aldeído genérico
27	$aC - COH$	C aromático ligado a aldeído
28	C	C alifático quaternário
29	$CH_2 = CH$	C primário ligado a secundário por ligação insaturada
30	$CH = CH$	C secundário ligado a secundário por ligação insaturada
31	$CH_2 = C$	C primário ligado a terciário por ligação insaturada
32	$CH = C$	C secundário ligado a terciário por ligação insaturada
33	$C = C$	C terciário ligado a terciário por ligação insaturada
34	$CH_2 = C = CH$	Insaturações entre CH_2 , C e CH
35	$CH_2 = C = C$	Insaturações entre CH_2 , C e C
36	$CH = C = CH$	Insaturações entre CH , C e CH

terciário, e isso por si só já guia quais funções possíveis podem ser aplicadas um determinado átomo. Assim, estas funções possíveis são ordenadas de forma que os grupos mais prováveis são testados primeiro, reduzindo, assim, o número de execuções desnecessárias das funções.

Uma vez identificado os grupos, uma matriz para a mistura contendo as moléculas nas linhas e os grupos de MARRERO e GANI [3] nas colunas é gerada. Esta matriz possui 2 dimensões e contém a quantidade de cada grupo em cada molécula, permitindo o cálculo das propriedades dos componentes puros fornecidas pelo método e discutidas na seção a seguir.

3.5 Cálculo de Propriedades Físicas dos Componentes Puros

As propriedades físicas dos componentes puros e das misturas são utilizadas para estimação dos parâmetros na reconstrução molecular. Diversas propriedades podem ser calculadas a partir das representações moleculares disponíveis, usando tanto métodos de contribuição de grupos como por inspeção da molécula.

Para os cálculos de densidades e temperaturas de ebulição foi utilizado o método apresentado por DE OLIVEIRA *et al.* [8], desenvolvido para moléculas de altas massas molares típicas do corte de resíduo de vácuo. Os grupos apresentados estão contidos dentro dos grupos de JOBACK e REID [2] e de MARRERO e GANI [3], o que facilita os cálculos e torna os resultados mais adequados para a engenharia de petróleo. Para visualização das fórmulas, parâmetros e forma de cálculo destes métodos, ver o Apêndice A de DE OLIVEIRA *et al.* [8].

As massas molares dos compostos puros (MW_i) podem ser calculadas a partir da multiplicação matricial entre a matriz de grupos de MARRERO e GANI [3] e a matriz que contém as massas molares dos grupos. Ou seja, é a soma das massas molares dos átomos contidos nas moléculas.

A classificação de uma molécula como Saturada, Aromática, Resina ou Asfáltica (SARA) é realizada a partir do método proposto por WIEHE [84] e apresentado por DE OLIVEIRA *et al.* [8], que utiliza a massa molar e o teor mássico de hidrogênio da molécula. As correlações utilizadas estão apresentadas nas Equações 3.1 a 3.3. Os saturados são classificados por inspeção molecular observando-se a au-

sência de insaturações na molécula. Nas equações, $\%H_i$ é o percentual mássico de hidrogênio e MW_i é a massa molar do componente i .

$$\text{se } \%H_i \leq 14 - \frac{11300}{MW_i + 800} = \text{Asfalteno} \quad (3.1)$$

$$\text{se } \%H_i \leq 14 - \frac{4000}{MW_i + 160} = \text{Resina} \quad (3.2)$$

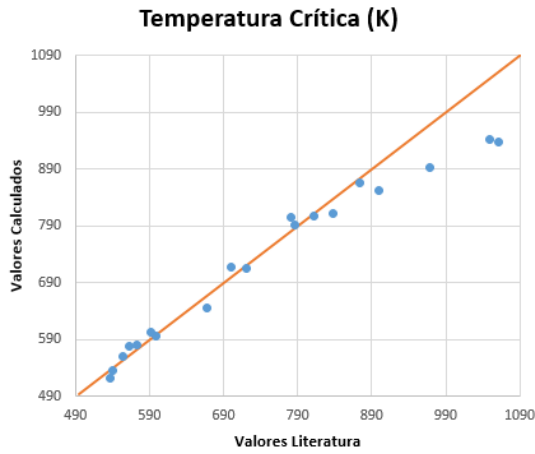
$$\text{se } \%H_i \leq 14 - \frac{3000}{MW_i + 1300} = \text{Aromático} \quad (3.3)$$

Além das propriedades referidas (densidade, temperatura de ebulição, massa molar e classificação SARA), as disponibilizadas na publicação original de MARRERO e GANI [3] também são calculadas e apresentadas aqui como resultados deste trabalho. Sendo elas: temperatura normal de fusão (T_m), temperatura normal de ebulição (T_b), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), volume crítico (V_c), energia livre de Gibbs padrão de formação a 298K ($\Delta_f \bar{G}$), entalpia padrão de formação a 298K ($\Delta_f \bar{H}$), entalpia padrão de vaporização a 298K ($\Delta_v \bar{H}$), entalpia padrão de fusão ($\Delta_{fus} \bar{H}$).

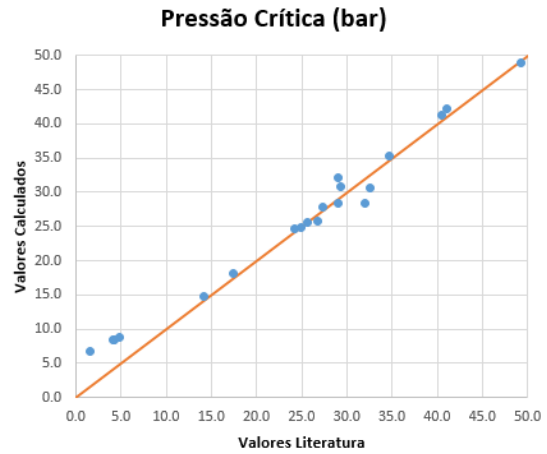
Outra importante propriedade, principalmente para utilização de equações cúbicas, é o fator acêntrico (ω). Esta propriedade foi estimada a partir do método de contribuição de grupos proposto por TAHAMI *et al.* [4].

Estes métodos de cálculo de propriedades foram testados em comparação às informações disponibilizadas em YAWS [6]. Foram selecionadas 20 moléculas contendo as funções orgânicas mais comuns geradas pela reconstrução e, também, moléculas de elevada massa molar. Os resultados podem ser observados na Figura 3.10. A comparação entre os dados experimentais disponíveis e as propriedades calculadas, indicam que os cálculos preditivos são relativamente acurados, exceto para o fator acêntrico de algumas substâncias. Por hora, os desvios no fator acêntrico serão tolerados, ficando como recomendação futura a utilização de outro método para estimação desta propriedade.

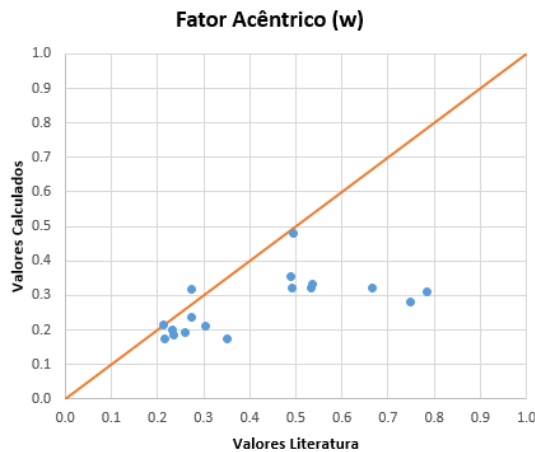
Um resumo de todas as propriedades calculadas para os componentes puros, suas unidades e as fontes bibliográficas estão apresentadas na Tabela 3.2. A partir destas propriedades, podem-se calcular as propriedades da mistura, cuja metodologia é discutida na seção a seguir.



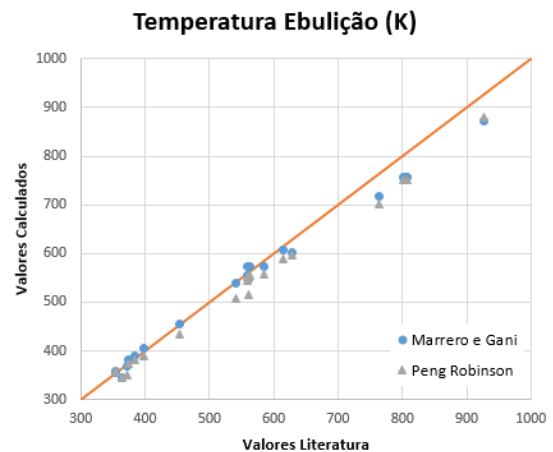
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.10: Comparação dos valores experimentais com o calculado pelos métodos de contribuição de grupos para as seguintes propriedades: (a) Temperatura crítica por MARRERO e GANI [3]; (b) Pressão crítica por MARRERO e GANI [3]; (c) Fator acêntrico por TAHAMI *et al.* [4]; (d) Temperatura normal de ebulição por MARRERO e GANI [3] (azul) e por Peng-Robinson usando T_c , P_c e ω calculados pelos métodos de contribuição de grupos.

Tabela 3.2: Resumo das propriedades calculadas para mistura no algoritmo.

Propriedade	Simbolo(Unidade)	Fonte
Massa Molar	MW (g/mol)	Inspeção
Massa Específica	ρ (g/cm ³)	DE OLIVEIRA <i>et al.</i> [8]
SARA	SARA(% mássico)	Inspeção e DE OLIVEIRA <i>et al.</i> [8]
Temperatura de fusão	T_m (K)	MARRERO e GANI [3]
Temperatura de ebulição	T_b (K)	DE OLIVEIRA <i>et al.</i> [8] e MARRERO e GANI [3]
Temperatura crítica	T_c (K)	MARRERO e GANI [3]
Pressão crítica	P_c (bar)	MARRERO e GANI [3]
Volume crítico	V_c (cm ³ /mol)	MARRERO e GANI [3]
Energia livre de Gibbs padrão de formação a 298K	$\Delta_f \bar{G}$ (kJ/mol)	MARRERO e GANI [3]
Entalpia padrão de formação a 298K	$\Delta_f \bar{H}$ (kJ/mol)	MARRERO e GANI [3]
Entalpia padrão de vaporização a 298K	$\Delta_v \bar{H}$ (kJ/mol)	MARRERO e GANI [3]
Entalpia padrão de Fusão	$\Delta_{fus} \bar{H}$ (kJ/mol)	MARRERO e GANI [3]
Fator acêntrico	ω	TAHAMI <i>et al.</i> [4]

3.6 Cálculo de Propriedades de Mistura

As propriedades de mistura calculadas são comparadas com os dados experimentais. Elas podem ser calculadas por regra de mistura a partir das propriedades dos puros, ou por inspeção das moléculas em alguns casos.

Para **massa específica** (ρ), considera-se que há conservação de volume a partir da densidade dos puros. É sabido que esta consideração de mistura ideal para densidade tem erro embutido, mas a implementação de modelos termodinâmicos para corrigir a contração, ou expansão, de volume dentro do algoritmo de reconstrução molecular acarretaria num aumento significativo do tempo de computacional. DE OLIVEIRA *et al.* [8] apresentaram o método de contribuição de grupos para o cálculo da densidade dos componentes puros, apresentado na Seção 3.5, que foi utilizada para calcular as densidades de misturas, conforme Equação 3.4.

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N x_i MW_i}{\sum_{i=1}^N \frac{x_i MW_i}{\rho_i}} = \frac{MW}{\sum_{i=1}^N \frac{x_i MW_i}{\rho_i}} \quad (3.4)$$

Trabalhando com o inverso da massa específica, temos:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i MW_i}{\rho_i MW} \quad (3.5)$$

Em que, ρ é a massa específica da mistura, MW a massa molar da mistura. x_i , MW_i e ρ_i são a fração molar, a massa molar e a massa específica do componente puro i , respectivamente.

O cálculo da **curva de destilação** também é realizado de forma simplificada. As moléculas são ordenadas por ponto de ebulição, é calculado o percentual mássico acumulado das moléculas e uma interpolação linear é feita para se obter a temperatura dos percentuais de referência de 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, e 95%. Nenhum cálculo de equilíbrio de fases é realizado. Esta simplificação traz algum erro, principalmente no início (abaixo de 20%) e no fim (acima de 80%) da curva. De forma similar à densidade, DE OLIVEIRA *et al.* [8] apresentaram o método de contribuição de grupos para o cálculo da temperatura de ebulição dos puros, apresentado na Seção 3.5.

Uma propriedade comumente medida para frações mais pesadas de petróleo é o **resíduo de carbono**. Esta propriedade foi calculada com base na metodologia proposta por JAFFE *et al.* [13]. De forma simplificada, é somada a massa da parte aromática e naftênica das moléculas (aqui chamado de resíduo) com ponto de ebulição acima de 555°C, conforme apresentado pela Equação 3.6. Para mais detalhes quanto a aplicação da metodologia, ver a Seção VI.3 do trabalho de JAFFE *et al.* [13].

$$MCR = \sum_{i=1}^N \frac{x_i MW_i^{res}}{MW} \quad (3.6)$$

MCR o teor do resíduo de carbono micro e MW a massa molar da mistura, x_i a fração molar e MW_i^{res} a massa molar do resíduo da molécula i .

As outras propriedades da mistura podem ser calculadas a partir de uma inspeção das moléculas utilizando uma das formas de representação proposta. A **análise elementar**, que discrimina o teor dos principais elementos numa mistura (C, H, S, N e O), é calculada a partir da matriz de grupos de MARRERO e GANI [3], uma vez que é sabida a quantidade de cada elemento em cada grupo, conforme apresentado na Equação 3.7.

$$w_A = \frac{MW_A}{MW} \sum_{i=1}^N x_i nA_i \quad (3.7)$$

Sendo: w_A a fração mássica do elemento A na mistura, podendo ele ser carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), nitrogênio (N) ou oxigênio (O); MW_A a massa molar do elemento A ; MW a massa molar da mistura; x_i a fração molar da molécula i ; e nA_i a quantidade de átomos do elemento A na molécula i .

Para análise **SARA** da mistura, as moléculas são classificadas entre Saturadas, Aromáticas Resinas e Asfaltenos, conforme apresentado na Seção 3.5, e a fração mássica das moléculas de cada categoria é somada. Esta é uma análise onde a molécula como um todo, e não partes dela, deve ser classificada a priori e então a fração mássica das moléculas de mesma família é somada. Este procedimento pode ser resumido na Equação 3.8 a seguir.

$$SARA_k = \sum_{i=1}^N w_i \delta_{ik} \quad (3.8)$$

Em que, k é a categoria SARA que se deseja calcular (saturado, aromático, resina ou asfaleno), w_i a fração mássica da molécula i e o δ_{ik} é uma variável de classificação que assume valor 1 quando a molécula i é do tipo k e assume valor 0 caso não seja. Esta análise pode ser escrita em termos de frações molares, como apresentado na Equação 3.9.

$$SARA_k = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \delta_{ik} MW_i}{MW} \quad (3.9)$$

As **Ressonâncias Magnéticas Nucleares** do Carbono (RMNC) e do Hidrogênio (RMNH) são importantes análises disponíveis para frações pesadas de petróleo, como o resíduo de vácuo. Esta análise quantifica os tipos de carbono e hidrogênio presentes nas moléculas da mistura. Sua quantificação também

é bastante simples, uma vez que é sabido o teor de cada tipo de átomo em cada grupo de MARRERO e GANI [3], como apresentado na Equação 3.10. As informações de RMNC utilizadas neste trabalho são teor de carbono saturado e insaturado. Para RMNH é utilizado teor de hidrogênio aromático, alpha, beta e gamma.

$$xA^k = \sum_{i=1}^N \frac{x_i nA_i^k}{\sum_{i=1}^N x_i nA_i} \quad (3.10)$$

Em que, xA^k é a fração molar do elemento A do tipo k , nA_i^k é a quantidade de átomos do elemento A do tipo k na molécula i e nA_i a quantidade total de átomos do elemento A na molécula i . Podendo ser A carbono para RMNC ou hidrogênio para RMNH, e k diz respeito ao tipo do átomo, podendo ser saturado, insaturado, alpha, beta ou qualquer outro tipo disponível nas análises de RMN.

A **cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa** (GCMS) e a **cromatografia de fluido supercrítico** (SFC) também estão disponíveis para alguns cortes e quantificam o teor de moléculas de algumas espécies. O GCMS indica o teor de parafinas, naftênicos, monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos, tetraaromáticos, moléculas aromáticas com cinco ou mais anéis e moléculas que contém enxofre. O SFC fornece resultados similares indicando o teor de saturados, monoaromáticos, diaromáticos, moléculas aromáticas com cinco ou mais anéis e o total de moléculas aromáticas. Para calcular estes teores basta analisar a matriz SOL e identificar a quantidade de anéis aromáticos ou naftênicos.

Desta forma, todas as propriedades mencionadas estão disponíveis após a reconstrução molecular. Todas elas podem, ou não, serem fornecidas para a reconstrução, ou seja, podem ou não serem utilizadas na estimação dos parâmetros. De forma que, quanto mais propriedades disponíveis, mais representativa será a mistura de moléculas reconstruída. A Tabela 3.3 apresenta um resumo destas propriedades que são a base para a metodologia de reconstrução molecular.

Tabela 3.3: Resumo das propriedades calculadas para mistura no algoritmo.

Propriedade	Tipo (Unidade)
Massa Molar	(g/mol)
Massa Específica	(g/cm ³)
Resíduo de Carbono	Micro - MCR (% mássico)
Análise Elementar	Carbono (% mássico)
	Hidrogênio (% mássico)
	Enxofre (% mássico)
	Nitrogênio (% mássico)
	Oxigênio (% mássico)
RMNC	Carbono Saturado - C^{Sat} (% molar)
	Carbono Insaturado - C^{Insat} (% molar)
	Carbono aromático substituído por alquil - $C^{Aro Alquil}$
	Carbono aromático não substituído - $C^{Aro H}$
RMNH	Hidrogênio Saturado - H^{Sat} (% molar)
	Hidrogênio Aromático - H^{Aro} (% molar)
	Hidrogênio α - H^α (% molar)
	Hidrogênio β - H^β (% molar)
	Hidrogênio γ - H^γ (% molar)
SARA	Saturados (% mássico)
	Aromáticos (% mássico)
	Resinas (% mássico)
	Asfaltenos (% mássico)
GCMS	Normais Parafinas (% mássico)
	Iso Parafinas (% mássico)
	Parafinas Totais (% mássico)
	Naftênicos (% mássico)
	Mono Aromáticos (% mássico)
	Di Aromáticos (% mássico)
	Tri Aromáticos (% mássico)
	Tetra Aromáticos (% mássico)
	Penta+ Aromáticos (% mássico)
Sulfurados (% mássico)	
SFC	Saturados (% mássico)
	Mono Aromáticos (% mássico)
	Di Aromáticos (% mássico)
	Poli Aromáticos (% mássico)
	Aromáticos Totais (% mássico)
Destilação (% vaporizados em massa)	5% (K)
	10% (K)
	20% (K)
	30% (K)
	40% (K)
	50% (K)
	60% (K)
	70% (K)
	80% (K)
	90% (K)
95% (K)	

Capítulo 4

Reconstrução Molecular

A reconstrução molecular deste trabalho se propõe a apresentar uma mistura de moléculas hipotéticas que possui propriedades físico-químicas semelhantes à corrente de resíduo de vácuo que se deseja reconstruir. Para aumentar as possibilidades de uso da mistura final apresentada, optou-se por trabalhar com um número reduzido de moléculas ao final do procedimento. Para isto, o método consta de três etapas, a reconstrução estocástica, a redução do número de moléculas e a maximização entrópica, que são apresentados a seguir.

4.1 Reconstrução Estocástica

A reconstrução estocástica (*Stochastic Reconstruction* - SR) utilizada neste trabalho foi baseado em DE OLIVEIRA *et al.* [8], e modificado por MACIEL [1]. Nesta Seção 4.1 é apresentado o método desenvolvido por MACIEL [1]. Em termos gerais, esta etapa do método consiste em criar moléculas hipotéticas a partir da amostragem de funções de densidade de probabilidades (FDPs) que definem as estruturas químicas (também nominadas de atributos estruturais) presentes nas mesmas. As propriedades da mistura dessas moléculas são obtidas impondo a composição equimolar, já que neste estágio todas são igualmente prováveis, calcadas pelos métodos discutidos na Seção 3.6. A comparação entre estas propriedades calculadas e as experimentais fornecidas orientam o procedimento de estimação dos parâmetros das FDPs que foram utilizadas para geração das moléculas. O primeiro passo para compreensão desta etapa é entender o que são atributos estruturais e como se monta uma molécula a partir deles.

4.1.1 Atributos Estruturais

Os atributos estruturais são estruturas químicas, pedaços de moléculas, ou alguma informação que ajude a definir a geometria da molécula. Eles são observados a partir de análises químicas, principalmente RMN de carbono e hidrogênio, que compõem os hidrocarbonetos de uma determinada fração de petróleo, neste caso o resíduo de vácuo. Dada esta definição, são apresentadas as estruturas que irão compor as moléculas reconstruídas.

A primeira observação a partir das análises é que neste corte há a presença de carbono naftênico, naftênico substituído, aromático, aromático substituído, alifáticos primário, secundário e terciário. Há também uma indicação da quantidade de ramificações em cadeias alifáticas, da quantidade de substituições metílicas em carbonos aromáticos e das principais formas de aparecimento dos heteroátomos nos hidrocarbonetos. As insaturações que caracterizam as olefinas possuem presença insignificante em frações obtidas por destilação direta de petróleo, e por esse motivo não foram consideradas nesta reconstrução. O hidrogênio entra sempre completando as valências dos outros átomos nas moléculas e, por este motivo, ele não é considerado como um atributo estrutural nem é contemplado diretamente nas representações moleculares apresentadas.

Assim, as moléculas presentes no resíduo de vácuo podem ser separadas em quatro famílias, que estão relacionadas com os tipos de carbonos presentes neste corte. Sendo elas; parafinas, naftênicos, aromáticos e aromáticos polinucleares. O pertencimento a uma destas famílias já é um atributo estrutural da molécula.

As **parafinas** possuem apenas carbonos alifáticos primários (CH_3), secundário (CH_2) e terciário (CH). Acredita-se que os carbonos quaternários em parafinas longas, típicas deste corte, são mais raros e optou-se por não considerá-los nesta reconstrução.

Os **naftênicos** são ciclo alcanos com um ou mais anéis naftênicos concatenados, podendo receber uma ou mais substituições metílicas além de uma cadeia alifática principal contendo mais de um carbono que pode ser, ou não, ramificada. Desta forma, os naftênicos possuem todos os tipos de carbono presentes nas parafinas e também os carbonos cíclicos não substituídos (cCH_2) e substituídos ou concatenados com outro anel (cCH). Não foi contemplada a possibilidade de dupla substituição no mesmo carbono.

Os **aromáticos** são moléculas que possuem um ou mais anéis aromáticos, podendo também possuir anéis naftênicos, concatenados. Podem receber uma ou mais substituições metílicas além de uma cadeia alifática principal contendo mais de um carbono que pode ser, ou não, ramificada. Desta forma, os aromáticos possuem todos os tipos de carbono presentes nos naftênicos e, também, os carbonos aromáticos não substituído (*aCH*), substituído ou concatenado (*aC*) e heteroátomos.

Os **aromáticos polinucleares** são um agrupamento de moléculas aromáticas onde cada uma delas é um núcleo e estão ligadas entre si por cadeias alifáticas. Desta forma, elas não acrescentam nenhum tipo de carbono diferente aos já contemplados nos aromáticos. Supõe-se que os heteroátomos, em todas as suas formas, estão mais concentrados nas moléculas aromáticas e aromáticas polinucleares para este corte e, portanto, foram consideradas apenas para estas famílias.

Estes heteroátomos podem apresentar-se em anéis aromáticos ou em cadeias alifáticas. No caso do enxofre, para a forma aromática, poderia aparecer na forma de tiofeno, benzotiofeno ou dibenzotiofeno. Para a forma alifática, poderia aparecer na forma de tiol, um agrupamento SH em algum lugar da cadeia, ou na forma de tioéter, sendo um átomo de enxofre no meio da cadeia alifática. No entanto, não fica claro a partir das análises disponíveis qual a distribuição entre as formas aromáticas ou alifáticas. Sendo assim, optou-se por considerar apenas a forma que supõe-se ser a mais abundantes em cada caso, sendo elas; a forma dibenzotiofenica para aromáticos, e a forma tiol no final da cadeia para alifáticos.

De maneira análoga ao enxofre, o nitrogênio e oxigênio possuem diversas possibilidades de aparecimento num hidrocarboneto, e foram selecionadas apenas aquelas que se supõe serem as mais abundantes. Para presença de nitrogênio em anéis aromáticos foram contempladas as formas piridínica ou carbazólica e, para a presença em cadeias alifáticas, foi considerada na forma de amina primária na ponta da cadeia. Para presença de oxigênio em anéis aromáticos foi contemplada a forma dibenzofurânica e, para a presença em cadeias alifáticas, foram consideradas as formas de hidroxila na ponta da cadeia, caracterizando a função álcool, ou uma carbonila no meio da cadeia, caracterizando a função cetona, em posição sorteada. Todas as formas de heteroátomos consideradas neste trabalho estão apresentadas na Figura 4.1.

Além dos atributos estruturais relacionados à presença de certos tipos de átomos nas moléculas apresentados até aqui, há também os atributos relacionados

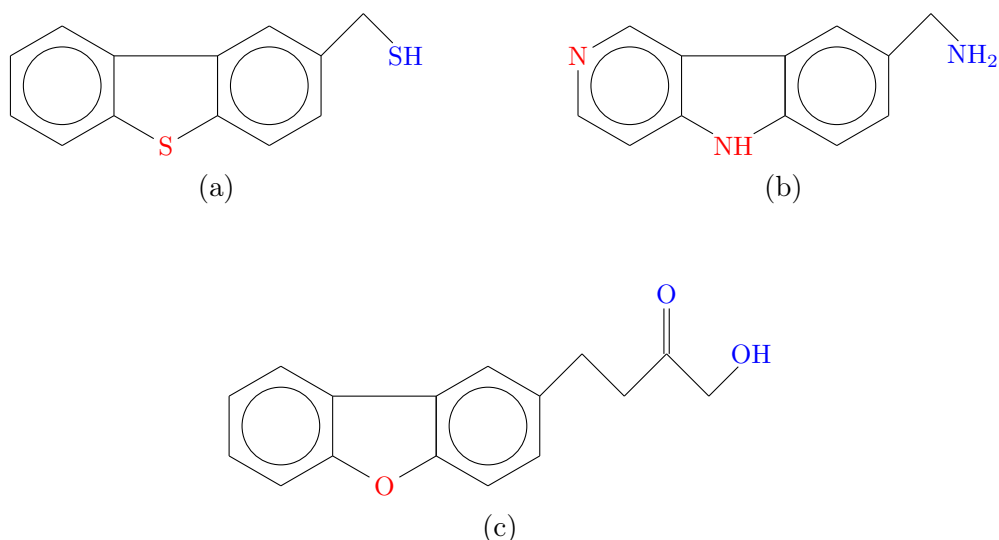


Figura 4.1: Formas consideradas para aparição dos heteroátomos nas moléculas. A cor vermelha indica estruturas aromáticas e a azul estruturas alifáticas. (a) Tipos de enxofre; dibenzotiofênico em vermelho e tiol em azul. (b) Tipos de nitrogênio; piridínico e carbazólico em vermelho e amina primária em azul. (c) Tipos de oxigênio; dibenzofurânico em vermelho e funções álcool e cetona em azul.

à geometria da mesma. Desta forma, o tamanho da cadeia parafínica, a quantidade de anéis aromáticos e/ou naftênicos, o número ramificações numa cadeia alifática, o número de substituições metílicas em anéis ou configuração dos anéis são também atributos estruturais que definem as moléculas e, portanto, também devem ser definidos ao longo do procedimento de construção.

Este último atributo, a configuração dos anéis, diz respeito à forma como os anéis de uma molécula, ou núcleo, estão concatenados. Para isto, a molécula é construída anel a anel, e a posição onde um novo anel irá entrar no arranjo é definida por sorteio. Como não se tem informação experimental que oriente as probabilidades de cada opção, todos os possíveis locais possuem a mesma probabilidade. MACIEL [1] apresentou o conceito por trás deste atributo e exemplificou estas decisões para 4 anéis que estão apresentados na Figura 4.2.

Por fim, a partir dos atributos estruturais apresentados, as moléculas podem ser montadas amostrando-se as funções de densidade de probabilidade relacionadas aos atributos que são apresentadas e discutidas na seção seguinte.

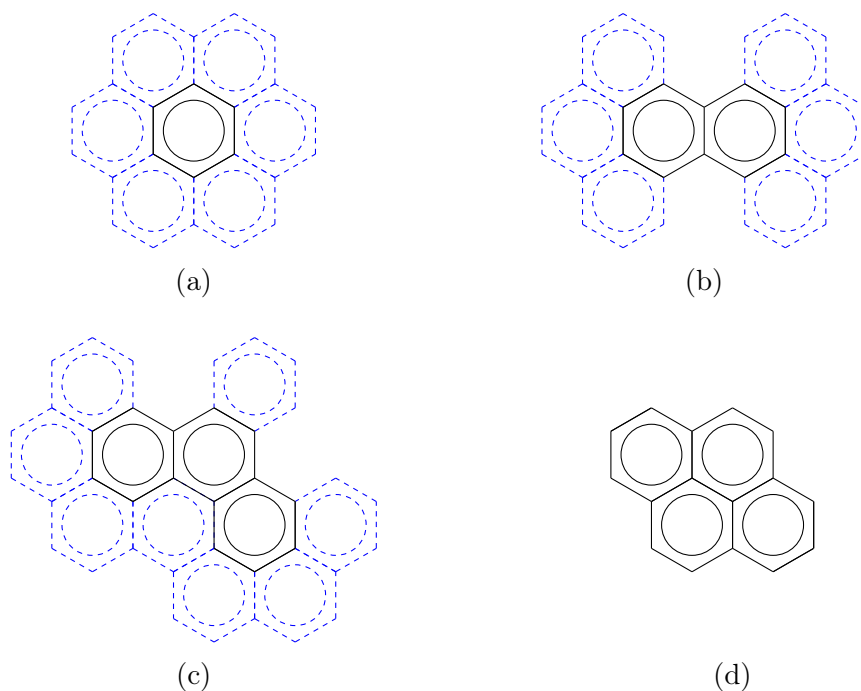


Figura 4.2: Exemplo de processo de decisão da configuração dos anéis. Linhas tracejadas em azul indicam as possíveis posições para entrada de um novo anel no arranjo. (a) inserção do segundo anel com 6 possibilidades, (b) inserção do terceiro anel com 6 possibilidades, (c) inserção do quarto anel com 8 possibilidades, (d) arranjo final dos anéis. Figura adaptada de MACIEL [1].

4.1.2 Funções de Densidade de Probabilidade

Diversos autores têm defendido que os atributos químicos das moléculas nas frações de petróleo, incluindo o resíduo de vácuo, podem ser representadas em termos de funções de densidade de probabilidades (FDPs) (WHITSON [85], PEDERSEN *et al.* [86], TRAUTH *et al.* [87], NEUROCK *et al.* [10], HUDEBINE e VERSTRAETE [14], CHARON-REVELLIN *et al.* [32], DE OLIVEIRA *et al.* [37]).

MACIEL [1] propôs correlacionar as estruturas presentes nas moléculas com algumas informações experimentais deste corte, como apresentado na Tabela 4.1. O autor mostra que as FDPs têm embasamento experimental, e que a inferência dos seus parâmetros de fato capturam as informações experimentais do corte.

A partir disso, são definidas as FDPs e seus parâmetros a serem utilizadas durante a seleção de cada atributo estrutural, conforme apresentado na Tabela 4.2. Importante observar que MACIEL [1] termina por usar alguns parâmetros em mais de uma distribuição por entender que não existe informação experimental que diferencie essas distribuições. Por exemplo, o parâmetro θ_4 usado nas distribuições 2 e 7 e os parâmetros θ_7 e θ_8 nas distribuições 9, 10, 11 e 12. Para entender melhor as premissas adotadas nesta definição ver Seção 5.5 de MACIEL [1].

Tabela 4.1: Resumo dos dados experimentais típicos disponíveis e suas relações com a estrutura química das moléculas. Tabela adaptada de MACIEL [1].

Dado experimental	Informação indireta da estrutura química
Massa específica	Aromaticidade / Quantidades relativas dos tipos moleculares
Análise elementar	Aromaticidade / Grupos funcionais / Teor de heteroátomos
SARA	Quantidades relativas dos tipos moleculares / Polaridade / Grupos funcionais / Distribuição das massas molares
RMNC e RMNH	Grupos funcionais / Estruturas moleculares
Destilação simulada	Distribuição do número de Carbono / Tamanho da cadeia parafínica / Número de anéis aromáticos no núcleo

Tabela 4.2: Resumo das formas funcionais das distribuições, atributos químicos e parâmetros a serem estimados. Tabela adaptada de MACIEL [1].

Atributo químico	Forma funcional	Existe informação experimental disponível?	Parâmetros
1 Tipo de molécula	Histograma	sim	$\theta_1, \theta_2, \theta_3$
2 Tamanho da cadeia parafínica	Chi-quadrado	sim	θ_4
3 Quantidade de ramificações	Uniforme	não	-
4 Número total de anéis	Chi-quadrado	sim	θ_5
5 Configuração dos anéis	Uniforme	não	-
6 Substituições metálicas nos anéis	Uniforme	não	-
7 Tamanho das ramificações em anéis	Exponencial	sim	θ_4
8 Quantidade de anéis aromáticos	Exponencial	sim	θ_6
9 Tipo de heterociclo	Histograma	sim	$\theta_7, (1 - \theta_7), \theta_8$
10 Enxofre em cadeias alifáticas	Histograma	sim	θ_7
11 Outro heteroátomo em cadeias alifáticas	Histograma	sim	$\theta_7(1 - \theta_7)$
12 heteroátomo alifático é Nitrogênio ou Oxigênio	Histograma	sim	θ_8
13 Função oxigenada na cadeia alifática	Uniforme	não	-
14 Número de núcleos	Exponencial	sim	θ_9
15 Configuração dos núcleos	Uniforme	não	-

Ao final, tem-se 15 atributos estruturais necessários para montar qualquer molécula, dos quais 10 atributos são representados por FDPs com parâmetros a serem estimados, totalizando 9 parâmetros.

Estas FDPs se dividem em quatro categorias; chi-quadrado, exponencial, uniforme e histograma. O primeiro tipo, a **distribuição chi-quadrado**, que é um caso particular da distribuição gamma, é utilizada para definição de atributos cujas possibilidades são muitas e a forma é definida, tendendo a se concentrar na região central da distribuição, possuindo apenas um parâmetro, como apresentado pela Equação 4.1. Os atributos químicos referentes ao comprimento da cadeia parafínica e número total de anéis seguem esta distribuição.

$$p(x, \theta) = \frac{1}{2^{\theta/2}\Gamma(\theta/2)}(x)^{(\theta/2-1)}\exp(-x/2) \quad (4.1)$$

Sendo $p(x, \theta)$ a probabilidade do argumento x para um dado o parâmetro θ , e $\Gamma(\theta/2)$ é o valor da função gamma para o argumento $(\theta/2)$. O parâmetro associado a este tipo de distribuição deve ser sempre positivo.

A **distribuição exponencial** é contínua e utilizada quando os atributos possuem muitas possibilidades e espera-se que estes se concentrem no início, ou no fim, de forma monotônica, comportamento característico desta FDP, possuindo apenas um parâmetro, como apresentado pela Equação 4.2. Os atributos comprimento da cadeia lateral, número de anéis aromáticos e números de núcleos em moléculas polinucleares seguem esta distribuição.

$$p(x, \theta) = \frac{\exp(-\frac{x}{\theta})}{\theta} \quad (4.2)$$

Em que $p(x, \theta)$ é a probabilidade do argumento x para um dado o parâmetro θ , que deve ser sempre positivo.

A **distribuição uniforme** é utilizada quando as possibilidades são finitas e conhecidas, mas entende-se que nenhum dado experimental disponível é suficiente para definir as probabilidades dessas possibilidades. Assim, todas as possibilidades assumem a mesma probabilidade, comportamento característico desta FDP, que não possui nenhum parâmetro. Os atributos nível de ramificações, configuração dos anéis, número de substituições metílicas em aglomerados de anéis, seleção do tipo oxigênio na ramificação alifática (álcool ou éter) e a configuração entre os núcleos em moléculas polinucleares seguem esta distribuição.

A distribuição do tipo **histograma** é utilizada para definição de atributos cujas possibilidades são poucas e conhecidas, mas a forma como são observadas é indefinida. Ou seja, esta FDP é a própria probabilidade das opções de seleção para alguns atributos. Por exemplo, a distribuição do tipo de molécula entre parafínica, naftênica, aromática e aromática polinuclear é variável de uma corrente para outra e, portanto, não possui forma definida. No entanto, a possibilidade de seleção está entre uma dessas quatro. Assim, os parâmetros dessa distribuição é a própria probabilidade das três primeiras, sendo a última calculada por diferença, já que o somatório das probabilidades é 1. Os atributos de seleção do tipo de molécula, tipo de heterociclo, presença de S, de N e de O na cadeia alifática seguem esta FDP.

Em resumo, foram apresentadas as FDPs, seus formatos, seus parâmetros e como eles se relacionam com as informações experimentais. A partir disso é possível construir as moléculas utilizando o processo de amostragem das FDPs, discutido na próxima seção.

4.1.3 Amostrando FDPs

A amostragem de funções de densidade de probabilidade é uma etapa do procedimento de criação das moléculas. Os diferentes tipos de FDPs têm formas diferentes de amostragem. No entanto, todas elas envolvem a geração de um número aleatório e a comparação do mesmo com a forma acumulada, truncada e discretizada da distribuição em questão. Este procedimento generalizado para qualquer FDP é apresentado no Algoritmo 1 e na Figura 4.3.

Algoritmo 1: Amostragem de FDPs dado o vetor de probabilidades acumuladas, o valor mínimo do argumento e um número aleatório.

Entrada: r - Número aleatório entre 0 e 1

$ArgMin$ - Valor mínimo do argumento a ser selecionado

$ProbAccVector$ - Vetor de probabilidades acumuladas

Amostragem de FDP ($r, ArgMin, ProbAccVector$)

$i \leftarrow ArgMin$

para $p \in ProbAccVector$ **faça**

se $r \leq p$ **faça**

 interrompe o loop

fim

$i \leftarrow i + 1$

fim

retorna i

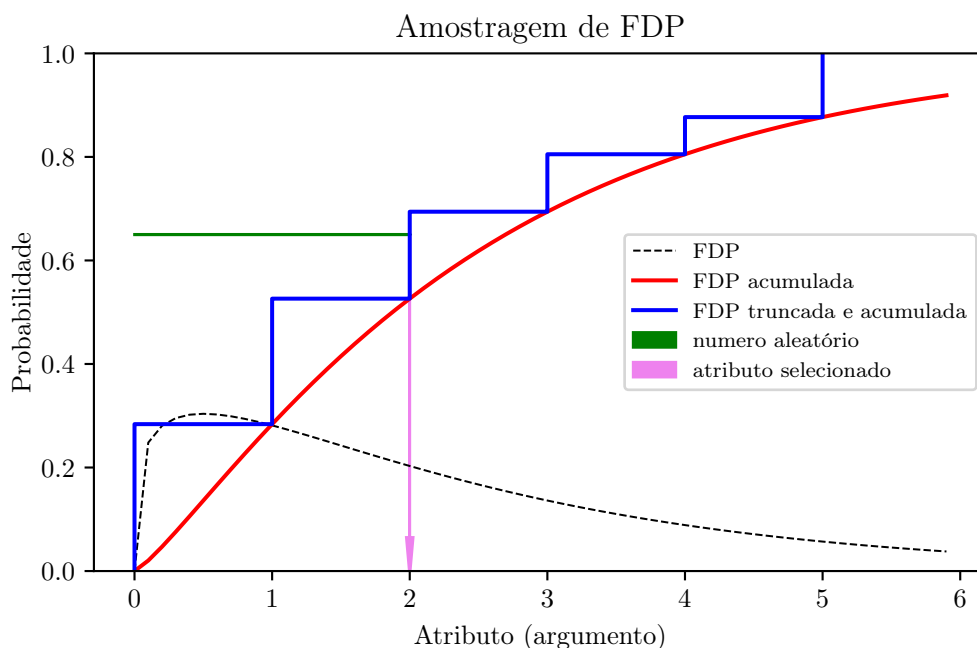


Figura 4.3: Procedimento de amostragem a partir da geração de número aleatório e comparação com a curva de probabilidades acumuladas, truncada e discretizada. Neste exemplo, 6 resultados possíveis para o atributo (0, 1, 2, 3, 4 e 5) com $ArgMin = 0$. O número aleatório gerado resultou na seleção do valor 2.

Como observado no Algoritmo 1 e Figura 4.3, o procedimento de amostragem das funções carece de um argumento mínimo, que é o valor mínimo definido para cada atributo. Por exemplo, quando na amostragem da FDP para definição do tamanho da cadeia parafínica, se o valor 20 for definido como argumento mínimo, a menor parafina gerada a partir da amostragem dessa FDP terá 20 carbonos. O valor máximo e, conseqüentemente, a quantidade de possibilidades, é consequência do procedimento de truncamento apresentado a seguir. Desta forma, os valores dos argumentos mínimos foram definidos a partir da observação dos valores de massa molar e curva de destilação gerados pela reconstrução, apresentados na Tabela 4.3. A distribuições que não estiverem nesta tabela possuem o valor zero para o argumento mínimo.

Tabela 4.3: Valores de Argumento mínimo utilizados paras as FDPs.

	Atributo químico	Forma funcional	Argumento mínimo
1	Tamanho da cadeia parafínica	Chi-quadrado	20
4	Número total de anéis	Chi-quadrado	1
7	Tamanho das ramificações em anéis	Exponencial	0
8	Quantidade de anéis aromáticos	Exponencial	1
14	Número de núcleos	Exponencial	2

Para a amostragem de um atributo representado por uma **distribuição uniforme**, as opções de seleção deste atributo são conhecidas, finitas e possuem igual probabilidade. Para amostrar esse tipo de FDP, basta gerar um número aleatório e comparar com a forma acumulada das opções disponíveis. Por exemplo, na seleção entre os tipos de oxigênio presentes em cadeias alifáticas, têm-se duas opções, álcool ou éter, cada possibilidade tem probabilidade 0,5 e sua forma acumulada é um vetor de dois valores 0,5 e 1,0. Assim, um número aleatório é gerado e, se este for menor que 0,5, o oxigênio selecionado é do tipo álcool. Caso o valor seja maior ou igual que 0,5, o oxigênio selecionado é do tipo éter. Como as opções são finitas, não é necessário truncar e discretizar a FDP.

Quando o atributo é representado por um **histograma**, o raciocínio é parecido com a amostragem de uma distribuição uniforme, mas com probabilidades diferentes entre as opções, e definidas pelos parâmetros. Neste tipo de distribuição, tem-se um parâmetro a menos que o número de opções do histograma, pois o somatório das probabilidades deve ser 1. Estes parâmetros são valores que variam de 0 a 1 e, para evitar que o parâmetro obtido por diferença seja negativo, foi implementada a lógica apresentada na Equação 4.3 para o cálculo das probabilidades acumuladas em histogramas. Mais uma vez, como as opções são finitas, esse tipo de FDP não precisa ser truncada e discretizada.

$$p_k = (1 - p_{k-1})\theta_k + p_{k-1} \quad (4.3)$$

Em que, θ_k é o parâmetro da opção k do histograma, p_k é probabilidade acumulada desta mesma opção e p_{k-1} é probabilidade acumulada da opção anterior. Na primeira opção, quando $k = 0$, $p_{k-1} = 0$ e, portanto, $p_0 = \theta_0$. A probabilidade acumulada da última opção não precisa ser calculada, pois é sempre 1.

Desta forma, é possível garantir que os parâmetros se relacionem com as probabilidades sem acarretar em erros no vetor de probabilidades acumuladas e sem alterar o intervalo de busca dos parâmetros, entre 0 e 1. Uma vez calculada a forma acumulada da distribuição, o procedimento de amostragem é o apresentado na Figura 4.3, onde gera-se um número aleatório que é classificado de acordo com o vetor de probabilidade acumuladas.

Para FDPs contínuas, que são o caso da **exponencial** e **chi-quadrado**, a resposta de uma amostragem dessa distribuição em sua forma natural, não acumulada, é a própria probabilidade da opção amostrada. Esse tipo de FDP respeita naturalmente a condição do somatório das probabilidades ser 1, ou seja,

a integral deste tipo de função é sempre 1, e, portanto, não é necessário nenhum procedimento para garantia dessa condição. No entanto, as possibilidades para seleção de um atributo são inerentemente valores inteiros, o vetor de probabilidades acumuladas deve ser finito e a decisão a respeito de um atributo se dá por uma amostragem na forma acumulada da FDP. Portanto, para utilização deste tipo de distribuição é necessário uma etapa de discretização e truncamento.

Esta etapa consiste em calcular sequencialmente a probabilidade de cada opção inteira até que contribuição da probabilidade adicional seja menor que 1% do que já se acumulou. Ou seja, a FDP é truncada quando a contribuição da última opção é menor que 1% do acumulado. Este procedimento é descrito no Algoritmo 2, juntamente com a normalização das probabilidades discretas.

Algoritmo 2: Discretização e truncamento de funções de densidade de probabilidade contínuas dado o valor do parâmetro.

Entrada: θ - Parâmetro(s) da distribuição

Truncamento de FDP (θ)

$x \leftarrow 0$

$SumP \leftarrow 0$

$fracProb \leftarrow 1$

enquanto $fracProb > 0.01$ **faça**

$p \leftarrow FPD(x, \theta)$

$SumP \leftarrow SumP + p$

$fracProb \leftarrow p/SumP$

 Acrescenta (x) a *PossVector*

 Acrescenta (p) a *ProbVector*

$x \leftarrow x + 1$

fim

para $i = 0$ **até** tamanho de *ProbVector* **faça**

$ProbVector[i] = ProbVector[i]/SumP$

se $i == 0$ **então**

$ProbAccVector[i] \leftarrow ProbVector[i]$

senão

$ProbAccVector[i] \leftarrow ProbVector[i] + ProbAccVector[i - 1]$

fim

fim

retorna *ProbAccVector*, *ProbVector*, *PossVector*

Em suma, o procedimento de amostragem das FDPs foi descrito atentando-se ao fato da necessidade de truncar e discretizar as funções contínuas. Este procedimento está contido no processo de geração das moléculas que é resumido nos diagramas de construção discutidos na seção seguinte.

4.1.4 Diagramas de Construção

O diagrama de construção consiste numa representação em forma de fluxograma das etapas do processo de construção das moléculas no algoritmo de reconstrução estocástica utilizada neste trabalho.

Diversos autores adotaram esta representação na implementação das suas metodologias (TRAUTH *et al.* [87], HUDEBINE e VERSTRAETE [14], VERSTRAETE *et al.* [16], HUDEBINE e VERSTRAETE [17], DE OLIVEIRA *et al.* [8], MACIEL [1]). Da mesma forma que neste trabalho, os autores separam um diagrama para cada família de hidrocarbonetos (parafinas, naftênicos, aromáticos e aromáticos polinucleares) e um diagrama para seleção dentro destas família. Estes diagramas apresentam os atributos definidos, as FDPs e seus parâmetros.

A Figura 4.4 apresenta o diagrama para seleção da família de hidrocarboneto da molécula a ser construída. Em que, a distribuição 1, histograma, utilizando os parâmetros θ_1 , θ_2 e θ_3 é amostrada, obtendo-se como resultado a definição da família desta molécula. A partir disso, a construção segue o diagrama da respectiva família.

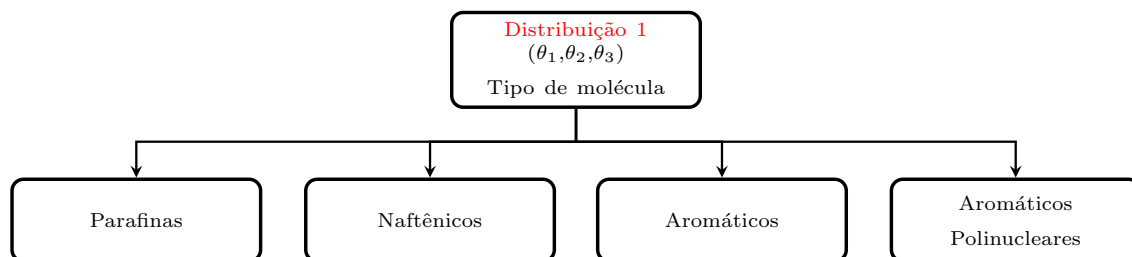


Figura 4.4: Diagrama para seleção do tipo de molécula a ser construída. Utiliza distribuição 1, histograma, com três parâmetros (θ_1 , θ_2 , θ_3). Figura adaptada de MACIEL [1].

A família das **parafinas** têm seu diagrama apresentado na Figura 4.5, em que uma molécula pode ser construída por duas definições: 1) o tamanho da cadeia pela amostragem da distribuição 2, chi-quadrado, utilizando o parâmetro θ_4 e 2) o número de ramificações contidas nelas pela amostragem da distribuição 3, uniforme, sem parâmetro. A posição das ramificações são definidas por sorteio avaliando-se os locais disponíveis a partir da matriz de arestas da representação de grafo das moléculas. Desta forma, apenas um parâmetro e duas distribuições são utilizados para construção de uma molécula parafínica.

De maneira análoga, os compostos **naftênicos** têm seu diagrama apresentado na Figura 4.6, em que uma molécula pode ser construída a partir das seguintes definições: 1) número de anéis pela amostragem da distribuição 4, chi-quadrado, utilizando o parâmetro θ_5 , 2) forma como estes anéis estão condensados (a configu-

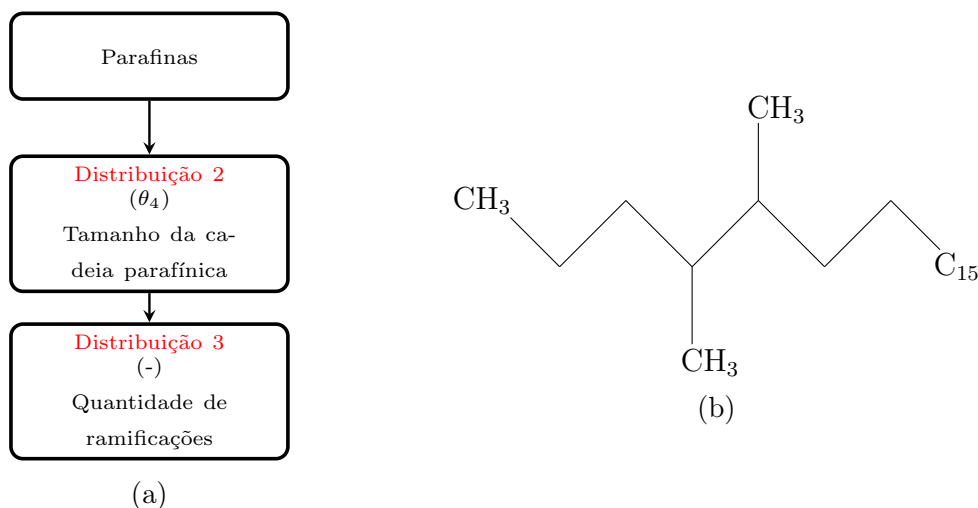


Figura 4.5: Diagrama para construção de moléculas da família das parafinas. Utiliza a distribuição 2, exponencial, com um parâmetro (θ_4) e a 3, uniforme. (a) Diagrama de construção. (b) Molécula exemplo contendo 24 carbonos e 2 ramificações. Figura adaptada de MACIEL [1].

ração dos anéis) pela amostragem da distribuição 5, uniforme, sem parâmetro, 3) quantidade de substituições metílicas no agrupamento de anéis pela amostragem da distribuição 6, uniforme, sem parâmetro, 4) quantidade de carbonos em cadeias alifáticas conectadas ao agrupamento de anéis pela amostragem da distribuição 7, exponencial, utilizando o parâmetro θ_4 e 5) nível de ramificações pela amostragem da distribuição 3, uniforme, sem parâmetro. Desta forma, dois parâmetros e cinco distribuições são utilizados para construção de uma molécula naftênica.

Os compostos **aromáticos** têm seu diagrama apresentado na Figura 4.7, em que uma molécula pode ser construída a partir das seguintes definições: 1) número total de anéis pela amostragem da distribuição 4, chi-quadrado, utilizando o parâmetro θ_5 , 2) número destes anéis que são aromáticos pela amostragem da distribuição 8, exponencial, utilizando o parâmetro θ_6 , 3) forma como estes anéis estão condensados (a configuração dos anéis) pela amostragem da distribuição 5, uniforme, sem parâmetro, 4) quantidade de substituições metílicas no agrupamento de anéis pela amostragem da distribuição 6, uniforme, sem parâmetro, 5) quantidade de carbonos em cadeias alifáticas conectadas ao agrupamento de anéis pela amostragem da distribuição 7, exponencial, utilizando o parâmetro θ_4 , 6) nível de ramificações pela amostragem da distribuição 3, uniforme, sem parâmetro, 7) a presença de heterociclos (dibenzotiofênico, piridínico, carbazólico ou dibenzofurânico) pela amostragem da distribuição 9, histograma, utilizando os parâmetros θ_7 e θ_8 , 8) presença de heteroátomos na cadeia alifática (S, N ou O) pela amostragem das distribuições 10, 11 e 12, histogramas, com os mesmos parâmetros da distribuição

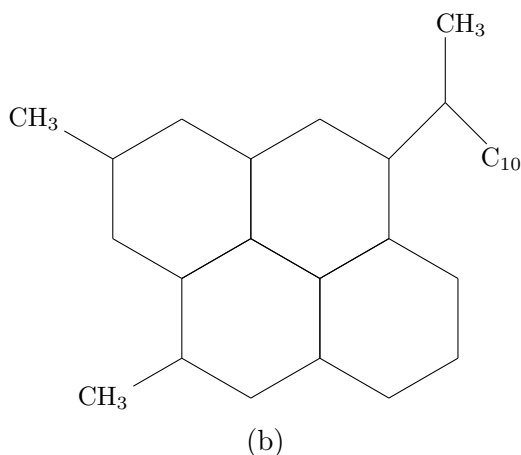
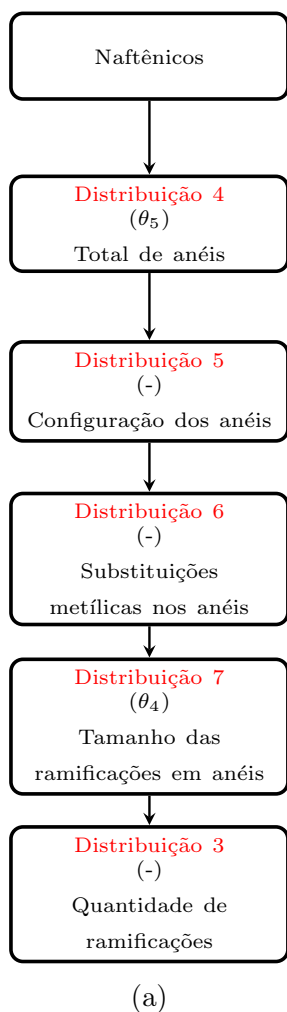


Figura 4.6: Diagrama para construção de moléculas da família dos naftênicos. Utiliza a distribuição 4, chi-quadrado, com um parâmetro (θ_5); a distribuição 7, exponencial, com um parâmetro (θ_4); distribuições 3, 5 e 6, uniforme, sem parâmetro, totalizando 2 parâmetros. (a) Diagrama de construção. (b) Molécula exemplo contendo 4 anéis, condensados da forma apresentada, 2 substituições metílicas, 1 cadeia lateral, com 1 ramificação, totalizando 14 carbonos alifáticos. Figura adaptada de MACIEL [1].

9 (θ_7 e θ_8) e 9) tipo de oxigênio presente na cadeia alifática (álcool ou cetona), caso exista, amostrando a distribuição 13, uniforme, sem parâmetro. Assim, cinco parâmetros e onze distribuições são utilizados para geração de um aromático.

Os **aromáticos polinucleares** têm seu diagrama apresentado na Figura 4.8 e cada núcleo é caracterizado da mesma forma que uma molécula aromática mononuclear. No entanto, para construção deste tipo de molécula, também é necessário definir: 1) número de núcleos pela amostragem da distribuição 14, exponencial, utilizando o parâmetro θ_9 , 2) a configuração deles pela amostragem da distribuição 15, uniforme, sem parâmetros, onde as possibilidades desta distribuição são as apresentadas na Figura 3.3, a depender do número de núcleos amostrado, e 3) o

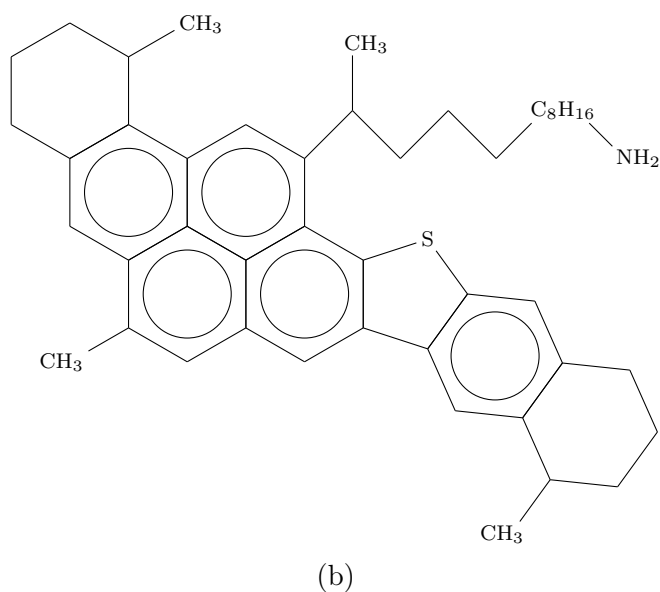
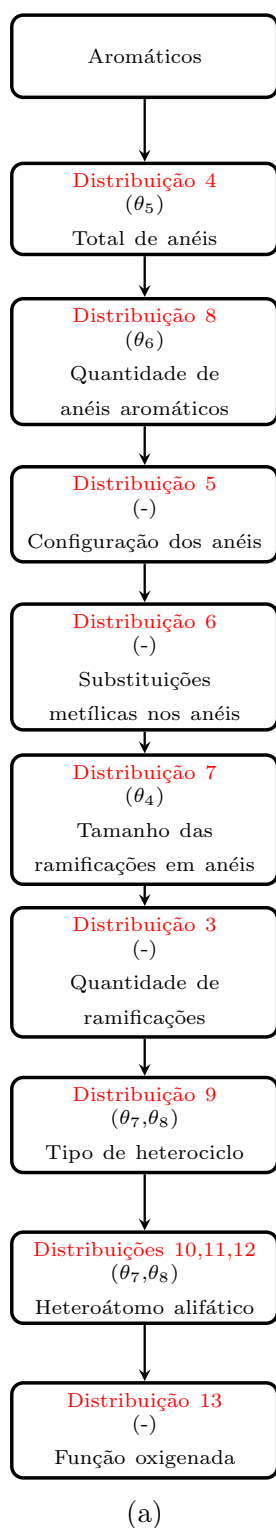
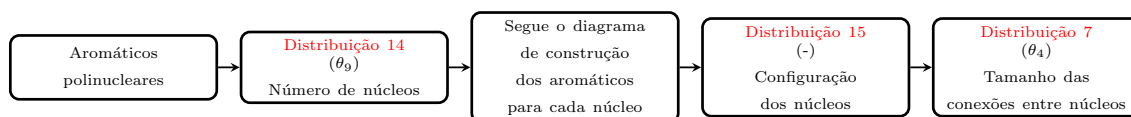
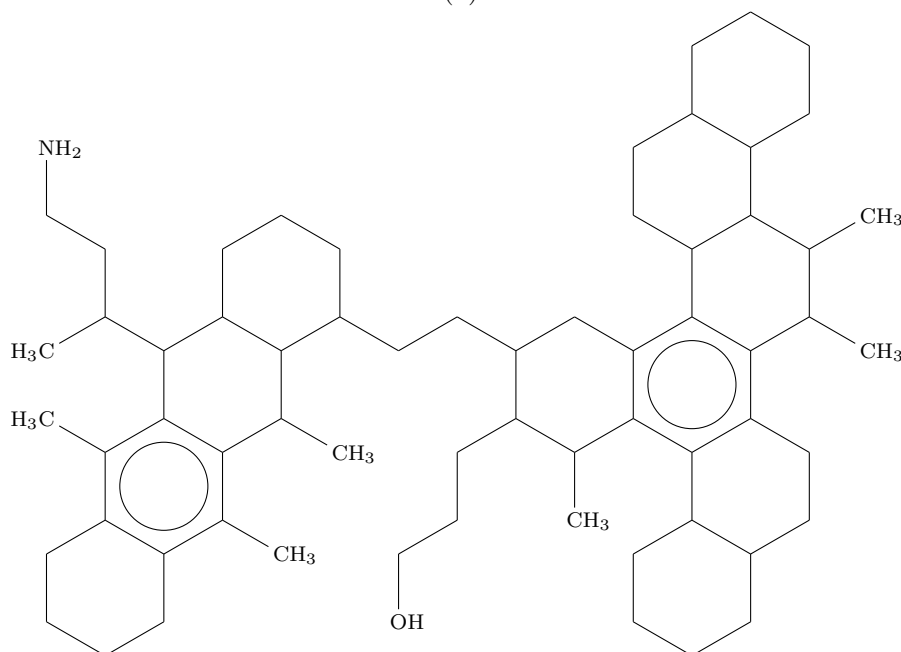


Figura 4.7: Diagrama para construção de moléculas da família dos aromáticos. Utiliza a distribuição 4, chi-quadrado, com um parâmetro (θ_5); 7 e 8, exponencial, com um parâmetro cada (θ_4, θ_6); 9 a 12, histograma, com dois parâmetros (θ_7, θ_8); 3, 5, 6 e 13, uniforme, sem parâmetros, totalizando 5 parâmetros. (a) Diagrama de construção. (b) Molécula exemplo contendo um total de 7 anéis, 5 benzênicos, condensados da forma apresentada, 3 substituições metílicas, 1 cadeia lateral, com 1 ramificação, totalizando 16 carbonos alifáticos, 1 Dibenzotiofeno e 1 Nitrogênio alifático. Figura adaptada de MACIEL [1].



(a)



(b)

Figura 4.8: Diagrama para construção de moléculas da família dos aromáticos polinucleares. Utiliza a distribuição 14, exponencial, com um parâmetro (θ_9) e a 15, uniforme, sem parâmetro. Além destes, utiliza-se os cinco parâmetros do diagrama de construção dos aromáticos, totalizando seis. (a) Diagrama de construção adaptado de MACIEL [1]. (b) Molécula exemplo contendo um total de 2 núcleos, sendo o primeiro composto por: 4 anéis, 1 benzênico, condensados como apresentado, 3 substituições metílicas, 1 cadeia lateral, com 1 ramificação, totalizando 7 carbonos alifáticos e 1 Nitrogênio alifático; o segundo composto por: 7 anéis, 1 benzênico, condensados como apresentado, 3 substituições metílicas, 1 cadeia lateral, totalizando 6 carbonos alifáticos e 1 hidroxila alifática; Os núcleos apresentam a única configuração possível quando se tem apenas 2 e conexão entre eles é dada por uma cadeia de 2 carbonos.

tamanho da cadeia alifática que liga os núcleos pela amostragem da distribuição 7, exponencial, utilizando o parâmetro θ_4 . Assim, para construção de uma molécula aromática polinuclear, utiliza-se seis parâmetros e treze distribuições

Os diagramas de construção resumem os procedimentos de criação das moléculas em cada uma de suas famílias a partir da amostragem das FDPs. Ou seja, dado um conjunto de parâmetros, uma mistura de moléculas em composição equimolar é criada e suas propriedades calculadas como descritos na Seção 3.6. A comparação destas com os dados experimentais disponíveis orienta o procedimento de estimação dos parâmetros das FDPs descrito na seção seguinte.

4.1.5 Estimação dos Parâmetros das FPDs

A metodologia utilizada para estimação dos parâmetros das FPDs é similar à apresentada por MACIEL [1] em sua dissertação. Este autor utilizou o algoritmo de otimização para inferência Bayesiana livre de verossimilhança contido no pacote `elfi` desenvolvido por LINTUSAARI *et al.* [88]. Neste trabalho os conceitos são apresentados de forma resumida apenas para viabilizar o entendimento da metodologia. Para uma discussão mais profunda deste método e sua aplicação na solução deste problema, ver Capítulo 5 de MACIEL [1].

A estatística Bayesiana para estimação de parâmetros considera que o parâmetro é uma distribuição aleatória e os dados observados fixos. Esta consideração torna natural a propagação dos erros dos parâmetros, já que são distribuições por conceito. Além disso, é uma visão inversa da estatística frequentista clássica, onde os dados experimentais são distribuições, pois contém erros aleatórios em sua medição, e os parâmetros são grandezas fixas a serem estimadas (REGINATO [89]).

A utilização do teorema de Bayes parte da distribuição a priori dos parâmetros que se desejam estimar. Nesta distribuição, podem ser inseridos algum conhecimento a respeito dos parâmetros, como estimativas de média, desvio-padrão e forma. Esta distribuição é atualizada à luz dos dados observados gerando a distribuição a posteriori. Esta nova distribuição (posteriori) contém todas as informações disponíveis, a que foi dada a priori e sua atualização causada pela observação do fenômeno observado. O procedimento pode ser repetido toda vez que algum nova informação experimental for adicionada, utilizando a distribuição a posteriori atual como distribuição a priori do próximo ciclo. Este processo é lastreado naturalmente pelo próprio teorema de Bayes na forma apresentada pela Equação 4.4.

$$\pi(\theta|y) = \frac{f(y|\theta)\pi(\theta)}{m(y)} \quad (4.4)$$

Sendo, $\pi(\theta|y)$ a função de densidade de probabilidades a posteriori dos parâmetros θ dado os dados observados y , $\pi(\theta)$ a distribuição a priori que contém alguma informação anterior a respeito dos parâmetros, $f(y|\theta)$ a distribuição amostrada do modelo dado os parâmetros θ e $m(y)$ a distribuição marginal de y dados pela Equação 4.5.

$$m(y) = \int f(y|\theta)\pi(\theta)d\theta \quad (4.5)$$

A solução da integral proposta pela distribuição marginal ao longo do espaço paramétrico não é uma tarefa simples, e a forma de lidar com essa integral é apresentada mais adiante.

A função $f(y|\theta)$, neste caso, representa a função de verossimilhança dos parâmetros, dado os dados observados. No entanto, para o problema estudado nesta dissertação, esta é uma função intratável. Ou seja, não é diferenciável e nem solucionável de forma analítica e, devido ao custo computacional e a natureza estocástica do modelo, seu tratamento de forma numérica também não é viável (MARIN *et al.* [90]). Importante lembrar que a construção da molécula envolve um procedimento de amostragem aleatório em distribuições uniformes que não são influenciadas pelos parâmetros. Desta forma, o modelo apresenta uma aleatoriedade natural das respostas mesmo mantendo-se os parâmetros fixos, o que lhe traz uma característica intratável ainda mais acentuada.

Outra importante característica a respeito do modelo é o fato dele lidar com estatísticas resumo. Ou seja, as informações experimentais disponíveis não são aquelas diretamente amostradas das FDPs. Neste modelo, os parâmetros definem a forma das FDPs, que definem os atributos estruturais das moléculas, que são utilizados na construção das mesmas, que, por sua vez, são misturadas, e só então calcula-se as propriedades da mistura que são de fato medidas e comparadas aos dados experimentais. Assim, as propriedades da mistura são tidas como estatísticas resumo a respeito das moléculas e, portanto, das FDPs e dos parâmetros.

A metodologia mais indicada na estimação de parâmetros para funções de verossimilhança intratáveis intermediada por estatísticas resumo na abordagem Bayesiana é a Computação Bayesiana Aproximada (do inglês *Approximate Bayesian Computation* - ABC). Neste método, procura-se aproximar a função de verossimilhança à aceitação de uma discrepância (ou distância) entre as estatísticas resumo calculadas e os dados observados utilizando um esquema de amostragem de rejeição simples (BONASSI *et al.* [91]). Ou seja, a função de verossimilhança é substituída pela probabilidade da diferença entre as estatísticas resumo geradas pelos parâmetros e os dados observados ser menor que uma tolerância, conforme apresentado pela Equação 4.6.

$$f(y|\theta) \propto Pr(d(y_\theta, y_0) \leq \epsilon) \quad (4.6)$$

Em que, $f(y|\theta)$ aqui representa a própria verossimilhança e $Pr(d(y_\theta, y_0) \leq \epsilon)$ a distribuição de probabilidades da discrepância entre as estatísticas resumo calculadas e os dados observados $d(y_\theta, y_0)$ ser menor que a tolerância ϵ . Existem várias funções possíveis para o cálculo desta discrepância. Neste trabalho, foi utilizada a de Mahalanobis apresentada na Equação 4.7 (MACIEL [1]).

$$d(y_\theta, y_0) = [(S(y_\theta) - S(y_0))^T V_s^{-1} (S(y_\theta) - S(y_0))]^{1/2} \quad (4.7)$$

Sendo, $d(y_\theta, y_0)$ a discrepância entre os dados modelados pelos parâmetros θ e os dados observados y_0 , $S(y_\theta)$ o conjunto das estatísticas resumo modelados pelos parâmetros, $S(y_0)$ o conjunto das estatísticas resumo observada e V_s a matriz de covariâncias associada as estatísticas resumo do modelo.

Desta forma, a abordagem ABC aproxima a função de verossimilhança à distribuição de probabilidades de aceitação da discrepância, contornando sua intratabilidade. No entanto, como se busca por regiões de discrepância pequena, a probabilidade de encontrar valores aceitáveis de θ é baixa e o cálculo desta discrepância termina por envolver muitas avaliações do modelo, o que torna esta forma do algoritmo bastante custosa em termos computacionais.

Com objetivo de alcançar um custo computacional viável, MACIEL [1] utilizou a abordagem proposta por GUTMANN e CORANDER [92] onde um modelo substituto (“*surrogate*”) para as discrepâncias é regredido. Este ultimo é utilizado como função de discrepância que substitui a verossimilhança. Assim, foi assumido que a discrepância pode ser modelada como uma distribuição Gaussiana e o modelo substituto foi gerado a partir de um Processo Gaussiano. Ou seja, o modelo é executado um número suficiente de vezes para regressão de um modelo substituto utilizando Processo Gaussiano que será utilizado pela metodologia ABC para encontrar as distribuições dos parâmetros que possuem discrepâncias aceitáveis, reduzindo-se significativamente o esforço computacional.

Uma vez definida a função de verossimilhança aproximada, poderia-se utilizar a formula de Bayes (Equação 4.4) para calcular a distribuição a posteriori dos parâmetros. No entanto, voltamos ao problema relacionado à dificuldade de integração do seu denominador apresentado na Equação 4.5. Para contorná-lo, a metodologia adotada utiliza o algoritmo Monte Carlo Hamiltoniano, baseado em simulações de cadeias de Markov, em que, ao invés de utilizar o teorema de

Bayes como proposto na Equação 4.4, a distribuição a posteriori é melhorada a partir de um critério de aceitação/rejeição que depende apenas da razão entre a probabilidade calculada no passo e a probabilidade do passo anterior. Evitando-se assim o cálculo da distribuição marginal da Equação 4.5 (MACIEL [1]).

Ou seja, ao invés de utilizar diretamente a equação de Bayes, foi utilizado um algoritmo que caminha ao longo do espaço paramétrico e, a cada passo, verifica se a distribuição calculada para os parâmetros θ é aceita quando submetida a um critério de aceitação/rejeição. Este critério é a razão entre a distribuição calculada nesse passo e a do passo anterior.

Existem diversas maneiras de se mover no espaço paramétrico, e a forma adotada no algoritmo Monte Carlo Hamiltoniano baseia-se no movimento guiado por uma variável de momento ϕ , análogo ao conceito físico de momento (GELMAN *et al.* [93]), atuando como uma espécie de energia potencial. Esta nova variável é análoga a derivada do modelo, que neste caso é a função substituta (“*surrogate*”). Geralmente, descarta-se metade dos passos das cadeias de Markov para reduzir a influencia dos valores iniciais dos parâmetros, chamada de etapa de “aquecimento” (GELMAN *et al.* [93]), onde são definidos, de forma conjunta, os valores dos parâmetros θ e das variáveis de momento ϕ para a outra metade dos passos.

Para garantir a convergência, analisada após a etapa de “aquecimento”, quatro cadeias de Markov são disparadas e são comparados os valores dos parâmetros gerados pelas cadeias. Foi mantido o mesmo número de cadeias de Markov utilizado por MACIEL [1], por entender-se que esta é uma quantidade mínima suficiente para avaliar a convergência do modelo. Para isso, o critério de convergência \hat{R} , que define o potencial de redução de escala das cadeias de Markov, para cada parâmetro é analisado. De forma que, quando mais próximos o \hat{R} estiver de 1, maior a evidência da convergência. Para mais detalhes sobre o assunto, ver Capítulo 5 de MACIEL [1].

Conforme discutido anteriormente, os parâmetros associados às FDPs são positivos para funções chi-quadrado e exponenciais, e contidos no intervalo entre 0 e 1 para histogramas. No entanto, MACIEL [1] observou que trabalhar com parâmetros restritos pode causar problemas de convergência. Por esse motivo, ele reparametrizou os parâmetros, de forma que, o algoritmo Bayesiano estima os parâmetros reparametrizados (φ) que variam de $-\infty$ a $+\infty$ e estes são convertidos nos parâmetros das FDPs (θ) através das Equações 4.8 e 4.9.

$$\theta_i = \frac{1}{1 + \exp(\varphi_i)}, \quad \text{para } \theta_i = \{0, 1\}, \quad (4.8)$$

$$\theta_i = \exp(\varphi_i) \quad \text{para } \theta_i > 0. \quad (4.9)$$

Em resumo, para estimação dos parâmetros θ , foi utilizada a probabilidade de aceitação da discrepância como substituto da verossimilhança para contornar a intratabilidade do modelo. Ajustou-se um modelo substituto utilizando Processo Gaussiano para representar esta discrepância, reduzindo o número de execuções do modelo original, o que diminui o esforço computacional. Utilizou-se o algoritmo Monte Carlo Hamiltoniano, que utiliza Cadeias de Markov, para calcular a distribuição a posterior dos parâmetros, evitando-se o cálculo da distribuição marginal, denominador da Equação de Bayes. Para garantir a convergência, 4 Cadeias de Markov são disparadas e seus resultados são comparados. A resposta final desta etapa do procedimento são os parâmetros estimados. Estes procedimentos estão apresentados no Algoritmo 3.

Algoritmo 3: Procedimento de estimação dos parâmetros φ .

Gera matriz de covariâncias para o cálculo das discrepâncias

Ajusta o modelo substituto utilizando Processo Gaussiano

para $i \in$ *Número de Cadeias de Markov* **faça**

para $j \in$ *(Número de iterações)/2* **faça**

 Iterações de “aquecimento” para definição de φ e ϕ iniciais

fim

para $j \in$ *(Número de iterações)/2* **faça**

 Iterações de convergência de φ

fim

fim

Avaliação da convergência por comparação das cadeias

retorna φ

Uma vez estimados os parâmetros, como resumido no algoritmo apresentado, as formas das FDPs que definem os atributos estruturais está definida. Estes parâmetros podem então ser utilizados para geração de um conjunto de moléculas que represente a mistura, conforme apresentado na seção seguinte.

4.2 Redução por Amostragem

Esta etapa tem o objetivo de apresentar uma mistura de moléculas que represente a corrente reconstruída contendo uma quantidade de moléculas reduzida. O método desenvolvido se difere do apresentado por MACIEL [1], como discutido a seguir.

Quando as misturas foram geradas na etapa de estimação dos parâmetros das FDPs, Seção 4.1, precisava-se gerar uma grande quantidade de moléculas para garantir uma boa representação das distribuições. Neste trabalho, bem como no apresentado por MACIEL [1], foram utilizadas 5000 moléculas em cada execução do algoritmo durante a reconstrução estocástica.

No entanto, apresentar ao usuário final uma mistura de 5000 moléculas reduz bastante a usabilidade da metodologia. Com este número de moléculas é inviável utilizar este resultado para construção de um modelo reacional, para cálculos de equilíbrio de fases com modelos termodinâmicos mais complexos, como SAFT, ou mesmo mais simples, como equações de estado cúbicas. Se a metodologia fosse rígida quanto ao número de moléculas, na prática, serviria apenas como um preditor de propriedades.

Assim, para estender os usos possível do método, a apresentação da resposta ao usuário final precisa conter um número viável de moléculas. Desta forma, foram adotadas 100 moléculas como padrão para resposta final. Este número foi apresentado por MACIEL [1] e fixado após entender que esta é uma quantidade de uso factível que mantêm de forma satisfatória as propriedades finais da mistura. No entanto, fica recomendado para trabalhos futuros estudos a respeito dessa quantidade.

MACIEL [1] adotou o método de partição em torno de medóides¹, sendo o medóide um indivíduo da população, ou amostra dela, que mais se aproxima da média. Esta é uma técnica para seleção de *clusters* a partir de uma mistura de 5000 moléculas. Ou seja, utilizando os parâmetros estimados, ele gerava uma mistura de 5000 moléculas e utilizava a técnica mencionada para selecionar dentre elas as 100 que melhor representasse a mistura, tudo isso ainda em composição equimolar. Esta técnica decide os *clusters* baseado na matriz de contribuição de cada molécula para cada propriedade (g_{ij}), apresentada na Seção 4.3.

¹ou Partição Orientada a Medóides - POM

No entanto, apesar desta técnica apresentar bons resultados quanto as propriedades médias da mistura, como apresentado por MACIEL [1], ela termina por selecionar moléculas que contêm o maior número de atributos estruturais possíveis. Ou seja, ele termina por preferir moléculas que contribuem para muitas propriedades simultaneamente, preterindo as mais simples, como as parafinas.

A premissa de equimolalidade pode levar a uma escolha sub-ótima da mistura mais representativa.

Assim, ao invés de utilizar uma técnica de clusterização, nesta dissertação propõe-se uma nova metodologia, denominada aqui de Redução por Amostragem. Esta se baseia no princípio que as FDPs, seus formatos e seus parâmetros já foram definidos e fixados na etapa de reconstrução estocástica, e a partir deles é possível gerar uma mistura de moléculas que represente a corrente desejada. No entanto, ao invés de garantir uma boa representação das distribuições ao amostrá-las muitas vezes gerando muitas moléculas para uma única mistura, pode-se garantir essa boa representação gerando muitas misturas de poucas moléculas. Ou seja, ao invés de gerar uma mistura de 5000 moléculas e, a partir dessa mistura, selecionar 100 moléculas *clusters*, optou-se por gerar 20000 misturas de 100 moléculas e escolher a mistura que melhor representa a corrente desejada.

Para aumentar a representatividade das FDPs, além das propriedades experimentais fornecidas, todas as propriedades possíveis apresentada na Seção 3.6 são contempladas neste processo de redução. Para isto, inicialmente são geradas 100 misturas de 5000 moléculas e a mistura que melhor representa os dados fornecidos é selecionada como mistura representativa de 5000 moléculas. As propriedades dessa mistura que não tenham sido fornecidas inicialmente são inseridas na função objetivo, de forma que todas as propriedades sejam contempladas. Este procedimento está descrito no Algoritmo 4.

Algoritmo 4: Procedimento de geração de uma mistura com número de moléculas reduzidas

Gera 100 misturas com 5000 moléculas

Seleciona-se uma mistura representativa dessas 100

Gera 20000 misturas de 100 moléculas e calcula função objetivo (Eq. 4.10)

Seleciona mistura com menor valor da função objetivo

retorna Mistura selecionada

Assim, procura-se uma mistura de 100 moléculas comparando-se todas as propriedades possíveis para garantir a manutenção da representatividade das FDPs. Quando o usuário insere o valor da propriedade, é este o valor que segue para função objetivo. Quando o usuário não insere, é utilizada a propriedade da

mistura representativa de 5000 molécula. A função objetivo foi definida na forma apresentada na Equação 4.10.

$$f_k = \sum_{j=1}^J \begin{cases} \frac{(P_j^0 - P_j^k(\theta^{100}))^2}{P_j^0} & \text{se o usuário forneceu a propriedade } j \\ \frac{(P_j(\theta^{5000}) - P_j^k(\theta^{100}))^2}{P_j(\theta^{5000})} & \text{se o usuário não forneceu a propriedade } j \end{cases} \quad (4.10)$$

Em que, f_k é o valor da função objetivo da mistura k , J é o número total de propriedades definidas na Seção 3.6, P_j^0 é o valor da propriedade j fornecida pelo usuário, $P_j^k(\theta^{100})$ é o valor da propriedade j calculada da mistura k de 100 moléculas geradas com os parâmetros θ e $P_j(\theta^{5000})$ o valor da propriedade j calculada para mistura representativa de 5000 moléculas, também gerada com os parâmetros θ .

Em resumo, a resposta desta etapa é uma mistura equimolar de 100 moléculas geradas pelos parâmetros θ que procura manter a representatividade de todas as FDPs. Uma vez definida esta mistura de moléculas reduzidas, pode-se melhorar ainda mais sua representatividade estimando-se a composição de cada uma delas. Esta estimativa é realizada pela metodologia de maximização entrópica, discutida na seção seguinte.

4.3 Maximização Entrópica

A maximização entrópica (*Reconstruction by Entropy Maximization* - REM), neste trabalho, tem por objetivo estimar a composição da mistura selecionada na etapa anterior, de forma a torná-la ainda mais aderente às propriedades experimentais fornecidas pelo usuário. Esta técnica se baseou nos trabalhos apresentados por HUDEBINE e VERSTRAETE [17] e DE OLIVEIRA *et al.* [8] e, posteriormente, desenvolvida e modificada por MACIEL [1]. Assim como na seção de Reconstrução Estocástica (4.1), este trabalho aplicou exatamente a metodologia apresentada por MACIEL [1]. Desta forma, são apresentados aqui apenas os conceitos mais fundamentais do método para permitir um melhor entendimento da sua aplicação. Para mais detalhes, ver Seção 5.6 do trabalho de MACIEL [1].

Esta técnica define a composição da mistura baseada na teoria da informação a

partir da resolução de um problema de otimização, cuja função objetivo é baseada na entropia de Shannon. Ao invés da composição de cada molécula ser uma variável independente da otimização, utilizam-se multiplicadores de Lagrange, que atuam nas restrições do problema. Estas restrições representam a diferença entre as propriedades experimentais e a contribuição de cada molécula para uma determinada restrição, ou algo análogo a ela, como visto a seguir. Esta abordagem faz com que o número de variáveis independentes seja similar ao das propriedades experimentais, contribuindo para robustez numérica do procedimento de otimização.

Desta forma, como apresentado por MACIEL [1], a Equação 4.11 apresenta o cálculo do valor da função objetivo baseada na entropia de Shannon H , em que, Z é um agrupamento de variáveis apresentado na Equação 4.12. J é o número total de restrições, que é igual ao de propriedades experimentais fornecidas, N é o número total de moléculas, λ_j o multiplicador de Lagrange para as restrições associadas à propriedade j , g_j a restrição calculada a partir da contribuição das moléculas reconstruídas e g_{ij} uma matriz que possui a contribuição de cada molécula i para cada restrição j .

$$H = \ln Z + \sum_{j=1}^J \lambda_j g_j \quad (4.11)$$

$$Z = \sum_{i=1}^N \exp \left(- \sum_{j=1}^J \lambda_j g_{ij} \right) \quad (4.12)$$

Uma vez estimados os multiplicadores de Lagrange, λ_j , que maximizam a entropia de Shannon, H , pode-se calcular a composição de cada molécula x_i a partir da Equação 4.13. Estas equações já incluem a restrição do somatório da composição ser 1. Mais uma vez, para entender melhor a dedução que resultou nas equações apresentadas, ver Seção 5.6 do trabalho de MACIEL [1].

$$x_i = \frac{\exp \left(- \sum_{j=1}^J \lambda_j g_{ij} \right)}{Z} \quad (4.13)$$

Dada as equações apresentadas, resta definir como se calcula a contribuição de cada molécula para cada restrição, representada pela matriz g_{ij} , que por premissa devem ser independentes da composição, o que demanda alguns artifícios matemático apresentados a seguir.

As restrições embutidas na Equação 4.11 (g_j) estão associadas ao cálculo das propriedades de mistura apresentado na Seção 3.6, de forma que, ao maximizar a entropia respeitando as restrições, está se caminhando no sentido de acertar ainda mais as informações experimentais. Foram consideradas restrições lineares e exatas, conforme discutido por HUDEBINE e VERSTRAETE [17]. Uma restrição (g_j) é calculada pela soma das contribuições de cada molécula para restrição (g_{ij}) ponderada pela fração molar da molécula (x_i), como apresentado na Equação 4.14.

$$g_j = \sum_{i=1}^N x_i g_{ij} \quad (4.14)$$

Para facilitar o tratamento algébrico, HUDEBINE e VERSTRAETE [17] adotou que a restrição g_j seria a diferença entre a propriedade medida e a calculada. De forma que, no ponto ótimo $g_j = 0$. Assim, g_{ij} termina por se tornar a contribuição de cada molécula para esta diferença entre a propriedade medida e a calculada, lembrado que esta contribuição deve ser independente da composição. Estes conceitos foram aplicados na Equação 4.14, como apresentado na Equação 4.15.

$$g_j = \sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = P_j^0 - P(\theta)_j \quad (4.15)$$

Observando como as propriedades são calculadas na Seção 3.6 podemos deduzir as contribuições da matriz g_{ij} a partir da substituição da propriedade experimental desejada por P_j^0 e da regra de mistura correspondente pelo termo $P(\theta)_j$. Estas deduções não são de fácil entendimento nos trabalhos de HUDEBINE e VERSTRAETE [14], VERSTRAETE *et al.* [16], HUDEBINE e VERSTRAETE [17] e nem no de MACIEL [1], e por isso são desenvolvidas de forma mais didática a seguir.

4.3.1 Restrições Associadas as Propriedades

Para restrição associada à **massa molar**, a regra de mistura é simplesmente a soma ponderada das propriedades dos puros. Assim, a contribuição g_{ij} para restrição associada a esta propriedade pode ser deduzida aplicando-se estes conceitos direto na Equação 4.15, como apresentado na Equação 4.16.

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = MW^0 - \sum_{i=1}^N x_i MW_i \quad (4.16)$$

Em que, MW^0 é a massa molar experimental e MW_i é a massa molar do componente puro i . Já que o $\sum_{i=1}^N x_i = 1$, MW^0 pode ser escrito como:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = MW^0 \sum_{i=1}^N x_i - \sum_{i=1}^N x_i MW_i \quad (4.17)$$

Colocando MW^0 pra dentro do somatório, já que este é constante, tem-se:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \sum_{i=1}^N x_i MW^0 - \sum_{i=1}^N x_i MW_i \quad (4.18)$$

Desenvolvendo mais um pouco esta equação, tem-se:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \sum_{i=1}^N x_i (MW^0 - MW_i) \quad (4.19)$$

Portanto;

$$g_{ij} = MW^0 - MW_i \quad (4.20)$$

Desta forma, para massa molar, ou qualquer outra propriedade cuja regra de mistura é o simples somatório das propriedades dos puros ponderado pela composição molar, g_{ij} se torna a diferença entre a propriedade medida experimentalmente e a do componente puro. De forma que $g_j = \sum x_i g_{ij} = 0$ no ponto ótimo.

Para restrição associada à **massa específica**, optou-se por trabalhar com a forma invertida desta propriedade para que a restrição tenha uma relação linear com a fração molar. Assim, pode-se aplicar a forma invertida, apresentada na Equação 3.5, na Equação 4.15 da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \frac{1}{\rho^0} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i MW_i}{\rho_i MW} \quad (4.21)$$

Multiplicando e dividindo o termo $1/\rho^0$ por $\sum x_i MW_i$, tem-se:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i MW_i}{\rho^0 MW} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i MW_i}{\rho_i MW} \quad (4.22)$$

Desenvolvendo um pouco mais a equação, tem-se:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{MW_i}{\rho^0 MW} - \frac{MW_i}{\rho_i MW} \right) \quad (4.23)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{(1/\rho^0 - 1/\rho_i) MW_i}{MW} \quad (4.24)$$

Poderia-se aplicar a mesma lógica das propriedades calculadas por adição molar e concluir que o g_{ij} é igual a fração do lado direito da Equação 4.24. No entanto, este termo ainda seria dependente da composição por conter a massa molar da mistura (MW) no denominador. Foi por este motivo que HUDEBINE e VERSTRAETE [17] consideraram que a restrição seja a diferença entre a propriedade medida e calculada, e portanto nula no ponto ótimo ($g_j = 0$). Desta forma, $\sum x_i g_{ij} = 0$ e isso acontecerá quando o numerador da Equação 4.24 for zero. Ou seja, a contribuição das moléculas para restrição relacionada a massa específica pode ser calculada negligenciando-se o denominador da 4.24, o que torna este termo independente da composição, mas ainda respeitando a nulidade da restrição no ponto ótimo, conforme apresentada na Equação 4.25. Este artifício é utilizado em outras restrições, se necessário.

$$g_{ij} = \left(\frac{1}{\rho^0} - \frac{1}{\rho_i} \right) MW_i \quad (4.25)$$

Para restrição associada à **análise elementar**, aplica-se a Equação 3.7 na 4.15 da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = w_A^0 - \frac{MW_A}{MW} \sum_{i=1}^N x_i n A_i \quad (4.26)$$

De forma análoga a massa específica, pode-se multiplicar e dividir o termo w_A^0 por $\sum x_i MW_i$, da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i MW_i w_A^0}{MW} - \frac{MW_A}{MW} \sum_{i=1}^N x_i nA_i \quad (4.27)$$

Desenvolvendo um pouco mais a equação, tem-se:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \left(\sum_{i=1}^N x_i MW_i w_A^0 - \sum_{i=1}^N x_i nA_i MW_A \right) \frac{1}{MW} \quad (4.28)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{(MW_i w_A^0 - nA_i MW_A)}{MW} \quad (4.29)$$

Mais uma vez, a massa molar média da mistura MW presente no denominador pode ser negligenciada para tornar a contribuição das moléculas para esta restrição independente da composição. Assim, a contribuição das moléculas para restrição associada à análise elementar assume a forma apresentada na Equação 4.30.

$$g_{ij} = MW_i w_A^0 - nA_i MW_A \quad (4.30)$$

Em que, w_A^0 é o valor experimental do teor do elemento A (podendo ser C,H,S,N ou O) na mistura, nA_i é a quantidade de átomos do elemento A na molécula i e MW_A a massa molar do elemento A .

Para restrição associada à **ressonância magnética nuclear** a propriedade como calculada na Equação 3.10 pode ser substituída na Equação 4.15 da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = xA^{0,k} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i nA_i^k}{\sum_{i=1}^N x_i nA_i} \quad (4.31)$$

Seguindo o mesmo raciocínio das demais propriedades, o termo $xA^{0,k}$ pode ser multiplicado e dividido por $\sum_{i=1}^N x_i nA_i$ da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = xA^{0,k} \frac{\sum_{i=1}^N x_i nA_i}{\sum_{i=1}^N x_i nA_i} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i nA_i^k}{\sum_{i=1}^N x_i nA_i} \quad (4.32)$$

Desenvolvendo um pouco mais a equação, tem-se:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{x A^{0,k} n A_i - n A_i^k}{\sum_{i=1}^N x_i n A_i} \quad (4.33)$$

Mais uma vez, negligenciando o denominador do lado direito da equação para tornar a contribuição independente da composição, mas ainda respeitando a nulidade do ponto ótimo, tem-se a contribuição das moléculas para restrição associada à ressonância magnética nuclear da forma apresentada na Equação 4.34.

$$g_{ij} = x A^{0,k} n A_i - n A_i^k \quad (4.34)$$

Em que, $x A^{0,k}$ é a fração molar do elemento A do tipo k medido experimentalmente, $n A_i^k$ é a quantidade de átomos do elemento A do tipo k na molécula i e $n A_i$ a quantidade total de átomos do elemento A na molécula i .

Para restrição associada à **resíduo de carbono** a propriedade como calculada na Equação 3.6 pode ser substituída na Equação 4.15 da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = MCR^0 - \sum_{i=1}^N \frac{x_i MW_i^{res}}{MW} \quad (4.35)$$

De forma análoga as demais propriedades, podemos multiplicar e dividir o termo MCR^0 por $\sum x_i MW_i$, da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = MCR^0 \frac{\sum_{i=1}^N x_i MW_i}{MW} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i MW_i^{res}}{MW} \quad (4.36)$$

Desenvolvendo um pouco mais a equação, tem-se:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{MCR^0 MW_i - MW_i^{res}}{MW} \quad (4.37)$$

Mais uma vez, negligenciando o denominador do lado direito da equação para tornar a contribuição independente da composição, tem-se a contribuição das

moléculas para restrição associada ao resíduo de carbono da forma apresentada na Equação 4.38.

$$g_{ij} = MCR^0 MW_i - MW_i^{res} \quad (4.38)$$

Em que, MCR^0 é o resíduo de carbono micro medido experimentalmente e MW_i^{res} é a massa molar do resíduo da molécula i , ou seja, do teor não alifático da molécula se ela tiver ponto de ebulição acima de 555°C.

Para restrições associadas a propriedades classificatórias em base mássica, como **SARA**, **GCMS** e **SFC**, o procedimento é o mesmo e é descrito de forma genérica para estas propriedades. Assim, tomando por base regra de mistura da propriedade SARA, podemos substituir a Equação 3.9 na Equação 4.15 da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = P_k^0 - \sum_{i=1}^N \frac{x_i \delta_{ik} MW_i}{MW} \quad (4.39)$$

Em que, P_k^0 é o valor experimental do tipo k da propriedade classificatória em base mássica de interesse, podendo ser SARA, GCMS ou SFC e o δ_{ik} é uma variável que assume valor 1 quando a molécula i é do tipo k e assume valor 0 caso não seja. De maneira análoga as demais propriedades, pode-se multiplicar e dividir o termo P_k^0 por $\sum x_i MW_i$ e trabalhar a equação até arranjá-la da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{(P_k^0 - \delta_{ik}) MW_i}{MW} \quad (4.40)$$

Mais uma vez, negligenciando o denominador do lado direito da equação para tornar a contribuição independente da composição, tem-se a contribuição das moléculas para restrição associada a propriedades classificatórias aditivas em base mássica da forma apresentada na Equação 4.41.

$$g_{ij} = (P_k^0 - \delta_{ik}) MW_i \quad (4.41)$$

Sendo;

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1, & \text{se a molécula } i \text{ é do tipo } k \\ 0, & \text{se a molécula } i \text{ não é do tipo } k \end{cases} \quad (4.42)$$

Para restrição associada à **destilação**, HUDEBINE e VERSTRAETE [14] e HUDEBINE e VERSTRAETE [17] não apresentaram seu desenvolvimento. No entanto, a partir da formulação final apresentada pelos autores, pode-se deduzir que a propriedade calculada neste caso é a fração mássica acumulada, classificando-se as moléculas quanto a sua contribuição. Ou seja, a propriedade substituída na Equação 4.15 é a fração mássica acumulada vaporizada, como pode ser observado a seguir:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = w^{ac,0} - \sum_{i=1}^N w_i \delta_i \quad (4.43)$$

Em que, $w^{ac,0}$ é a fração mássica acumulada experimental, w_i a fração mássica da molécula i e δ_i uma variável que assume valor 1 se a $T_i^{eb} < T^0(w^{ac,0})$ e 0 caso contrário. Por exemplo, se deseja-se calcular a contribuição para restrição associada à temperatura de 30% de vaporização, $T^0(30\%)$, então; $w^{ac,0} = 0.3$ e $\delta_i = 1$ se $T_i^{eb} < T^0(30\%)$. Ou seja, é como se ele classificasse as moléculas para o cálculo da fração acumulada, de forma que, se a molécula possui ponto de ebulição menor que a temperatura experimental daquele percentual vaporizado, ela contribui para este cálculo. A partir desta equação, pode-se transformar a fração mássica em molar da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = w^{ac,0} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i MW_i \delta_i}{MW} \quad (4.44)$$

De maneira análoga, pode-se multiplicar e dividir o termo $w^{ac,0}$ por $\sum x_i MW_i$ e trabalhar a equação até se chegar à seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^N x_i g_{ij} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{(w^{ac,0} - \delta_i) MW_i}{MW} \quad (4.45)$$

Negligenciando o denominador, tem-se:

$$g_{ij} = (w^{ac,0} - \delta_i) MW_i \quad (4.46)$$

sendo;

$$\delta_i = \begin{cases} 1, & \text{se } T_i^{eb} < T^0(w^{ac,0}) \\ 0, & \text{se } T_i^{eb} > T^0(w^{ac,0}) \end{cases} \quad (4.47)$$

Finalmente, a contribuição de cada molécula para cada restrição associadas às propriedades de mistura, ou estatísticas resumo, contida na matriz g_{ij} é apresentada na Tabela 4.4.

Uma vez definido o cálculo da matriz g_{ij} , a entropia de Shanon definida pela Equação 4.11 precisa ser maximizada. Para isto, é utilizado o algoritmo Enxame de Partícula (PSO) com 1000 partículas e 5000 interações, restringindo-se os valores dos parâmetros estimados no intervalo entre $\{-1, 1\}$, mesmos valores adotados por MACIEL [1], que tem apresentado desempenho satisfatório num tempo computacional aceitável. Esta maximização estima os valores dos multiplicadores de Lagrange associados às restrições (λ_j) que, por sua vez, são utilizados no cálculo das composições das moléculas definido pela Equação 4.13.

Tabela 4.4: Resumo do cálculo da contribuição das moléculas para as restrições, matriz g_{ij} .

Propriedade	Restrição associada g_{ij}
Massa Molar	$g_{ij} = MW^0 - MW_i$
Massa Específica	$g_{ij} = \left(\frac{1}{\rho^0} - \frac{1}{\rho_i} \right) MW_i$
MCR	$g_{ij} = MCR^0 MW_i - MW_i^{res}$
Análise Elementar	$g_{ij} = MW_i w_A^0 - nA_i MW_A$
RMN	$g_{ij} = xA^{0,k} nA_i - nA_i^k$
SARA	$g_{ij} = (SARA_k^0 - 1) MW_i, \quad \text{se } i \text{ é do tipo } k$ $g_{ij} = SARA_k^0 MW_i, \quad \text{se } i \text{ não é do tipo } k$
GCMS	$g_{ij} = (GCMS_k^0 - 1) MW_i, \quad \text{se } i \text{ é do tipo } k$ $g_{ij} = GCMS_k^0 MW_i, \quad \text{se } i \text{ não é do tipo } k$
SFC	$g_{ij} = (SFC_k^0 - 1) MW_i, \quad \text{se } i \text{ é do tipo } k$ $g_{ij} = SFC_k^0 MW_i, \quad \text{se } i \text{ não é do tipo } k$
Destilação	$g_{ij} = (w^{ac,0} - 1) MW_i, \quad \text{se } T_i^{eb} < T^0(w^{ac,0})$ $g_{ij} = w^{ac,0} MW_i, \quad \text{se } T_i^{eb} > T^0(w^{ac,0})$

Assim, a resposta da maximização entrópica é a composição de cada molécula e o valor dos parâmetros λ_j . A resposta da reconstrução molecular combinando as três etapas (reconstrução estocástica, redução por amostragem e maximização entrópica) é um conjunto de 100 moléculas em todas as formas de representação, suas composições, as propriedades dos componentes puros e da mistura. Este conjunto de informações representa a fração de petróleo desejada, que neste caso é o resíduo de vácuo, e pode ser utilizada para diversos fins, inclusive para o cálculo do equilíbrio de fases de misturas complexas, como discutido no próximo capítulo.

Quanto a disposição das etapas da reconstrução, poderia-se realizar as duas últimas conjuntamente, de forma que cada mistura de 100 moléculas da etapa de redução por amostragem fosse submetida a uma maximização entrópica. Pois, a premissa de equimolaridade na redução do número de moléculas pode levar a uma escolha sub-ótima da mistura mais representativa. Se estas etapas fossem solucionadas simultaneamente, a mistura selecionada como ótima já estaria na sua composição final, o que garantiria a seleção da mistura ótima.

No entanto, a etapa de maximização entrópica para uma mistura é um procedimento de otimização que utiliza o algoritmo de exame de partículas (PSO), como discutido. Submeter cada uma das 20000 misturas produzidas na redução por amostragem à etapa de maximização entrópica tornaria o algoritmo inviável do ponto de vista do esforço computacional. A geração de uma mistura de 100 moléculas e o cálculo de suas propriedades com composição equimolar dura frações de segundo em um único núcleo de processamento. Assim, a etapa de redução por amostragem utilizando toda capacidade computacional disponível (32 núcleos de processamento) dura cerca de 5 minutos. Já a etapa de maximização entrópica, para uma mistura de 100 moléculas, consumindo os mesmos 32 núcleos, dura aproximadamente 4 minutos para convergência do PSO. Portanto, optou-se por realizar as três etapas da reconstrução de forma sequencial, mantendo-se a composição da etapa de redução por amostragem equimolar, como proposto por MACIEL [1].

Capítulo 5

Equilíbrio de fases de misturas complexas

A reconstrução molecular combinada à equação de estado SAFT- γ Mie é avaliada quanto à capacidade de predição do equilíbrio de fases de misturas complexas. Para isto, foram utilizados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido envolvendo uma mistura de resíduo de vácuo e solvente que procuram representar o processo de desasfaltação. Neste capítulo são apresentados estes dados experimentais, sua origem, as considerações envolvidas na modelagem e cálculos das condições de equilíbrio, bem como a compatibilização entre a reconstrução molecular e a equação de estado SAFT- γ Mie.

5.1 Dados Experimentais

Os dados experimentais de equilíbrio de fases foram obtidos no Centro de Pesquisas da Petrobras, o CENPES (MEIRELES e OLIVEIRA [94]). Estes dados foram levantados com intuito de avaliar a compatibilidade de novos petróleos da camada do pré-sal para geração de asfalto. No entanto, é importante atentar que, se existisse uma metodologia consolidada e confiável para modelagem e simulação deste processo, ela poderia ser utilizada para auxiliar a avaliação de compatibilidade, reduzindo o tempo necessário para o estudo e os custos associados à realização de experimentos, o que termina por acelerar a alocação do melhor petróleo para cada refinaria.

Estes experimentos foram realizados com dois resíduos de vácuo (RV), um do pós-sal (RV A) e um do pré-sal (RV B), cujas propriedades medidas estão apresentadas na Tabela 5.1. Eles foram submetidos a alguns ensaios de equilíbrio líquido-líquido em célula PVT, na presença do solvente propano, em pressão fixa e

próxima à de operação (31 kgf/cm²), em três níveis de Razão Solvente Óleo (RSO), de 4, 7 e 9 mL de solvente por grama de RV, e em dois níveis de temperatura (50 e 70°C) para o RV A e a 70°C para o RV B.

Tabela 5.1: Propriedades experimentais para o resíduo de vácuo oriundo de petróleo brasileiro do pós-sal (RV A) e do pré-sal (RV B).

Propriedade (Unidade)		RV A	RV B
Massa Específica (g/cm ³)		1,0090	0,9770
Resíduo de Carbono Micro (% mássico)		17,8	12,0
Carbono		86,42	86,87
Análise	Hidrogênio	10,76	11,53
Elementar	Enxofre	0,75	0,50
(% mássico)	Nitrogênio	1,00	0,83
Oxigênio		1,07	0,26
Carbono Saturado (C^{Sat})		71,0	77,5
RMNC	Carbono Insaturado (C^{Insat})	29,0	22,5
(% molar)	$C^{Aro}Alquil^1$	7,6	6,34
$C^{Aro}H^2$		11,3	8,29
Hidrogênio Saturado (H^{Sat})		93,27	95,08
Hidrogênio Aromático (H^{Aro})		6,67	4,77
RMNH	Hidrogênio α (H^α)	12,66	9,49
(% molar)	Hidrogênio β (H^β)	61,03	65,32
Hidrogênio γ (H^γ)		19,57	20,27
Tamanho Médio da Cadeia (TMC)		20,60	21,55
Saturados		12	19
SARA	Aromáticos	37	40
(% mássico)	Resinas	33	34
Asfaltenos		18	7
5%		456	490
10%		527	525
20%		568	555
Destilação	30%	596	576
(% vaporizados em massa)	40%	621	597
(°C)	50%	646	621
60%		672	646
70%		702	676
80%		-	708

1 - Carbono aromático substituído por alquila.

2 - Carbono aromático não substituído.

O RV e o solvente são alimentados na célula e agitados por 6h para garantir contato suficiente. Posteriormente, o sistema é mantido em repouso por 18h para formação e separação das fases líquidas. Elas são retiradas da célula separadamente, despressurizadas e o solvente é removido por evaporação. A fase extrato, menos

densa, é denominada Óleo Desasfaltado (ODES), e a fase refinado, mais densa, é denominada Resíduo Asfáltico (RASf). Posteriormente, os rendimentos mássicos destes produtos são medidos, cujos valores estão apresentados nas Tabelas 5.2, 5.3 e Figura 5.1. As análises de Ressonância Magnética Nuclear do carbono e do hidrogênio (RMNC e RMNH) e Análise Elemental (CHSNO) foram realizadas para cada fase, conforme apresentadas nas Tabelas 5.4 e 5.5.

A partir dos dados das Tabelas 5.2 e 5.3, pode-se observar que o aumento da quantidade de solvente (RSO), aumenta a extração e, conseqüentemente, o rendimento de ODES. O efeito da temperatura só pode ser avaliado no RVA. Para baixa RSO, o aumento da temperatura reduz o rendimento de ODES, de 20,1% para 13,3% com RSO 4, e para alta RSO, o aumento da temperatura aumenta o RSO, de 21,6% para 25,8% com RSO 9, como ilustrado na Figura 5.1 (b).

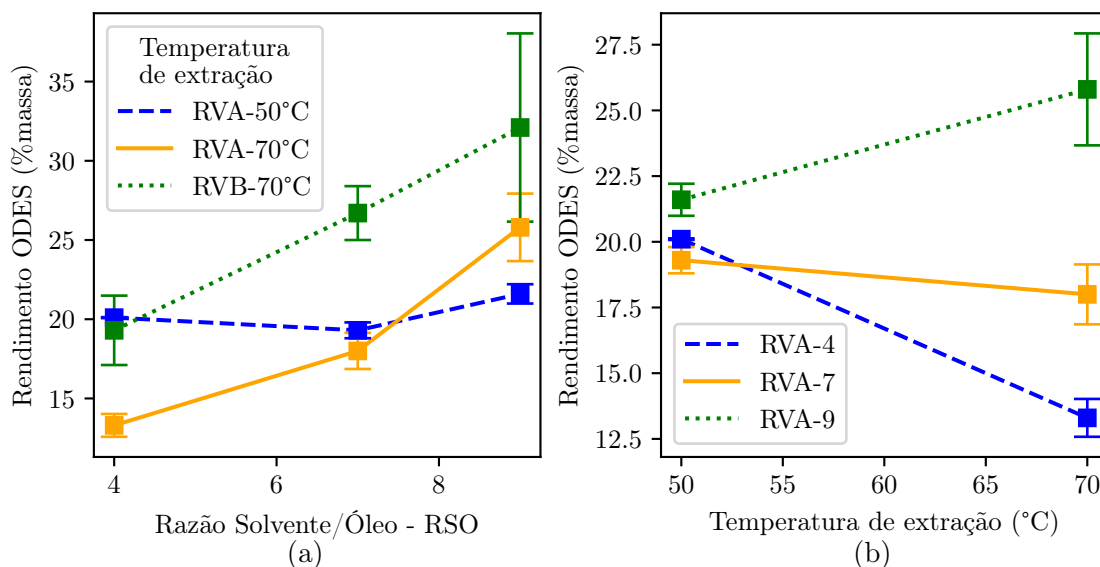


Figura 5.1: Comportamento da média do rendimento mássico de Óleo Desasfaltado (ODES) em relação a Razão Solvente/Óleo (RSO) e a temperatura de extração, com solvente propano e a 31 kgf/cm². (a) RSO *versus* rendimento de ODES para RVA e RVB; (b) Temperatura *versus* rendimento de ODES apenas para o RVA, já que os experimentos com o RVB foram realizados a uma única temperatura.

SEITMAGANBETOV *et al.* [5] e BOESEN *et al.* [95] observaram e discutiram esse comportamento não monótono da precipitação de asfaltenos com a temperatura no contexto dos reservatórios de petróleo. Os autores avaliaram a pressão de início de precipitação de asfaltenos com a temperatura (Asphaltene Onset Pressures, AOP) e concluíram que este envelope de fases possui regiões ascendentes e descendentes a depender da faixa de temperaturas, como apresentado na Figura 5.2.

Tabela 5.2: Resultados experimentais de rendimentos mássicos do equilíbrio Líquido-Líquido para o RV A com solvente propano.

T (°C)	RSO	Rendimentos médios		Desvio Padrão	Número de Repetições
		ODES (%)	RASF (%)		
50	4	20,1	79,9	0,03	2
50	7	19,3	80,7	0,50	2
50	9	21,6	78,4	0,61	2
70	4	13,3	86,7	0,72	4
70	7	18,0	82,0	1,14	5
70	9	25,8	74,2	2,13	5

Tabela 5.3: Resultados experimentais de rendimentos mássicos do equilíbrio Líquido-Líquido para o RV B com solvente propano.

T (°C)	RSO	Rendimentos médios		Desvio Padrão	Número de Repetições
		ODES (%)	RASF (%)		
70	4	19,3	80,7	2,19	4
70	7	26,7	73,3	1,70	2
70	9	32,1	67,9	5,94	2

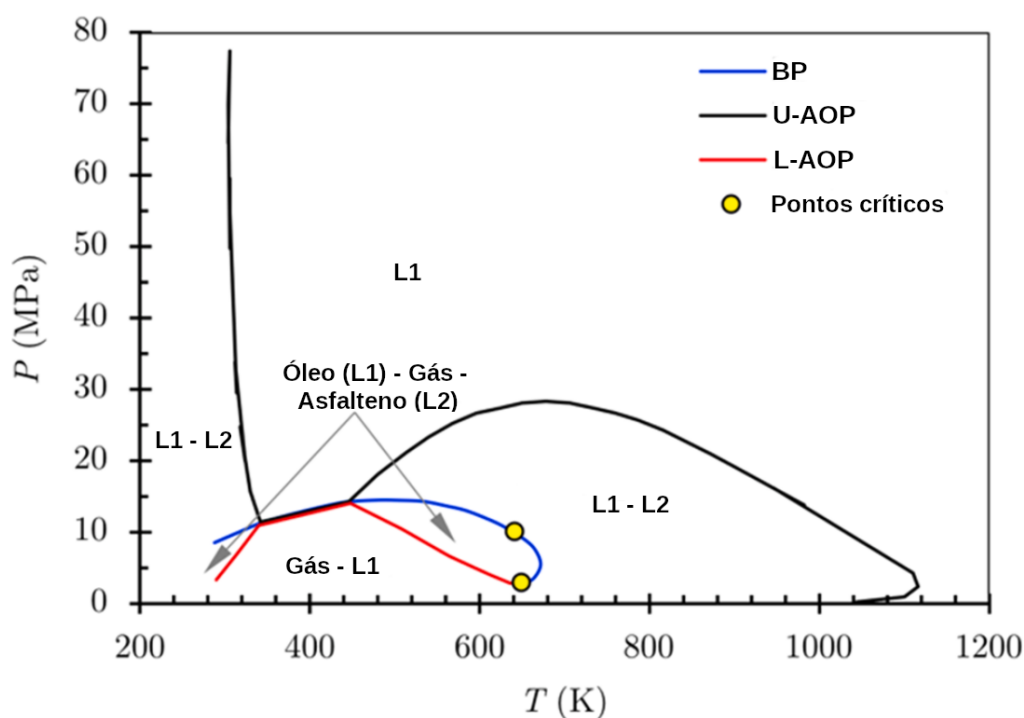


Figura 5.2: Curvas de início de precipitação de asfaltenos (AOPs). A curva preta indica o limite de precipitação superior (Upper AOPs, U-AOP) que acontece a pressões mais altas, e mais próximas dos valores de operação do processo de desasfaltação, apresentando regiões ascendentes e descendentes com a temperatura, como observado experimentalmente. Figura adaptada de SEITMAGANBETOV *et al.* [5].

Tabela 5.4: Média e desvio-padrão, valores em parêntesis, das propriedades analisadas dos produtos óleos desasfaltado (ODES) e resíduo asfáltico (RASf), isentos de solvente, para o RV A.

Temperatura RSO Produto	50°C					
	4		7		9	
	ODES	RASf	ODES	RASf	ODES	RASf
C	86,0 _(0,14)	86,3 _(0,14)	86,0 _(0,14)	86,3 _(0,14)	86,2 _(0,07)	86,2 _(0,14)
Análise H	12,5 _(0,07)	10,3 _(0,07)	12,4 _(0,00)	10,4 _(0,00)	12,3 _(0,00)	10,4 _(0,00)
Elementar S	0,5 _(0,00)	1,0 _(0,00)	0,5 _(0,14)	0,9 _(0,28)	0,6 _(0,00)	1,0 _(0,07)
(%massa) N	0,3 _(0,00)	1,2 _(0,00)	0,4 _(0,00)	1,2 _(0,00)	0,4 _(0,00)	1,2 _(0,00)
O	0,7 _(0,07)	1,2 _(0,21)	0,7 _(0,00)	1,2 _(0,42)	0,6 _(0,07)	1,2 _(0,21)
<i>C^{Sat}</i>	84,3 _(0,49)	67,0 _(0,64)	83,1 _(0,14)	67,0 _(0,50)	83,2 _(0,07)	67,1 _(0,07)
RMNC <i>C^{Insat}</i>	15,8 _(0,49)	33,0 _(0,53)	16,9 _(0,14)	33,0 _(0,50)	16,9 _(0,07)	32,9 _(0,07)
(%mol) <i>C^{Aro} Alquil</i>	5,0 _(0,00)	8,7 _(0,35)	5,5 _(0,00)	9,0 _(0,07)	5,1 _(0,42)	8,8 _(0,07)
<i>C^{Aro} H</i>	6,1 _(0,00)	13,6 _(0,78)	7,0 _(0,07)	12,9 _(0,71)	6,9 _(0,14)	12,8 _(0,35)
<i>H^{Sat}</i>	96,6 _(0,00)	91,9 _(0,49)	96,1 _(0,00)	92,2 _(0,42)	96,2 _(0,07)	92,3 _(0,14)
<i>H^{Aro}</i>	3,3 _(0,00)	8,1 _(0,42)	3,8 _(0,00)	7,8 _(0,35)	3,8 _(0,07)	7,7 _(0,21)
RMNH <i>H^α</i>	7,3 _(0,00)	14,3 _(0,49)	8,1 _(0,14)	14,1 _(0,78)	8,1 _(0,07)	13,8 _(0,14)
(%mol) <i>H^β</i>	67,7 _(0,49)	59,0 _(0,14)	66,1 _(0,07)	59,1 _(1,06)	65,9 _(0,07)	59,6 _(0,78)
<i>H^γ</i>	21,7 _(0,49)	18,6 _(0,78)	21,9 _(0,00)	19,1 _(0,14)	22,3 _(0,14)	19,0 _(0,78)
TMC	21,0 _(0,00)	20,5 _(0,71)	20,5 _(0,71)	20,0 _(0,00)	21,0 _(0,00)	20,5 _(0,71)

Temperatura RSO Produto	70°C					
	4		7		9	
	ODES	RASf	ODES	RASf	ODES	RASf
C	86,4 _(0,67)	86,7 _(0,86)	86,4 _(0,13)	86,9 _(0,16)	86,4 _(0,22)	86,4 _(0,22)
Análise H	12,6 _(0,06)	10,6 _(0,21)	12,1 _(0,30)	10,1 _(0,13)	12,6 _(0,06)	10,3 _(0,06)
Elementar S	0,4 _(0,12)	0,6 _(0,31)	0,5 _(0,26)	0,9 _(0,19)	0,4 _(0,10)	0,6 _(0,19)
(%massa) N	0,3 _(0,00)	1,1 _(0,00)	0,3 _(0,00)	1,1 _(0,00)	0,4 _(0,05)	1,2 _(0,05)
O	0,3 _(0,06)	1,1 _(0,79)	0,6 _(0,22)	1,1 _(0,17)	0,3 _(0,21)	1,5 _(0,10)
<i>C^{Sat}</i>	85,8 _(0,61)	68,9 _(1,01)	85,3 _(0,38)	69,1 _(1,01)	84,4 _(1,51)	67,1 _(1,10)
RMNC <i>C^{Insat}</i>	14,2 _(0,61)	31,1 _(1,01)	14,7 _(0,38)	30,9 _(1,01)	15,6 _(1,51)	32,9 _(1,10)
(%mol) <i>C^{Aro} Alquil</i>	4,1 _(0,83)	7,9 _(1,18)	4,0 _(0,25)	7,2 _(0,38)	4,4 _(0,97)	8,6 _(1,09)
<i>C^{Aro} H</i>	6,2 _(0,21)	11,3 _(0,22)	6,4 _(0,34)	11,3 _(0,72)	6,6 _(0,30)	13,2 _(0,76)
<i>H^{Sat}</i>	96,6 _(0,16)	93,3 _(0,14)	96,5 _(0,24)	93,3 _(0,45)	96,3 _(0,23)	92,1 _(0,47)
<i>H^{Aro}</i>	3,4 _(0,12)	6,7 _(0,15)	3,4 _(0,19)	6,7 _(0,39)	3,6 _(0,18)	7,9 _(0,48)
RMNH <i>H^α</i>	7,4 _(0,07)	13,2 _(0,71)	7,7 _(0,21)	13,4 _(0,29)	7,7 _(0,09)	14,6 _(0,68)
(%mol) <i>H^β</i>	66,5 _(0,05)	60,6 _(0,30)	66,3 _(0,32)	60,7 _(0,72)	66,0 _(0,50)	59,3 _(0,73)
<i>H^γ</i>	22,7 _(0,13)	19,5 _(0,52)	22,4 _(0,50)	19,1 _(0,60)	22,7 _(0,48)	18,1 _(0,73)
TMC	20,5 _(1,86)	21,3 _(1,94)	20,4 _(0,57)	21,6 _(1,26)	19,9 _(0,79)	19,7 _(1,21)

Tabela 5.5: Média e desvio-padrão, valores em parêntesis, das propriedades analisadas dos produtos óleos desasfaltado (ODES) e resíduo asfáltico (RASf), isentos de solvente, para o RV B.

Temperatura RSO Produto	70°C					
	4		7		9	
	ODES	RASF	ODES	RASF	ODES	RASF
C	86,4 _(0,61)	87,2 _(0,23)	86,2 _(0,28)	87,3 _(0,21)	86,3 _(0,14)	86,5 _(0,07)
Análise H	12,9 _(0,20)	11,2 _(0,06)	12,9 _(0,00)	11,1 _(0,07)	12,8 _(0,14)	10,9 _(0,14)
Elementar S	0,3 _(0,00)	0,6 _(0,06)	0,4 _(0,00)	0,7 _(0,07)	0,3 _(0,00)	0,5 _(0,07)
(%massa) N	0,4 _(0,10)	1,0 _(0,06)	0,3 _(0,00)	1,0 _(0,00)	0,3 _(0,00)	1,1 _(0,07)
O	0,0 _(0,00)	0,0 _(0,00)	0,2 _(0,28)	0,1 _(0,21)	0,3 _(0,00)	1,2 _(0,07)
<i>C^{Sat}</i>	89,1 _(0,12)	75,0 _(1,3,8)	88,9 _(0,28)	73,3 _(0,78)	88,8 _(0,64)	72,1 _(1,56)
RMNC <i>C^{Insat}</i>	10,9 _(0,12)	25,0 _(1,38)	11,1 _(0,28)	26,8 _(0,78)	11,3 _(0,64)	27,9 _(1,56)
(%mol) <i>C^{Aro}Alquil</i>	3,7 _(0,30)	6,7 _(0,94)	3,7 _(0,07)	7,4 _(0,28)	3,8 _(0,49)	7,6 _(0,49)
<i>C^{Aro}H</i>	4,1 _(0,17)	9,5 _(0,28)	4,1 _(0,00)	9,2 _(0,71)	4,6 _(0,00)	10,2 _(0,21)
<i>H^{Sat}</i>	97,7 _(0,10)	94,5 _(0,21)	97,8 _(0,07)	94,6 _(0,49)	97,4 _(0,00)	93,9 _(0,07)
<i>H^{Aro}</i>	2,2 _(0,10)	5,4 _(0,15)	2,2 _(0,00)	5,3 _(0,42)	2,5 _(0,00)	5,9 _(0,14)
RMNH <i>H^α</i>	5,0 _(0,09)	10,5 _(0,46)	5,4 _(0,21)	10,6 _(0,21)	5,4 _(0,21)	12,1 _(0,64)
(%mol) <i>H^β</i>	69,6 _(0,40)	64,3 _(0,69)	70,0 _(0,28)	64,3 _(0,92)	69,6 _(0,64)	63,1 _(0,85)
<i>H^γ</i>	23,0 _(0,44)	19,6 _(0,78)	22,4 _(0,00)	19,8 _(0,57)	22,6 _(0,78)	18,7 _(0,21)
TMC	20,8 _(0,39)	21,2 _(0,92)	22,0 _(0,00)	21,5 _(0,71)	21,5 _(0,71)	21,5 _(0,71)

Apesar dos autores avaliarem a pressão de início de precipitação, e não o rendimentos das fases na presença de um solvente, os fenômenos podem estar correlacionados. Assim, ao que parece, o aumento da quantidade de solvente adicionado pode estar deslocando a mistura de uma região ascendente para uma região descendente da curva. Fica como recomendação um estudo mais aprofundado do tema utilizando outros resíduos de vácuo para confirmação desta suspeita.

Quanto às propriedades dos produto, a partir das Tabelas 5.4 e 5.5, é possível observar que há uma diferença significativa na natureza do ODES e RASF, mas não é possível identificar a influência das variáveis operacionais RSO e temperatura nestas propriedades. No entanto, a diferença das características químicas destes dois produtos ficam evidentes.

A análise elementar indica que há um aumento na concentração de hidrogênio e redução dos heteroátomos no ODES. A RMNC indica que o carbono saturado se concentra no ODES e a RMNH indica que há um aumento da concentração de hidrogênio saturado neste mesmo produto.

Estes dados são utilizados para avaliar o desempenho da metodologia proposta para modelagem deste equilíbrio de fases. Para isto, a mistura precisa ser representada pelos grupos da equação de estado SAFT- γ Mie, como apresentado a seguir.

5.2 Compatibilizando a Reconstrução Molecular e a Equação de Estado SAFT- γ Mie

Foi utilizado o pacote *python* SGTPy [96], proposto por MEJÍA *et al.* [97], para todos os cálculos que envolvem a utilização da equação de estado SAFT- γ Mie. Este pacote contém esta equação de estado, que é de contribuição de grupos, na versão apresentada por HASLAM *et al.* [7]. O Apêndice B descreve a equação de estado SAFT- γ Mie e seus parâmetros.

Apesar da filosofia para definição dos grupos numa molécula estar baseada nos grupos de MARRERO e GANI [3], HASLAM *et al.* [7] não definiu parâmetros para todos eles. Este autor levantou parâmetros para 58 grupos, incluindo espécies iônicas, enquanto os grupos de MARRERO e GANI [3] de primeira ordem chegam a 182. Do ponto de vista da reconstrução molecular, apenas alguns grupos são utilizados, como discutido anteriormente na Seção 3.4. Neste trabalho, foram utilizados os grupos de MARRERO e GANI [3] apresentados na Tabela 3.1. Para os grupos SAFT- γ Mie, foram selecionados 17 grupos que são compatíveis com as moléculas geradas, apresentados na Tabela 5.6. Analisando os grupos apresentados nestas tabelas, observa-se que é necessário compatibilizar as metodologias. Para isto, alguns grupos de MARRERO e GANI [3] precisam ser divididos em agrupamentos mais simples, como apresentado pela Tabela 5.7.

Tabela 5.6: Grupos SAFT- γ Mie selecionados para representação das moléculas.

	Estrutura MG	Descrição
0	CH_3	C alifático primário
1	CH_2	C alifático secundário
2	CH	C alifático terciário
3	C	C alifático quaternário
4	aCH	C aromático
5	$aC - CH_2$	C aromático ligado a C secundário
6	$aC - CH$	C aromático ligado a C terciário
7	$CH_2 =$	C primário ligado por ligação insaturada dupla
8	$CH =$	C secundário ligado por ligação insaturada dupla
9	cCH_2	C naftênico
10	OH	Hidroxila genérica
11	NH_2	NH_2 genérico
12	N	N genérico
13	cN	N num anel
14	$C =$	C terciário ligado por ligação insaturada dupla
15	$aC - CH_3$	C aromático ligado a uma metila
16	cCH	C naftênico substituído

Tabela 5.7: Equivalência entre grupos de MARRERO e GANI [3] e os grupos SAFT- γ Mie. O grupo aC em vermelho não está contemplado nos parâmetros propostos por HASLAM *et al.* [7]. Este grupo foi incluído, e teve seus parâmetros estimados, neste trabalho.

Grupo MG		Grupo SAFT- γ Mie
CH_3	\rightarrow	CH_3
CH_2	\rightarrow	CH_3
CH	\rightarrow	CH
aCH	\rightarrow	aCH
nCH_2	\rightarrow	cCH_2
nCH	\rightarrow	cCH
$aCfaC$	\rightarrow	aC
$aCfnC$	\rightarrow	aC
$aC - CH_3$	\rightarrow	$aC - CH_3$
$aC - CH_2$	\rightarrow	$aC - CH_2$
$aC - CH$	\rightarrow	$aC - CH$
$aC - C$	\rightarrow	$aC + C$
aN	\rightarrow	N
$CH_2 - SH$	\rightarrow	CH_2
$CH_2 - NH_2$	\rightarrow	$CH_2 + NH_2$
$aCqq$	\rightarrow	aC
$aC - S$	\rightarrow	aC
$aC - N$	\rightarrow	$aC + N$
$aC - O$	\rightarrow	$aC + O$
SH	\rightarrow	-
NH_2	\rightarrow	NH_2
OH	\rightarrow	OH
$CH_2 - CO$	\rightarrow	$CH_2 + C + OH$
$CH_3 - CO$	\rightarrow	$CH_3 + C + OH$
$CH - CO$	\rightarrow	$CH + C + OH$
$aC - CO$	\rightarrow	$aC + C + OH$
COH	\rightarrow	$C + OH$
$aC - COH$	\rightarrow	$aC + C + OH$
C	\rightarrow	C
$CH_2 = CH$	\rightarrow	$CH_2 = + CH =$
$CH = CH$	\rightarrow	$CH = + CH =$
$CH_2 = C$	\rightarrow	$CH_2 = + C =$
$CH = C$	\rightarrow	$CH = + C =$
$C = C$	\rightarrow	$C = + C =$
$CH_2 = C = CH$	\rightarrow	$CH_2 = + C = + CH =$
$CH_2 = C = C$	\rightarrow	$CH_2 = + C = + C =$
$CH = C = CH$	\rightarrow	$CH = + C = + CH =$

Algumas aproximações foram feitas nesta compatibilização para alguns grupos, principalmente os que envolvem heteroátomos. É sabido que o comportamento, e portanto os parâmetros, de algumas funções orgânicas, como por exemplo álcool e cetona, são bastante diferentes, mas ambas as funções foram consideradas como hidroxila na abordagem SAFT- γ Mie. Além disso, ainda não há grupos contendo enxofre na SAFT- γ Mie, e este átomo foi ignorado na compatibilização das metodologias. No entanto, como trata-se de uma pequena quantidade de heteroátomos na mistura, acredita-se que esta consideração não influencie significativamente a modelagem do equilíbrio de fases presente na desasfaltação. Fica como recomendação para trabalhos futuros a expansão e reparametrização dos grupos SAFT- γ Mie a fim de contemplar todas as estruturas e funções orgânicas presentes nas moléculas oriundas da reconstrução molecular.

Para o carbono, um das suas forma, o aromático substituído (aC), não está disponível no modelo SAFT- γ Mie. Este grupo é bastante abundante na fração de petróleo estudada por aparecer principalmente entre anéis aromáticos condensados, estruturas típicas nas moléculas do resíduo de vácuo. Por este motivo, optou-se por estimar os principais parâmetros SAFT deste grupo, como apresentado a seguir.

5.2.1 Incluindo o grupo carbono aromático substituído (aC) na SAFT- γ Mie

Inicialmente tentou-se considerar o carbono aromático substituído (aC) como sendo o aromático não substituído (aCH), por serem os grupos mais semelhantes dentre as opções disponíveis atualmente na abordagem SAFT- γ Mie. No entanto, esta aproximação se mostrou muito grosseira quando avaliadas as propriedades de componentes puros, o balanço de hidrogênio e a densidade calculada para o resíduo de vácuo a partir dessa consideração.

Assim, propõe-se criar um novo grupo para a SAFT- γ Mie cujos parâmetros forma estimados utilizando-se dados de densidade e pressão de vapor de 7 substâncias puras. Além destas, outras 3 substâncias contendo os mesmos grupos foram utilizadas para validação dos parâmetros. Estes dados experimentais foram coletados em YAWS [6].

Foram estimados os parâmetros SAFT- γ Mie do grupo aC , (S_k , σ_{kk} , ϵ_{kk} e λ_{kk}^r). O parâmetro referente ao expoente atrativo do potencial Mie (λ_{kk}^a) e o parâmetro referente ao número de segmentos do grupo foram mantidos constante no valor de

6 e 1, respectivamente. Da mesma forma, o número de segmentos do grupo (ν_k^*) foi mantido em 1. Além dos parâmetros individuais, foram também estimados os parâmetros de interação binária entre o aC e os outros grupos considerados mais importantes para estas substâncias, e para o fenômeno que se deseja modelar. Assim, os parâmetros binários ϵ_{kl} entre aC e os grupos CH_3 , CH_2 , aCH , $aCCH_3$ e $aCCH_2$ também foram estimados. Apenas as informações dos componentes puros foram utilizadas para estimação de todos os parâmetros, ou seja, os resultados do equilíbrio de fases não foram levados em conta neste processo.

Para esta estimação de parâmetros foi utilizada novamente a inferência Bayesiana livre de verossimilhança, contida no pacote **elfi**, exatamente como descrito na Seção 4.1.5, mas utilizando a distância euclidiana em substituição a distância de Mahalanobis, para evitar o cálculo desnecessário da matriz de covariâncias. Os valores alcançados para os parâmetros do grupo aC estão apresentados na Tabela 5.8, e os parâmetros binários na Tabela 5.9. A distribuição a posteriori dos parâmetros são apresentadas a partir da média e dos limites inferiores e superiores ($Lim_{inf}90\%$ e $Lim_{sup}90\%$) dos intervalos de credibilidade de 90% (MACIEL [1]). Estas tabelas também apresentam o indicador de convergência das cadeias de Markov (\hat{R}).

Tabela 5.8: Estimativa dos parâmetros para o grupo aC . Médias das distribuições a posteriori, limites inferiores e superiores dos intervalo de credibilidade de 90% ($Lim_{inf}90\%$ e $Lim_{sup}90\%$) e parâmetro de convergência das cadeias de Markov (\hat{R}).

Parâmetro	Média	$Lim_{inf}90\%$	$Lim_{sup}90\%$	\hat{R}
S_k	0,25917	0,15032	0,65646	1,0067
$\sigma_{kk}/\text{Å}$	3,4373	2,0773	5,0727	1,0037
λ_{kk}^r	26,633	20,268	29,242	1,0016
$(\epsilon_{kk}/k_b)/K$	451,47	243,52	800,58	1,0034

Tabela 5.9: Estimativa dos parâmetros binários $(\epsilon_{kl}/k_b)/K$ entre o grupo aC e os demais. Médias das distribuições a posteriori, limites inferiores e superiores dos intervalo de credibilidade de 90% ($Lim_{inf}90\%$ e $Lim_{sup}90\%$) e parâmetros de convergência das cadeias de Markov (\hat{R}).

Grupo k	Grupo l	Média	$Lim_{inf}90\%$	$Lim_{sup}90\%$	\hat{R}
aC	CH_3	1061,70	468,32	1683,63	0,9998
aC	CH_2	611,51	288,34	1313,04	0,9994
aC	aCH	751,42	418,34	1526,17	1,0062
aC	$aCCH_2$	1876,00	1493,47	1975,28	1,0005
aC	$aCCH_3$	280,78	215,39	537,28	0,9992

É possível verificar a convergência das cadeias observando-se a proximidade dos valores de \hat{R} a 1. Observa-se também que as distribuições a posteriori obtidas apresentam um amplo intervalo de credibilidade de 90%, principalmente para os binários. É sabido que os parâmetros seriam melhores estimados se os dados experimentais destas novas moléculas fossem adicionadas ao banco de dados original de HASLAM *et al.* [7], e todo o modelo fosse reparametrizado considerando-se estas novas informações. Esta abordagem seria mais consistente, além de estimar também os parâmetros cruzados deste novo grupo com outros não estimados. No entanto, como o objetivo deste trabalho não é alterar a estrutura original do modelo SAFT- γ Mie, e sim compatibilizar a metodologia de reconstrução molecular a esta equação de estado, esta abordagem mais simplificada foi adotada.

A partir dos valores médios das distribuições a posteriori dos parâmetros, foram geradas as curva de densidade e pressão de vapor para as moléculas de referência, como apresentado na Figura 5.3. A partir destas curvas é possível observar uma satisfatória aderência entre as propriedades experimentais e calculadas, utilizando os parâmetros estimados, tanto para as moléculas cujas propriedades foram contempladas na estimação, quanto para as de validação.

Uma vez definido os grupos SAFT, que agora totalizam 18 com a inclusão do aC , e seus parâmetros, é possível calcular as condições de equilíbrio de fases e comparar os resultados com os dados experimentais, como discutido a seguir.

5.3 Modelagem e premissas do equilíbrio de fases

Como mencionado anteriormente, foi utilizado o pacote SGTPy[96] (MEJÍA *et al.* [97]) para realização dos cálculos de equilíbrio de fases envolvendo a equação de estado SAFT- γ Mie. Este pacote permite a criação de moléculas a partir dos grupos deste modelo e disponibiliza algumas funções relacionadas ao equilíbrio de fases, dentre elas, uma para os cálculos de equilíbrio líquido-líquido, a função lle , que foi utilizada neste trabalho.

Foi criada uma corrente para representação do resíduo de vácuo carregando-se as moléculas oriundas da reconstrução molecular, e suas composições, utilizando a compatibilização apresentada. Algumas propriedades desta corrente podem ser calculadas utilizando-se a abordagem SAFT- γ Mie. Dentre elas, a densidade e a temperatura de ebulição das espécies e, portanto, a curva de destilação da corrente, que são utilizadas para avaliar a compatibilidade das metodologias, como

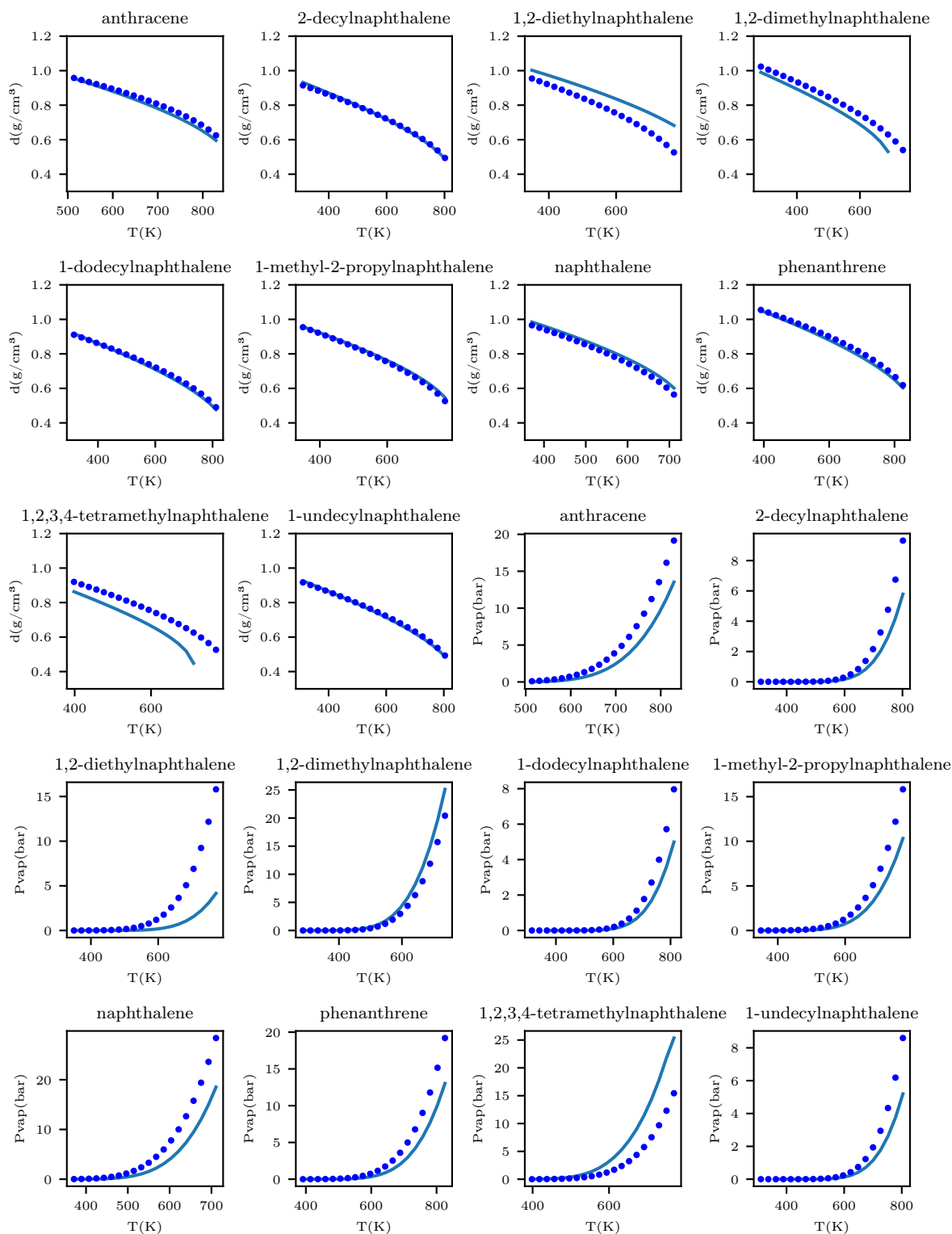


Figura 5.3: Comparação das densidades e pressões de vapor experimentais (YAWS [6]) e calculadas pela SAFT- γ Mie para as moléculas utilizadas na regressão dos parâmetros. As propriedades das moléculas 1,2-diethylnaphthalene, 1-dodecyl-naphthalene e 1-undecyl-naphthalene não foram utilizadas na regressão, e estão sendo utilizadas para validação dos parâmetros estimados.

apresentada no Capítulo 6. Uma segunda corrente contendo apenas o solvente propano foi criada e misturada a primeira, em quantidade molar suficiente para atingir a RSO desejada.

A partir da adição de propano e definindo a pressão e temperatura do experimento, o cálculo do equilíbrio líquido-líquido foi realizado considerando um único estágio de equilíbrio para representação dos ensaios realizados na célula PVT. Uma estimativa inicial de composição das fases é dada sendo, a composição do solvente puro fornecida para uma das fases, e a composição do RV puro para a outra.

Não foi considerada a associação entre moléculas. Esta premissa foi também adotada por outros autores neste mesmo contexto, uma vez que, acredita-se que a diferença de tamanho entre as moléculas e a afinidade entre seus grupos sejam as principais causas da separação destas espécies (DAVID TING *et al.* [70], NEUHAUS *et al.* [73]). Fica como recomendação para trabalhos futuros a avaliação desta possibilidade.

As fases são separadas em correntes distintas, e o solvente é removido de ambas as correntes, dando origem ao ODES e o RASF calculados. Estas correntes, e o próprio resíduo de vácuo reconstruído, possuem as mesmas moléculas com composições diferentes. As propriedades das correntes ODES e RASF são calculadas utilizando-se a mesma metodologia apresentada anteriormente na Seção 3.6. Também foram calculadas propriedades utilizando o próprio modelo SAFT- γ Mie. Estes resultados são apresentados e discutidos no próximo capítulo.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes a três aspectos deste trabalho. Primeiramente, é feita uma avaliação da reconstrução molecular em si, ou seja, quanto a capacidade das moléculas geradas pelo modelo de representar a fração de petróleo desejada. Em seguida, é avaliada a compatibilização entre o resultado da reconstrução molecular e a equação de estado por contribuição de grupos SAFT- γ Mie, comparando-se as propriedades calculadas por esta equação de estado com os valores obtidos pela reconstrução molecular e os dados experimentais disponíveis. O terceiro aspecto diz respeito ao desempenho desta equação de estado no cálculo do equilíbrio de fases líquido-líquido da mistura do resíduo de vácuo com o solvente. Tais resultados são comparados aos dados experimentais de equilíbrio de fases levantados experimentalmente em laboratório tanto em termos de rendimento quanto das propriedades físicas em cada fase.

6.1 Resultados da Reconstrução Molecular

6.1.1 Validação do Modelo e da Redução por Amostragem

DE OLIVEIRA *et al.* [8] apresentou a reconstrução em duas etapas (reconstrução estocástica e maximização entrópica), apresentando uma mistura final de 5000 moléculas. MACIEL [1] adicionou uma etapa intermediária com objetivo de reduzir o número de moléculas, baseada na técnica de partição orientada a medoides, apresentando uma mistura final de 100 moléculas. Nesta dissertação, propõe-se uma metodologia diferente para redução do número de moléculas, a redução por amostragem, também apresentando uma mistura final de 100 moléculas. Para validação da metodologia proposta, reconstruiu-se as mesmas correntes apresentadas por DE OLIVEIRA *et al.* [8] e MACIEL [1], os RVs Maya e Ural.

As Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam as reconstruções para os RVs Ural e Maya, respectivamente. Os resultados experimentais foram obtidos em DE OLIVEIRA *et al.* [8]. Também são apresentados os resultados das reconstruções de MACIEL [1], utilizando o método de partição orientada a medóides (POM) para redução do número de moléculas, e os resultados das reconstruções realizadas nesta dissertação, utilizando a redução por amostragem.

Comparando os resultados dos métodos de redução do número de moléculas (colunas RA e POM) com os valores experimentais das correntes (colunas Exp), observa-se que o método POM apresenta uma melhor capacidade de atingir as propriedades experimentais. No entanto, quando se observa a capacidade do método de manter as propriedades da etapa anterior de reconstrução estocástica, o método de redução por amostragem apresentou um melhor desempenho. Esta diferença é mais perceptível quando se tratam das propriedades que mapeiam as estruturas das moléculas, como as análises GCMS e SFC. Para ilustrar este efeito, as Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam entre parêntesis os erros percentuais entre a etapa de redução do número de moléculas e a etapa anterior, ou em relação os dados experimentais.

Quando se comparam os resultados finais da reconstrução, após a etapa de maximização entrópica (colunas ME), com os valores experimentais fornecidos (colunas Exp), observa-se que ambas as metodologias são válidas e representam de forma satisfatória as propriedades experimentais. Quando se observam as outras propriedades calculadas, mais uma vez, a redução por amostragem é o método que melhor mantém as propriedades da etapa de reconstrução estocástica.

Este desempenho é esperado, uma vez que as propriedades calculadas na etapa de reconstrução estocástica não foram fornecidas ao método de clusterização POM. MACIEL [1] não explorou a possibilidade de fornecer estas informações, nem esta dissertação, ficando como recomendação para trabalhos futuros. Há de se observar um aumento significativo do número de variáveis de entrada para a etapa de redução. O conjunto das propriedades experimentais corresponde à 10 informações (1 de *MW*, 4 da análise elementar, 1 do RMNC, 3 do SARA e 1 referente a curva de destilação). O conjunto total de propriedades correspondem a 28 informações, sendo 18 adicionais ao conjunto anterior (1 de densidade, 2 de RMNC, 5 de RMNH, 7 de GCMS e 3 de SFC).

Dada as observações destacadas e os resultados apresentados, tem-se a validação da metodologia de redução por amostragem, bem como da capacidade da reconstrução molecular proposta em representar as correntes de literatura.

Tabela 6.1: Propriedades experimentais e calculadas em duas reconstruções do RV de validação Ural. A primeira utiliza o método de partição orientada a medóides (*POM*), proposto por MACIEL [1]. A segunda utiliza a redução por amostragem (*RA*). *Exp* indica os valores experimentais obtidos em DE OLIVEIRA *et al.* [8], *RE* os resultados da reconstrução estocástica e *ME* da maximização entrópica.

Propriedade	Exp	RE	1 POM	ME	RE	2 RA	ME
<i>MW</i> (g/mol)	727	716	711 (2,2%)*	727	716	718 (1,2%)*	727
ρ (g/cm ³)	-	1,1087	1,1062 (0,2%) [†]	1,0882	1,1083	1,0960 (1,1%) [†]	1,0829
MCR (% mássico)	-	35,9	35,6 (0,7%) [†]	33,5	35,7	33,7 (5,7%) [†]	35,3
C	85,47	85,77	85,79 (0,4%)*	85,47	85,76	85,63 (0,2%)*	85,47
Análise H	10,60	10,18	10,20 (3,7%)*	10,60	10,19	10,26 (3,2%)*	10,60
Elementar S	2,72	2,96	2,75 (1,0%)*	2,72	2,97	2,90 (6,5%)*	2,72
(% mássico) N	0,58	0,68	1,02 (75%)*	0,58	0,70	0,84 (45%)*	0,58
O	0,63	0,41	0,24 (62%)*	0,63	0,39	0,38 (40%)*	0,63
<i>C</i> ^{Sat}	72,8	66,9	67,1 (7,9%)*	72,9	67,0	66,4 (8,7%)*	73,0
RMNC <i>C</i> ^{Insat}	27,2	33,1	32,9 (21%)*	27,1	33,0	33,6 (23%)*	27,0
(% molar) <i>C</i> ^{Aro} Alquil	-	5,6	5,8 (4,0%) [†]	5,2	5,7	5,4 (5,4%) [†]	4,7
<i>C</i> ^{Aro} H	-	8,6	8,4 (2,1%) [†]	6,1	8,5	9,5 (12%) [†]	6,4
<i>H</i> ^{Sat}	-	93,83	93,98 (0,2%) [†]	95,79	93,87	93,19 (0,7%) [†]	96,63
<i>H</i> ^{Aro}	-	6,17	6,02 (2,4%) [†]	4,21	6,13	6,81 (11%) [†]	4,37
RMNH <i>H</i> ^{α}	-	10,74	11,36 (5,7%) [†]	9,35	10,86	10,02 (7,8%) [†]	8,40
(% molar) <i>H</i> ^{β}	-	70,15	68,81 (1,9%) [†]	72,28	70,07	69,70 (0,5%) [†]	73,48
<i>H</i> ^{γ}	-	12,94	13,82 (6,8%) [†]	14,16	12,93	13,48 (4,2%) [†]	13,75
TMC	-	16,67	17,20 (3,2%) [†]	15,91	16,65	18,34 (10,2%) [†]	17,66
S	11,7	8,8	9,0 (23%)*	11,7	8,8	8,8 (25%)*	11,7
SARA A	46,1	44,7	44,3 (3,9%)*	46,1	45,1	42,0 (8,9%)*	46,1
(% mássico) R	37,6	37,3	37,7 (0,2%)*	37,6	36,8	39,6 (5,3%)*	37,6
A	4,6	9,1	9,0 (95%)*	4,6	9,3	9,6 (110%)*	4,6
Par	-	1,3	0,3 (80%) [†]	1,0	1,5	1,7 (14%) [†]	2,3
Naf	-	7,5	8,8 (17%) [†]	10,7	7,3	7,1 (3,7%) [†]	9,4
MonoAro	-	6,7	9,4 (40%) [†]	10,5	6,8	5,2 (24%) [†]	4,1
GCMS DiAro	-	4,5	4,5 (1,2%) [†]	9,3	4,5	5,2 (15%) [†]	11,9
(% mássico) TriAro	-	3,8	10,1 (163%) [†]	5,3	3,6	2,7 (25%) [†]	1,4
TetraAro	-	3,6	0,0 (100%) [†]	0,0	3,0	2,4 (20%) [†]	2,7
Penta+Aro	-	12,6	10,6 (16%) [†]	8,2	13,3	13,9 (4,3%) [†]	9,5
SulfurAro	-	60,0	56,3 (6,1%) [†]	55,0	59,9	61,9 (3,3%) [†]	58,6
Sat	-	8,8	9,0 (2,9%) [†]	11,7	8,8	8,8 (0,8%) [†]	11,7
SFC MonoAro	-	14,2	12,2 (14%) [†]	14,7	14,7	15,4 (4,4%) [†]	16,6
(% mássico) DiAro	-	12,8	15,0 (17%) [†]	21,3	12,6	12,6 (0,5%) [†]	23,0
PoliAro	-	64,3	63,8 (0,8%) [†]	52,3	63,9	63,2 (1,0%) [†]	48,7
5%	496	471	430 (13%)*	481	464	462 (6,8%)*	490
10%	520	543	550 (5,7%)*	521	537	527 (1,3%)*	527
20%	550	627	615 (12%)*	555	627	578 (5,1%)*	549
30%	574	697	692 (21%)*	575	697	681 (19%)*	577
Destilação 40%	-	762	734 (3,8%) [†]	785	767	774 (0,9%) [†]	785
(% mássico) 50%	-	826	834 (0,9%) [†]	855	838	847 (1,1%) [†]	906
(°C) 60%	-	898	879 (2,0%) [†]	996	898	910 (1,3%) [†]	983
70%	-	971	962 (0,9%) [†]	1016	969	977 (0,9%) [†]	1023
80%	-	1054	1053 (0,1%) [†]	1095	1045	1064 (1,8%) [†]	1101
90%	-	1161	1205 (3,8%) [†]	1241	1161	1161 (0,0%) [†]	1195
95%	-	1247	1276 (2,3%) [†]	1289	1271	1196 (5,9%) [†]	1266

* - Erro percentual em relação ao dado experimental.

† - Erro percentual em relação ao resultado da reconstrução estocástica.

Tabela 6.2: Propriedades experimentais e calculadas em duas reconstruções do RV de validação Maya. A primeira utiliza o método de partição orientada a medóides (*POM*), proposto por MACIEL [1]. A segunda utiliza a redução por amostragem (*RA*). *Exp* indica os valores experimentais obtidos em DE OLIVEIRA *et al.* [8], *RE* os resultados da reconstrução estocástica e *ME* da maximização entrópica.

Propriedade	Exp	RE	1 POM	ME	RE	2 RA	ME
<i>MW</i> (g/mol)	764	7049	784 (2,7%)*	764	789	756 (1,1%)*	764
ρ (g/cm ³)	-	1,1110	1,1110 (0,0%) [†]	1,1204	1,1121	1,1093 (0,2%) [†]	1,1228
MCR (% mássico)	-	40,7	40,7 (0,0%) [†]	40,3	41,3	39,2 (5,2%) [†]	41,0
C	85,20	85,44	85,59 (0,5%)*	85,20	85,43	85,35 (0,2%)*	85,20
Análise H	10,12	10,19	10,20 (0,8%)*	10,12	10,16	10,19 (0,7%)*	10,12
Elementar S	3,50	3,78	3,53 (1,0%)*	3,5	3,81	3,81 (8,9%)*	3,5
(% mássico) N	0,58	0,27	0,39 (34%)*	0,58	0,26	0,31 (46%)*	0,58
O	0,60	0,32	0,29 (53%)*	0,60	0,33	0,34 (44%)*	0,60
<i>C</i> ^{Sat}	69,5	69,5	69,4 (0,2%)*	69,5	69,1	69,4 (0,1%)*	69,6
RMNC <i>C</i> ^{Insat}	30,5	30,5	30,6 (0,3%)*	30,5	30,9	30,6 (0,2%)*	30,4
(% molar) <i>C</i> ^{Aro} <i>Alquil</i>	-	4,4	4,9 (11%) [†]	5,1	4,5	4,9 (9,7%) [†]	4,7
<i>C</i> ^{Aro} <i>H</i>	-	7,7	7,9 (2,0%) [†]	7,4	7,8	7,8 (1,0%) [†]	6,4
<i>H</i> ^{Sat}	-	94,50	94,38 (0,1%) [†]	94,71	94,40	94,48 (0,1%) [†]	95,23
<i>H</i> ^{Aro}	-	5,50	5,62 (2,1%) [†]	5,29	5,60	5,52 (1,5%) [†]	4,77
RMNH <i>H</i> ^{α}	-	8,32	9,33 (12,1%) [†]	9,75	8,52	9,42 (10,5%) [†]	10,28
(% molar) <i>H</i> ^{β}	-	73,15	71,41 (2,4%) [†]	69,92	72,87	70,36 (3,4%) [†]	71,37
<i>H</i> ^{γ}	-	13,05	13,64 (4,7%) [†]	15,04	13,01	14,70 (13%) [†]	13,59
TMC	-	17,73	17,63 (0,6%) [†]	14,49	17,78	17,35 (2,4%) [†]	14,77
S	12,9	18,0	17,7 (37%)*	12,9	18,1	16,2 (26%)*	12,9
SARA A	38,7	27,6	27,3 (30%)*	38,7	27,6	30,7 (21%)*	38,7
(% mássico) R	34,2	36,1	36,7 (7,4%)*	34,2	36,3	39,8 (16%)*	34,2
A	14,2	18,3	18,3 (29%)*	14,2	18,0	13,3 (6,3%)*	14,2
Par	-	2,7	1,1 (61%) [†]	0,8	2,7	2,8 (1,3%) [†]	1,9
Naf	-	15,3	16,6 (9,0%) [†]	12,1	15,3	13,4 (13%) [†]	11,0
MonoAro	-	3,1	7,2 (133%) [†]	4,8	2,8	3,4 (20%) [†]	7,3
GCMS DiAro	-	1,2	3,7 (208%) [†]	6,3	1,3	1,9 (46%) [†]	2,8
(% mássico) TriAro	-	1,0	0,0 (100%) [†]	0,0	1,1	1,1 (3,2%) [†]	1,1
TetraAro	-	0,9	0,0 (100%) [†]	0,0	1,2	1,2 (5,7%) [†]	1,6
Penta+Aro	-	4,4	0,4 (91%) [†]	0,7	3,9	4,3 (12%) [†]	2,7
SulfurAro	-	71,4	71 (0,5%) [†]	75,2	71,6	71,9 (0,4%) [†]	71,6
Sat	-	18,0	17,7 (1,7%) [†]	12,9	18,1	16,2 (10%) [†]	12,9
SFC MonoAro	-	10,4	13,1 (25,3%) [†]	14,9	9,6	11,2 (17%) [†]	17,5
(% mássico) DiAro	-	9,0	7,1 (22%) [†]	8,7	9,8	11,2 (17%) [†]	9,5
PoliAro	-	62,5	62,2 (0,6%) [†]	63,5	62,5	62,0 (0,9%) [†]	60,1
5%	484	502	470 (2,9%)*	487	500	495 (2,2%)*	496
10%	520	567	567 (9,1%)*	527	565	545 (4,8%)*	519
20%	558	653	710 (27%)*	556	657	606 (8,9%)*	560
30%	585	738	741 (27%)*	588	739	688 (18%)*	587
Destilação 40%	-	815	800 (1,9%) [†]	884	813	816 (0,3%) [†]	842
(% mássico) 50%	-	891	890 (0,1%) [†]	930	888	910 (2,4%) [†]	994
(°C) 60%	-	970	956 (1,5%) [†]	1065	959	977 (1,9%) [†]	1024
70%	-	1050	1013 (3,5%) [†]	1140	1044	1023 (2,0%) [†]	1103
80%	-	1151	1129 (1,9%) [†]	1232	1139	1104 (3,1%) [†]	1239
90%	-	1273	1301 (2,2%) [†]	1407	1274	1277 (0,3%) [†]	1355
95%	-	1378	1400 (1,6%) [†]	1514	1370	1364 (0,4%) [†]	1498

* - Erro percentual em relação ao dado experimental.

† - Erro percentual em relação ao resultado da reconstrução estocástica.

Quanto as curvas de destilação, como apresentado nas Tabelas 6.1 e 6.2 e na Figura 6.1, é importante observar que aparecem descontinuidades não condizentes com a forma natural deste tipo de análise. Isto se deve, muito provavelmente, a uma incompatibilidade entre as correlações utilizada para as análises SARA e para temperatura de ebulição das moléculas, como discutido por DE OLIVEIRA *et al.* [8]. A correlação utilizada para análise SARA, proposta por WIEHE [84], leva em conta altos valores de massa molar dos asfaltenos, acima 1000, em sua fundamentação, o que se mostra incompatível com a correlação de temperatura de ebulição utilizada, causando esta descontinuidade na curva. Outros autores, como por exemplo HSU e ROBINSON [98], no Capítulo 6, indicam a existência de moléculas asfálticas com massa molar significativamente mais baixas, na ordem de 400 a 700. No entanto, a definição da massa molar das macromoléculas (resinas e asfaltenos) é uma discussão ainda em aberto na comunidade científica. Não é o objetivo desta dissertação se aprofundar nesta discussão. Assim, independente do valor de massa molar dos asfaltenos, o importante a ser observado é que a análise SARA, como dado de entrada da reconstrução, pode resultar em uma curva de destilação calculada incoerente com os valores experimentais. E caso contrário, a curva de destilação como dado de entrada, pode resultar em uma análise SARA calculada não consistente com os valores medidos da corrente.

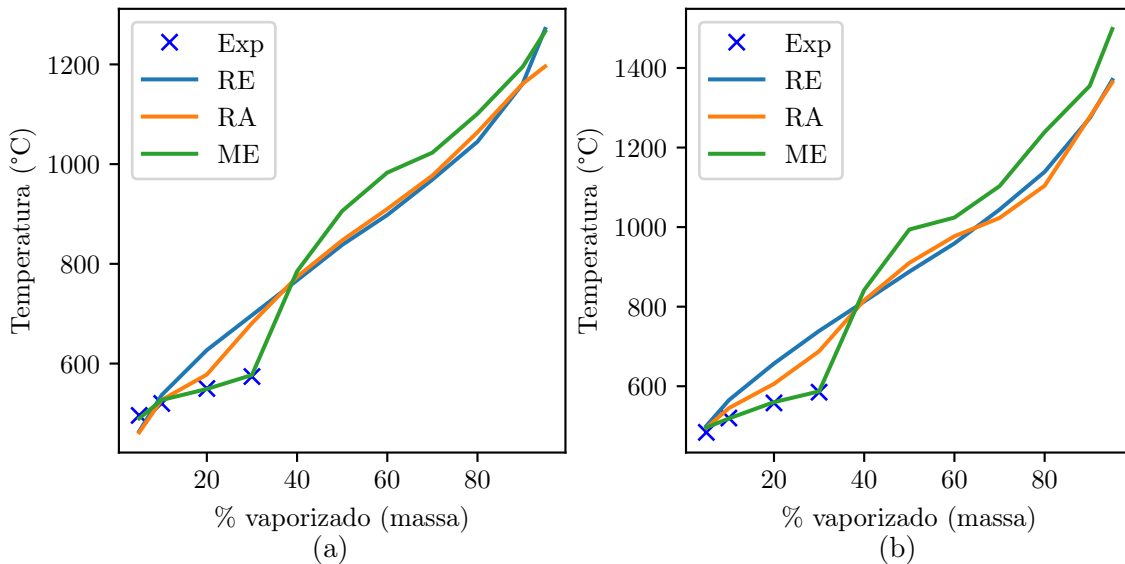


Figura 6.1: Curva de destilação em cada etapa para os RVs de validação Maya e Ural. *Exp* indica os valores experimentais, *RE* da etapa de reconstrução estocástica, *RA* da etapa de redução do número de moléculas por amostragem e *ME* da etapa de maximização entrópica. (a) RV Ural; (b) RV Maya.

A análise SARA em si não é a causa desta distorção, e sim as correlações que classificam as moléculas reconstruídas em cada família. No entanto, para classificar se uma molécula é saturada, não é necessária uma correlação, apesar dela existir. Basta inspecionar a molécula e verificar a ausência de insaturações, como discutido no Seção 3.5, o que habilita o uso deste valor sem incompatibilidade.

Assim, entende-se que a metodologia proposta atende ao que se propõe, desde que se selecione qual análise, destilação ou SARA, se deseja utilizar. Como, para descrever os processos de refino de petróleo, a curva de destilação é uma informação fundamental, esta é preferida daqui em diante neste trabalho.

6.1.2 Reconstruções dos RVs para o equilíbrio de fases

A metodologia de reconstrução molecular adotada nesta dissertação foi apresentada nos Capítulos 3 e 4. Tais procedimento foram aplicado aos RVs apresentados na Tabela 5.1 do capítulo anterior. Algumas destas informações foram alimentadas como dado de entrada da reconstrução. Outras não foram fornecidas e são, então, usadas para avaliar a capacidade preditiva do método. Optou-se por utilizar como dados de entrada a ressonância magnética nuclear do carbono (RMNC), contendo apenas o teor de carbono saturado e insaturado, a análise elementar (CHSNO), o resíduo de carbono micro (MCR), a curva de destilação e apenas o teor de saturados da análise SARA, como discutido anteriormente.

As duas primeiras análises (RMNC e CHSNO) fornecem informações, em termos proporcionais, dos tipos de átomos presentes nas moléculas. Estas informações também estão disponíveis para os produtos do equilíbrio de fases levantados experimentalmente. No entanto, moléculas de diversos tamanhos podem conter as mesmas proporções destas estruturas. Assim, mais alguma informação é necessária para estimar melhor o tamanho das moléculas. Por esse motivo, a curva de destilação é fornecida e a quantidade de átomos, e sua distribuição, nas moléculas são informações obtidas por esta análise. Além destas, o MCR traz informações a respeito da quantidade total de anéis na fração mais pesada (GUO *et al.* [99]). Os saturados da análise SARA indicam o teor de moléculas saturadas, e não o de carbonos. Estas propriedades formam o conjunto de informações utilizadas para as realizações das reconstruções moleculares deste trabalho.

Mesmo que algumas propriedades não sejam utilizadas, a reconstrução molecular continua sendo possível e válida. No entanto, quanto mais informações forem

inseridas, mais representativa será a mistura gerada pela metodologia proposta. Desta forma, o conjunto de informações varia com o objetivo da reconstrução molecular a ser realizada, e com a disponibilidade de análises em cada caso.

Como discutido anteriormente no Capítulo 4, a reconstrução molecular possui uma natureza estocástica inerente ao procedimento de geração das moléculas. Para avaliação desta aleatoriedade e sua implicação no equilíbrio de fases, foram realizadas 5 reconstruções para cada RV. Os parâmetros destas reconstruções estão apresentados na Tabela 6.3, onde é possível verificar que todas elas estimaram parâmetros similares, e com valores do critério de convergência \hat{R} próximos a 1, indicando a convergência das cadeias de Markov, como discutido por MACIEL [1].

Tabela 6.3: Valores do parâmetros estimados, e o critério de convergência \hat{R} , para as 5 reconstruções dos RVs A e B.

Parâmetro	RV A									
	1		2		3		4		5	
	valor	\hat{R}	valor	\hat{R}	valor	\hat{R}	valor	\hat{R}	valor	\hat{R}
θ_1	0,0182	1,0005	0,0184	1,0005	0,0110	1,0040	0,0284	1,0004	0,0296	1,0003
θ_2	0,1939	1,0000	0,1361	0,9999	0,1633	0,9996	0,0831	1,0004	0,1207	1,0007
θ_3	0,9503	0,9997	0,9514	0,9996	0,9567	1,0007	0,9700	1,0017	0,9457	0,9997
θ_4	0,4183	1,0039	0,4232	1,0023	0,4519	1,0010	0,5907	1,0009	0,4266	1,0021
θ_5	0,7847	1,0064	0,8795	1,0000	0,8794	1,0077	0,8648	1,0017	0,8528	1,0039
θ_6	0,4672	0,9998	0,5383	1,0008	0,5163	1,0000	0,5054	0,9995	0,4828	1,0002
θ_7	4,0927	1,0015	3,1728	1,0000	3,1385	0,9993	3,3554	0,9998	3,0732	0,9997
θ_8	4,9035	1,0002	3,5651	0,9997	3,5230	1,0003	3,7632	0,9999	3,5609	1,0006
θ_9	10,422	1,0014	26,465	0,9994	22,397	1,0008	31,875	0,9997	17,390	0,9997

Parâmetro	RV B									
	1		2		3		4		5	
	valor	\hat{R}	valor	\hat{R}	valor	\hat{R}	valor	\hat{R}	valor	\hat{R}
θ_1	0,0317	1,0060	0,0216	1,0001	0,0217	1,0029	0,0265	1,0003	0,0216	1,0016
θ_2	0,1577	1,0063	0,1842	0,9998	0,1630	1,0013	0,1632	1,0032	0,1747	1,0001
θ_3	0,9428	1,0008	0,9437	1,0001	0,9410	0,9993	0,9389	1,0021	0,9567	0,9995
θ_4	0,6368	1,0023	0,2763	1,0047	0,6028	1,0027	0,4194	1,0026	0,3644	1,0006
θ_5	0,8541	1,0020	0,8607	1,0068	0,8375	1,0081	0,8412	1,0004	0,8096	1,0047
θ_6	0,7042	1,0011	0,6009	1,0001	0,6990	1,0006	0,7892	1,0016	0,7714	1,0027
θ_7	2,7335	0,9998	3,3441	1,0003	3,1615	0,9999	3,3095	1,0000	3,2844	0,9999
θ_8	3,0866	0,9995	3,7455	0,9997	3,5072	1,0001	3,4956	1,0007	3,6225	1,0006
θ_9	42,885	1,0025	60,633	1,0013	47,261	1,0013	48,401	1,0021	50,567	1,0018

As propriedades das reconstruções para os RVs em cada etapa são apresentadas no Apêndice C e o Apêndice A apresenta as moléculas geradas para uma delas, como exemplo. Para facilitar a observação dos resultados, as Tabelas 6.4 e 6.5 e a Figura 6.2 apresentam a média destas 5 reconstruções para cada RV, nas 3 etapas. Sendo, RE referente aos resultados da reconstrução estocástica, RA da redução por amostragem e ME da maximização entrópica.

Tabela 6.4: Propriedades experimentais e da média das 5 reconstruções das três etapas para o RV A. RE indica a média das propriedades após a reconstrução estocástica, RA a média das propriedades após a redução do número de moléculas por amostragem e ME a média das propriedades após a maximização entrópica.

Propriedade	Experimental	RE	RA	ME
MW (g/mol)	-	580	566	537
ρ (g/cm ³)	1,0090	1,0759	1,0673	1,0704
MCR (% mássico)	17,8	26,0	19,9	17,8
Análise Elemental (% mássico)				
C	86,42	86,86	86,72	86,42
H	10,76	10,54	10,63	10,76
S	0,75	0,75	0,78	0,75
N	1,00	0,89	0,89	1,00
O	1,07	0,96	0,97	1,07
RMNC (% molar)				
C^{Sat}	71,0	66,5	67,5	71,3
C^{Insat}	29,0	33,5	32,5	28,7
$C^{Aro} Alquil$	7,6	4,7	4,7	4,8
$C^{Aro} H$	11,3	11,3	11,2	8,4
RMNH (% molar)				
H^{Sat}	93,27	91,97	92,15	94,19
H^{Aro}	6,67	8,03	7,85	5,81
H^α	12,66	8,21	8,13	8,26
H^β	61,03	70,38	70,59	73,00
H^γ	19,57	13,39	13,42	12,92
TMC	20,60	15,75	15,98	14,70
SARA (% mássico)				
S	12	13	14	12
A	37	58	61	75
R	33	25	24	12
A	18	4	1	1
GCMS (% mássico)				
Par	-	2,1	2,5	1,3
Naf	-	10,8	11,1	10,7
MonoAro	-	14,7	15,9	24,5
DiAro	-	11,9	13,3	18,4
TriAro	-	9,7	10,9	11,3
TetraAro	-	8,0	9,4	8,4
Penta+Aro	-	27,5	21,1	12,4
SulfurAro	-	15,2	15,8	13,0
SFC (% mássico)				
Sat	-	12,9	13,6	12,0
MonoAro	-	17,1	17,9	27,0
DiAro	-	14,2	16,1	22,0
PoliAro	-	55,8	52,4	39,1
Destilação (% mássico) (°C)				
5%	456	392	426	458
10%	527	454	487	526
20%	568	537	551	569
30%	596	598	595	596
40%	621	657	629	622
50%	646	714	674	646
60%	672	772	713	673
70%	702	838	762	703
80%	-	916	869	782
90%	-	1015	973	891
95%	-	1103	1055	984

Tabela 6.5: Propriedades experimentais e da média das 5 reconstruções das três etapas para o RV B. RE indica a média das propriedades após a reconstrução esto-
cástica, RA a média das propriedades após a redução do número de moléculas por
amostragem e ME a média das propriedades após a maximização entrópica.

Propriedade	Experimental	RE	RA	ME
MW (g/mol)	-	685	632	546
ρ (g/cm ³)	0,9770	1,0216	1,0081	1,0186
MCR (% mássico)	12,0	19,4	14,2	12,0
Análise Elemental (% mássico)				
C	86,87	86,50	86,40	86,87
H	11,53	11,34	11,48	11,53
S	0,50	0,67	0,65	0,50
N	0,83	1,03	1,04	0,83
O	0,26	0,46	0,43	0,27
RMNC (% molar)				
C^{Sat}	77,5	73,4	73,9	77,6
C^{Insat}	22,5	26,6	26,1	22,4
$C^{Aro} Alquil$	6,3	4,0	4,0	3,7
$C^{Aro} H$	8,3	9,0	9,3	6,6
RMNH (% molar)				
H^{Sat}	95,08	94,14	93,99	95,75
H^{Aro}	4,77	5,86	6,01	4,25
H^α	9,49	6,53	6,44	6,03
H^β	65,32	76,43	75,28	75,16
H^γ	20,27	11,18	12,26	14,55
TMC	21,55	23,58	23,83	17,66
SARA (% mássico)				
S	19	16	21	19
A	40	60	63	75
R	34	22	15	6
A	7	1	1	0
GCMS (% mássico)				
Par	-	2,1	2,5	1,3
Naf	-	10,8	11,1	10,7
MonoAro	-	14,7	15,9	24,5
DiAro	-	11,9	13,3	18,4
TriAro	-	9,7	10,9	11,3
TetraAro	-	8,0	9,4	8,4
Penta+Aro	-	27,5	21,1	12,4
SulfurAro	-	15,2	15,8	13,0
SFC (% mássico)				
Sat	-	12,9	13,6	12,0
MonoAro	-	17,1	17,9	27,0
DiAro	-	14,2	16,1	22,0
PoliAro	-	55,8	52,4	39,1
Destilação (% mássico) (°C)				
5%	490	423	454	485
10%	525	502	510	524
20%	555	591	564	554
30%	576	645	607	577
40%	597	687	636	600
50%	621	729	670	621
60%	646	781	710	645
70%	676	841	754	674
80%	708	916	803	711
90%	-	1020	921	840
95%	-	1114	1025	987

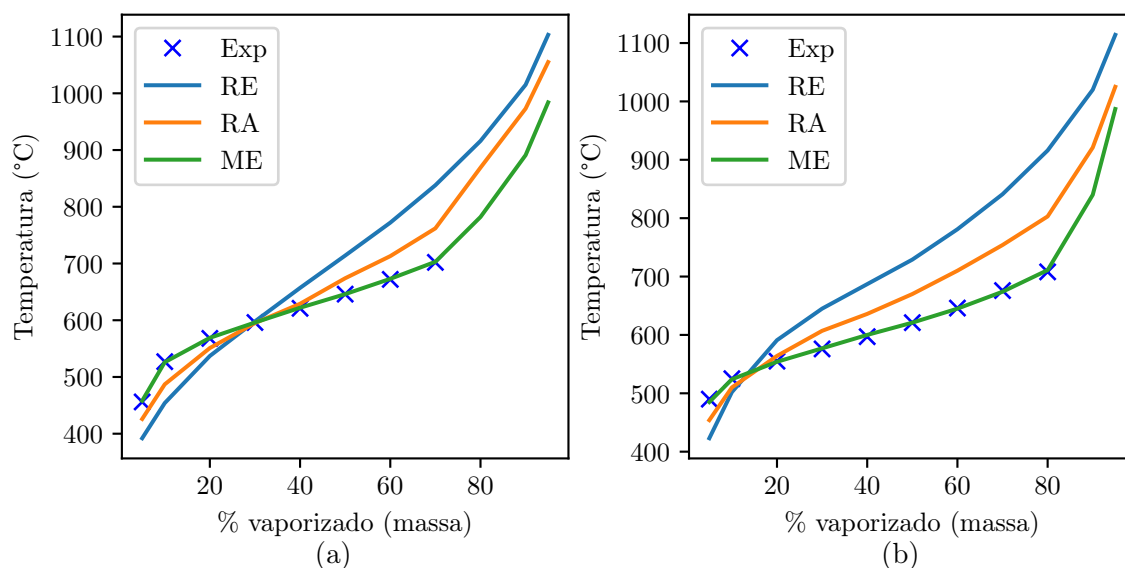


Figura 6.2: Curva de destilação em cada etapa para os RVs A e B. *Exp* indica os valores experimentais, *RE* da etapa de reconstrução estocástica, *RA* a etapa de redução do número de moléculas por amostragem e *ME* a etapa de maximização entrópica. (a) RV A pós-sal; (b) RV B pré-sal.

A partir das tabelas e da figura é possível observar que a reconstrução estocástica, que é a etapa principal do método, apresenta propriedades próximas aos valores experimentais, indicando que as FDPs de fato capturaram as informações das correntes. No entanto, é válido lembrar que esta etapa trabalha com misturas de 5000 moléculas em composição equimolar, já que todas têm a mesma probabilidade. A etapa seguinte, da redução do número de moléculas, utiliza os parâmetros estimados na etapa anterior para encontrar uma mistura de 100 moléculas, ainda equimolar, preservando-se as informações da etapa anterior. A última etapa, a maximização entrópica, funciona como um ajuste fino das propriedades atuando na composição da mistura. É possível observar que ela é bastante assertiva quanto às informações fornecidas, incluindo a descrição acurada da curva de destilação.

Quanto às informações não fornecidas, observa-se que há uma flutuação das propriedades, mas sempre próximas uma das outras, e com relativa aderência às informações experimentais disponíveis. No entanto, algumas apresentam desvios a serem discutidos. O teor de Hidrogênio γ se apresenta menor que os valores experimentais, pois esta metodologia considera que todos os heteroátomos presentes em estruturas alifáticas estão nas extremidades das cadeias, o que tem como consequência a redução da quantidade de hidrogênio em pontas de cadeias (H^γ). Os valores de tamanho médio da cadeia (TMC) e do teor de carbono aromático não substituído ($C^{Aro}H$) indicam que o algoritmo tende a colocar mais anéis naftênicos do que cadeias alifáticas para atingir o teor de carbono saturado necessário. Já o

teor de carbono aromático substituído por alquil (C^{Aro} Alquil) e o teor de hidrogênio α (H^α) indicam que mais substituições metílicas poderiam ser acrescentadas às moléculas. Estas observações indicam possíveis melhorias a serem implementadas na metodologia, ficando esta recomendação para trabalhos futuros.

A densidade calculada é sempre maior que o valor medido, e acredita-se que seja fruto da própria correlação apresentada por DE OLIVEIRA *et al.* [8] que contemplou moléculas de 5 a 42 carbonos, o que parece estreita para o resíduo de vácuo. Estimar a densidade de substâncias puras para moléculas grandes, como as deste corte, no grau de precisão desejado, já é uma tarefa desafiadora para um método de contribuição de grupos. Mas, estimar a densidade da mistura destas moléculas é ainda mais difícil, ainda mais quando se tem como premissa a conservação de volume, como discutido na Seção 3.6. Não somente a natureza das moléculas, mas seus tamanhos e as interações entre elas influenciam diretamente esta propriedade, e um modelo termodinamicamente mais robusto, que leva em conta estas influências, é mais recomendado para esta tarefa. Assim, a equação de estado SAFT- γ Mie, que contém essa robustez, foi também utilizado na predição desta propriedade, como discutido a seguir.

6.2 Propriedades Calculadas pela Equação de Estado SAFT- γ Mie

Utilizando-se a metodologia de compatibilização entre a resposta da reconstrução molecular e os grupos da equação de estado SAFT- γ Mie apresentada na Seção 5.2, foram criadas as correntes para todas as reconstruções dos dois RVs analisados. A partir destas correntes, as propriedades médias de cada RV calculadas por esta equação de estado estão apresentadas na Tabela 6.6 e a curva de destilação na Figura 6.3. Observa-se que é possível calcular outras propriedades de interesse a partir desta equação de estado, como capacidade calorífica, entalpias, entropias residuais e velocidade do som das duas fases em equilíbrio.

A curva de destilação calculada pela SAFT- γ Mie foi construída com a mesma premissa da reconstrução, ou seja, a partir da temperatura normal de ebulição calculada para cada molécula pura, sem levar em conta o equilíbrio de fases de mistura. Como se pode observar na Figura 6.3, estas curvas apresentam desvios, devido às diferenças de ponto de ebulição das moléculas puras calculadas pelos modelos. Isto pode ter origem nas simplificações adotadas na compatibilização das

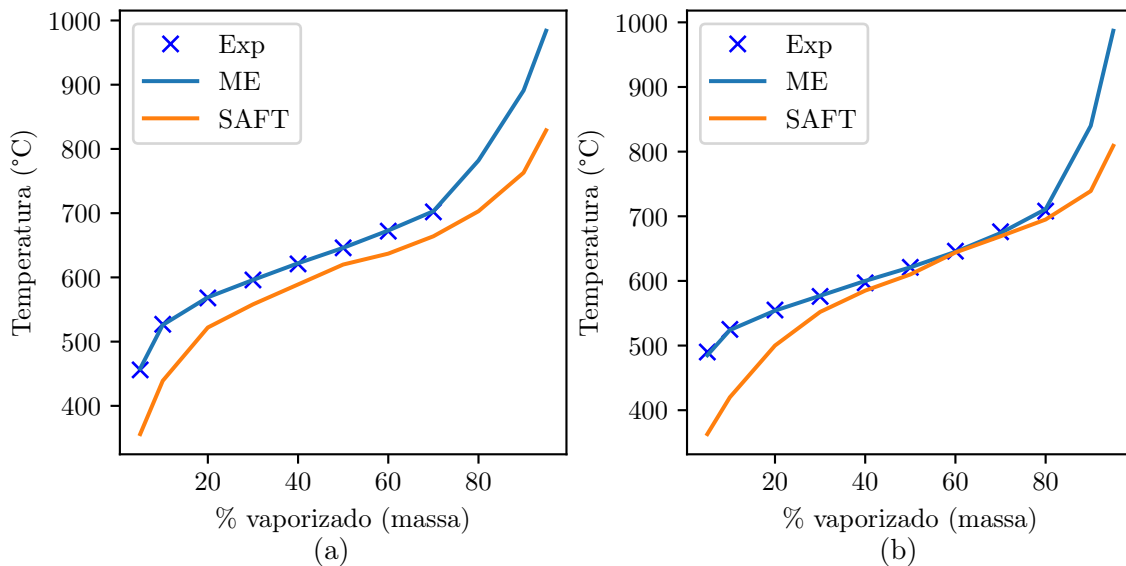


Figura 6.3: Curva de destilação experimental (*Exp*), calculadas pela reconstrução molecular após a etapa de maximização entrópica (*ME*) e calculada pela equação de estado SAFT- γ Mie (*SAFT*). (a) RV A pós-sal; (b) RV B pré-sal.

Tabela 6.6: Propriedades experimentais (*Exp*), da média das 5 reconstruções após a etapa de maximização entrópica (*ME*) e da média da SAFT- γ Mie (*SAFT*) para os RVs A e B, a 20°C e 1atm.

Propriedade	RV A			RV B			
	Exp	ME	SAFT	Exp	ME	SAFT	
MW (g/mol)	-	537	533	-	546	547	
ρ (g/cm ³)	1,0090	1,0704	0,9959	0,9770	1,0186	0,9612	
Destilação (% mássico) (°C)	5%	456	458	356	490	485	363
	10%	527	526	439	525	524	420
	20%	568	569	522	555	554	500
	30%	596	596	558	576	577	552
	40%	621	622	589	597	600	585
	50%	646	646	620	621	621	610
	60%	672	673	637	646	645	644
	70%	702	703	664	676	674	669
	80%	-	782	703	708	711	695
	90%	-	891	763	-	840	739
95%	-	984	829	-	987	809	
C_p^R (J/(mol K))	-	-	278,6	-	-	270,4	
C_v^R (J/(mol K))	-	-	144,7	-	-	140,6	
Entalpia ^R (J/mol)	-	-	-213512	-	-	-211191	
Entropia ^R (J/mol)	-	-	-338,4	-	-	-333,7	
Velocidade do som (m/s)	-	-	1930	-	-	1898	

metodologias, que fez com que os modelos “enxergassem” as moléculas a partir de grupos diferentes, como apresentado na Tabela 5.7. Outra possível fonte deste desvio são as limitações dos modelos para estimativa desta propriedade. Por hora, estes desvios são tolerados. Os dados experimentais são aderentes ao resultado da reconstrução, pois eles foram fornecidos como dado de entrada para criação das moléculas.

A partir da Tabela 6.6 é possível observar uma diferença entre a massa molar da mistura calculada pela SAFT e pela reconstrução. Esta diferença é devido ao negligenciamento dos átomos de enxofre. A densidade calculada pela SAFT é significativamente mais próxima ao valor obtido experimentalmente que o calculado pela reconstrução, como discutido anteriormente. Lembrando que a densidade não foi considerada como dado de entrada para a reconstrução.

Assim, a compatibilização das metodologias é considerada satisfatória. Posteriormente, as correntes criadas foram submetidas ao equilíbrio de fases líquido-líquido, com intuito de reproduzir dados experimentais, como será discutido a seguir.

6.3 Equilíbrio de Fases

As correntes reconstruídas e misturadas com propano na proporção definida pela RSO, e nas condições de temperatura e pressão dos experimentos foram inseridas no pacote SGTPy[96]. As fases formadas em equilíbrio termodinâmico foram separadas e a média dos rendimentos calculados estão apresentados nas Tabelas 6.7 e 6.8 e nos gráficos da Figura 6.4, bem como a média das propriedades das fases nas Tabelas 6.9, 6.10 e 6.11.

Tabela 6.7: Rendimentos mássicos médios de ODES experimental e calculado do equilíbrio líquido-líquido para o RV A. Valores de desvio-padrão entre parêntesis.

T (°C)	RSO	Rendimento de ODES	
		Exp	SAFT
50	4	20,1 _(0,03)	11,6 _(3,96)
50	7	19,3 _(0,50)	13,0 _(4,06)
50	9	21,6 _(0,61)	13,7 _(4,06)
70	4	13,3 _(0,72)	17,3 _(3,59)
70	7	18,0 _(1,14)	19,5 _(3,29)
70	9	25,8 _(2,13)	20,6 _(3,16)

Tabela 6.8: Rendimentos mássicos médios de ODES experimental e calculado do equilíbrio líquido-líquido para o RV B. Valores de desvio-padrão entre parêntesis.

T (°C)	RSO	Rendimento de ODES Exp	SAFT
70	4	19,3 _(2,19)	21,4 _(2,96)
70	7	26,7 _(1,70)	24,6 _(2,65)
70	9	32,1 _(5,94)	26,2 _(2,64)

Os rendimentos observados a 70°C se mostraram suficientemente aderentes para os dois RVs, mas a 50°C os valores calculados se mostraram inferiores aos experimentais. A natureza estocástica do modelo deu origem ao desvio-padrão observado nos rendimentos calculados pela SAFT- γ Mie, que para o RV A ficou em torno de 4%, valor acima do observado experimentalmente.

Poucas repetições foram realizadas para os experimentos do RV A a 50°C, apenas 2, e os desvios calculados para esta faixa de temperatura podem estar subestimados. Como mostrado na Figura 6.4, para 70°C, foram realizados 4 ou 5 experimentos, e os valores em torno de 1% foram observados, o que parece mais realista. Para o RV B, os valores dos desvios-padrão calculados ficaram em torno de 3% enquanto que os valores experimentais ficaram em torno de 2%. Mais uma vez, o valor de 5,94% observado na RSO de 9 pode ter sido superestimados devido ao baixo número de repetições para esta RSO do RV B. Assim, entende-se que

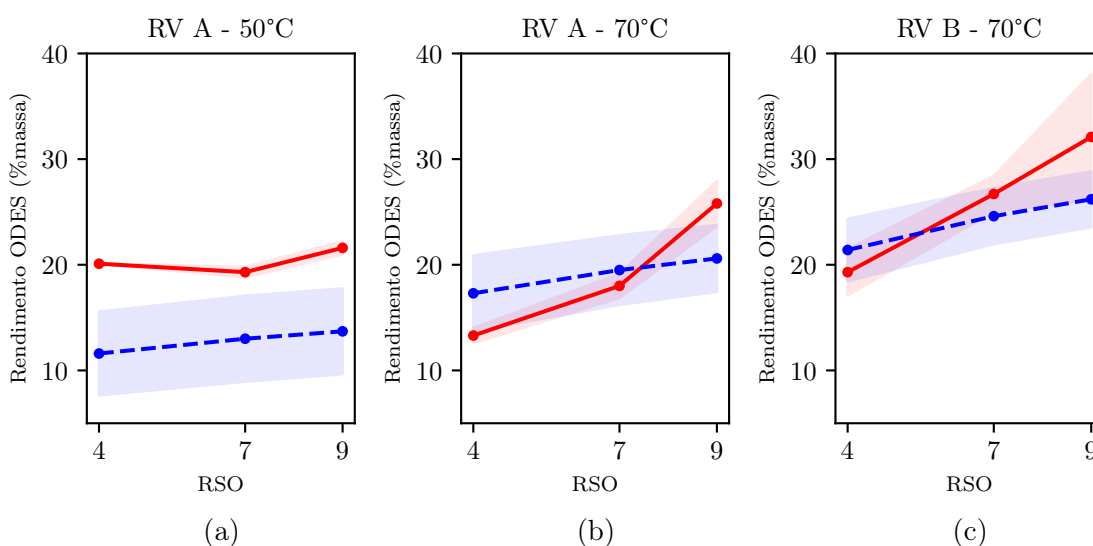


Figura 6.4: Rendimento de ODES versus Razão/Solvente Óleo (RSO) para os RVs A e B. Curvas vermelhas sólidas referentes aos rendimentos experimentais e as azuis tracejadas aos simulados via SAFT- γ Mie. As regiões em torno das curvas indicam o desvio-padrão. (a) RV A, pós-sal, a 50°C; (b) RV A, pós-sal, a 70°C; (c) RV B, pré-sal, a 70°C.

os desvios calculados, oriundos da estocasticidade do método, são maiores que os observados experimentalmente.

Analisando o comportamento dos rendimentos com a razão solvente/óleo (RSO), é possível observar que a tendência experimental é captada pelo modelo. Ou seja, o aumento da RSO leva ao aumento do rendimento de ODES. A inclinação desta tendência calculada é menor que os valores experimentais a 70°C.

Tabela 6.9: Propriedades médias, experimentais e calculadas pelos métodos da reconstrução molecular, para o ODES e RASF do RV A a 50°C com solvente propano.

Prop	RSO											
	4				7				9			
	ODES		RASF		ODES		RASF		ODES		RASF	
	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim
MW	-	463	-	547	-	465	-	549	-	466	-	549
ρ	-	0,9354	-	1,0921	-	0,9410	-	1,0941	-	0,9436	-	1,0950
MCR	-	0,0	-	20,2	-	0,0	-	20,5	-	0,0	-	20,7
C	86,00	85,11	86,30	86,59	86,00	85,14	86,30	86,61	86,15	85,15	86,20	86,62
H	12,55	12,52	10,35	10,52	12,40	12,43	10,40	10,50	12,30	12,39	10,40	10,49
S	0,50	0,26	1,00	0,82	0,50	0,31	0,90	0,82	0,60	0,33	0,95	0,82
N	0,30	0,80	1,20	1,02	0,40	0,80	1,20	1,03	0,40	0,81	1,20	1,03
O	0,65	1,31	1,15	1,04	0,70	1,32	1,20	1,04	0,55	1,32	1,25	1,04
R C^{Sat}	84,3	80,7	67,0	70,0	83,1	80,1	67,0	70,0	83,2	79,8	67,1	69,9
M C^{Insat}	15,8	19,3	33,0	30,0	16,9	19,9	33,0	30,0	16,9	20,2	32,9	30,1
N C^{Aro}	5,0	5,6	8,7	4,7	5,5	5,6	9,0	4,7	5,1	5,5	8,8	4,7
C C^{AroH}	6,1	8,0	13,6	8,4	7,0	8,2	12,9	8,4	6,9	8,3	12,8	8,4
H^{Sat}	96,60	95,36	91,85	94,08	96,10	95,20	92,20	94,08	96,15	95,12	92,30	94,08
R H^{Aro}	3,30	4,64	8,10	5,92	3,80	4,80	7,75	5,92	3,75	4,88	7,65	5,92
M H^α	7,30	8,12	14,25	8,40	8,10	8,12	14,05	8,41	8,05	8,13	13,80	8,41
N H^β	67,65	67,52	59,00	73,79	66,05	67,72	59,05	73,88	65,85	67,79	59,55	73,93
H H^γ	21,65	19,72	18,55	11,80	21,90	19,37	19,10	11,79	22,30	19,21	18,95	11,74
TMC	21,00	22,53	20,50	13,40	20,50	22,19	20,00	13,28	21,00	22,04	20,50	13,23
S	-	24	-	10	-	23	-	10	-	23	-	10
A	-	76	-	75	-	77	-	75	-	77	-	74
R	-	0	-	14	-	0	-	14	-	0	-	14
A	-	0	-	1	-	0	-	1	-	0	-	1
Par	-	10,2	-	0,0	-	9,2	-	0,0	-	8,8	-	0,0
Naf	-	14,1	-	10,3	-	13,9	-	10,3	-	13,8	-	10,3
G MonoAro	-	42,0	-	22,5	-	41,7	-	22,2	-	41,4	-	22,1
C DiAro	-	20,4	-	17,8	-	20,5	-	17,7	-	20,5	-	17,7
M TriAro	-	6,9	-	11,9	-	7,2	-	12,0	-	7,3	-	12,0
S TetraAro	-	2,5	-	9,2	-	2,8	-	9,2	-	2,9	-	9,3
Penta+Aro	-	0,7	-	13,9	-	1,0	-	14,1	-	1,2	-	14,2
SulfurAro	-	3,2	-	14,4	-	3,8	-	14,5	-	4,1	-	14,5
Sat	-	24,4	-	10,3	-	23,1	-	10,3	-	22,6	-	10,3
S MonoAro	-	42,5	-	25,2	-	42,3	-	24,9	-	42,1	-	24,8
F DiAro	-	21,2	-	21,7	-	21,3	-	21,7	-	21,4	-	21,7
C PoliAro	-	12,0	-	42,8	-	13,3	-	43,1	-	14,0	-	43,2
D 5%	-	349	-	517	-	352	-	522	-	353	-	524
e 10%	-	365	-	546	-	368	-	547	-	370	-	547
s 20%	-	424	-	582	-	427	-	583	-	429	-	583
t 30%	-	471	-	611	-	473	-	612	-	477	-	613
i 40%	-	497	-	635	-	505	-	637	-	514	-	637
l 50%	-	543	-	661	-	544	-	663	-	544	-	663
a 60%	-	560	-	684	-	564	-	685	-	569	-	686
ç 70%	-	588	-	730	-	589	-	732	-	589	-	733
ã 80%	-	598	-	794	-	603	-	797	-	604	-	798
o 90%	-	611	-	919	-	612	-	921	-	613	-	922
o 95%	-	624	-	989	-	633	-	990	-	634	-	990

Tabela 6.10: Propriedades médias, experimentais e calculadas pelos métodos da reconstrução molecular, para o ODES e RASF do RV A a 70°C com solvente propano.

Prop	RSO											
	4				7				9			
	ODES		RASF		ODES		RASF		ODES		RASF	
	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim
MW	-	476	-	551	-	477	-	553	-	478	-	554
ρ	-	0,9585	-	1,0987	-	0,9650	-	1,1011	-	0,9678	-	1,1021
MCR	-	0,0	-	21,5	-	0,0	-	22,1	-	0,0	-	22,4
C	86,43	85,27	86,67	86,67	86,42	85,29	86,88	86,70	86,40	85,30	86,43	86,72
H	12,63	12,15	10,57	10,46	12,12	12,05	10,12	10,43	12,55	12,01	10,25	10,42
S	0,37	0,44	0,57	0,82	0,52	0,49	0,85	0,82	0,35	0,51	0,63	0,82
N	0,30	0,85	1,10	1,03	0,30	0,88	1,10	1,03	0,38	0,89	1,18	1,03
O	0,27	1,29	1,10	1,03	0,64	1,28	1,05	1,02	0,33	1,28	1,53	1,02
R C^{Sat}	85,8	77,9	68,9	69,9	85,3	77,2	69,1	69,8	84,4	76,9	67,1	69,8
M C^{Insat}	14,2	22,1	31,1	30,1	14,7	22,8	30,9	30,2	15,6	23,1	32,9	30,2
N C^{Aro}	4,1	5,4	7,9	4,7	4,0	5,5	7,2	4,7	4,4	5,5	8,6	4,6
C C^{AroH}	6,2	9,1	11,3	8,2	6,4	9,3	11,3	8,2	6,6	9,4	13,2	8,1
H^{Sat}	96,56	94,53	93,29	94,15	96,47	94,35	93,27	94,19	96,31	94,28	92,07	94,20
R H^{Aro}	3,36	5,47	6,68	5,85	3,43	5,65	6,66	5,81	3,59	5,72	7,92	5,80
M H^α	7,35	8,17	13,24	8,38	7,71	8,27	13,44	8,35	7,66	8,31	14,60	8,33
N H^β	66,53	67,79	60,57	74,24	66,32	67,79	60,70	74,44	66,00	67,79	59,35	74,54
H H^γ	22,68	18,56	19,47	11,53	22,44	18,29	19,14	11,40	22,65	18,18	18,12	11,33
TMC	20,50	21,52	21,28	12,97	20,45	21,07	21,56	12,84	19,91	20,88	19,67	12,79
S	-	20	-	10	-	20	-	10	-	20	-	10
A	-	80	-	74	-	80	-	74	-	80	-	73
R	-	0	-	15	-	0	-	15	-	0	-	15
A	-	0	-	1	-	0	-	1	-	0	-	1
Par	-	7,0	-	0,0	-	6,3	-	0,0	-	6,0	-	0,0
Naf	-	13,0	-	10,2	-	13,0	-	10,2	-	13,1	-	10,1
G MonoAro	-	37,9	-	21,8	-	36,7	-	21,6	-	36,1	-	21,6
C DiAro	-	21,0	-	17,5	-	21,2	-	17,4	-	21,4	-	17,3
M TriAro	-	8,5	-	11,9	-	9,0	-	11,9	-	9,2	-	11,9
S TetraAro	-	3,7	-	9,4	-	3,9	-	9,5	-	3,9	-	9,6
Penta+Aro	-	3,0	-	14,4	-	3,3	-	14,7	-	3,5	-	14,8
SulfurAro	-	5,8	-	14,7	-	6,5	-	14,7	-	6,8	-	14,8
Sat	-	20,1	-	10,2	-	19,4	-	10,2	-	19,1	-	10,1
S MonoAro	-	38,7	-	24,6	-	37,6	-	24,4	-	37,1	-	24,3
F DiAro	-	22,0	-	21,7	-	22,2	-	21,6	-	22,3	-	21,6
C PoliAro	-	19,3	-	43,5	-	20,9	-	43,8	-	21,5	-	43,9
D 5%	-	357	-	527	-	360	-	528	-	361	-	529
e 10%	-	376	-	550	-	383	-	555	-	389	-	555
s 20%	-	445	-	585	-	455	-	591	-	460	-	596
t 30%	-	506	-	618	-	513	-	620	-	516	-	623
i 40%	-	528	-	640	-	534	-	644	-	535	-	646
l 50%	-	557	-	667	-	566	-	670	-	567	-	670
a 60%	-	583	-	689	-	583	-	692	-	582	-	694
ç 70%	-	591	-	746	-	593	-	750	-	594	-	752
ã 80%	-	614	-	809	-	614	-	818	-	614	-	821
o 90%	-	636	-	924	-	636	-	925	-	636	-	926
o 95%	-	646	-	991	-	646	-	992	-	646	-	992

O valor dos rendimentos na temperatura de 70°C se mostraram mais aderentes ao observado que a 50°C. Analisando este comportamento, observa-se que o modelo indica um aumento do rendimento com a temperatura. Isto não é claro quando se observa os dados experimentais para o RV A, mas a experiência operacional de unidades de desasfaltação indica que, geralmente, a redução da temperatura aumenta o rendimento de ODES, o contrário do resultado do modelo.

Tabela 6.11: Propriedades médias, experimentais e calculadas pelos métodos da reconstrução molecular, para o ODES e RASF do RV B a 70°C com solvente propano.

Prop	RSO											
	4				7				9			
	ODES		RASF		ODES		RASF		ODES		RASF	
	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim
MW	-	561	-	543	-	556	-	544	-	553	-	544
ρ	-	0,9221	-	1,0486	-	0,9270	-	1,0526	-	0,9293	-	1,0546
MCR	-	0,0	-	15,3	-	0,0	-	15,9	-	0,0	-	16,3
C	86,44	85,90	87,23	87,14	86,20	85,96	87,25	87,17	86,30	85,98	86,45	87,19
H	12,86	12,87	11,17	11,17	12,90	12,80	11,05	11,12	12,80	12,76	10,90	11,09
S	0,30	0,27	0,63	0,56	0,40	0,28	0,65	0,57	0,30	0,28	0,45	0,58
N	0,40	0,67	0,97	0,87	0,30	0,68	1,00	0,87	0,30	0,69	1,05	0,88
O	0,00	0,29	0,00	0,27	0,20	0,29	0,05	0,26	0,30	0,29	1,15	0,26
R C^{Sat}	89,1	84,5	75,0	75,8	88,9	84,2	73,3	75,5	88,8	84,0	72,1	74,5
M C^{Insat}	10,9	15,5	25,0	24,2	11,1	15,8	26,8	24,5	11,3	16,0	27,9	24,6
N C^{Aro}	3,7	4,2	6,7	3,6	3,7	4,2	7,4	3,6	3,8	4,1	7,6	3,6
C C^{Alquil}	4,1	6,5	9,5	6,6	4,1	6,5	9,2	6,6	4,6	6,5	10,2	4,4
H H^{Sat}	97,73	96,29	94,46	95,61	97,75	96,26	94,55	95,59	97,40	96,25	93,85	95,58
R H^{Aro}	2,17	3,71	5,43	4,39	2,2	3,74	5,30	4,41	2,50	3,75	5,90	4,42
M H^{α}	5,02	6,05	10,49	5,99	5,35	5,96	10,55	6,03	5,35	5,93	12,05	6,04
N H^{β}	69,95	72,46	64,31	76,11	70,00	72,41	64,25	76,28	69,55	72,38	63,10	76,37
H H^{γ}	23,02	17,78	19,63	13,51	22,40	17,88	19,80	13,29	22,55	17,93	18,65	13,16
TMC	20,80	28,15	21,21	14,89	22,00	27,24	21,50	14,61	21,50	26,83	21,50	14,47
S	-	26	-	17	-	27	-	16	-	27	-	16
A	-	74	-	75	-	73	-	76	-	73	-	76
R	-	0	-	7	-	0	-	8	-	0	-	8
A	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
Par	-	0,6	-	0,0	-	0,5	-	0,0	-	0,5	-	0,0
Naf	-	25,5	-	17,0	-	26,5	-	16,3	-	26,9	-	15,9
G MonoAro	-	38,7	-	26,5	-	37,1	-	26,5	-	36,5	-	26,4
C DiAro	-	19,6	-	17,3	-	19,0	-	17,4	-	18,8	-	17,4
M TriAro	-	6,5	-	12,8	-	6,9	-	13,0	-	7,0	-	13,1
S TetraAro	-	3,9	-	5,1	-	4,4	-	4,9	-	4,6	-	4,9
Penta+Aro	-	0,8	-	10,2	-	1,0	-	10,5	-	1,1	-	10,6
SulfurAro	-	4,5	-	11,2	-	4,6	-	11,5	-	4,6	-	11,6
Sat	-	26,1	-	17,0	-	27,0	-	16,3	-	27,4	-	15,9
S MonoAro	-	41,5	-	30,4	-	40,1	-	30,3	-	39,5	-	30,3
F DiAro	-	21,0	-	20,0	-	20,3	-	20,2	-	20,0	-	20,3
C PoliAro	-	11,4	-	32,6	-	12,6	-	33,2	-	13,1	-	33,5
D 5%	-	407	-	512	-	417	-	513	-	423	-	513
e 10%	-	479	-	540	-	478	-	541	-	478	-	541
s 20%	-	520	-	567	-	523	-	568	-	524	-	568
t 30%	-	540	-	595	-	544	-	596	-	545	-	597
i 40%	-	554	-	612	-	555	-	615	-	556	-	619
l 50%	-	573	-	638	-	575	-	642	-	575	-	644
a 60%	-	592	-	660	-	595	-	668	-	595	-	671
ç 70%	-	611	-	691	-	606	-	694	-	605	-	694
ã 80%	-	627	-	763	-	628	-	772	-	628	-	775
o 90%	-	656	-	927	-	656	-	931	-	656	-	933
o 95%	-	661	-	1006	-	665	-	1008	-	668	-	1009

Mais uma vez, vale lembrar que o envelope de fases deste tipo de sistema apresenta regiões ascendentes e descendentes com a temperatura, como discutido anteriormente. São necessários mais estudos a respeito deste comportamento com objetivo de capturar tal efeito, ficando como recomendação para trabalhos futuros.

Analisando as Tabelas 6.9, 6.10 e 6.11 de propriedades, observa-se que a natureza das moléculas que se separaram condizem com o observado experimentalmente. Isto pode ser verificado pela concentração de hidrogênio e de carbono da análise

elementar (CHSNO) e hidrogênio saturado do RMN (H^{Sat}) na fase ODES, bem como a concentração de carbono insaturado (C^{Insat}) e hidrogênio aromático (H^{Aro}) na fase RASF, o que também é observado nos dados experimentais. As análises não medidas experimentalmente corroboram com essa observação. A CGMS e a SFC indicam concentração dos saturados, naftênicos e aromáticos mais leves na fase ODES e aumento da concentração dos aromáticos mais pesados no RASF. O MCR, as resinas e os asfaltenos da análise SARA se concentram no RASF, o que é esperado. A curva de destilação e densidade das fases também ratificam o observado, uma vez que é sabido que o ODES é menos denso e mais leve que o RASF. Quanto aos heteroátomos, foi observada uma concentração destas espécies no RASF, como nos experimentos, com exceção do oxigênio, que, muito provavelmente, se deve as simplificações da compatibilização das metodologias.

Uma observação interessante a respeito das propriedades é que a diferença de densidade entre as fases ODES e RASF **sem** solventes, a 70°C, é em torno de 80 kg/m³ para ambos os RVs. No entanto, quando se observa as diferenças de densidades entre as fases **com** solvente, os valores apresentados pelo RV A, do pós-sal é pelo menos 35 kg/m³ maiores que as diferenças de densidades apresentadas pelo RV B, pré-sal, como apresentado pela Tabela 6.12. Esta observação é condizente com o comportamento operacional de unidades de desasfaltação, uma vez que é mais difícil separar as fases deste RV B do pré-sal, em comparação com o RV A do pós-sal. Isto se deve ao fato do RV B, pré-sal, ser mais parafínico e acomodar mais moléculas de solvente na fase RASF, o que termina por aproximar as densidades das fases.

Tabela 6.12: Massas Específicas média, em kg/m³, das fases ODES e RASF com e sem solvente calculadas pela SAFT- γ Mie.

RV	T (°C)	RSO	Sem Solvente			Com Solvente		
			ODES	RASF	Δ	ODES	RASF	Δ
A	70	4	926,4	1010,6	84,2	470,4	975,6	505,2
A	70	7	931,0	1011,7	80,6	455,7	976,7	521,0
A	70	9	933,0	1012,2	79,2	450,5	977,2	526,7
B	70	4	897,0	978,2	81,2	477,1	943,6	466,5
B	70	7	900,6	980,4	79,8	461,3	945,7	484,4
B	70	9	902,2	981,5	79,2	455,6	946,7	491,1

Os resultados indicam que a metodologia proposta de reconstrução molecular com a equação de estado SAFT- γ Mie constituem uma ferramenta promissora para a predição de propriedades e cálculo de equilíbrio de fases de misturas complexas, como o resíduo de vácuo no processo de desasfaltação. A formação das fases, a

natureza química dos produtos formados, o comportamento do rendimento com o RSO e a diferença de densidades entre as fases são coerentes com os valores observados experimentalmente e com a experiência operacional deste tipo de unidade, tanto para o RV A do pós-sal quanto para o RV-B do pré-sal que possuem características químicas bastante distintas. No entanto, o efeito da temperatura nos rendimentos indicam que algumas melhorias são possíveis para aumentar a confiabilidade dos resultados.

Capítulo 7

Conclusões e Sugestões

Nesta dissertação, a metodologia de reconstrução molecular em conjunto com a equação de estado SAFT- γ Mie foi apresentada para melhor calcular o equilíbrio de fases líquido-líquido e as propriedades físicas das correntes inerentes ao processo de desasfaltação. As conclusões e sugestões são apresentadas por etapas a seguir.

7.1 Reconstrução Molecular

Neste contexto, foi desenvolvida a metodologia de representação das moléculas como grafos, que possibilitou a integração desta representação com as já consolidadas na área, as representações SOL e SOL expandida, bem como sua capacidade de se traduzir nos grupos de MARRERO e GANI [3], o que permitiu a compatibilização do resultado da reconstrução molecular com a equação de estado SAFT- γ Mie.

Foi proposta uma metodologia para redução do número final de moléculas, denominada de Redução por Amostragem. A partir da observação dos resultados, pode-se concluir que esta metodologia se mostrou eficiente em sua capacidade de manter as propriedades estimadas na etapa de reconstrução estocástica, reduzindo-se de 5000 para 100 as moléculas da mistura.

Quanto ao resultado final da reconstrução, e sua comparação com as propriedades experimentais, foi possível concluir que as misturas geradas capturam, de forma satisfatória, as propriedades físico-químicas dos RVs reconstruídos, mesmo para as propriedades de validação que não foram fornecidas como dado de entrada. Além disso, repetidas reconstruções a respeito do mesmo RV levam a parâmetros, e portanto propriedades, semelhantes entre si, o que ratifica a robustez do método.

7.2 Compatibilização das Metodologias

Foi proposto um método para compatibilização do resultado da reconstrução molecular com a equação de estado SAFT- γ Mie. Para isto foi necessário a inclusão de um grupo a esta equação de estado, o grupo carbono aromático substituído (aC), a estimação dos seus parâmetros e dos de interação binária entre este grupo e alguns outros importantes para o equilíbrio de fases. Foi possível concluir que esta inclusão, e seus parâmetros estimados, conseguiram que a equação de estado SAFT- γ Mie calculasse satisfatoriamente as propriedades das substâncias puras utilizadas para o processo de estimação, bem como as propriedades das substâncias puras de validação.

7.3 Cálculos de Equilíbrio de Fases

A partir da união destes métodos foi possível calcular o equilíbrio líquido-líquido oriundo da mistura de uma corrente de resíduo de vácuo reconstruída com o solvente propano. Dois RVs de características distintas, um do pós-sal e outro do pré-sal, foram reconstruídos. As misturas geradas foram submetidas aos cálculos de equilíbrio de fases e os resultados obtidos foram comparados com os experimentos realizados em laboratório, no Centro de Pesquisas da Petrobras. Foi possível concluir que a metodologia proposta captura a formação das fases e seu comportamento com a razão solvente/óleo, e que a maioria das propriedades dos produtos ODES e RASF são consistentes com as observadas experimentalmente.

O rendimento das fases calculado se mostrou suficientemente aderente para a temperatura de 70°C, mas não teve desempenho satisfatório para a temperatura de 50°C. Ainda neste contexto, o próprio comportamento do rendimento com a temperatura não foi bem reproduzido. Estas observações indicam que a metodologia proposta consegue capturar a força motriz envolvida no processo, e que as moléculas que se separam na presença do solvente possuem natureza semelhante às experimentais, mas melhorias são possíveis para melhor representar o efeito da temperatura, tanto na compatibilização das metodologias e estimação dos parâmetros quanto na própria reconstrução molecular.

7.4 Recomendações para Trabalhos Futuros

Como mencionado ao longo do texto, alguns pontos de estudo, ou melhorias, foram observados, ficando como recomendações para trabalhos futuros:

- Implementar a identificação das estruturas de segunda e terceira ordem para o método de contribuição de grupos de MARRERO e GANI [3], com o objetivo de aumentar a acurácia das propriedades estimadas para componentes puros.
- Realizar estudos para definir a quantidade ótima de moléculas finais da reconstrução molecular, a depender do propósito da reconstrução.
- Avaliar a separação do grupo carbono aromático substituído (aC) da SAFT- γ Mie, implementado neste trabalho, em estruturas mais detalhadas, como as de MARRERO e GANI [3], e reestimar seus parâmetros.
- Incluir novos grupos na equação de estado SAFT- γ Mie contendo, principalmente, os que envolvem heteroátomos, a fim de contemplar todas as estruturas e funções orgânicas presentes nas moléculas oriundas da reconstrução molecular.
- Avaliar a influência da energia livre de associação no comportamentos das fases no equilíbrio líquido-líquido.
- Avaliar a inclusão de mais substituições metílicas nas moléculas geradas com objetivo de melhorar os valores do teor de carbono aromático substituído por alquil ($C^{Aro} Alquil$) e o teor de hidrogênio α (H^α) das misturas geradas, levando em conta uma quantidade significativa de RVs com características distintas.
- Avaliar o comportamento da extração líquido-líquido com a temperatura, e como capturar o seu efeito no modelo proposto.

Referências Bibliográficas

- [1] MACIEL, H. S. *MOLECULAR RECONSTRUCTION OF HEAVY PETROLEUM FRACTIONS*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ, 2019.
- [2] JOBACK, K. G., REID, R. C. “Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions”, *Chemical Engineering Communications*, v. 57, n. 1-6, pp. 233–243, 1987. ISSN: 15635201. doi: 10.1080/00986448708960487.
- [3] MARRERO, J., GANI, R. “Group-contribution based estimation of pure component properties”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 183-184, pp. 183–208, jul 2001. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/S0378-3812(01)00431-9. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381201004319>>.
- [4] TAHAMI, S., GHASEMITABAR, H., MOVAGHARNEJAD, K. “Estimation of the acentric factor of organic compounds via a new group contribution method”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 499, pp. 112246, 2019. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2019.112246. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112246>>.
- [5] SEITMAGANBETOV, N., REZAEI, N., SHAFIEI, A. “Characterization of crude oils and asphaltenes using the PC-SAFT EoS: A systematic review”, *Fuel*, v. 291, n. December 2020, pp. 120180, 2021. ISSN: 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2021.120180. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120180>>.
- [6] YAWS, C. L. “Chapter 1 - Physical Properties – Organic Compounds”. In: Yaws, C. L. (Ed.), *The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals (Second Edition)*, second edition ed., Gulf Professional Publishing, pp. 1–683, Boston, 2015. ISBN: 978-0-12-800834-8. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800834-8.00001-3>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128008348000013>>.

- [7] HASLAM, A. J., GONZÁLEZ-PÉREZ, A., DI LECCE, S., et al. “Expanding the Applications of the SAFT- γ Mie Group-Contribution Equation of State: Prediction of Thermodynamic Properties and Phase Behavior of Mixtures”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 65, n. 12, pp. 5862–5890, dec 2020. ISSN: 0021-9568. doi: 10.1021/acs.jced.0c00746. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.0c00746>>.
- [8] DE OLIVEIRA, L. P., VAZQUEZ, A. T., VERSTRAETE, J. J., et al. “Molecular Reconstruction of Petroleum Fractions: Application to Vacuum Residues from Different Origins”, *Energy & Fuels*, v. 27, n. 7, pp. 3622–3641, jul 2013. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/ef300768u. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef300768u>>.
- [9] NEUROCK, M., LIBANATI, C., NIGAM, A., et al. “Monte carlo simulation of complex reaction systems: molecular structure and reactivity in modelling heavy oils”, *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 8, pp. 2083–2088, 1990. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(90)80080-X.
- [10] NEUROCK, M., NIGAM, A., TRAUTH, D., et al. “Molecular representation of complex hydrocarbon feedstocks through efficient characterization and stochastic algorithms”, *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 24 PART A, pp. 4153–4177, 1994. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(05)80013-2.
- [11] QUANN, R. J., JAFFE, S. B. “Structure-Oriented Lumping: Describing the Chemistry of Complex Hydrocarbon Mixtures”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 31, n. 11, pp. 2483–2497, 1992. ISSN: 15205045. doi: 10.1021/ie00011a013.
- [12] QUANN, R., JAFFE, S. “Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, pp. 1615–1635, may 1996. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(96)00023-1. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250996000231>>.
- [13] JAFFE, S. B., FREUND, H., OLMSTEAD, W. N. “Extension of Structure-Oriented Lumping to Vacuum Residua”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 26, pp. 9840–9852, dec 2005. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie058048e. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie058048e>>.
- [14] HUDEBINE, D., VERSTRAETE, J. J. “Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses”, *Chemical Engineering Science*,

v. 59, n. 22-23, pp. 4755–4763, 2004. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2004.09.019.

- [15] PYL, S. P., VAN GEEM, K. M., REYNIERS, M.-F., et al. “Molecular reconstruction of complex hydrocarbon mixtures: An application of principal component analysis”, *AIChE Journal*, v. 56, n. 12, pp. 3174–3188, dec 2010. ISSN: 00011541. doi: 10.1002/aic.12224. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.12224>>.
- [16] VERSTRAETE, J. J., SCHNONGS, P., DULOT, H., et al. “Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions”, *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 1, pp. 304–312, 2010. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2009.08.033. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.08.033>>.
- [17] HUDEBINE, D., VERSTRAETE, J. “Reconstruction of Petroleum Feedstocks by Entropy Maximization. Application to FCC Gasolines”, *Oil & Gas Science and Technology – Revue d’IFP Energies nouvelles*, v. 66, n. 3, pp. 437–460, may 2011. ISSN: 1294-4475. doi: 10.2516/ogst/2011110. Disponível em: <<http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/10.2516/ogst/2011110>>.
- [18] MEI, H., CHENG, H., WANG, Z., et al. “Molecular characterization of petroleum fractions using state space representation and its application for predicting naphtha pyrolysis product distributions”, *Chemical Engineering Science*, v. 164, pp. 81–89, 2017. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2017.02.005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.02.005>>.
- [19] MEI, H., WANG, Z., HUANG, B. “Molecular-Based Bayesian Regression Model of Petroleum Fractions”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 50, pp. 14865–14872, 2017. ISSN: 15205045. doi: 10.1021/acs.iecr.7b02905.
- [20] REN, Y., LIAO, Z., SUN, J., et al. “Molecular reconstruction: Recent progress toward composition modeling of petroleum fractions”, *Chemical Engineering Journal*, v. 357, n. August 2018, pp. 761–775, 2019. ISSN: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2018.09.083. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.083>>.
- [21] STRATIEV, D., SHISHKOVA, I., TANKOV, I., et al. “Challenges in characterization of residual oils. A review”, *Journal of Petroleum Science and*

- Engineering*, v. 178, n. February, pp. 227–250, 2019. ISSN: 09204105. doi: 10.1016/j.petrol.2019.03.026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.03.026>>.
- [22] BI, K., ZHANG, S., ZHANG, C., et al. “Knowledge expression, numerical modeling and optimization application of ethylene thermal cracking: From the perspective of intelligent manufacturing”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 38, pp. 1–17, 2021. ISSN: 10049541. doi: 10.1016/j.cjche.2021.03.033. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.03.033>>.
- [23] GLAZOV, N., DIK, P., ZAGORUIKO, A. “Effect of experimental data accuracy on stochastic reconstruction of complex hydrocarbon mixture”, *Catalysis Today*, v. 378, n. July, pp. 202–210, 2021. ISSN: 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2020.12.022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.12.022>>.
- [24] VAN GEEM, K. M., HUDEBINE, D., REYNIERS, M. F., et al. “Molecular reconstruction of naphtha steam cracking feedstocks based on commercial indices”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 31, n. 9, pp. 1020–1034, sep 2007. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2006.09.001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135406002365>>.
- [25] PERNALETE, C. G., VAN BATEN, J., URBINA, J. C., et al. “A molecular reconstruction feed characterization and CAPE OPEN implementation strategy to develop a tool for modeling HDT reactors for light petroleum cuts”. In: *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 37, pp. 359–364, 2015. doi: 10.1016/B978-0-444-63578-5.50055-4. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444635785500554>>.
- [26] PERNALETE, C., RUETTE, F., PERAZA, A. “An application of molecular reconstruction for light petroleum cuts via entropy maximization”, *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*, v. 17, n. 1, pp. 177–186, mar 2017. ISSN: 14727978. doi: 10.3233/JCM-160671. Disponível em: <<https://www.medra.org/servlet/aliasResolver?alias=iospress&doi=10.3233/JCM-160671>>.
- [27] BI, K., QIU, T. “A high-performance molecular reconstruction method with parameter initialization based on PCA”. In: *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 44, Elsevier Masson SAS, pp. 2005–2010, 2018.

ISBN: 9780444642417. doi: 10.1016/B978-0-444-64241-7.50329-3. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64241-7.50329-3><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444642417503293>>.

- [28] REN, Y., LIAO, Z., SUN, J., et al. “Molecular Reconstruction of Naphtha via Limited Bulk Properties: Methods and Comparisons”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 40, pp. 18742–18755, oct 2019. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/acs.iecr.9b03290. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.9b03290>>.
- [29] REN, Y., LIAO, Z., SUN, J., et al. “Novel parameter estimation method for molecular reconstruction of naphtha by gamma distribution”, *Chemical Engineering Transactions*, v. 76, n. 2018, pp. 793–798, 2019. ISSN: 22839216. doi: 10.3303/CET1976133.
- [30] BI, K., QIU, T. “Novel Naphtha Molecular Reconstruction Process Using a Self-Adaptive Cloud Model and Hybrid Genetic Algorithm–Particle Swarm Optimization Algorithm”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 36, pp. 16753–16760, sep 2019. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/acs.iecr.9b02605. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.9b02605>>.
- [31] PAN, Y., YANG, B., ZHOU, X. “Feedstock molecular reconstruction for secondary reactions of fluid catalytic cracking gasoline by maximum information entropy method”, *Chemical Engineering Journal*, v. 281, pp. 945–952, 2015. ISSN: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2015.07.037. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.037>>.
- [32] CHARON-REVELLIN, N., DULOT, H., LÓPEZ-GARCÍA, C., et al. “Kinetic Modeling of Vacuum Gas Oil Hydrotreatment using a Molecular Reconstruction Approach”, *Oil & Gas Science and Technology – Revue d’IFP Energies nouvelles*, v. 66, n. 3, pp. 479–490, may 2011. ISSN: 1294-4475. doi: 10.2516/ogst/2010005. Disponível em: <<http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/10.2516/ogst/2010005>>.
- [33] PEREIRA DE OLIVEIRA, L., VERSTRAETE, J. J., KOLB, M. “A Monte Carlo modeling methodology for the simulation of hydrotreating processes”, *Chemical Engineering Journal*, v. 207-208, pp. 94–102, 2012. ISSN: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2012.05.039. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.039>>.

- [34] LOPEZ ABELAIRAS, M., DE OLIVEIRA, L. P., VERSTRAETE, J. J. “Application of Monte Carlo techniques to LCO gas oil hydrotreating: Molecular reconstruction and kinetic modelling”, *Catalysis Today*, v. 271, pp. 188–198, 2016. ISSN: 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2016.02.041. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.041>>.
- [35] BOJKOVIC, A., DIJKMANS, T., DAO THI, H., et al. “Molecular Reconstruction of Hydrocarbons and Sulfur-Containing Compounds in Atmospheric and Vacuum Gas Oils”, *Energy & Fuels*, v. 35, n. 7, pp. 5777–5788, apr 2021. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c04025. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.0c04025>>.
- [36] PERNALETE, C. G., IBÁÑEZ, J., MENDES, P. S., et al. “Hydrocracking of complex mixtures: From bulk properties, over fundamental kinetics to detailed product composition”, *Catalysis Today*, v. 378, n. April, pp. 189–201, oct 2021. ISSN: 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2021.06.010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586121002777>>.
- [37] DE OLIVEIRA, L. P., VERSTRAETE, J. J., KOLB, M. “Molecule-based kinetic modeling by Monte Carlo methods for heavy petroleum conversion”, *Science China Chemistry*, v. 56, n. 11, pp. 1608–1622, nov 2013. ISSN: 1674-7291. doi: 10.1007/s11426-013-4989-3. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11426-013-4989-3>>.
- [38] DE OLIVEIRA, L. P., VERSTRAETE, J. J., KOLB, M. “Simulating vacuum residue hydroconversion by means of Monte-Carlo techniques”, *Catalysis Today*, v. 220-222, pp. 208–220, 2014. ISSN: 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2013.08.011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.011>>.
- [39] RAMÍREZ, C. X., TORRES, J. E., PÉREZ-MARTÍNEZ, D. D. J., et al. “Hydrocracking Reaction Model of Petroleum Heavy Cuts Using Molecular Reconstruction”. In: *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 38, Elsevier Masson SAS, pp. 2271–2276, 2016. ISBN: 9780444634283. doi: 10.1016/B978-0-444-63428-3.50383-0. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50383-0https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444634283503830>>.
- [40] GAUTHIER, T., DANIALFORTAIN, P., MERDRIGNAC, I., et al. “Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum

residues”, *Catalysis Today*, v. 130, n. 2-4, pp. 429–438, jan 2008. ISSN: 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586107005871>>.

- [41] DENIZ, C. U., YASAR, M., KLEIN, M. T. “A New Extended Structural Parameter Set for Stochastic Molecular Reconstruction: Application to Asphaltenes”, *Energy & Fuels*, v. 31, n. 8, pp. 7919–7931, aug 2017. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b01006. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.7b01006>>.
- [42] ARTOLA, P.-A., PEREIRA, F. E., ADJIMAN, C. S., et al. “Understanding the fluid phase behaviour of crude oil: Asphaltene precipitation”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 306, n. 1, pp. 129–136, 2011. ISSN: 0378-3812. doi: 10.1016/j.fluid.2011.01.024. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2011.01.024>>.
- [43] TAMOUZA, S., PASSARELLO, J.-P., TOBALY, P., et al. “Application to binary mixtures of a group contribution SAFT EOS (GC-SAFT)”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 228-229, pp. 409–419, feb 2005. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2004.10.003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381204004765>>.
- [44] MÜLLER, E. A., GUBBINS, K. E. “Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 10, pp. 2193–2211, may 2001. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie000773w. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie000773w>>.
- [45] ECONOMOU, I. G. “Statistical Associating Fluid Theory: A Successful Model for the Calculation of Thermodynamic and Phase Equilibrium Properties of Complex Fluid Mixtures”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 5, pp. 953–962, mar 2002. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie0102201. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie0102201>>.
- [46] GOODWIN, A. R. H., SENEGERS, J. V., PETERS, C. J. *Applied Thermodynamics of Fluids*. The Royal Society of Chemistry, 2010. ISBN: 9781847558060.
- [47] MÜLLER, E. A., JACKSON, G. “Force-Field Parameters from the SAFT- γ Equation of State for Use in Coarse-Grained Molecular Simulations”, *Annual Review of Chemical and Biomolecular*

Engineering, v. 5, n. 1, pp. 405–427, jun 2014. ISSN: 1947-5438. doi: 10.1146/annurev-chembioeng-061312-103314. Disponível em: <<https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-chembioeng-061312-103314>>.

- [48] WERTHEIM, M. S. “Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization”, *Journal of Statistical Physics*, v. 42, n. 3-4, pp. 477–492, feb 1986. ISSN: 0022-4715. doi: 10.1007/BF01127722. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01127722>>.
- [49] CHAPMAN, W., GUBBINS, K., JACKSON, G., et al. “SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, n. C, pp. 31–38, dec 1989. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/0378-3812(89)80308-5. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378381289803085>>.
- [50] CHAPMAN, W. G., GUBBINS, K. E., JACKSON, G., et al. “New reference equation of state for associating liquids”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 8, pp. 1709–1721, 1990. ISSN: 08885885. doi: 10.1021/ie00104a021.
- [51] KONTOGEOORGIS, G. M., FOLAS, G. K. *Thermodynamic Models for Industrial Applications*. Wiley, jan 2010. ISBN: 9780470697269. doi: 10.1002/9780470747537. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470747537>>.
- [52] NGUYEN THI, T. X., TAMOUZA, S., TOBALY, P., et al. “Application of group contribution SAFT equation of state (GC-SAFT) to model phase behaviour of light and heavy esters”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 238, n. 2, pp. 254–261, dec 2005. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2005.10.009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381205004085>>.
- [53] NGUYEN-HUYNH, D., PASSARELLO, J.-P., TOBALY, P., et al. “Modeling Phase Equilibria of Asymmetric Mixtures Using a Group-Contribution SAFT (GC-SAFT) with a k_{ij} Correlation Method Based on London’s Theory. 1. Application to CO₂ + n-Alkane, Methane + n-Alkane, and Ethane + n-Alkane Systems”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 22, pp. 8847–8858, nov 2008. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie071643r. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie071643r>>.

- [54] VIJANDE, J., PIÑEIRO, M. M., BESSIÈRES, D., et al. “Description of PVT behaviour of hydrofluoroethers using the PC-SAFT EOS”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 6, n. 4, pp. 766–770, 2004. ISSN: 1463-9076. doi: 10.1039/B312223A. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=B312223A>>.
- [55] VIJANDE, J., PIÑEIRO, M. M., LEGIDO, J. L., et al. “Group-Contribution Method for the Molecular Parameters of the PC-SAFT Equation of State Taking into Account the Proximity Effect. Application to Nonassociated Compounds”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 19, pp. 9394–9406, oct 2010. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie1002813. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie1002813>>.
- [56] VIJANDE, J., PIÑEIRO, M. M., LEGIDO, J. L. “Group-contribution method with proximity effect for PC-SAFT molecular parameters. 2. application to association parameters: Primary alcohols and amines”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 2, pp. 909–919, 2014. ISSN: 08885885. doi: 10.1021/ie4023786.
- [57] PENG, Y., GOFF, K. D., DOS RAMOS, M. C., et al. “Developing a predictive group-contribution-based SAFT-VR equation of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 277, n. 2, pp. 131–144, mar 2009. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2008.11.008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037838120800397X>>.
- [58] NGUYEN-HUYNH, D., DE HEMPTINNE, J.-C., LUGO, R., et al. “Modeling Liquid–Liquid and Liquid–Vapor Equilibria of Binary Systems Containing Water with an Alkane, an Aromatic Hydrocarbon, an Alcohol or a Gas (Methane, Ethane, CO₂ or H₂S), Using Group Contribution Polar Perturbed-Chain Statistical Associating Flu”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 12, pp. 7467–7483, jun 2011. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie102045g. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie102045g>>.
- [59] LYMPERIDIS, A., ADJIMAN, C. S., GALINDO, A., et al. “A group contribution method for associating chain molecules based on the statistical associating fluid theory (SAFT- γ)”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 127, n. 23, dec 2007. ISSN: 0021-9606. doi: 10.1063/1.2813894. Disponível em: <<https://pubs.aip.org/jcp/article/127/23/234903/906183/A-group-contribution-method-for-associating-chain>>.
- [60] LYMPERIDIS, A., ADJIMAN, C. S., JACKSON, G., et al. “A generalisation of the SAFT- γ group contribution method for groups comprising multiple

spherical segments”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 274, n. 1-2, pp. 85–104, 2008. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2008.08.005.

- [61] SHAAHMADI, F., SMITH, S. A., SCHWARZ, C. E., et al. “Group-contribution SAFT equations of state: A review”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 565, n. November 2022, pp. 113674, feb 2023. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2022.113674. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113674><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037838122200293X>>.
- [62] PAPAIOANNOU, V., LAFITTE, T., AVENDAÑO, C., et al. “Group contribution methodology based on the statistical associating fluid theory for heteronuclear molecules formed from Mie segments”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 140, n. 5, feb 2014. ISSN: 0021-9606. doi: 10.1063/1.4851455. Disponível em: <<https://pubs.aip.org/jcp/article/140/5/054107/74093/Group-contribution-methodology-based-on-the>>.
- [63] DI LECCE, S., LAZAROU, G., KHALIT, S. H., et al. “Modelling and prediction of the thermophysical properties of aqueous mixtures of choline geranate and geranic acid (CAGE) using SAFT- γ Mie”, *RSC Advances*, v. 9, n. 65, pp. 38017–38031, 2019. ISSN: 2046-2069. doi: 10.1039/C9RA07057E. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C9RA07057E>>.
- [64] DUFAL, S., PAPAIOANNOU, V., SADEQZADEH, M., et al. “Prediction of Thermodynamic Properties and Phase Behavior of Fluids and Mixtures with the SAFT- γ Mie Group-Contribution Equation of State”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 59, n. 10, pp. 3272–3288, oct 2014. ISSN: 0021-9568. doi: 10.1021/je500248h. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je500248h>>.
- [65] SADEQZADEH, M., PAPAIOANNOU, V., DUFAL, S., et al. “The development of unlike induced association-site models to study the phase behaviour of aqueous mixtures comprising acetone, alkanes and alkyl carboxylic acids with the SAFT-g Mie group contribution methodology Majid”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 407, pp. 39–57, 2016. ISSN: 0378-3812. doi: 10.1016/j.fluid.2015.07.047. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.07.047>>.
- [66] SILVA, C., SOH, L., BARBERIO, A., et al. “Phase equilibria of triolein to biodiesel reactor systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 409, pp. 171–192,

2016. ISSN: 0378-3812. doi: 10.1016/j.fluid.2015.09.049. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.09.049>>.

- [67] PAPAIOANNOU, V., CALADO, F., LAFITTE, T., et al. “Application of the SAFT- γ Mie group contribution equation of state to fluids of relevance to the oil and gas industry”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 416, pp. 104–119, may 2016. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2015.12.041. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381215302831>>.
- [68] HUTACHAROEN, P., DUFAL, S., PAPAIOANNOU, V., et al. “Predicting the Solvation of Organic Compounds in Aqueous Environments: From Alkanes and Alcohols to Pharmaceuticals”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 38, pp. 10856–10876, sep 2017. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/acs.iecr.7b00899. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.7b00899>>.
- [69] BUI, M., TAIT, P., LUCQUIAUD, M., et al. “Dynamic operation and modelling of amine-based CO₂ capture at pilot scale”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 79, n. June, pp. 134–153, 2018. ISSN: 1750-5836. doi: 10.1016/j.ijggc.2018.08.016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.08.016>>.
- [70] DAVID TING, P., HIRASAKI, G. J., CHAPMAN, W. G. “Modeling of Asphaltene Phase Behavior with the SAFT Equation of State”, *Petroleum Science and Technology*, v. 21, n. 3-4, pp. 647–661, jan 2003. ISSN: 1091-6466. doi: 10.1081/LFT-120018544. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/LFT-120018544>>.
- [71] VARGAS, F. M., GONZALEZ, D. L., HIRASAKI, G. J., et al. “Modeling Asphaltene Phase Behavior in Crude Oil Systems Using the Perturbed Chain Form of the Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equation of State”, *Energy & Fuels*, v. 23, n. 3, pp. 1140–1146, mar 2009. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/ef8006678. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef8006678>>.
- [72] WIEHE, I. A. “Asphaltene Solubility and Fluid Compatibility”, *Energy & Fuels*, v. 26, n. 7, pp. 4004–4016, jul 2012. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/ef300276x. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef300276x>>.
- [73] NEUHAUS, N., NASCIMENTO, P. T. H., MOREIRA, I., et al. “THERMODYNAMIC ANALYSIS AND MODELING OF BRAZILIAN CRUDE

OIL AND ASPHALTENE SYSTEMS: AN EXPERIMENTAL MEASUREMENT AND A PC-SAFT APPLICATION”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 1, pp. 557–571, mar 2019. ISSN: 1678-4383. doi: 10.1590/0104-6632.20190361s20170575. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322019000100557&tlng=en>.

- [74] ABUTAQIYA, M. I. L., SISCO, C. J., VARGAS, F. M. “A Predictive Thermodynamic Framework for Modeling Density and Phase Behavior of Petroleum Fluids”, *Energy & Fuels*, v. 34, n. 4, pp. 4497–4507, apr 2020. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c00353. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.0c00353>>.
- [75] DARYASAFAR, A., MASOUDI, M., KORD, S., et al. “Evaluation of different thermodynamic models in predicting asphaltene precipitation : A comparative study”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 514, pp. 112557, 2020. ISSN: 0378-3812. doi: 10.1016/j.fluid.2020.112557. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112557>>.
- [76] MASOUDI, M., MIRI, R., HELLEVANG, H., et al. “Modified PC-SAFT characterization technique for modeling asphaltenic crude oil phase behavior”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 513, pp. 112545, 2020. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2020.112545. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112545>>.
- [77] ABUTAQIYA, M. I. L., SISCO, C. J., KHEMKA, Y., et al. “Accurate Modeling of Asphaltene Onset Pressure in Crude Oils Under Gas Injection Using Peng–Robinson Equation of State”, *Energy & Fuels*, v. 34, n. 4, pp. 4055–4070, apr 2020. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b04030. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.9b04030>>.
- [78] CHUEH, P. L., PRAUSNITZ, J. M. “Vapor-liquid equilibria at high pressures: Calculation of partial molar volumes in nonpolar liquid mixtures”, *AIChE Journal*, v. 13, n. 6, pp. 1099–1107, nov 1967. ISSN: 0001-1541. doi: 10.1002/aic.690130612. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690130612>>.
- [79] JIMÉNEZ-SERRATOS, G., TOTTON, T. S., JACKSON, G., et al. “Aggregation Behavior of Model Asphaltenes Revealed from Large-Scale Coarse-Grained Molecular Simulations”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 123, n. 10, pp. 2380–2396, mar 2019. ISSN: 1520-6106.

doi: 10.1021/acs.jpcc.8b12295. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b12295>>.

- [80] MATOS, I. Q., ABREU, C. R. “Evaluation of the SAFT- γ Mie force field with solvation free energy calculations”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 484, pp. 88–97, apr 2019. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2018.11.018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381218304771>>.
- [81] HERAS, I. D. L., DUFOUR, J., COTO, B. “Simulation of the deasphalting process of crude oils : Models development and extraction conditions analysis”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 208, n. PD, pp. 109615, 2022. ISSN: 0920-4105. doi: 10.1016/j.petrol.2021.109615. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109615>>.
- [82] WEININGER, D. “SMILES, a chemical language and information system. 1. Introduction to methodology and encoding rules”, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, v. 28, n. 1, pp. 31–36, feb 1988. ISSN: 0095-2338. doi: 10.1021/ci00057a005. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.4159/harvard.9780674368446.c10/htmlhttps://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ci00057a005>>.
- [83] “RDKit: Open-Source Cheminformatics Software.” Disponível em: <<https://www.rdkit.org/>>.
- [84] WIEHE, I. A. “The Pendant-Core Building Block Model of Petroleum Residua”, *Energy & Fuels*, v. 8, n. 3, pp. 536–544, may 1994. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/ef00045a003. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef00045a003>>.
- [85] WHITSON, C. H. “Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 23, n. 04, pp. 683–694, aug 1983. ISSN: 0197-7520. doi: 10.2118/12233-PA. Disponível em: <<https://onepetro.org/spejournal/article/23/04/683/69372/Characterizing-Hydrocarbon-Plus-Fractions>>.
- [86] PEDERSEN, K. S., BLILIE, A. L., MEISINGSET, K. K. “PVT calculations on petroleum reservoir fluids using measured and estimated compositional data for the plus fraction”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 31, n. 5, pp. 1378–1384, may 1992. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie00005a019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00005a019>>.

- [87] TRAUTH, D. M., STARK, S. M., PETTI, T. F., et al. “Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization and Monte Carlo Modeling”, *Energy & Fuels*, v. 8, n. 3, pp. 576–580, may 1994. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/ef00045a010. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef00045a010>>.
- [88] LINTUSAARI, J., VUOLLEKOSKI, H., KANGASRÄÄSIÖ, A., et al. “ELFI: Engine for likelihood-free inference”, *Journal of Machine Learning Research*, v. 19, pp. 1–7, 2018. ISSN: 15337928.
- [89] REGINATO, L. G. M. *Algoritmos ABC em Environmental Stress Screening*. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2015.
- [90] MARIN, J.-M., PUDLO, P., ROBERT, C. P., et al. “Approximate Bayesian computational methods”, *Statistics and Computing*, v. 22, n. 6, pp. 1167–1180, nov 2012. ISSN: 0960-3174. doi: 10.1007/s11222-011-9288-2. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11222-011-9288-2>>.
- [91] BONASSI, F. V., WEST, M., LUCAS, J. E. *Approximate Bayesian Computation for Complex Dynamic Systems by*. Tese de Doutorado, Duke University, 2013.
- [92] GUTMANN, M. U., CORANDER, J. “Bayesian Optimization for Likelihood-Free Inference of Simulator-Based Statistical Models”, *Journal of Machine Learning Research*, v. 17, pp. 1–47, 2016.
- [93] GELMAN, A., CARLIN, J. B., STERN, H. S., et al. “Bayesian Data Analysis”. In: *The SAGE Encyclopedia of Research Design*, n. February, SAGE Publications, Inc., 2455 Teller Road, Thousand Oaks, California 91320, 2022. doi: 10.4135/9781071812082.n42. Disponível em: <<https://sk.sagepub.com/reference/the-sage-encyclopedia-of-research-design-2e/i2705.xml>>.
- [94] MEIRELES, F. A., OLIVEIRA, M. C. K. D. *AValiação da Desasfaltação com Solvente Seletivo e GLP de Resíduo de Vácuo do Pré-Sal e Base Marlim*. Relatório técnico, 2016.
- [95] BOESEN, R. R., SØRENSEN, H., PEDERSEN, K. S. “Asphaltene Predictions Using Screening Methods and Equations of State”. In: *Day 3 Wed, March 28, 2018*, v. 2018-March, pp. 26–28. SPE,

- mar 2018. ISBN: 9781613995693. doi: 10.2118/190401-MS. Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEOGWA/proceedings/180GWA/3-180GWA/Muscat,Oman/215984>>.
- [96] “SGTPy: Open-source python package of SAFT-VR-Mie and SAFT-Gamma-Mie Equations of State (EOS).” Disponível em: <<https://github.com/gustavoehm/sgtpy>>.
- [97] MEJÍA, A., MÜLLER, E. A., CHAPARRO MALDONADO, G. “SGTPy: A Python Code for Calculating the Interfacial Properties of Fluids Based on the Square Gradient Theory Using the SAFT-VR Mie Equation of State”, *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 61, n. 3, pp. 1244–1250, mar 2021. ISSN: 1549-9596. doi: 10.1021/acs.jcim.0c01324. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jcim.0c01324>>.
- [98] HSU, C. S., ROBINSON, P. R. *Springer Handbook of Petroleum Technology*. Springer Handbooks. Cham, Springer International Publishing, 2017. ISBN: 978-3-319-49345-9. doi: 10.1007/978-3-319-49347-3. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-49347-3>>.
- [99] GUO, A., ZHANG, X., ZHANG, H., et al. “Aromatization of Naphthenic Ring Structures and Relationships between Feed Composition and Coke Formation during Heavy Oil Carbonization”, *Energy & Fuels*, v. 24, n. 1, pp. 525–532, jan 2010. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/ef900867z. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef900867z>>.
- [100] BARKER, J. A., HENDERSON, D. “Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, n. 11, pp. 4714–4721, dec 1967. ISSN: 0021-9606. doi: 10.1063/1.1701689. Disponível em: <<https://pubs.aip.org/jcp/article/47/11/4714/85562/Perturbation-Theory-and-Equation-of-State-for>>.
- [101] BARKER, J. A., HENDERSON, D. “What is "liquid"? Understanding the states of matter”, *Reviews of Modern Physics*, v. 48, n. 4, pp. 587–671, oct 1976. ISSN: 0034-6861. doi: 10.1103/RevModPhys.48.587. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.48.587>>.
- [102] TAN, S. P., ADIDHARMA, H., RADOSZ, M. “Recent Advances and Applications of Statistical Associating Fluid Theory”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 21, pp. 8063–8082, nov 2008. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie8008764. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie8008764>>.

- [103] LAFITTE, T., APOSTOLAKOU, A., AVENDAÑO, C., et al. “Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 139, n. 15, oct 2013. ISSN: 0021-9606. doi: 10.1063/1.4819786. Disponível em: <<https://pubs.aip.org/jcp/article/139/15/154504/193734/Accurate-statistical-associating-fluid-theory-for>>.

Apêndice A

Exemplo de Moléculas Geradas na Reconstrução Molecular

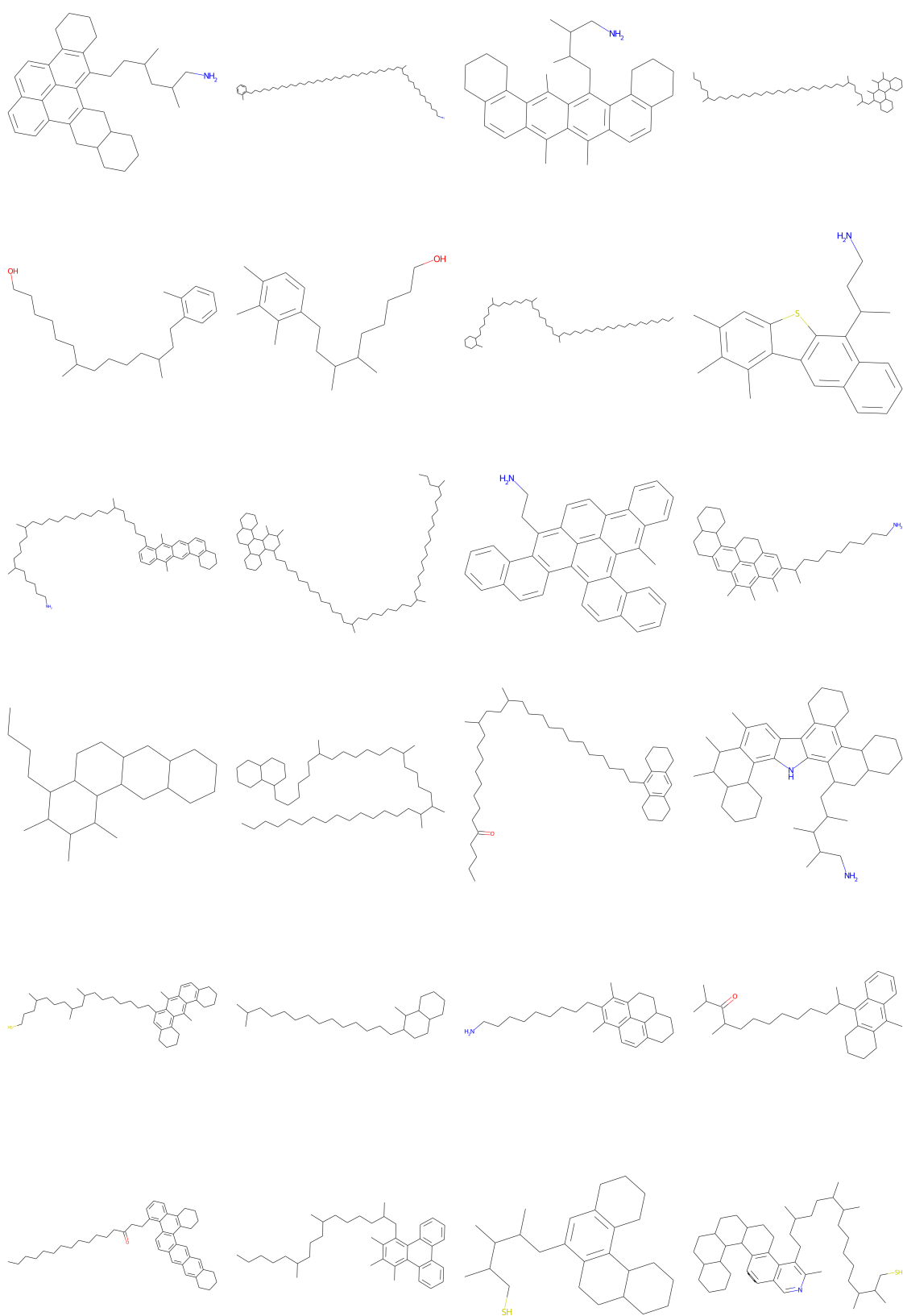


Figura A.1: Exemplo das moléculas geradas. Primeiro grupo de 24 das 100 que representam a reconstrução 5 do RV B.

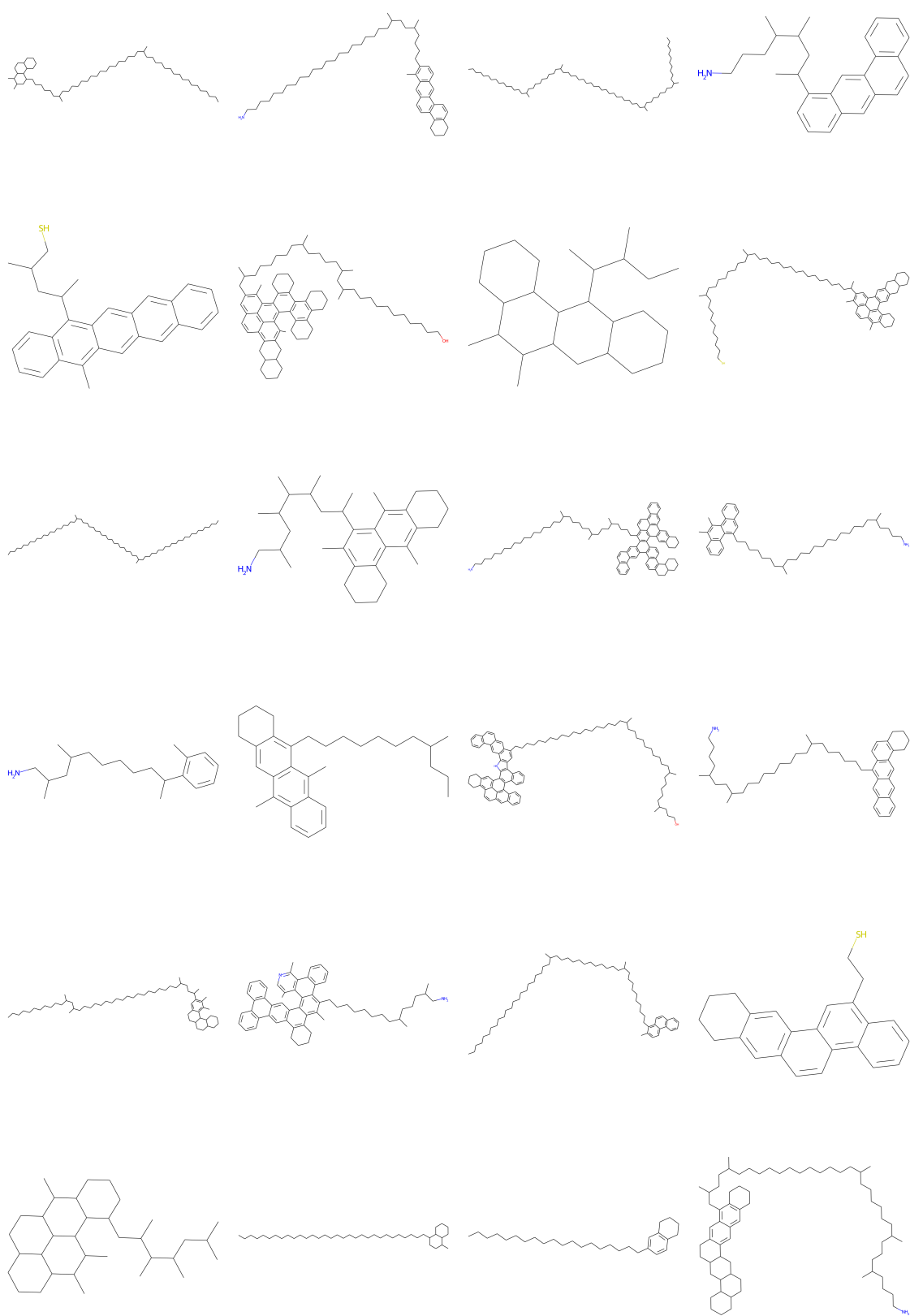


Figura A.2: Exemplo das moléculas geradas. Segundo grupo de 24 das 100 que representam a reconstrução 5 do RV B.

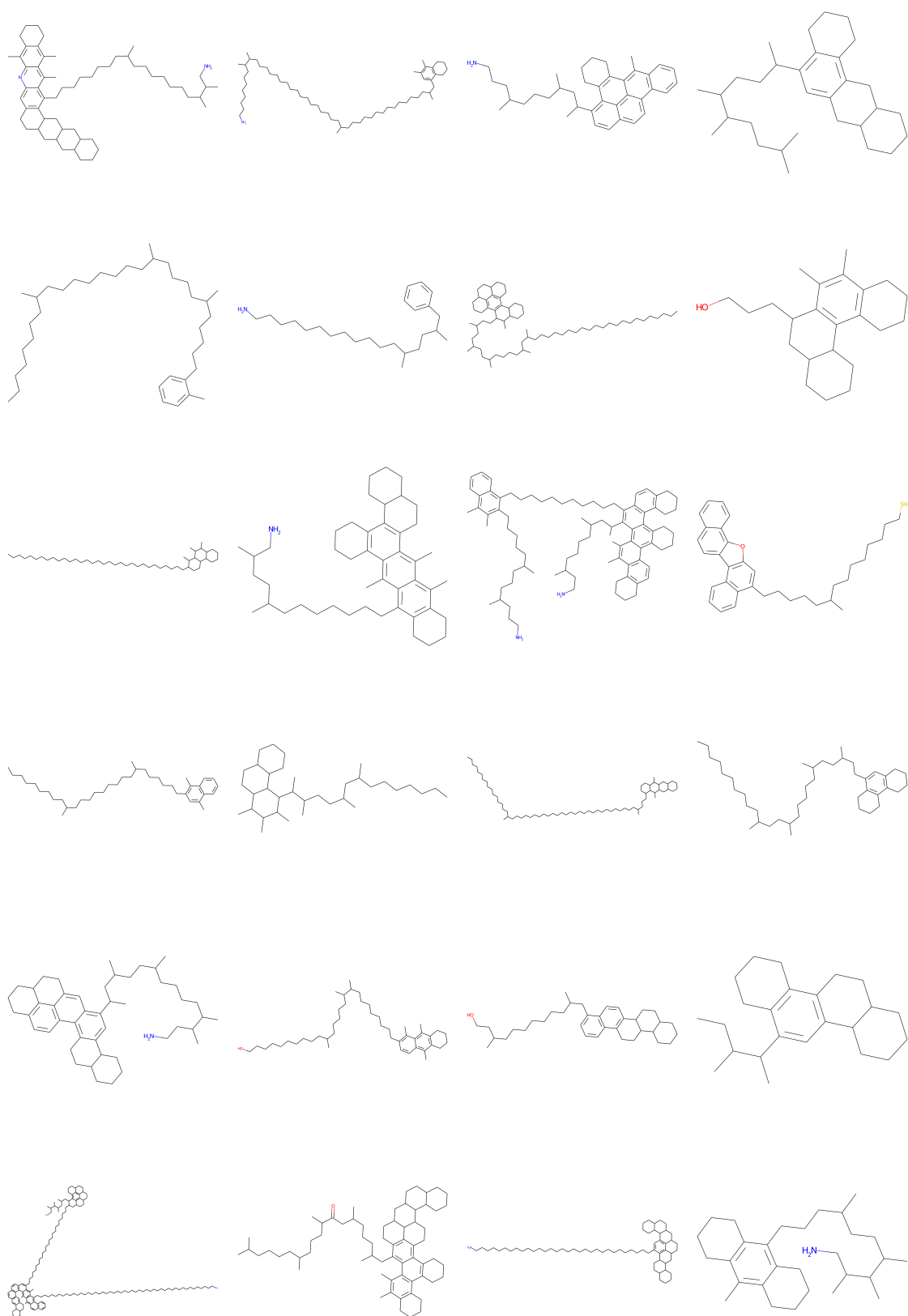


Figura A.3: Exemplo das moléculas geradas. Terceiro grupo de 24 das 100 que representam a reconstrução 5 do RV B.

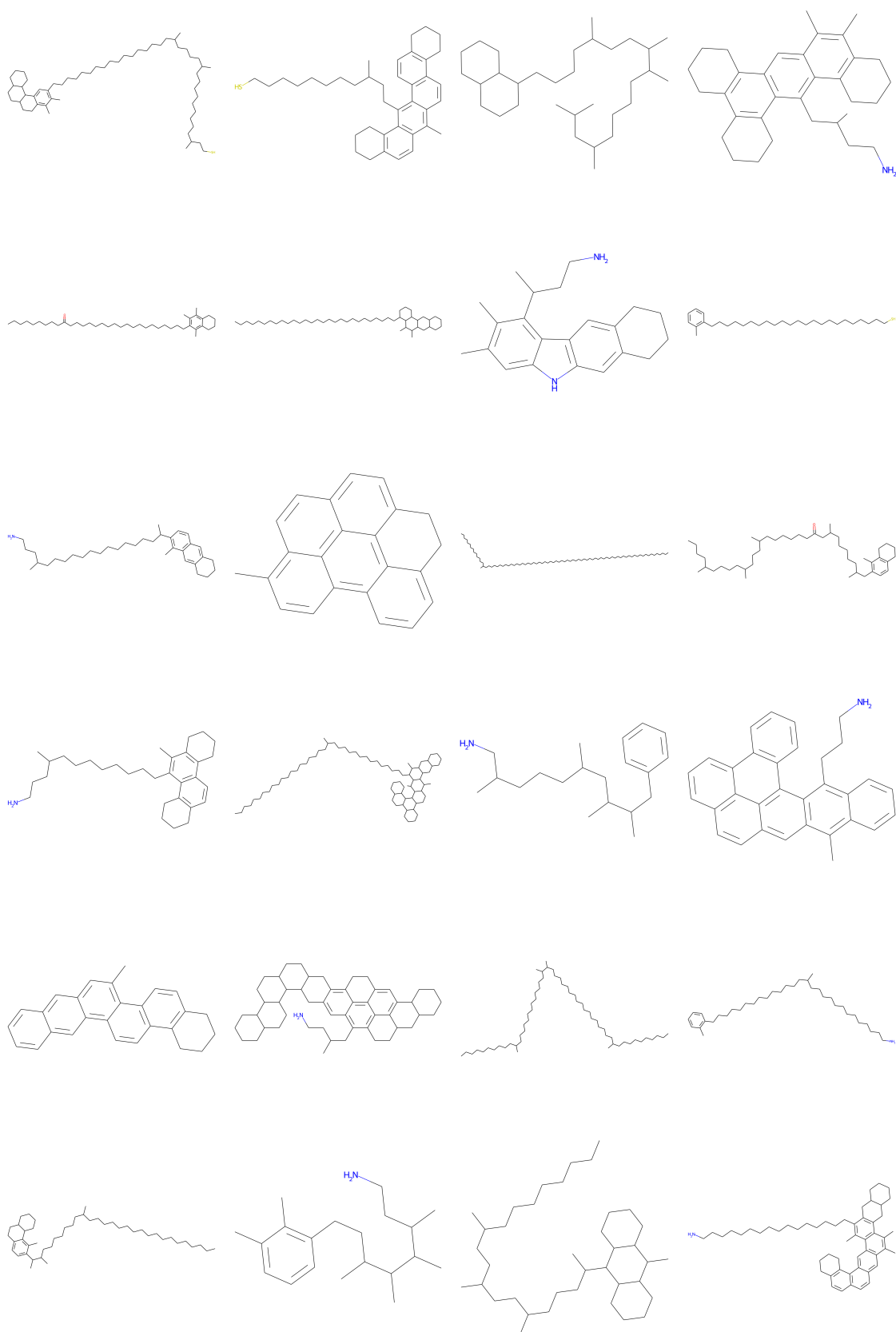


Figura A.4: Exemplo das moléculas geradas. Quarto grupo de 24 das 100 que representam a reconstrução 5 do RV B.

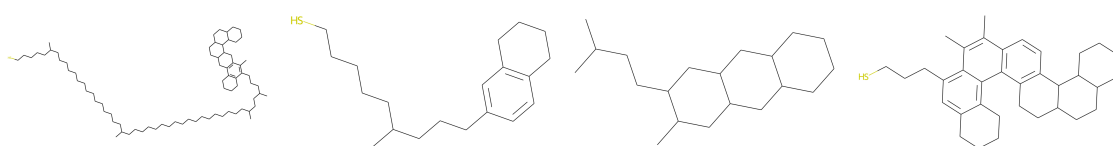


Figura A.5: Exemplo das moléculas geradas. Quinto grupo contendo as últimas 4 das 100 que representam a reconstrução 5 do RV B.

Apêndice B

Equação de Estado SAFT- γ Mie e Seus Parâmetros

Este apêndice apresenta a equação de estado SAFT- γ Mie como proposta por PAPAIOANNOU *et al.* [62] e seus parâmetros estimados por HASLAM *et al.* [7]. Ela se baseia na energia livre residual de Helmholtz da mistura (A^R), que pode ser calculada a partir da soma de três contribuições. Sendo, um termo relativo à contribuição do potencial atrativo e repulsivo dos segmentos (ou monômeros) da molécula (A^{mono}), um termo devido à contribuição da formação das moléculas a partir de cadeias de segmentos Mie fundidos (A^{chain}), e outro termo devido à contribuição de associação entre as moléculas do fluido (A^{assoc}). Este último termo não foi utilizado nos cálculos realizados neste trabalho, e portanto não será apresentado. Desta forma, a equação de estado utilizada é dada da seguinte forma:

$$A^R = A^{mono} + A^{chain} \quad (\text{B.1})$$

O termo relativo ao segmento pode ser escrito a partir de quatro contribuições. Uma relativa a energia livre do sistema de esferas rígidas¹ (A^{HS}), e outros três termos relativos a expansão de perturbação de alta temperatura de BARKER e HENDERSON [100][101] até terceira ordem (A_1 , A_2 e A_3) da seguinte forma.

$$\frac{A^{mono}}{N k_B T} = \frac{A^{HS}}{N k_B T} + \frac{A_1}{N k_B T} + \frac{A_2}{N k_B T} + \frac{A_3}{N k_B T} \quad (\text{B.2})$$

¹no inglês *Hard Spheres* (HS)

Em que, N é o número de moléculas, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do sistema. O termo A^{HS} pode ser escrito a partir da soma das contribuições dos grupos em cada molécula.

$$\frac{A^{HS}}{N k_B T} = \left(\sum_{i=1}^{N_C} x_i \sum_{k=1}^{N_G} \nu_{k,i} \nu_k^* S_k \right) a^{HS} \quad (\text{B.3})$$

Sendo, N_C o número de componentes na mistura, x_i a fração molar do componente i , N_G o número de grupo na molécula i , $\nu_{k,i}$ o número de ocorrências do grupo k na molécula i , e S_k e ν_k^* são parâmetros do modelo que indicam o fator de forma e o número de segmentos esféricos que compõe o grupo k , respectivamente. O termo $\sum_{k=1}^{N_G} \nu_{k,i} \nu_k^* S_k$, bastante frequente neste modelo, representa o número de segmentos na molécula, denotado por m_i em diversas variantes SAFT (TAN *et al.* [102], LAFITTE *et al.* [103]). a^{HS} é a contribuição adimensional para energia livre da esfera rígida, dado por:

$$a^{HS} = \frac{6}{\pi \rho_s} \left[\left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) + 3 \frac{\zeta_1 \zeta_2}{1 - \zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3 (1 - \zeta_3)^2} \right] \quad (\text{B.4})$$

Onde, ρ_s é a massa específica da esfera rígida, que se relaciona com a massa específica da molécula (ρ) da seguinte forma.

$$\rho_s = \rho \left(\sum_{i=1}^{N_C} x_i \sum_{k=1}^{N_G} \nu_{k,i} \nu_k^* S_k \right) \quad (\text{B.5})$$

Os termos ζ_1 , ζ_2 e ζ_3 são densidades de momento, que podem ser calculadas da seguinte forma.

$$\zeta_m = \frac{\pi \rho_s}{6} \sum_{k=1}^{N_G} x_{s,k} d_{kk}^m \quad m = 0, 1, 2, 3 \quad (\text{B.6})$$

$x_{s,k}$ é a fração de segmentos do tipo k em toda mistura, dado por:

$$x_{s,k} = \frac{\sum_{i=1}^{N_C} x_i \nu_{k,i} \nu_k^* S_k}{\sum_{j=1}^{N_C} x_j \sum_{l=1}^{N_G} \nu_{l,j} \nu_l^* S_l} \quad (\text{B.7})$$

$d_{k,k}$ é o diâmetro efetivo da esfera rígida dependente da temperatura, dado por:

$$d_{kk} = \int_0^{\sigma_{kk}} \left[1 - \exp \left(- \frac{\Phi_{kk}^{Mie}(r_{kk})}{k_B T} \right) \right] dr \quad (\text{B.8})$$

σ_{kk} é um parâmetro do modelo relativo ao diâmetro do segmento independente da temperatura, r_{kk} é a distância centro a centro entre dois segmentos e $\Phi_{kk}^{Mie}(r_{kk})$ é o potencial Mie, que aparece no nome da equação de estado, calculado da seguinte forma.

$$\Phi_{kl}^{Mie}(r_{kl}) = \mathcal{C}_{kl} \epsilon_{kl} \left[\left(\frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}} \right)^{\lambda_{kl}^r} - \left(\frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}} \right)^{\lambda_{kl}^a} \right] \quad (\text{B.9})$$

Onde, ϵ_{kl} é a profundidade do poço potencial e λ_{kl}^r e λ_{kl}^a são os expoentes atrativo e repulsivo entre os segmentos. Estes últimos três (ϵ_{kl} , λ_{kl}^r e λ_{kl}^a) são parâmetros do modelo. \mathcal{C}_{kl} é o pre-fator, dado por:

$$\mathcal{C}_{kl} = \frac{\lambda_{kl}^r}{\lambda_{kl}^r - \lambda_{kl}^a} \left(\frac{\lambda_{kl}^r}{\lambda_{kl}^a} \right)^{\frac{\lambda_{kl}^a}{\lambda_{kl}^r - \lambda_{kl}^a}} \quad (\text{B.10})$$

Este fator, como descrito, garante que o potencial mínimo de interação seja $-\epsilon_{kl}$ (PAPAIANO *et al.* [62]). Na Equação B.8, calcula-se o diâmetro efetivo para um par de segmentos do mesmo grupo, ou seja, quando $k = l$. O diâmetro efetivo entre grupos diferentes, ou seja, quando $k \neq l$, pode ser calculado usando regras de combinação a partir dos diâmetros dos grupos (d_{kk}). Os parâmetros do potencial Mie para os grupos (ϵ_{kk} , σ_{kk} , λ_{kk}^r e λ_{kk}^a) são parâmetros do modelo. Os parâmetros cruzados (ou binário) entre grupos diferentes podem ser calculados por regra de combinação, ou estimados a partir de dados experimentais. HASLAM *et al.* [7] estimou os parâmetros para todos os grupos ($k = l$) e para alguns binários ($k \neq l$) que foram utilizados neste trabalho e serão apresentados posteriormente. As regras de combinação do diâmetro e dos parâmetros são:

$$d_{kl} = \frac{d_{kk} + d_{ll}}{2} \quad (\text{B.11})$$

$$\sigma_{kl} = \frac{\sigma_{kk} + \sigma_{ll}}{2} \quad (\text{B.12})$$

$$\epsilon_{kl} = \frac{\sqrt{\sigma_{kk}^3 \sigma_{ll}^3}}{\sigma_{kl}^3} \sqrt{\epsilon_{kk} \epsilon_{ll}} \quad (\text{B.13})$$

$$\lambda_{kl} = 3 + \sqrt{(\lambda_{kk} - 3)(\lambda_{ll} - 3)} \quad (\text{B.14})$$

As Equações B.3 a B.14 possibilitam o cálculo do primeiro termo da Equação B.2. Os outros termos podem ser calculados da seguinte forma.

$$\frac{A_q}{N k_B T} = \left(\frac{1}{k_B T} \right)^q \left(\sum_{i=1}^{N_C} x_i \sum_{k=1}^{N_G} \nu_{k,i} \nu_k^* S_k \right) a_q \quad q = 1, 2, 3 \quad (\text{B.15})$$

a_q pode ser obtida a partir do somatório, par a par, das iterações entre os tipos de grupos presentes no sistema.

$$a_q = \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} x_{s,k} x_{s,l} a_{q,kl} \quad q = 1, 2, 3 \quad (\text{B.16})$$

Quando $q = 1$, tem-se o primeiro termo da expansão de perturbação de alta temperatura, que representa a energia atrativa média por segmento, dado por:

$$a_{1,kl} = C_{kl} \left[x_{0,kl}^{\lambda_{kl}^a} (a_{1,kl}^s(\rho_s; \lambda_{kl}^a) + B_{kl}(\rho_s; \lambda_{kl}^a)) - x_{0,kl}^{\lambda_{kl}^r} (a_{1,kl}^s(\rho_s; \lambda_{kl}^r) + B_{kl}(\rho_s; \lambda_{kl}^r)) \right] \quad (\text{B.17})$$

$x_{0,kl}$ é a razão entre o parâmetro relativo ao diâmetro do segmento e o diâmetro efetivo da esfera rígida dependente da temperatura, ou seja:

$$x_{0,kl} = \frac{\sigma_{kl}}{d_{k,l}} \quad (\text{B.18})$$

$B_{kl}(\rho_s; \lambda_{kl})$ é uma função de λ_{kl}^a ou λ_{kl}^r da seguinte forma.

$$B_{kl}(\rho_s; \lambda_{kl}) = 2\pi \rho_s d_{kl}^3 \epsilon_{kl} \left[\frac{1 - \zeta_x/2}{(1 - \zeta_x)^3} I(\lambda_{kl}) - \frac{9\zeta_x(1 + \zeta_x)}{2(1 - \zeta_x)^3} J(\lambda_{kl}) \right] \quad (\text{B.19})$$

ζ_x é a fração de empacotamento de um fluido puro hipotético monofásico de Van der Waals.

$$\zeta_x = \frac{\pi \rho_s}{6} \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} x_{s,k} x_{s,l} d_{kl}^3 \quad (\text{B.20})$$

As funções $I(\lambda_{kl})$ e $J(\lambda_{kl})$ são:

$$I(\lambda_{kl}) = \frac{1 - x_{0,kl}^{(3-\lambda_{kl})}}{\lambda_{kl} - 3} \quad (\text{B.21})$$

$$J(\lambda_{kl}) = \frac{1 - x_{0,kl}^{(4-\lambda_{kl})}(\lambda_{kl} - 3) + x_{0,kl}^{(3-\lambda_{kl})}(\lambda_{kl} - 4)}{(\lambda_{kl} - 3)(\lambda_{kl} - 4)} \quad (\text{B.22})$$

Voltando a B.17, o termo $a_{1,kl}^s(\rho_s; \lambda_{kl}^a)$, que também é função de λ_{kl}^a ou λ_{kl}^r , é dado por:

$$a_{1,kl}^s(\rho_s; \lambda_{kl}) = -2\pi \rho_s \left(\frac{\epsilon_{kl} d_{kl}^3}{\lambda_{kl} - 3} \right) \frac{1 - \zeta_x^{\text{eff}}/2}{(1 - \zeta_x^{\text{eff}})^3} \quad (\text{B.23})$$

cujos ζ_x^{eff} é:

$$\zeta_x^{\text{eff}} = c_{1,kl} \zeta_x + c_{2,kl} \zeta_x^2 + c_{3,kl} \zeta_x^3 + c_{4,kl} \zeta_x^4 \quad (\text{B.24})$$

Os coeficiente ($c_{1,kl}$, $c_{2,kl}$, $c_{3,kl}$ e $c_{4,kl}$) são também funções de λ_{kl}^a ou λ_{kl}^r da seguinte forma.

$$\begin{bmatrix} c_{1,kl} \\ c_{2,kl} \\ c_{3,kl} \\ c_{4,kl} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.81096 & 1.7888 & -37.578 & 92.284 \\ 1.0205 & -19.341 & 151.26 & -463.50 \\ -1.9057 & 22.845 & -228.14 & 973.92 \\ 1.0885 & -6.1962 & 106.98 & -677.64 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 \\ 1/\lambda_{kl} \\ 1/\lambda_{kl}^2 \\ 1/\lambda_{kl}^3 \end{bmatrix} \quad (\text{B.25})$$

As Equações B.17 a B.25, inseridas em B.16 e B.15, possibilitam o cálculo do segundo termo de B.2 (A_1). Para o terceiro termo (A_2), quando $q = 2$ em B.15, tem-se o segundo termo da expansão de perturbação de alta temperatura, que representa a flutuação da energia atrativa do sistema, dado por:

$$a_{2,kl} = \frac{1}{2} K^{HS} (1 + \chi_{kl}) \epsilon_{kl} C_{kl}^2 \left\{ x_{0,kl}^{2\lambda_{kl}^a} [a_{1,kl}^s (2\lambda_{kl}^a) + B_{kl} (2\lambda_{kl}^a)] \right. \\ \left. - 2x_{0,kl}^{(\lambda_{kl}^a + \lambda_{kl}^r)} [a_{1,kl}^s (\lambda_{kl}^a + \lambda_{kl}^r) + B_{kl} (\lambda_{kl}^a + \lambda_{kl}^r)] \right. \\ \left. + x_{0,kl}^{2\lambda_{kl}^r} [a_{1,kl}^s (2\lambda_{kl}^r) + B_{kl} (2\lambda_{kl}^r)] \right\} \quad (B.26)$$

K^{HS} representa a compressibilidade isotérmica do fluido hipotético monofásico de Van der Waals.

$$K^{HS} = \frac{(1 - \zeta_x)^4}{1 + 4\zeta_x + 4\zeta_x^2 - 4\zeta_x^3 + \zeta_x^4} \quad (B.27)$$

χ_{kl} é um fator de correção, dado por:

$$\chi_{kl} = f_1(\alpha_{kl}) \zeta_x^* + f_2(\alpha_{kl}) (\zeta_x^*)^5 + f_3(\alpha_{kl}) (\zeta_x^*)^8 \quad (B.28)$$

sendo;

$$\zeta_x^* = \frac{\pi \rho_s}{6} \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} x_{s,k} x_{s,l} \sigma_{kl}^3 \quad (B.29)$$

$$\alpha_{kl} = C_{kl} \left(\frac{1}{\lambda_{kl}^a - 3} - \frac{1}{\lambda_{kl}^r - 3} \right) \quad (B.30)$$

As Equações B.26 a B.30, inseridas em B.16 e B.15, possibilitam o cálculo do terceiro termo de B.2. Para o quarto termo (A_3), quando $q = 3$ em B.15, tem-se o terceiro termo da expansão de perturbação de alta temperatura, que pode ser calculado por:

$$a_{3,kl} = -\epsilon_{kl}^3 f_4(\alpha_{kl}) \zeta_x^* \exp [f_5(\alpha_{kl}) \zeta_x^* + f_6(\alpha_{kl}) (\zeta_x^*)^2] \quad (B.31)$$

As funções de α_{kl} , presente nas Equações B.28 e B.31, são dadas por:

$$f_m(\alpha_{kl}) = \frac{\sum_{n=0}^3 \phi_{m,n} \alpha_{kl}^n}{1 + \sum_{n=4}^6 \phi_{m,n} \alpha_{kl}^{n-3}} \quad m = 1, 2, \dots, 6 \quad (\text{B.32})$$

$\phi_{m,n}$ são constantes obtidas na Tabela I de PAPAIOANNOU *et al.* [62].

As Equações B.31 e B.32, inseridas em B.16 e B.15, possibilitam o cálculo do quarto termo de B.2, completando o cálculo da contribuição do segmento à energia livre de Helmholtz (A^{mono}).

A contribuição relativa a formação das cadeias na Equação B.1 (A^{chain}) pode ser dado em termos de:

$$\frac{A^{chain}}{N k_B T} = - \sum_{i=1}^{N_C} x_i \left(\sum_{k=1}^{N_G} \nu_{k,i} \nu_k^* S_k - 1 \right) \ln \left(g_{ii}^{Mie}(\bar{\sigma}_{ii}; \zeta_x) \right) \quad (\text{B.33})$$

Para A^{chain} , os parâmetros ϵ , σ , λ^r e λ^a deixam de ser em termos dos segmentos k e l , e passam a ser médios da molécula ($\bar{\epsilon}_{ii}$, $\bar{\sigma}_{ii}$, $\bar{\lambda}_{ii}^r$ e $\bar{\lambda}_{ii}^a$), que podem ser calculados a partir dos valores dos segmentos da seguinte forma.

$$\bar{\sigma}_{ii}^3 = \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} z_{k,i} z_{l,i} \sigma_{kl}^3 \quad (\text{B.34})$$

$$\bar{d}_{ii}^3 = \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} z_{k,i} z_{l,i} d_{kl}^3 \quad (\text{B.35})$$

$$\bar{\epsilon}_{ii} = \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} z_{k,i} z_{l,i} \epsilon_{kl} \quad (\text{B.36})$$

$$\bar{\lambda}_{ii} = \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} z_{k,i} z_{l,i} \lambda_{kl} \quad (\text{B.37})$$

Onde, $z_{k,i}$ é a fração do grupo k na molécula i , dado por:

$$z_{k,i} = \frac{\nu_{k,i} \nu_k^* S_k}{\sum_{l=1}^{N_G} \nu_{l,i} \nu_l^* S_l} \quad (\text{B.38})$$

Voltando a Equação B.33, o termo $g_{ii}^{Mie}(\bar{\sigma}_{ii}; \zeta_x)$ é a função de distribuição radial do sistema hipotético de fluido Mie, que pode ser estimada a partir de uma expansão de segunda ordem, dada por:

$$g_{ii}^{Mie}(\bar{\sigma}_{ii}; \zeta_x) = g_d^{HS}(\bar{\sigma}_{ii}) \exp \left[\frac{\beta \bar{\epsilon}_{ii} g_1(\bar{\sigma}_{ii})}{g_d^{HS}(\bar{\sigma}_{ii})} + \frac{(\beta \bar{\epsilon}_{ii})^2 g_2(\bar{\sigma}_{ii})}{g_d^{HS}(\bar{\sigma}_{ii})} \right] \quad (\text{B.39})$$

Sendo, $\beta = 1/(k_B T)$ e g_d^{HS} a função de distribuição radial para esfera rígida, que é o termo de ordem zero da expansão, dado por:

$$g_d^{HS}(\bar{\sigma}_{ii}) = \exp \left(k_0 + k_1 \bar{x}_{0,ii} + k_2 \bar{x}_{0,ii}^2 + k_3 \bar{x}_{0,ii}^3 \right) \quad (\text{B.40})$$

$\bar{x}_{0,ii}$ é equivalente a $x_{0,kk}$ da Equação B.18, mas utilizando os diâmetro médios da molécula, ou seja, $\bar{x}_{0,ii} = \bar{\sigma}_{ii}/\bar{d}_{ii}$. Os coeficientes k_0 , k_1 , k_2 e k_3 de B.40 são funções de ζ_x da seguinte forma.

$$k_0 = -\ln(1 - \zeta_x) + \frac{42\zeta_x - 39\zeta_x^2 + 9\zeta_x^3 - 2\zeta_x^4}{6(1 - \zeta_x)^3} \quad (\text{B.41})$$

$$k_1 = \frac{\zeta_x^4 + 6\zeta_x^2 - 12\zeta_x}{2(1 - \zeta_x)^3} \quad (\text{B.42})$$

$$k_2 = \frac{-3\zeta_x^2}{8(1 - \zeta_x)^2} \quad (\text{B.43})$$

$$k_3 = \frac{-\zeta_x^4 + 3\zeta_x^2 + 3\zeta_x}{6(1 - \zeta_x)^3} \quad (\text{B.44})$$

$g_1(\bar{\sigma}_{ii})$ em B.39 é o termo de primeira ordem da expansão da função de distribuição radial. Este termo é aproximado a $g_1(\bar{d}_{ii})$ obtido pelo método para o cálculo da pressão a partir das rotas do Virial da energia livre (PAPAIOANNOU *et al.* [62]), dado por:

$$g_1(\bar{\sigma}_{ii}) \approx g_1(\bar{d}_{ii}) = \frac{1}{2\pi \bar{\epsilon}_{ii} \bar{d}_{ii}^3} \left[3 \frac{\partial \bar{a}_{1,ii}}{\partial \rho_s} - \bar{C}_{ii} \bar{\lambda}_{ii}^a \bar{x}_{0,ii}^{\bar{\lambda}_{ii}^a} \frac{\bar{a}_{1,ii}^s(\rho_s; \bar{\lambda}_{ii}^a) + \bar{B}_{ii}(\rho_s; \bar{\lambda}_{ii}^a)}{\rho_s} \right. \\ \left. + \bar{C}_{ii} \bar{\lambda}_{ii}^r \bar{x}_{0,ii}^{\bar{\lambda}_{ii}^r} \frac{\bar{a}_{1,ii}^s(\rho_s; \bar{\lambda}_{ii}^r) + \bar{B}_{ii}(\rho_s; \bar{\lambda}_{ii}^r)}{\rho_s} \right] \quad (\text{B.45})$$

\bar{C}_{ii} , $\bar{a}_{1,ii}$, $\bar{B}_{ii}(\rho_s; \bar{\lambda}_{ii}^r)$ e $\bar{a}_{1,ii}^s(\rho_s; \bar{\lambda}_{ii}^r)$ são análogos a C_{kl} , $a_{1,kl}$, $B_{kl}(\rho_s; \lambda_{kl})$ e a $a_{1,kl}^s(\rho_s; \lambda_{kl})$ das Equações B.10, B.17, B.19 e B.23, respectivamente, utilizando os parâmetros médios da molécula.

O termo de segunda ordem da expansão ($g_2(\bar{\sigma}_{ii})$), também é aproximado como sendo em função do diâmetro dependente da temperatura (\bar{d}_{ii}), e pode ser obtido a partir da expressão aproximada da compressibilidade macroscópica, corrigida empiricamente (PAPAIIOANNOU *et al.* [62]).

$$g_2(\bar{\sigma}_{ii}) \approx g_2(\bar{d}_{ii}) = (1 + \gamma_{c,ii}) g_2^{MCA}(\bar{d}_{ii}) \quad (\text{B.46})$$

Onde, $\gamma_{c,ii}$ é o fator de correção em função da temperatura, dado por:

$$\gamma_{c,ii} = \phi_{7,0} \{ -\tanh[\phi_{7,1}(\phi_{7,2} - \bar{\alpha}_{ii})] + 1 \} \zeta_x^* \theta \exp(\phi_{7,3} \zeta_x^* + \phi_{7,4} (\zeta_x^*)^2) \quad (\text{B.47})$$

sendo $\theta = \exp(\beta \bar{\epsilon}_{ii}) - 1$ e os valores dos parâmetros $\phi_{7,n}$ obtidos na Tabela I de PAPAIIOANNOU *et al.* [62]. $\bar{\alpha}_{ii}$ é análogo a α_{kl} da Equação B.30, utilizado os parâmetros médios da molécula. A expressão aproximada da compressibilidade macroscópica para a função de distribuição radial é:

$$g_2^{MCA}(\bar{d}_{ii}) = \frac{1}{2\pi \bar{\epsilon}_{ii}^2 \bar{d}_{ii}^3} \left[3 \frac{\partial}{\partial \rho_s} \left(\frac{\bar{a}_{2,ii}}{1 + \bar{\chi}_{ii}} \right) \right. \\ \left. - \bar{\epsilon}_{ii} K^{HS} \bar{C}_{ii}^2 \bar{\lambda}_{ii}^r \bar{x}_{0,ii}^{2\bar{\lambda}_{ii}^r} \frac{\bar{a}_{1,ii}^s(\rho_s; 2\bar{\lambda}_{ii}^r) + \bar{B}(\rho_s; 2\bar{\lambda}_{ii}^r)}{\rho_s} \right. \\ \left. + \bar{\epsilon}_{ii} K^{HS} \bar{C}_{ii}^2 (\bar{\lambda}_{ii}^r + \bar{\lambda}_{ii}^a) \bar{x}_{0,ii}^{(\bar{\lambda}_{ii}^r + \bar{\lambda}_{ii}^a)} \frac{\bar{a}_{1,ii}^s(\rho_s; \bar{\lambda}_{ii}^r + \bar{\lambda}_{ii}^a) + \bar{B}(\rho_s; \bar{\lambda}_{ii}^r + \bar{\lambda}_{ii}^a)}{\rho_s} \right. \\ \left. - \bar{\epsilon}_{ii} K^{HS} \bar{C}_{ii}^2 \bar{\lambda}_{ii}^a \bar{x}_{0,ii}^{2\bar{\lambda}_{ii}^a} \frac{\bar{a}_{1,ii}^s(\rho_s; 2\bar{\lambda}_{ii}^a) + \bar{B}(\rho_s; 2\bar{\lambda}_{ii}^a)}{\rho_s} \right] \quad (\text{B.48})$$

$\bar{\chi}_{ii}$ é análogo ao χ_{kl} da Equação B.28, utilizado os parâmetros médios da molécula.

As Equações B.34 a B.48, inseridas em B.33, possibilitam o cálculo da contribuição da formação das moléculas a partir de cadeias de segmentos à energia livre de Helmholtz (A^{chain}), completando a equação de estado SAFT- γ Mie, como utilizada neste trabalho. A partir da energia livre de Helmholtz residual (A^R) é possível obter o fator de compressibilidade e fugacidade das fases para realização dos cálculos de equilíbrio. Além de outras propriedades derivadas de A^R .

A partir do equacionamento proposto, observa-se que para utilização desta equação de estado é necessário conhecer apenas o número de ocorrências do grupo na molécula ($\nu_{k,i}$), que é uma resposta natural da reconstrução molecular, e os parâmetros relativos aos segmentos (ν_k^* , S_k , ϵ_{kk} , σ_{kk} , λ_{kk}^r e λ_{kk}^a). Os parâmetros binários (ϵ_{kl} , σ_{kl} , λ_{kl}^r e λ_{kl}^a) podem ser calculados por regra de combinação, ou estimados a partir de dados experimentais. HASLAM *et al.* [7] apresentou os parâmetros dos segmentos e os binários para diversos grupos. Um grupo foi adicionado nesta dissertação, o carbono aromático substituído (aC). Seus parâmetros, e alguns binários em relação a ele, foram estimados. As Tabelas B.1 e B.2 resumem todos os parâmetros utilizados neste trabalho. Lembrando que, foi utilizada a implementação desta equação de estado disponibilizada no pacote *python* SGTPY [96], proposto por MEJÍA *et al.* [97].

Tabela B.1: Parâmetros para os grupo da equação de estado SAFT- γ utilizados neste trabalho. O símbolo \star indica que o parâmetro foi estimado nesta dissertação.

Grupo	ν_k^*	S_k	$\sigma_{kk}/\text{\AA}$	λ_{kk}^r	λ_{kk}^a	$(\epsilon_{kk}/k_b)/K$	Referência
CH_3	1	0,57255	4,0772	15,050	6,0000	256,77	[7]
CH_2	1	0,22932	4,8801	19,871	6,0000	473,39	[7]
CH	1	0,07210	5,2950	8,000	6,0000	95,62	[7]
C	1	0,04072	5,6571	8,000	6,0000	50,02	[7]
aCH	1	0,32184	4,0578	14,756	6,0000	371,53	[7]
$aC - CH_2$	1	0,20859	5,2648	8,543	6,0000	591,56	[7]
$aC - CH$	1	0,20650	4,3128	8,000	6,0000	61,33	[7]
$CH_2 =$	1	0,44890	4,3175	20,271	6,0000	300,90	[7]
$CH =$	1	0,20037	4,7488	15,974	6,0000	952,54	[7]
cCH_2	1	0,24751	4,7852	20,386	6,0000	477,36	[7]
OH	1	0,96340	2,7990	20,702	6,0000	410,31	[7]
NH_2	1	0,79675	3,2477	10,254	6,0000	284,78	[7]
N	1	0,15069	3,0755	8,897	6,0000	62,97	[7]
cN	1	0,07190	4,6120	7,002	6,0000	174,04	[7]
$C =$	1	0,15330	4,0330	8,000	6,0000	1500,00	[7]
$aC - CH_3$	1	0,31655	5,4874	23,627	6,0000	651,41	[7]
cCH	1	0,09610	5,4116	8,000	6,0000	699,92	[7]
aC	1	0,25917	3,4373	26,633	6,0000	451,47	\star

Tabela B.2: Parâmetros binários para equação de estado SAFT- γ utilizados neste trabalho. O símbolo \star indica que o parâmetro foi estimado nesta dissertação.

Grupo k	Grupo l	$(\epsilon_{kl}/k_b)/K$	Ref	Grupo k	Grupo l	$(\epsilon_{kl}/k_b)/K$	Ref
CH_3	CH_2	350,77	[7]	CH	$aCCH_2$	65,41	[7]
CH_3	CH	387,48	[7]	CH	$aCCH$	67,51	[7]
CH_3	C	339,91	[7]	CH	$CH_2 =$	426,76	[7]
CH_3	aCH	305,81	[7]	CH	$CH =$	502,99	[7]
CH_3	$aCCH_2$	396,91	[7]	CH	cCH_2	570,45	[7]
CH_3	$aCCH$	455,85	[7]	CH	OH	198,08	[7]
CH_3	$CH_2 =$	333,48	[7]	CH	$C =$	378,72	[7]
CH_3	$CH =$	252,41	[7]	C	cCH_2	0,0000	[7]
CH_3	cCH_2	355,95	[7]	C	OH	0,0000	[7]
CH_3	OH	314,67	[7]	aCH	$aCCH_2$	416,69	[7]
CH_3	NH_2	244,15	[7]	aCH	$aCCH$	429,16	[7]
CH_3	N	462,18	[7]	aCH	$aCCH_3$	471,23	[7]
CH_3	cN	710,00	[7]	$aCCH_2$	$aCCH$	462,04	[7]
CH_3	$C =$	281,4	[7]	$CH_2 =$	$CH =$	275,75	[7]
CH_3	$aCCH_3$	358,58	[7]	$CH_2 =$	$C =$	203,76	[7]
CH_3	cCH	690,17	[7]	$CH =$	cCH_2	398,35	[7]
CH_2	CH	506,21	[7]	$CH =$	OH	625,17	[7]
CH_2	C	300,07	[7]	$CH =$	$C =$	1195,3	[7]
CH_2	aCH	415,64	[7]	cCH_2	OH	376,57	[7]
CH_2	$aCCH_2$	454,16	[7]	cCH_2	NH_2	332,15	[7]
CH_2	$aCCH$	345,8	[7]	cCH_2	N	650,24	[7]
CH_2	$CH_2 =$	386,8	[7]	cCH_2	cN	536,66	[7]
CH_2	$CH =$	459,4	[7]	cCH_2	$C =$	846,19	[7]
CH_2	cCH_2	469,67	[7]	cCH_2	cCH	321,71	[7]
CH_2	OH	396,27	[7]	OH	NH_2	241,94	[7]
CH_2	NH_2	348,39	[7]	OH	N	260,99	[7]
CH_2	N	348,3	[7]	OH	$C =$	784,51	[7]
CH_2	cN	508,54	[7]	aC	CH_3	1061,70	\star
CH_2	$C =$	286,58	[7]	aC	CH_2	611,51	\star
CH_2	$aCCH_3$	569,18	[7]	aC	aCH	751,42	\star
CH	C	2,0000	[7]	aC	$aCCH_2$	1876,00	\star
CH	aCH	441,43	[7]	aC	$aCCH_3$	280,78	\star

Apêndice C

Resultados Completos das Reconstruções Moleculares dos RVs

Tabela C.1: Propriedades experimentais e resultado da etapa de Reconstrução Estocástica para 5 reconstruções do RV A oriundo de petróleo brasileiro do pós-sal.

Propriedade	Exp	1	2	3	4	5	Média
MW (g/mol)	-	610	585	547	626	531	580
ρ (g/cm ³)	1,0090	1,0881	1,0665	1,0725	1,0626	1,0899	1,0759
MCR (% mássico)	17,8	29,8	24,4	24,3	25,5	26,1	17,8
Análise Elemental (% mássico)							
C	86,42	86,90	86,91	86,86	86,82	86,83	86,86
H	10,76	10,36	10,66	10,60	10,72	10,34	10,54
S	0,75	1,12	0,54	0,61	0,67	0,78	0,75
N	1,00	0,73	0,97	0,93	0,88	0,94	0,89
O	1,07	0,89	0,92	0,99	0,90	1,11	0,96
RMNC (% molar)							
C^{Sat}	71,0	65,4	67,3	67,3	68,2	64,5	66,5
C^{Insat}	29,0	34,6	32,7	32,7	31,8	35,5	33,5
$C^{Aro} Alquil$	7,6	4,7	4,6	4,7	4,5	5,2	4,7
$C^{Aro} H$	11,3	11,5	11,3	11,1	10,6	12,1	11,3
RMNH (% molar)							
H^{Sat}	93,27	91,71	92,10	92,17	91,23	94,16	91,97
H^{Aro}	6,67	8,29	7,90	7,83	8,77	5,84	8,03
H^{α}	12,66	8,20	7,95	8,12	9,07	9,19	8,21
H^{β}	61,03	67,85	71,43	70,60	68,74	71,40	70,38
H^{γ}	19,57	15,67	12,72	13,45	13,42	13,57	13,39
TMC	20,60	16,00	16,29	14,61	12,98	22,00	15,75
SARA (% mássico)							
S	12	15	13	15	10	12	13
A	37	48	59	60	62	60	58
R	33	30	25	22	24	25	25
A	18	7	2	3	3	3	4
GCMS (% mássico)							
Par	-	1,2	2,2	1,1	3,3	3,0	2,1
Naf	-	13,7	10,8	13,6	7,0	8,7	10,8
MonoAro	-	10,4	15,2	15,8	15,6	16,5	14,7
DiAro	-	8,6	12,7	12,8	13,3	12,0	11,9
TriAro	-	7,3	10,3	10,6	10,5	10,0	9,7
TetraAro	-	6,8	8,2	8,0	8,7	8,5	8,0
Penta+Aro	-	28,1	29,2	26,1	27,3	26,7	27,5
SulfurAro	-	23,8	11,4	12,0	14,4	14,7	15,2
SFC (% mássico)							
Sat	-	14,9	13,0	14,7	10,3	11,6	12,9
MonoAro	-	13,1	17,2	18,0	18,1	19,0	17,1
DiAro	-	11,7	14,1	14,9	15,9	14,5	14,2
PoliAro	-	60,3	55,6	52,4	55,7	54,8	55,8
Destilação (% mássico) (°C)							
5%	456	403	390	373	419	374	392
10%	527	461	457	432	494	423	454
20%	568	548	542	517	572	506	537
30%	596	617	601	578	627	568	598
40%	621	682	658	636	677	631	657
50%	646	743	714	691	728	693	714
60%	672	810	769	747	782	753	772
70%	702	884	828	813	847	818	838
80%	-	965	912	887	920	895	916
90%	-	1064	1019	993	1005	996	1015
95%	-	1153	1114	1068	1085	1093	1103

Tabela C.2: Propriedades experimentais e resultado da etapa de Redução por Amostragem para 5 reconstruções do RV A oriundo de petróleo brasileiro do pós-sal.

Propriedade	Exp	1	2	3	4	5	Média
MW (g/mol)	-	592	573	547	600	516	566
ρ (g/cm ³)	1,0090	1,0610	1,0634	1,0802	1,0432	1,0887	1,0673
MCR (% mássico)	17,8	20,4	16,2	21,7	21,0	20,2	19,9
Análise Elementar (% mássico)							
C	86,42	86,45	86,87	87,00	86,63	86,67	86,72
H	10,76	10,69	10,74	10,47	10,90	10,36	10,63
S	0,75	1,03	0,45	0,64	0,75	1,05	0,78
N	1,00	0,80	1,00	0,90	0,84	0,90	0,89
O	1,07	1,03	0,95	0,99	0,88	1,02	0,97
RMNC (% molar)							
C^{Sat}	71,0	68,1	67,7	66,4	69,2	65,9	67,5
C^{Insat}	29,0	31,9	32,3	33,6	30,8	34,1	32,5
C^{Aro} Alquil	7,6	4,8	5,2	4,5	4,0	5,1	4,7
$C^{Aro}H$	11,3	10,9	10,5	12,0	11,0	11,7	11,2
RMNH (% molar)							
H^{Sat}	93,27	92,47	92,67	91,47	92,53	91,59	92,15
H^{Aro}	6,67	7,53	7,33	8,53	7,47	8,41	7,85
H^α	12,66	8,08	9,00	7,80	6,66	9,12	8,13
H^β	61,03	68,36	69,98	71,17	74,29	69,17	70,59
H^γ	19,57	16,03	13,70	12,50	11,58	13,31	13,42
TMC	20,60	16,75	15,66	14,54	20,04	12,93	15,98
SARA (% mássico)							
S	12	16	13	12	14	12	14
A	37	53	65	65	60	61	61
R	33	28	22	21	23	26	24
A	18	3	0	2	2	0	1
GCMS (% mássico)							
Par	-	1,4	2,3	2,0	4,6	2,0	2,5
Naf	-	14,7	10,3	10,4	9,7	10,5	11,1
MonoAro	-	12,9	15,9	18,4	14,1	18,3	15,9
DiAro	-	9,8	15,3	13,4	15,0	12,9	13,3
TriAro	-	8,6	12,0	12,0	9,0	12,7	10,9
TetraAro	-	8,8	9,4	10,5	12,6	5,8	9,4
Penta+Aro	-	21,1	23,0	22,6	20,9	18,1	21,1
SulfurAro	-	22,8	11,7	10,6	14,1	19,6	15,8
SFC (% mássico)							
Sat	-	16,1	12,6	12,4	14,3	12,5	13,6
MonoAro	-	15,6	15,9	19,2	18,8	20,1	17,9
DiAro	-	14,1	17,0	15,8	15,5	17,9	16,1
PoliAro	-	54,1	54,5	52,6	51,4	49,5	52,4
Destilação (% mássico) (°C)							
5%	456	428	423	438	433	410	426
10%	527	468	499	487	500	479	487
20%	568	528	554	562	555	555	551
30%	596	603	600	600	591	580	595
40%	621	648	632	639	620	606	629
50%	646	698	680	677	673	644	674
60%	672	736	694	713	730	693	713
70%	702	795	762	746	782	725	762
80%	-	919	864	825	907	828	869
90%	-	1026	1002	925	957	955	973
95%	-	1080	1078	1067	1047	1001	1055

Tabela C.3: Propriedades experimentais e resultado da etapa de Maximização Entrópica para 5 reconstruções do RV A oriundo de petróleo brasileiro do pós-sal.

Propriedade		Exp	1	2	3	4	5	Média
MW (g/mol)		-	563	533	531	534	527	537
ρ (g/cm ³)		1,0090	1,0667	1,0735	1,0709	1,0671	1,0740	1,0704
MCR (% mássico)		17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8
Análise Elemental (% mássico)	C	86,42	86,42	86,42	86,42	86,42	86,42	86,42
	H	10,76	10,76	10,76	10,76	10,76	10,76	10,76
	S	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	N	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	O	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07
RMNC (% molar)	C^{Sat}	71,0	71,4	71,3	71,3	71,2	71,4	71,3
	C^{Insat}	29,0	28,6	28,7	28,7	28,8	28,6	28,7
	$C^{Aro} Alquil$	7,6	4,4	5,2	4,7	4,4	5,3	4,8
	$C^{Aro} H$	11,3	8,6	7,5	8,8	8,6	8,5	8,4
RMNH (% molar)	H^{Sat}	93,27	93,90	94,86	93,93	94,09	94,16	94,19
	H^{Aro}	6,67	6,10	5,14	6,07	5,91	5,84	5,81
	H^α	12,66	7,37	9,19	8,01	7,56	9,19	8,26
	H^β	61,03	70,71	73,03	73,84	76,03	71,40	73,00
	H^γ	19,57	15,82	12,64	12,08	10,51	13,57	13,57
	TMC	20,60	16,00	14,31	14,54	14,97	22,00	14,70
SARA (% mássico)	S	12	12	12	12	12	12	12
	A	37	75	76	76	75	73	75
	R	33	9	12	12	33	15	12
	A	18	5	0	0	0	0	1
GCMS (% mássico)	Par	-	0,0	1,4	2,2	1,6	1,2	1,3
	Naf	-	12,0	10,6	9,8	10,4	10,8	10,7
	MonoAro	-	32,6	20,9	27,7	20,7	20,9	24,5
	DiAro	-	9,5	24,0	16,9	21,4	20,1	18,4
	TriAro	-	10,3	11,7	8,9	10,8	14,5	11,3
	TetraAro	-	11,9	6,9	6,5	11,5	5,2	8,4
	Penta+Aro	-	10,3	11,6	13,5	10,9	13,7	12,4
	SulfurAro	-	13,4	12,9	12,7	12,6	13,6	13,0
SFC (% mássico)	Sat	-	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
	MonoAro	-	33,9	20,9	29,9	26,7	23,4	27,0
	DiAro	-	11,4	31,0	20,5	21,8	25,1	22,0
	PoliAro	-	42,7	36,1	37,5	39,5	39,6	39,1
Destilação (% mássico) (°C)	5%	456	457	467	456	455	454	458
	10%	527	527	527	523	529	524	526
	20%	568	568	568	567	571	569	569
	30%	596	596	596	598	597	594	596
	40%	621	626	622	620	622	619	622
	50%	646	648	644	650	643	646	646
	60%	672	672	676	674	671	671	673
	70%	702	703	702	702	702	706	703
	80%	-	880	768	740	778	746	782
	90%	-	935	876	865	869	912	891
95%	-	1066	990	979	929	957	984	

Tabela C.4: Propriedades experimentais e resultado da etapa de Reconstrução Estocástica para 5 reconstruções do RV B oriundo de petróleo brasileiro do pré-sal.

Propriedade	Exp	1	2	3	4	5	Média
MW (g/mol)	-	638	726	687	689	684	685
ρ (g/cm ³)	0,9770	1,0137	1,0176	1,0239	1,0261	1,0268	1,0216
MCR (% mássico)	12,0	15,1	20,9	19,2	20,6	20,9	19,4
Análise Elemental (% mássico)							
C	86,87	86,26	86,63	86,48	86,59	86,53	86,50
H	11,53	11,44	11,41	11,31	11,28	11,27	11,34
S	0,50	0,65	0,52	0,71	0,67	0,80	0,67
N	0,83	1,13	0,82	1,02	1,13	1,06	1,03
O	0,26	0,53	0,61	0,49	0,33	0,35	0,46
RMNC (% molar)							
C^{Sat}	77,5	73,5	74,6	73,1	72,8	73,1	73,4
C^{Insat}	22,5	26,5	25,4	26,9	27,2	26,9	26,6
C^{Aro} Alquil	6,3	4,4	3,7	4,1	4,0	3,9	4,0
$C^{Aro}H$	8,3	9,2	8,3	9,1	9,2	9,1	9,0
RMNH (% molar)							
H^{Sat}	95,08	94,06	94,62	94,04	93,96	94,04	94,14
H^{Aro}	4,77	5,94	5,38	5,96	6,04	5,96	5,86
H^{α}	9,49	7,13	5,90	6,65	6,60	6,37	6,53
H^{β}	65,32	75,10	78,07	76,12	76,37	76,49	76,43
H^{γ}	20,27	11,83	10,65	11,27	11,00	11,17	11,18
TMC	21,55	22,38	25,63	23,26	23,28	23,38	23,58
SARA (% mássico)							
S	19	17	18	15	16	17	16
A	40	63	58	60	59	59	60
R	34	19	23	23	23	23	22
A	7	1	1	2	1	2	1
GCMS (% mássico)							
Par	-	4,6	3,4	3,2	3,4	3,0	3,5
Naf	-	12,1	14,1	12,2	12,8	13,7	13,0
MonoAro	-	16,8	14,6	14,7	13,6	13,8	14,7
DiAro	-	12,4	11,6	11,6	11,6	11,8	11,8
TriAro	-	10,1	9,0	9,1	9,6	8,4	9,2
TetraAro	-	7,5	8,0	7,1	7,5	6,9	7,4
Penta+Aro	-	21,9	26,4	25,4	25,8	23,9	24,7
SulfurAro	-	14,6	12,9	16,7	15,7	18,5	15,7
SFC (% mássico)							
Sat	-	16,7	17,5	15,4	16,1	16,7	16,5
MonoAro	-	19,9	16,5	17,2	16,0	16,6	17,2
DiAro	-	14,9	13,8	14,4	14,2	14,9	14,5
PoliAro	-	48,5	52,1	52,9	53,6	51,8	51,8
Destilação (% mássico) (°C)							
5%	490	391	444	417	431	431	423
10%	525	467	526	503	514	501	502
20%	555	557	615	590	595	597	591
30%	576	614	672	643	646	649	645
40%	597	651	714	687	690	692	687
50%	621	693	754	730	733	736	729
60%	646	742	802	788	788	788	781
70%	676	794	863	850	851	847	841
80%	708	871	937	929	926	917	916
90%	-	991	1028	1035	1027	1020	1020
95%	-	1084	1112	1144	1121	1106	1114

Tabela C.5: Propriedades experimentais e resultado da etapa de Redução por Amostragem para 5 reconstruções do RV B oriundo de petróleo brasileiro do pré-sal.

Propriedade	Exp	1	2	3	4	5	Média
MW (g/mol)	-	656	642	620	611	632	632
ρ (g/cm ³)	0,9770	1,0017	1,0037	1,0170	1,0209	0,9973	1,0081
MCR (% mássico)	12,0	11,7	15,2	15,0	16,7	12,3	14,2
Análise Elemental (% mássico)							
C	86,87	86,38	86,61	86,40	86,39	86,23	86,40
H	11,53	11,56	11,53	11,32	11,28	11,68	11,48
S	0,50	0,49	0,45	0,72	0,89	0,71	0,65
N	0,83	0,96	0,92	1,24	1,05	1,02	1,04
O	0,26	0,61	0,50	0,31	0,39	0,35	0,43
RMNC (% molar)							
C^{Sat}	77,5	74,6	74,0	72,7	72,5	75,8	73,9
C^{Insat}	22,5	25,4	26,0	27,3	27,5	24,2	26,1
$C^{Aro} Alquil$	6,3	3,9	4,0	4,1	4,2	3,9	4,0
$C^{Aro} H$	8,3	9,4	8,9	9,8	10,0	8,5	9,3
RMNH (% molar)							
H^{Sat}	95,08	94,00	94,27	93,57	93,45	94,64	93,99
H^{Aro}	4,77	6,00	5,73	6,43	6,55	5,36	6,01
H^{α}	9,49	6,27	6,41	6,65	6,77	6,13	6,44
H^{β}	65,32	75,63	75,55	75,60	74,00	75,64	75,28
H^{γ}	20,27	12,10	12,31	11,33	12,69	12,87	12,26
TMC	21,55	24,73	24,47	23,25	22,20	24,51	23,83
SARA (% mássico)							
S	19	22	21	17	19	24	21
A	40	60	63	66	63	62	63
R	34	18	13	16	16	14	15
A	7	1	3	1	2	0	1
GCMS (% mássico)							
Par	-	3,9	6,8	2,6	0,0	6,2	3,9
Naf	-	17,6	14,3	14,7	19,0	17,9	16,7
MonoAro	-	18,8	14,5	18,6	13,3	19,3	16,9
DiAro	-	13,3	13,7	11,8	11,8	9,2	11,9
TriAro	-	6,7	13,8	9,1	10,7	9,5	9,9
TetraAro	-	8,4	5,6	9,8	8,9	7,5	8,0
Penta+Aro	-	18,4	21,2	18,3	19,3	17,6	19,0
SulfurAro	-	12,7	10,0	15,1	17,0	12,9	13,5
SFC (% mássico)							
Sat	-	21,6	21,2	17,3	19,0	24,1	20,6
MonoAro	-	21,0	15,2	25,8	18,0	24,2	20,8
DiAro	-	13,3	16,3	13,6	15,8	10,3	13,9
PoliAro	-	44,1	47,3	43,4	47,3	41,4	44,7
Destilação (% mássico) (°C)							
5%	490	462	451	466	429	460	454
10%	525	520	511	529	495	496	510
20%	555	570	568	575	560	549	564
30%	576	616	606	620	598	596	607
40%	597	636	630	643	633	637	636
50%	621	665	674	670	669	672	670
60%	646	711	716	709	719	694	710
70%	676	755	756	758	759	742	754
80%	708	793	845	788	783	805	803
90%	-	1015	936	853	871	932	921
95%	-	1155	1054	878	979	1059	1025

Tabela C.6: Propriedades experimentais e resultado da etapa de Maximização Entrópica para 5 reconstruções do RV B oriundo de petróleo brasileiro do pré-sal.

Propriedade		Exp	1	2	3	4	5	Média
MW (g/mol)		-	558	540	533	554	546	546
ρ (g/cm ³)		0,9770	1,0147	1,0182	1,0186	1,0147	1,0266	1,0186
MCR (% mássico)		12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Análise Elemental (% mássico)	C	86,87	86,87	86,87	86,87	86,87	86,87	86,87
	H	11,53	11,53	11,53	11,53	11,53	11,53	11,53
	S	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	N	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
	O	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
RMNC (% molar)	C^{Sat}	77,5	77,6	77,6	77,7	77,6	77,6	77,6
	C^{Insat}	22,5	22,4	22,4	22,3	22,4	22,4	22,4
	$C^{Aro} Alquil$	6,34	3,7	3,7	4,2	3,4	3,7	3,7
	$C^{Aro} H$	8,29	7,6	5,9	6,3	7,7	5,7	6,6
RMNH (% molar)	H^{Sat}	95,08	95,14	96,24	95,98	95,05	96,33	95,75
	H^{Aro}	4,77	4,86	3,76	4,02	4,95	3,67	4,25
	H^α	9,49	6,04	6,27	6,53	5,64	5,66	6,03
	H^β	65,32	74,65	75,63	75,13	76,01	74,41	75,16
	H^γ	20,27	14,45	14,34	14,31	13,40	16,26	14,55
	TMC	21,55	18,39	17,32	16,95	18,27	17,36	17,66
SARA (% mássico)	S	19	19	19	19	19	19	19
	A	40	70	75	77	72	80	75
	R	34	10	6	3	9	1	6
	A	7	1	0	0	0	0	0
GCMS (% mássico)	Par	-	0,2	0,3	0,2	0,0	0,0	0,1
	Naf	-	18,8	18,7	18,8	19,0	19,0	18,9
	MonoAro	-	36,6	29,3	24,3	19,9	34,1	28,8
	DiAro	-	16,7	19,8	24,0	22,4	6,1	17,8
	TriAro	-	3,8	9,4	12,1	10,4	22,7	11,7
	TetraAro	-	3,3	3,4	4,9	7,3	5,3	4,8
	Penta+Aro	-	8,5	10,1	5,9	11,3	4,6	8,1
	SulfurAro	-	12,1	9,0	9,9	9,7	8,2	9,8
SFC (% mássico)	Sat	-	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0
	MonoAro	-	41,4	29,5	31,7	22,9	36,8	32,5
	DiAro	-	16,7	25,6	24,9	28,0	6,1	20,3
	PoliAro	-	22,9	25,9	24,4	30,1	38,1	28,3
Destilação (% mássico) (°C)	5%	490	481	488	486	486	486	485
	10%	525	530	526	524	523	518	524
	20%	555	554	555	555	553	553	554
	30%	576	577	575	575	583	577	577
	40%	597	602	598	605	596	599	600
	50%	621	627	618	623	624	615	621
	60%	646	644	647	644	648	645	645
	70%	676	674	676	673	674	675	674
	80%	708	710	708	715	713	707	711
	90%	-	802	847	848	807	896	840
95%	-	1154	960	853	1057	913	987	