



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CAMPUS DIADEMA**

ALINE PIOLI DA SILVA

**MODELAGEM MOLECULAR DA NAFTA VISANDO A  
OTIMIZAÇÃO DE PRODUTOS**

DIADEMA  
 2021

ALINE PIOLI DA SILVA

## **MODELAGEM MOLECULAR DA NAFTA VISANDO A OTIMIZAÇÃO DE PRODUTOS**

Dissertação apresentada como exigência final para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química ao Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema.

Orientador: Prof. Dr. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha

Coorientador: Renato Soccol Jr.

DIADEMA

2021

#### **Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)**

Silva, Aline Pioli da  
Modelagem molecular da Nafta visando a otimização de produtos  
/ Aline Pioli da Silva. -- Diadema, 2021.  
81 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade  
Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2021.

Orientador: Viktor Oswaldo Cárdenas Concha  
Coorientador: Renato Soccol Jr

1. Nafta Bruta. 2. Representação Molecular. 3. Olefinas. 4.  
Aromáticos. I. Título.

Dedico esse trabalho aos meus pais,  
Márcia e Milton, ao meu irmão Gabriel  
e ao meu tio Osvaldo (1959-2020)  
por sempre acreditarem no meu potencial.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, pela vida, por me dar forças para continuar nos momentos mais difíceis. Aos meus pais Marcia Pioli e Milton da Silva, meu irmão Gabriel Pioli e meu tio Osvaldo (in memoriam) pelo apoio, motivação e suporte nos momentos em que achei que não fosse capaz de continuar. Ao professor, orientador e amigo Dr. Viktor Cárdenas por toda ajuda, dedicação, paciência, incentivo e disponibilidade em me ajudar e sua esposa Cibelem Iribarrem que também muito me apoiou e incentivou durante essa trajetória. Ao coorientador Renato Soccol pela sua disponibilidade e apoio. Ao professor Dr. Eliezer Ladeia Gomes da Eng. Química que me incentivou a fazer o mestrado, tornando possível a realização desse sonho. A todos os professores do curso que foram importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento do trabalho. Aos amigos da Braskem do Laboratório de Controle de Qualidade, do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias e Processos, Engenharia de Processos e Operação, que dispuseram do seu tempo e gentileza para me ajudar com o esclarecimento de dúvidas, realização de análises e conselhos. A UNIFESP, campus Diadema, unidade José Alencar pelo apoio técnico. As amigas Gabriela Trindade, Leticia Fantinati, Nayara Fernandes, Erika Guedes, Beatriz Cardoso e Maria Elisabete por sempre me apoiarem e estarem ao meu lado nos momentos mais difíceis e sempre com uma palavra de consolo e motivação, assim como outros amigos e colegas não citados. Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma doaram um pouco de si para que a conclusão deste trabalho se tornasse possível. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

**“Escolha um trabalho que você  
ame e não terá que trabalhar  
um único dia em sua vida”  
(Confúcio)**

## RESUMO

A nafta bruta é a matéria-prima mais empregada pela indústria petroquímica no Brasil para produção de insumos básicos como olefinas e aromáticos. A nafta pode ser obtida por diversos processos, sendo os principais a destilação direta e a reforma catalítica. Sua principal utilização é na obtenção de insumos básicos como gasolina, etileno, propileno, BTX (benzeno-tolueno-xilenos), butadieno, entre outros. Por ser um produto oriundo do petróleo, apresenta diferentes composições, dependendo do processo de refino e da origem do óleo. Pode ser avaliada em termos dos hidrocarbonetos, classificação PIONA, sendo (P) as parafinas, (I) Isoparafinas, (O) olefinas, (N) naftênicos e (A) os aromáticos, e conseqüentemente qualificada como nafta parafínica ou naftênica. Naftas parafínicas são indicadas para a produção de olefinas (teor máximo de parafinas de 78 %) e as naftênicas geralmente destinadas a produção de aromáticos (teor máximo de 65 % de parafinas). Foi desenvolvido via modelagem molecular dois modelos de previsão de propriedades da nafta, um usando o conceito de Matriz de Série Homóloga do tipo molecular (MTHS) associado ao conceito de Maximização Entrópica (Modelo A) e um segundo modelo usando somente o conceito de MTHS (Modelo B), ambos modelos foram validados com dados experimentais e comparados entre si. Os modelos calculam e reportam a partir da entrada de alguns dados experimentais a curva TBP (*True Boiling Point*), a massa molar, a densidade e as frações moleculares em %massa. Após a validação o modelo selecionado foi o que usa somente o conceito MTHS, apresentando um erro de 1,2 % para densidade, 6,1 % para massa molar, a curva TBP foi plotada a partir da conversão da Curva de Destilação ASTM D86 através da equação de Riazi-Daubert (1987) e em relação as frações molares, foram reportadas as que apresentaram abaixo de 15 % (n-hexano, 2-metilpentano, ciclohexano, metilciclohexano e o tolueno). O benzeno apresentou um erro de 17,3 %, mas foi reportado por conta da sua toxicidade ao meio ambiente e ao ser humano. O modelo escolhido permitirá uma resposta mais rápida à produção, facilitando os ajustes dos parâmetros de processos e otimizando a conversão da nafta para que se tenha um bom rendimento na obtenção de produtos.

**Palavras-chave:** Nafta. PIONA. Modelagem Molecular. MTHS. Matlab.

## ABSTRACT

Crude naphtha is the raw material most used by the petrochemical industry in Brazil for the production of basic inputs such as olefins and aromatics. Naphtha can be obtained by various processes, the main ones being direct distillation and catalytic reforming. Its main use is in obtaining basic inputs such as gasoline, ethylene, propylene, BTX (benzene-toluene-xylenes), butadiene, among others. As it is a product derived from petroleum, it has different compositions, depending on the refining process and the origin of the oil. It can be evaluated in terms of hydrocarbons, PIONA classification, being (P) paraffins, (I) isoparaffins, (O) olefins, (N) naphthenics and (A) aromatics, and consequently classified as paraffinic or naphthenic naphtha. Paraffin naphtha are suitable for the production of olefins (maximum paraffin content 78 %) and naphthenics generally intended for the production of aromatics (maximum paraffin content 65 %). Two models of prediction of naphtha properties were developed via molecular modeling, one using the concept of Homologous Series Matrix of the Molecular Type (MTHS) associated with the concept of Entropic Maximization (Model A) and a second model using only the concept of MTHS (Model B), both models were validated with experimental data and compared to each other. The models calculate and report from the input of some experimental data the TBP curve (True Boiling Point), molar mass, density and molecular fractions in % mass. After validation, the selected model was the one that uses only the MTHS concept, presenting an error of 1.2% for density, 6.1% for molar mass, the TBP curve was plotted from the conversion of the ASTM D86 Distillation Curve through of the Riazi-Daubert equation (1987) and in relation to the molar fractions, those that presented below 15 % (n-hexane, 2-methylpentane, cyclohexane, methylcyclohexane and toluene) were reported. Benzene had an error of 17.3 %, but it was reported because of its toxicity to the environment and humans. The chosen model will allow a faster response to production, facilitating the adjustment of process parameters and optimizing the conversion of naphtha so that you have a good yield in obtaining products.

**Keywords:** Naphtha. PIONA. Molecular Modelling. MTHS. Matlab.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Constituição do Petróleo. ....	13
<b>Figura 2</b> - Exemplo empírico de uma molécula de Asfalteno.....	15
<b>Figura 3</b> – Tipos de processos de refino de petróleo.....	16
<b>Figura 4</b> - Coluna de Destilação Fracionada do Petróleo. ....	17
<b>Figura 5</b> - Percentual de derivados de petróleo produzidos com um barril.....	18
<b>Figura 6</b> - Cadeia Petroquímica.....	18
<b>Figura 7</b> – Processo simplificado de conversão da nafta petroquímica em produtos. .....	20
<b>Figura 8</b> - Mapa das refinarias no Brasil.....	22
<b>Figura 9</b> - Produção nacional de Nafta na última década.....	22
<b>Figura 10</b> – Exemplo de uma Matriz MTHS.....	32
<b>Figura 11</b> - Série homóloga do tipo molecular de compostos aromáticos com dois anéis.....	33
<b>Figura 12</b> - Matriz de representação de hidrocarbonetos na fração de gasolina. ....	34
<b>Figura 13</b> - Matriz de representação de hidrocarbonetos no destilado médio. ....	34
<b>Figura 14</b> – Fluxograma do desenvolvimento do trabalho.....	36
<b>Figura 15</b> - Fluxograma do modelo MTHS e Maximização Entrópica (Modelo A). ...	39
<b>Figura 16</b> - Fluxograma do modelo MTHS (Modelo B).....	40
<b>Figura 17</b> – Primeira página do relatório de uma análise detalhada de PIONA de uma amostra de Nafta.....	44
<b>Figura 18</b> – Subdivisão dos grupos PIONA.....	45
<b>Figura 19</b> – Identificação de Outliers do grupo de n-Parafinas C4s – Nafta Importada-1.....	52
<b>Figura 20</b> – Identificação de Outliers do grupo de n-Parafinas C4s-Nafta Importada-1. .....	52
<b>Figura 21</b> – Comparação dos Boxplots dos dados com e sem Outliers das N-parafinas da Nafta Importada-1.....	53
<b>Figura 22</b> – Identificação dos Outliers de Densidade das Naftas. ....	54
<b>Figura 23</b> – Matriz de densidade 20/4° das moléculas representativas. ....	55
<b>Figura 24</b> – Matriz de massa molar das moléculas representativas em g/mol. ....	56
<b>Figura 25</b> – Matriz de ponto de ebulição das moléculas representativas em °C. ....	56

<b>Figura 26</b> – Comparativo entre a Curva TBP experimental <i>versus</i> Calculada.....	58
<b>Figura 27</b> – Matriz MTHS com frações moleculares da Nafta. ....	58
<b>Figura 28</b> – Gráficos plotados pelo Modelo A – Nafta Brasil-1. ....	59
<b>Figura 29</b> – Gráficos plotados pelo Modelo A – Nafta Brasil-2. ....	59
<b>Figura 30</b> – Gráficos plotados pelo Modelo A – Nafta Brasil-3. ....	60
<b>Figura 31</b> – Gráficos plotados pelo Modelo A – Nafta Importada-1. ....	60
<b>Figura 32</b> – Gráficos plotados pelo Modelo A – Nafta Importada-2. ....	61
<b>Figura 33</b> – Gráficos plotados pelo Modelo A – Nafta Importada-3. ....	61
<b>Figura 34</b> – Gráfico de dispersão dos valores comparativos de densidade do Modelo A.....	62
<b>Figura 35</b> – Matriz MTHS do Modelo B.....	64
<b>Figura 36</b> – Fluxograma de Funcionamento do Modelo B.....	65
<b>Figura 37</b> – Gráfico de dispersão dos resultados de densidade do Modelo B.....	66
<b>Figura 38</b> – Gráfico de Aromáticos (%m) x Densidade 20/4° . ....	66
<b>Figura 39</b> – Layout do executável do Modelo B em <i>Matlab</i> . ....	70
<b>Figura 40</b> – Funcionamento do executável do Modelo B em <i>Matlab</i> . ....	70

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Análise elementar do óleo cru típico (%peso).....	12
<b>Tabela 2</b> - Resumo geral dos tipos de produtos e faixas de destilação. ....	17
<b>Tabela 3</b> - Frações da Nafta Petroquímica. ....	19
<b>Tabela 4</b> - Composição da Nafta Média de diferentes bacias de petróleo. ....	23
<b>Tabela 5</b> - Aumento do número de isômeros com o número de Carbono. ....	23
<b>Tabela 6</b> - Principais características da nafta petroquímica para a reforma catalítica. .....	24
<b>Tabela 7</b> - Faixa de composição PIONA de uma Nafta Petroquímica. ....	26
<b>Tabela 8</b> - Estrutura do vetor <b>Z</b> e matriz estequiométrica <b>G</b> no método SOL.....	31
<b>Tabela 9</b> – Comparação entre os principais métodos de reconstrução molecular....	35
<b>Tabela 10</b> – Equipamentos e metodologias utilizados na caracterização das amostras de Nafta.....	37
<b>Tabela 11</b> - Condições operacionais para análise de PIONA. ....	38
<b>Tabela 12</b> – Condições operacionais otimizadas do método de análise de PIONA. ....	42
<b>Tabela 13</b> – Resultado PIONA agrupado de uma amostra de Nafta. ....	43
<b>Tabela 14</b> – Faixa de resultados PIONA das amostras de Nafta.....	44
<b>Tabela 15</b> – Moléculas Representativas por Número de Carbonos.....	46
<b>Tabela 16</b> – Faixa de resultados das análises de densidade e destilação realizadas nas amostras de Nafta. ....	48
<b>Tabela 17</b> – Condições operacionais da análise de Destilação ASTM D86 da Nafta Bruta.....	49
<b>Tabela 18</b> – Coeficientes utilizados no modelo de conversão de Riazi-Daubert.....	50
<b>Tabela 19</b> – Fórmulas usadas para a Maximização Entrópica.....	57
<b>Tabela 20</b> – Erros médios dos grupos de moléculas gerados pelo Modelo B.....	67
<b>Tabela 21</b> – Erros médios das concentrações das moléculas representativas calculadas pelo Modelo B, dividido pelos 6 tipos de Nafta.....	68
<b>Tabela 22</b> – Comparação da validação dos Modelos A e B.....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- ANP – Agência Nacional do Petróleo
- BTX – Benzeno, Tolueno e Xileno
- DHA – Detailed Hydrocarbon Analysis
- FID – Flame ionization detector
- HPLC – High Performance Liquid Chromatography
- IQL - Interquartil
- MTHS – Molecular type homologous series
- PIONA – Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos
- PVR – Pressão de Vapor Reid
- SOL – Structure-oriented lumping
- TBP – True Boiling Point
- VRT - Valor de referência tecnológico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>11</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>12</b>
3.1	PETRÓLEO	12
3.1.1	Constituintes do Petróleo	13
3.1.2	Fracionamento do Petróleo	16
3.2	NAFTA PETROQUÍMICA	19
3.2.1	Produção, conversão e composição da Nafta	19
3.2.2	Caracterização da Nafta Petroquímica – Análises	24
3.3	MODELAGEM MOLECULAR	27
3.3.1	Modelagem molecular de Frações do Petróleo	27
3.3.2	Teoria da Maximização Entrópica de Shannon	29
3.3.3	Matriz SOL	30
3.3.4	Matriz MTHS	32
3.3.5	Comparação entre as metodologias	35
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>36</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE NAFTA EM LABORATÓRIO	36
4.1.1	Amostras	36
4.1.2	Equipamentos utilizados	37
4.2	ELABORAÇÃO DO MODELO A - MTHS E MAXIMIZAÇÃO ENTRÓPICA	38
4.3	ELABORAÇÃO DO MODELO B - MTHS	40
4.4	VALIDAÇÃO DOS MODELOS	41
4.5	ESCOLHA DO MODELO IDEAL	42
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>42</b>

5.1	RESULTADOS DE ANÁLISES	42
5.1.1	PIONA	42
5.1.2	Densidade, Destilação ASTM D86 e Curva TBP	48
5.1.3	Massa molar	50
5.1.4	Tratamento de Dados	51
5.2	MODELOS ELABORADOS	55
5.2.1	Elaboração do Modelo A: MTHS e Maximização Entrópica	55
5.2.2	Validação do Modelo A: MTHS e Maximização Entrópica	58
5.2.3	Elaboração do Modelo B: MTHS	63
5.2.4	Validação do Modelo B: MTHS	65
5.2.5	Comparação entre os Modelos A e B	69
6	CONCLUSÃO	71
7	TRABALHOS FUTUROS	72

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A nafta bruta, também chamada de nafta petroquímica, é a principal matéria-prima para as indústrias petroquímicas da China, Japão e Europa, ocupando 50 % das matérias-primas globais de craqueamento para obtenção de insumos básicos como olefinas (etileno e propileno) e aromáticos (BTX e gasolina) (FARAH, 2013; KARABA; ZÁMOSTNY; BELOHLAV, 2017).

No Brasil, a nafta (92 %) é a principal matéria-prima da cadeia petroquímica, seguida do gás natural (8 %) existem atualmente três polos petroquímicos localizados respectivamente em São Paulo, Bahia e Rio Grande do Sul que utilizam a Nafta Petroquímica como matéria-prima. Somente a Petrobras produz essa nafta, suprindo parcialmente o mercado interno com sua produção, importando o restante (ANP, 2021; BRASKEM, 2020).

A produção nacional de nafta é em torno de 6.194.691 m<sup>3</sup>/ano e aumentou em torno de 38,3 % em 2020 (ANP, 2021).

A composição da Nafta varia conforme a origem do Petróleo e o local onde é comercializada. No Brasil, quem regulamenta os parâmetros é a Agência Nacional de Petróleo (ANP). Segundo a ANP, os parâmetros a serem avaliados é a densidade, enxofre total, total de parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos, curva de destilação a pressão atmosférica, pressão de vapor Reid (PVR), cloro total, teor de chumbo, ferro e cobre (FARAH, 2013).

A qualidade da nafta petroquímica é principalmente definida de acordo com a distribuição de compostos parafínicos, isoparafínico, olefínicos, naftênicos e aromáticos (PIONA), a concentração de impurezas e o ponto de ebulição (ANTOS; AITANI, 2004).

Diversas análises são realizadas no recebimento da nafta, mas essas análises não incluem análises de composição molecular (como, por exemplo, espectrometria de massas (GC/MS)), massa molar (por exemplo, abaixamento crioscópico) e curva de TBP (*True Boiling Point*), devido a sua complexidade e alto custo agregado. Porém, para otimizar o processo de conversão de nafta bruta em produtos esses dados são extremamente úteis (CUI *et al.*, 2018).

Dessa maneira, este trabalho tem como finalidade utilizar métodos matemáticos, tal como a modelagem molecular e métodos de otimização de parâmetros, a fim de: propor um grupo de moléculas que possa representar cargas de nafta, determinar a fração de cada molécula proposta e obter as propriedades físico-química destas moléculas. Estas informações serão úteis para propor um melhor destino da Nafta bruta de forma mais rápida e eficiente, direcionando-a para produção de aromáticos (gasolina, benzeno, tolueno e/ou xilenos) ou olefinas (etileno e propileno) dependendo das suas propriedades físico-químicas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral o emprego da modelagem molecular para realizar a Representação Molecular da Nafta bruta e assim, prever sua composição e propriedades físico-químicas e otimizar seus processos de conversão e destino.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar diferentes tipos de Nafta a fim de caracterizá-las e verificar suas diferenças na composição;
- Propor um agrupamento de moléculas que possa representar cargas da faixa conhecida como Nafta;
- Determinar, por via de correlações empíricas, as principais propriedades destas moléculas propostas, tais como, ponto de ebulição, densidade, massa molar, dentre outras;
- Elaborar um modelo computacional de previsão da fração molecular baseado em análises laboratoriais macroscópicas;
- Comparar os resultados obtidos do modelo matemático com os obtidos na análise detalhada de PIONA, validando o modelo matemático;
- Sugerir qual será o destino de cada tipo de Nafta conforme essa previsão, se para produção de aromáticos ou olefinas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PETRÓLEO

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com odor característico e variação de cor do preto ao castanho-claro. É a fonte de energia mais utilizada, especialmente para combustíveis líquidos (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

A sua formação se dá pela decomposição da matéria orgânica proveniente de animais e plantas, que, sob condições específicas de pressão e isolamento em camadas do subsolo em bacias sedimentares, formaram esse líquido (SPEIGHT, 2006).

Embora a sua composição varie conforme sua origem, o petróleo é formado essencialmente por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, porém, podem ser encontrados compostos organometálicos que se apresentam na forma de sais inorgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo, geralmente indesejáveis para o refino (THOMAS, 2004).

Mesmo com a variação de composição, todos os tipos de petróleo possuem a análise elementar típica semelhante, apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1** - Análise elementar do óleo cru típico (%peso).

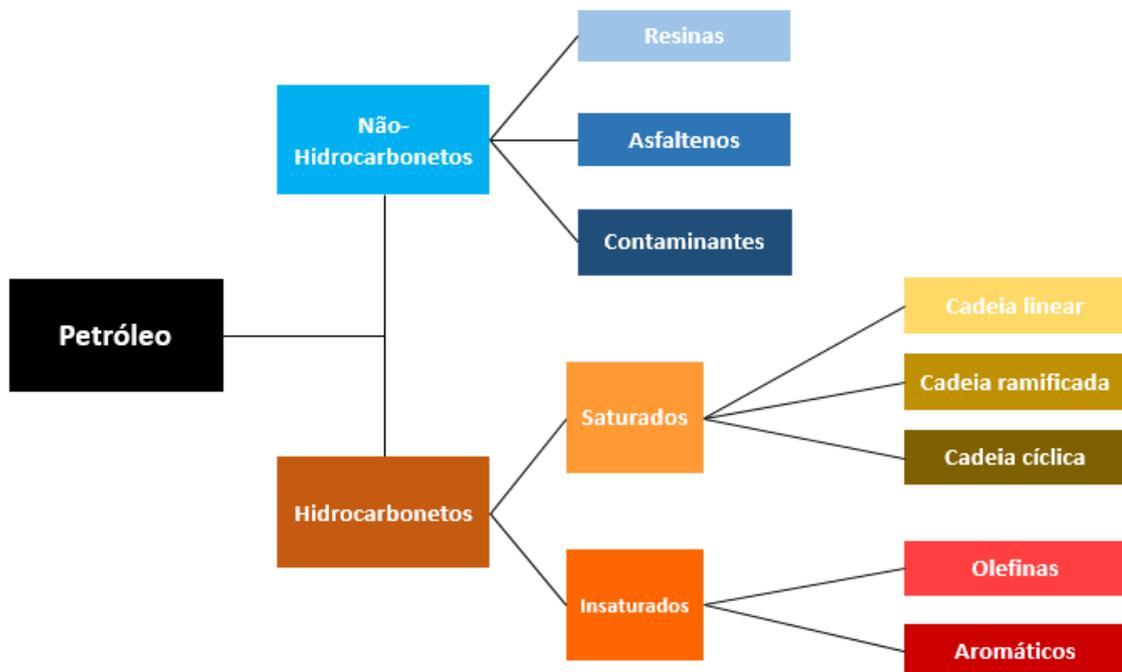
Elemento	% em peso	Observação
Carbono (C)	83 - 87	Elemento predominante
Hidrogênio (H)	11 - 14	Atua com o C formando as moléculas
Nitrogênio (N)	0,11 – 1,7	Encontrado na forma de amina
Oxigênio (O)	0,1 – 2	Muito pouco é encontrado
Enxofre (S)	0,06 - 8	Contaminante
Metais	Até 0,5	Fe, V, Cu, Ni, etc.

Fonte: Adaptado ANP, 2018.

### 3.1.1 Constituintes do Petróleo

Os constituintes do petróleo podem ser divididos em dois grupos principais de compostos, conforme apresentado na Figura 1: os hidrocarbonetos e os não-hidrocarbonetos, estes últimos são os asfaltenos, resinas, compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organometálicos. Então, uma descrição mais detalhada é feita (FARAH, 2013).

**Figura 1 - Constituição do Petróleo.**



Fonte: Adaptado FARAH, 2013.

#### a) Hidrocarbonetos

##### Hidrocarbonetos Saturados

- Cadeia Linear, chamados de parafínicos normais, possuem a fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$ . Exemplos: metano, etano, propano, pentano.
- Cadeia ramificada, chamados de parafínicos ramificados, podem apresentar ramificações em um ou mais átomos de carbono. Exemplos: isobutano, isopentano.

- Cadeia cíclica, também chamados de naftênicos, podem apresentar radicais parafínicos normais ou ramificados ligados ao anel. Exemplos: ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

### **Hidrocarbonetos Insaturados**

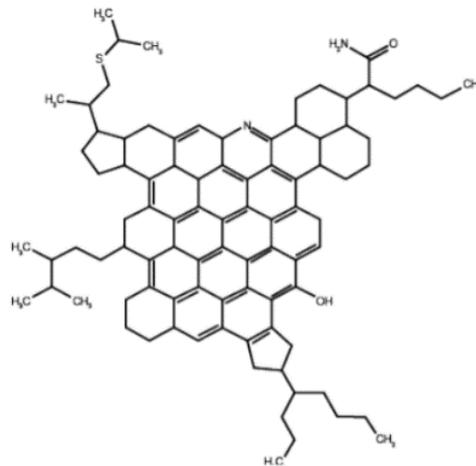
- Olefinas: apresentam a fórmula geral  $C_nH_{2n}$ , dependendo do número de duplas ligações, são conhecidos como diolefinas, triolefinas etc. Exemplos: Etileno, propileno.
- Aromáticos: são constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com seis átomos de carbono, o mais simples é o benzeno. Pode ocorrer a presença de mais de um anel benzênico, que podem estar isolados, conjugados ou condensados. Exemplos: tolueno, xilenos, naftaleno (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012).

### **b) Não-Hidrocarbonetos**

#### **Resinas e asfaltenos**

São moléculas complexas, com alta relação carbono/hidrogênio e pode conter compostos como enxofre, nitrogênio e oxigênio. A estrutura básica é constituída de 3 a 10 ou mais anéis, geralmente aromáticos, em cada molécula (THOMAS, 2004). Por causa dessa natureza química, essas substâncias apresentam elevada polaridade, constituindo-se em unidades básicas de agregados moleculares com maior ou menor número. Os agregados de menor número de unidades básicas são denominados resinas, e os de maior nível de agregação são os chamados asfaltenos (FARAH, 2013). A Figura 2 ilustra um exemplo empírico de uma molécula de Asfaleno:

**Figura 2** - Exemplo empírico de uma molécula de Asfalteno.



Fonte: Adaptado (AZ, 2013).

## Contaminantes

O petróleo contém também quantidade de constituintes que possuem elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Estes constituintes, considerados como impurezas, podem aparecer em toda a faixa de ebulição do petróleo, mas tendem a se concentrar nas frações mais pesadas (AYE; ZHANG, 2005).

- **Sulfurados:** O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no Petróleo e ocorre nas seguintes formas: mercaptanas; sulfetos; polissulfetos; benzotiofenos e derivados. Tais compostos estão presentes em todos os tipos de petróleo e, em geral, quanto maior a densidade do petróleo, maior a concentração de enxofre (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).
- **Nitrogenados:** esses compostos apresentam-se quase em sua totalidade na forma orgânica e são termicamente estáveis. Aparecem na forma de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas, e compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012).
- **Oxigenados:** Tal como os nitrogenados, os compostos oxigenados ocorrem na forma complexa, como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, podendo ainda ocorrer formas não ácidas como ésteres, amida, cetonas e benzofuranos (FARAH, 2013).
- **Constituintes metálicos:** Os compostos metálicos apresentam-se de duas formas, como sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo,

facilmente removidos através do processo de dessalgação, e na forma de compostos organometálicos complexos, que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas. Os metais que podem ocorrer no petróleo são: Fe, Zn, Cu, Pb, Mo, Co, As, Mg, Cr, Na, Ni e V, sendo os dois últimos de maior incidência. O teor pode variar de 1 até 1500 mg/kg (THOMAS, 2004).

### 3.1.2 Fracionamento do Petróleo

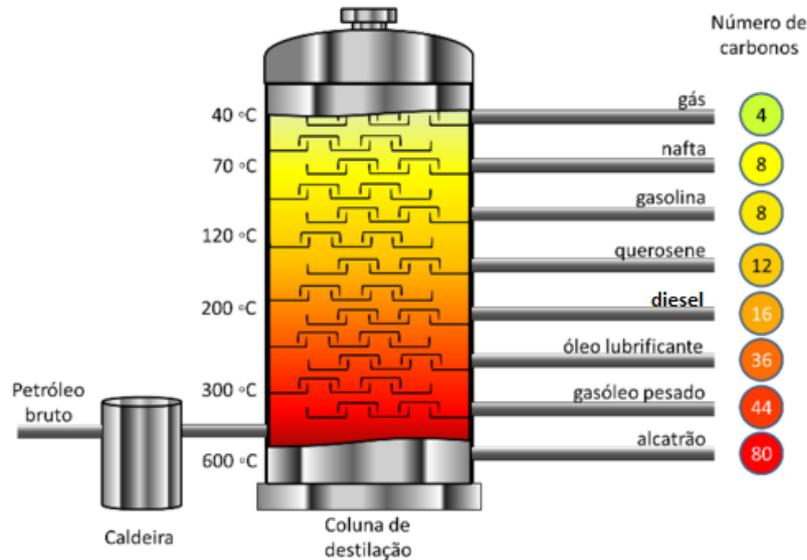
Uma refinaria de petróleo pode ser classificada em três grupos, de acordo com o seu objetivo básico: produção de combustíveis, óleos básicos lubrificantes e parafinas e produção de matérias-primas para indústrias petroquímicas. Os processos de refino, baseados nesses grupos mencionados, podem ser divididos em três tipos explicados na Figura 3 (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

**Figura 3** – Tipos de processos de refino de petróleo.



Fonte: Adaptado (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

O processo principal é o de separação, através da coluna de destilação. O óleo cru é aquecido em uma caldeira até uma temperatura em que vaporiza e sobe através da coluna de destilação. A separação dos derivados ocorre em estágios conforme mostra a Figura 4:

**Figura 4 - Coluna de Destilação Fracionada do Petróleo.**

Fonte: Adaptado ANP, 2018.

Devido à complexidade na composição, o petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela 2 mostra as frações típicas que são obtidas do petróleo e os principais usos de cada fração.

**Tabela 2 - Resumo geral dos tipos de produtos e faixas de destilação.**

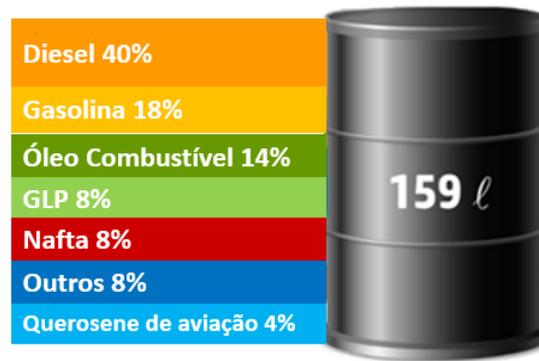
<b>Produto</b>	<b>Número de Carbonos</b>	<b>Faixa ponto de ebulição (°C)</b>	<b>Principais usos</b>
Gás refinaria (GLP)	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	-161 a -1	Aquecimento e indústria
Nafta	C <sub>5</sub> – C <sub>12</sub>	30 a 220	Matéria-prima da indústria petroquímica
Gasolina	C <sub>4</sub> – C <sub>12</sub>	-1 a 216	Combustível ciclo Otto
Querosene/Diesel	C <sub>8</sub> – C <sub>18</sub>	126 a 258	Combustível ciclo Diesel
Combustível de Aviação	C <sub>8</sub> – C <sub>16</sub>	126 a 287	Combustível de aeronaves
Óleo de Lubrificação	>C <sub>20</sub>	>343	Lubrificação de motores; graxas
Resíduo	C <sub>38+</sub>	>510	Coque; asfalto; breu, ceras

Fonte: Adaptado SPEIGHT, 2002.

Cada barril de petróleo, que tem o volume aproximado de 159 litros, dá origem aos produtos citados na Tabela 2, o percentual de cada derivado depende do tipo de

petróleo e do objetivo de cada refinaria, conforme mencionado anteriormente. A média de derivados obtidas a partir de um barril encontra-se na Figura 5:

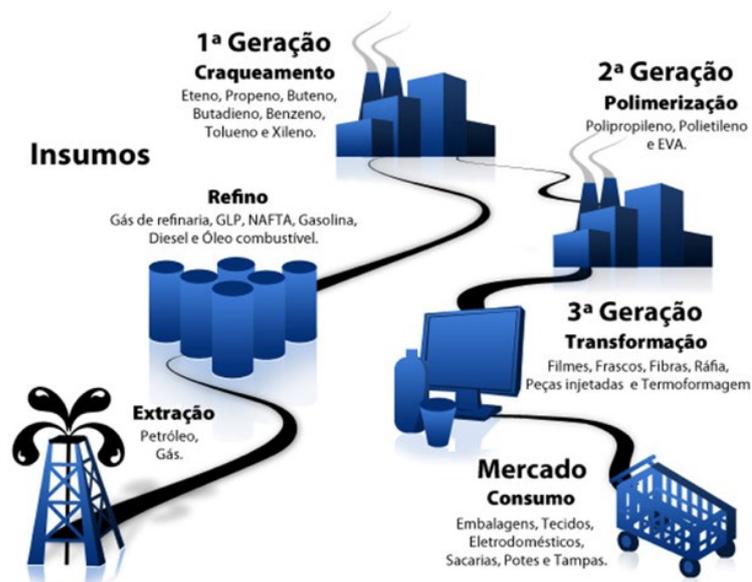
**Figura 5** - Percentual de derivados de petróleo produzidos com um barril.



Fonte: LARCOPEPETROLEO, 2020.

Na Figura 6 encontra-se ilustrada a cadeia petroquímica, onde após o refino, encontramos a indústria de Primeira geração, onde são produzidos os monômeros tais como: etileno e propileno que serão utilizados para produção dos polímeros nas indústrias de Segunda geração, como polietileno e polipropileno, que por sua vez, são fornecidas às indústrias de Terceira Geração, onde serão transformados em produtos de diferentes formas, cores etc.

**Figura 6** - Cadeia Petroquímica.



Fonte: BARBOSA *et al.*, 2017.

A Nafta petroquímica é um dos produtos obtidos do fracionamento do petróleo e é a principal matéria-prima das Indústrias de Primeira geração, que são as Petroquímicas (ZIARIFAR *et al.*, 2017).

## 3.2 NAFTA PETROQUÍMICA

### 3.2.1 Produção, conversão e composição da Nafta

Como visto anteriormente, a Nafta Petroquímica é uma fração leve do petróleo com ponto de ebulição entre 20 e 220 °C e constitui tipicamente de 15 a 30 % em massa do petróleo, portanto, sua composição também é uma mistura complexa de parafinas, Isoparafinas (alcanos), naftênicos (cicloalcanos), olefinas (alcenos), aromáticos e contaminantes, estes últimos em menor concentração (SILVA *et al.*, 2015; SPEIGHT, 2002).

Sua obtenção se dá pelo processo de destilação direta do petróleo através da pirólise (cracking) e a reforma catalítica e sua qualidade é definida de acordo com a composição dos hidrocarbonetos, o ponto de ebulição e a concentração de impurezas (ANTOS E AITANI, 2004).

Há também subclassificações de Nafta, conforme a sua faixa de ebulição, apresentadas na Tabela 3. Também pode ser representada como tendo um intervalo de ebulição e número de carbono semelhantes ao da gasolina, sendo um precursor da gasolina. O valor especial da Nafta como matéria-prima está em sua estabilidade e pureza, comparada a outros derivados de petróleo (SPEIGHT, 2002).

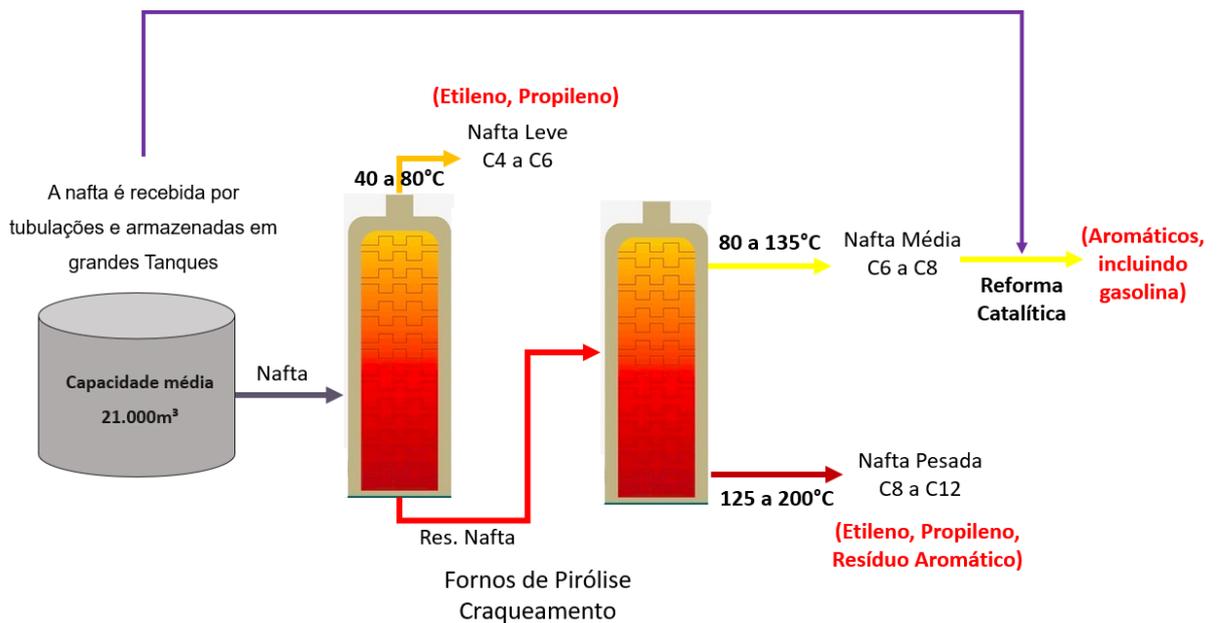
**Tabela 3** - Frações da Nafta Petroquímica.

Fração	Faixa de Ebulição	Faixa de Carbonos
Leve	30 – 90 °C	C <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>
Média	> 150°	C <sub>7</sub> – C <sub>9</sub>
Pesada	90 – 200 °C	C <sub>9</sub> – C <sub>12</sub>

Adaptado: ANTOS E AITANI, 2004.

A Nafta petroquímica alimenta fornos de pirólise em processo de craqueamento para produzir etileno e propileno ou unidades de reforma catalítica nas quais compostos são convertidos em aromáticos conforme ilustra a Figura 7 (REBOUCAS et al., 2010).

**Figura 7** – Processo simplificado de conversão da nafta petroquímica em produtos.



Fonte: Autoria própria, 2021.

No processo de pirólise da nafta, ocorrem várias reações, predominantemente endotérmicas, assim sendo necessário um controle rígido do tempo de residência das moléculas nesse processo, dependendo da composição da nafta podemos ter as seguintes reações nos fornos (ANTOS; AITANI, 2004):

- Aromáticos: não são craqueados, permanecem inalterados;
- Ciclohexanos (naftênicos C6): produzem etileno (em baixa quantidade), butadieno, hidrogênio e aromáticos;
- Ciclopentanos (naftênicos C5): produzem dienos e hidrogênio, não produzindo etileno
- Parafinas: produzem as olefinas, pouco metano, hidrogênio e butadieno;

- Isoparafinas: produzem olefinas, mais propileno do que etileno, butadieno, hidrogênio e metano.

Nesse processo também é utilizado vapor de água para facilitar a quebra das ligações e alguns parâmetros são importantes para ter um bom rendimento das reações (MOREIRA, 2008):

- Temperatura do forno: o craqueamento de compostos com menor massa molar exige temperaturas reacionais mais elevadas;
- Tempo de residência: relacionado a incidência de reações de craqueamento e reações de condensação (formação de coque);
- Pressão: pressões elevadas favorecem reações de polimerização e condensação;
- Quantidade de vapor: reduz o tempo de residência do hidrocarboneto na zona de pirólise e evita a formação de coque dentro dos tubos, uma vez que o vapor reage com o coque formando CO e H<sub>2</sub>.

Quanto menor a parafinicidade (parafinas+isoparafinas) da nafta, maior a quantidade de vapor necessária para o craqueamento e melhor ela será, para a produção de Aromáticos na reforma catalítica (MEIRELLES; SILVA; RAJAGOPAL, 2015).

A maior produtora de Nafta nacional é a Refinaria de Duque de Caxias (REDUC) que corresponde a 29,6 % da produção nacional (ANP, 2021). Na Figura 8 é possível verificar a disposição dessas refinarias:



Como já visto, a composição da nafta varia conforme sua origem, na Tabela 4 é possível verificar as diferenças de composição da Nafta Média para algumas regiões.

**Tabela 4** - Composição da Nafta Média de diferentes bacias de petróleo.

Local de extração	Parafinas (%massa)	Naftênicos (%massa)	Aromáticos (%massa)	Enxofre (ppm massa)
Noruega-1	13,9	75,2	10,8	20
Noruega-2	27,7	34,8	37,5	10
Noruega-3	35,4	51,2	13,5	10
China-1	69,5	27,5	2,9	<10
China-2	67,9	23,8	6,0	331
Brasil-1	71,2	24,9	3,7	103
Brasil-2	68,2	27,0	4,6	93
Argentina	69,3	22,9	6,3	252

Fonte: Adaptado (ANTOS E AITANI, 2004).

A complexidade composicional dos derivados de petróleo, como a Nafta, constitui um desafio para a química analítica moderna como resultado do aumento do número de isômeros com um aumento do número de carbono conforme mostra Tabela 5 (CUI *et al.*, 2018).

**Tabela 5** - Aumento do número de isômeros com o número de Carbono.

Número de Carbonos	Número de Isômeros	Número de Carbonos	Número de Isômeros
1	1	8	18
2	1	9	35
3	1	10	75
4	2	15	4.347
5	3	20	366.319
6	5	25	36.797,588
7	9	30	4.111.846,763

Fonte: Adaptado SPEIGHT, 2002.

### 3.2.2 Caracterização da Nafta Petroquímica – Análises

As especificações da nafta petroquímica variam de acordo com o local onde é comercializada. No Brasil, quem regulamenta as análises a serem realizadas e qual o método a ser utilizado é a Agência Nacional do Petróleo (ANP) (MEIRELLES; SILVA; RAJAGOPAL, 2015).

As especificações da Nafta petroquímica de origem nacional são definidas por negociação entre fornecedor e usuário. Os parâmetros usualmente avaliados são apresentados na Tabela 6 (FARAH, 2013):

**Tabela 6** - Principais características da nafta petroquímica para a reforma catalítica.

Característica	Método	Especificação	Unidade
PIONA	ASTM D5134	N/A	%vol
Densidade 20/4°	ASTM D4052	0,66 a 0,72	N/A
Ponto inicial de ebulição	ASTM D86	N/A	°C
5% evaporados	ASTM D86	N/A	°C
10% evaporados	ASTM D86	N/A	°C
20% evaporados	ASTM D86	N/A	°C
30% evaporados	ASTM D86	N/A	°C
50% evaporados	ASTM D86	N/A	°C
70% evaporados	ASTM D86	N/A	°C
90% evaporados	ASTM D86	N/A	°C
95% evaporados	ASTM D86	N/A	°C
Ponto final de ebulição	ASTM D86	≤ 190	°C
Resíduo da Destilação	ASTM D86	1,1	%volume
Enxofre Total	ASTM D4294	≤ 400	mg/Kg
Cor Saybolt	ASTM D156	+20 mín	N/A
Pressão de vapor a 37,8°C	ASTM D5191	≤12,5	psi
Ferro total	N 1897	≤ 300	ppb
Chumbo total	N 1897	≤ 20	ppb
Cobre total	N 1897	≤ 10	ppb
H <sub>2</sub> S	UOP 163	≤ 10	ppm
Dissulfeto de Carbono (CS <sub>2</sub> )	ASTM D5623	N/A	mg/kg
Cloreto total	ASTM D5808	≤ 5	ppm

Fonte: Adaptado (FARAH, 2013).

O valor atribuído à nafta petroquímica está relacionado a qualidade da Nafta. Outros requisitos de qualidade fundamentais configuram a ausência de venenos para o catalisador (metais como cobre, chumbo e ferro), materiais agressivos ao meio ambiente (teor de cloretos) e não corrosivo (avaliado pelo teor de enxofre) (MEIRELLES; SILVA; RAJAGOPAL, 2015). Sendo assim, descreve-se as principais técnicas e mais usuais para medição das propriedades mais relevantes para descrever a qualidade de Nafta.

a) PIONA

A análise de PIONA é realizada por cromatografia gasosa com um detector de ionização de chama (FID) e são determinadas e ordenadas as parafinas lineares (P), as parafinas ramificadas isômeras das lineares (I), as olefinas com igual número de carbonos (O), os naftênicos com igual número de carbonos (N) e os aromáticos também com igual número de carbonos (A). Os hidrocarbonetos olefínicos com pontos de ebulição menores de 150 °C serão separados e detectados junto com os saturados e aromáticos. Este método de teste é aplicável para olefinas em uma concentração < 2 %vol, que é o caso das naftas petroquímicas (ASTM D5134, 2014).

A distribuição de PIONA é utilizada como análise principal para avaliação da Nafta recebida pelas centrais petroquímicas. Com base nos resultados obtidos, os parâmetros dos processos de conversão da nafta são ajustados. No processo de reforma catalítica os naftênicos são transformados em aromáticos com alta seletividade, permitindo uma maior conversão, em contrapartida as parafinas necessitam de um processo muito severo para atingir as condições necessárias de conversão (ANTOS E AITANI, 2004).

Como essa composição PIONA pode variar, não há uma especificação para o fornecimento, na Tabela 7 é apresentada uma possível faixa de composição de Nafta Petroquímica.

**Tabela 7** - Faixa de composição PIONA de uma Nafta Petroquímica.

<b>Característica</b>	<b>Range</b>
<b>Parafinas</b>	20 - 48 %massa
<b>Isoparafinas</b>	18 - 44 %massa
<b>Olefinas</b>	0 – 2 %massa
<b>Naftênicos</b>	11 – 33 %massa
<b>Aromáticos</b>	3 – 14 %massa
<b>Densidade 15/4°</b>	0,66 – 0,73

Fonte: Adaptado VAN GEEM *et al.*, 2007.

#### b) Densidade

A densidade da Nafta depende da sua faixa de destilação e está associada à sua natureza química: uma carga rica em hidrocarbonetos parafínicos terá uma densidade mais baixa que uma rica em hidrocarbonetos naftênicos. Para a reforma catalítica, a densidade a 20/4° pode variar entre 0,71 e 0,78 (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014). Este parâmetro é determinado com densímetros automáticos. Essa análise segue a (ASTM D4052, 2018).

#### c) Faixa de Ebulição

A análise de faixa de ebulição é realizada através da Curva de destilação (ASTM D86, 2018) simulando uma coluna de destilação atmosférica. Esse método é somente aplicado a combustíveis que não possuam quantidade apreciável de resíduos (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

O ponto de ebulição aumenta em média de 25 °C a 30 °C para cada átomo de carbono na molécula e o ponto de ebulição de um hidrocarboneto normal parafínico é sempre maior que o de um hidrocarboneto isoparafínico com o mesmo número de carbonos (ANTOS E AITANI, 2004).

### 3.3 MODELAGEM MOLECULAR

Podemos definir Modelagem Molecular como um conjunto de métodos computacionais que se destina a simular sistemas físicos e químicos, tais como moléculas, átomos, sólidos, líquidos, gases e soluções (OLIVEIRA, 2018).

Existem diversos métodos que tornam essa modelagem possível, a escolha do melhor método depende de três fatores: (1) recursos disponíveis (*hardware* e *software*); (2) custo e (3) precisão desejada (OLIVEIRA, 2018).

A modelagem molecular pode ser utilizada em diversas aplicações em diferentes áreas. ZHANG *et al.*, (2013) utilizou a modelagem para prever a composição molecular detalhada de frações pesadas e resíduos de destilação do petróleo; GARCÍA *et al.*, (2010), desenvolveu um método de reconstrução para representar a composição por família química e número de carbono para diferentes tipos de gasóleos; SCOTTI *et al.* (2007) utilizou a modelagem aplicada ao desenvolvimento de moléculas com atividade antioxidante em Cosméticos; ARROIO *et al.* (2011) usou a modelagem no estudo de nucleofilicidade e basicidade; FERNANDA (2019) usou para a predição de estruturas de peptídeos e BANDYOPADHYAY *et al.*, (2011) determinou o efeito da densidade de reticulação nas propriedades termodinâmicas de polímeros de epóxi.

#### 3.3.1 Modelagem molecular de Frações do Petróleo

A caracterização de uma fração de petróleo é extremamente importante para prever propriedades físico-químicas e termodinâmicas, bem como o tipo de hidrocarbonetos presentes. Embora existam uma variedade de técnicas experimentais para este tipo de caracterização, como, por exemplo, a análise por Cromatografia Gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC/MS) e Cromatografia Gasosa Bidimensional (GCxGC), elas apresentam limitações em termos de tempo de análise, componentes (GC/MS, por exemplo só pode ser utilizado em frações até 300 °C), complexidade e custo, assim não sendo conveniente para aplicação industrial (GOMEZ-PRADO; ZHANG; THEODOROPOULOS, 2008; MEI *et al.*, 2016).

Devido a essas limitações, para compensar a ausência de uma análise detalhada, o desenvolvimento de um método computacional confiável para estimar as frações de diferentes tipos moleculares presentes em uma fração de petróleo, se torna essencial. Convencionalmente, os processos de refinaria são modelados usando-se modelos de agrupamento (AHMAD; ZHANG; JOBSON, 2011; HUDEBINE; VERSTRAETE, 2011).

Esses modelos de agrupamento dependem do tipo de matéria-prima a ser reconstruída. Para frações pesadas do petróleo, tais como, resíduos de destilação, gasóleos, a abordagem principal consiste na amostragem aleatória de distribuições estatísticas que serão os elementos básicos das moléculas presentes na mistura após a reconstrução. Para frações leves, a maioria dos métodos é baseado em um conjunto predefinido de compostos que será representado por moléculas que realmente estão presentes na fração sob investigação (HUDEBINE; VERSTRAETE, 2011).

Os métodos computacionais para a caracterização de misturas de hidrocarbonetos podem ser divididos em três categorias: (1) *Método de Pseudo-Componentes*: simulam a composição de frações de petróleo usando propriedades em massa como entrada, como ponto de ebulição e densidade, e através dessas informações gera cortes de ponto de ebulição da corrente com suas propriedades; (2) *Método de Parâmetros estruturais*: que representam as misturas de petróleo usando os grupos funcionais presentes nos componentes. Essa abordagem inclui a contribuição de grupo e os parâmetros moleculares médios e pode ser baseado em informações experimentais e (3) *Método de Classe de Compostos*: que são baseados na divisão de componentes em pedaços contendo compostos com forma molecular semelhante para prever a porcentagem de PIONA em uma fração de petróleo livre de Olefinas (CUI *et al.*, 2018; GOMEZ-PRADO; ZHANG; THEODOROPOULOS, 2008).

O principal objetivo no desenvolvimento de um novo método para reconstrução de matéria-prima é determinar as frações de peso das moléculas da biblioteca que minimizem a função objetivo (erro do calculado x experimental) e atendem a todas as condições de contorno impostas pelos índices comerciais (GEEM *et al.*, 2007).

Existem algumas formas de fazer a representação molecular de cargas de petróleo, dentre elas podemos destacar a metodologia de Maximização Entrópica (SHANNON, 1948), a *Structured-Oriented Lumping* (SOL), proposta por (QUANN;

JAFFE, 1992, 1996), a Matriz de Série Homóloga do tipo Molecular (MTHS), proposta por PENG (1999). Uma melhor explicação destas metodologias é apresentada a seguir.

### 3.3.2 Teoria da Maximização Entrópica de Shannon

A reconstrução molecular pela maximização entrópica é baseada na teoria da informação de SHANNON (1948), que é amplamente aplicada em todos os tipos de campos da engenharia desde a química quântica, passando pela engenharia civil, até a hidrodinâmica. A partir desta teoria, Shannon define um critério entrópico da seguinte forma:

$$E(p) = - \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i \quad \text{com} \quad \sum_{i=1}^N p_i = 1 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:  $E$  representa a entropia de Shannon,  $N$  é o número de possíveis estados e  $p_i$  é a probabilidade do estado  $i$ .

Resumindo, a entropia de Shannon é uma medida da homogeneidade da distribuição de probabilidade  $p_i$ . No caso da reconstrução de frações de petróleo, as probabilidades  $p_i$  devem ser substituídas pelas frações molares  $x_i$  dos compostos presentes na mistura (HUDEBINE; VERSTRAETE, 2011).

A utilização da Maximização Entrópica para a reconstrução molecular depende de duas características fundamentais ((HUDEBINE; VERSTRAETE, 2011).

- Se não houver restrições (ou nenhuma análise da fração), é impossível favorecer um composto do banco de dados sobre os outros. Nesse caso, todas as frações molares  $x_i$  são iguais a  $1/N$ , sendo uniformes;
- Quando restrições (ou análises da fração) são adicionadas, o método modifica as frações molares de forma a verificar essas restrições, mas com uma distribuição que permanece tão uniforme quanto possível.

As diferentes etapas da reconstrução por esse método são as seguintes (PERNALETE; RUETTE; PERAZA, 2017) :

- Criação de um banco de dados molecular que represente o conjunto a ser representado (por exemplo, nafta, gasolina);
- Definição das condições de contorno;
- Ajuste das frações molares, usando a maximização entrópica.

### 3.3.3 Matriz SOL

Uma nova abordagem para modelar misturas químicas complexas, denominada SOL (Structure-oriented lumping), foi desenvolvida há vários anos pela Mobil. O conceito básico do método SOL é que as moléculas de hidrocarbonetos podem ser descritas como um vetor, com os elementos do vetor representando características estruturais suficientes para construir qualquer molécula. Diferentes moléculas com o mesmo conjunto de grupos estruturais, certos isômeros, são agrupados e representados no mesmo vetor (QUANN; JAFFE, 1992).

A matriz SOL não apenas definiu várias unidades básicas ou blocos de construção que podem ser usados para montar moléculas de petróleo e também forneceu uma maneira prática de construir modelos moleculares. No início, a matriz SOL foi projetada para representar frações de destilação leve e média do petróleo e, em seguida, foi feita uma extensão para descrever moléculas de resíduos pesados. O conceito de SOL também foi aplicado por outros grupos para simular muitos processos petrolíferos (ZHANG *et al.*, 2013).

Na matriz SOL, um tipo molecular é subdividido em alguns incrementos estruturais básicos. O termo incremento é utilizado, pois a maior parte deles não pode existir independentemente, mas ocorre como uma parte incremental de uma molécula. Cada incremento tem uma estequiometria específica e, portanto, uma massa molecular. Todo incremento é uma combinação específica de átomos de C, H, S, N e O que existem na matéria-prima. Como mostrado na Tabela 8, existem 21 incrementos estruturais no total, adequados para descrever frações pesadas de petróleo, com o vetor de estrutura **Z** e a matriz estequiométrica **G**. Toda molécula pode ser descrita

por um vetor, enquanto nem todos os vetores podem representar moléculas na matéria-prima. Como consequência o número de incrementos estruturais está sujeito a uma faixa limitada, que visa garantir que cada molécula construída caia dentro da fração de petróleo pesado. O conteúdo C, H, S, N e O contido em qualquer molécula é simplesmente o produto da matriz **G** e seu vetor de estrutura **Z** ( $\mathbf{G} \times \mathbf{Z} = \text{C, H, S, N e O}$ ) (QUANN, 1998; ZIARIFAR *et al.*, 2017).

**Tabela 8** - Estrutura do vetor **Z** e matriz estequiométrica **G** no método SOL.

Z																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

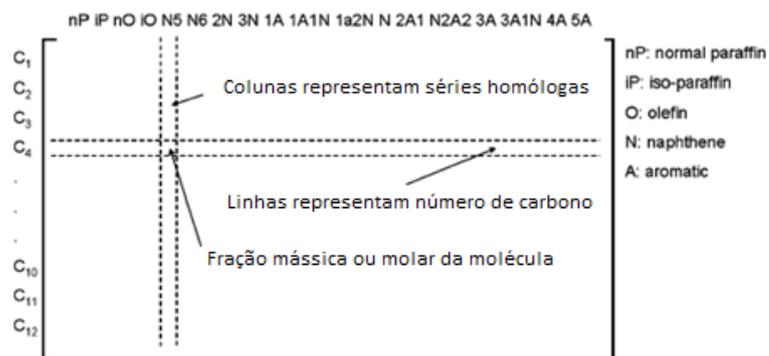
### 3.3.4 Matriz MTHS

Seguindo a lógica da Matriz SOL, PENG (1999) propôs um tipo de matriz MTHS (*Molecular-Type Homologous Series*) para caracterizar a composição do petróleo. A MTHS é avançada em termos de sua simplicidade e tem sido principalmente aplicada a frações leves do petróleo, isto é, gasolina leve, nafta e diesel (ZHANG *et al.*, 2013).

A abordagem de caracterização de matriz do tipo MTHS representa a composição de uma fração de petróleo em termos de informações de séries homólogas e número de carbono (AHMAD; ZHANG; JOBSON, 2011).

A matriz MTHS (apresentada na Figura 10) é usada para visualizar uma mistura de petróleo da seguinte forma: suas linhas representam o número de carbono (tamanho molecular) e suas colunas representam a série homóloga (por exemplo, parafinas, naftênicos, aromáticos). As entradas da matriz MTHS representam a fração molecular/peso de cada componente/massa (GOMEZ-PRADO; ZHANG; THEODOROPOULOS, 2008).

**Figura 10** – Exemplo de uma Matriz MTHS.



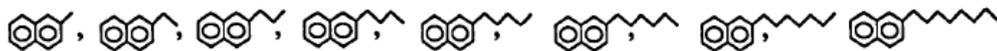
Fonte: Adaptado AHMAD; ZHANG; JOBSON, (2011)

Primeiramente, a matriz MTHS é escolhida para representar as informações moleculares das frações de refino. Como as entradas da matriz do MTHS são baseadas em séries moleculares e homólogas, existem muitos isômeros possíveis (WU, 2010).

Uma função objetivo é utilizada para determinar os erros entre os dados previstos com os dados experimentais, sendo que o algoritmo de otimização busca modificar a fração de cada molécula para que a influência desta na mistura gere um dado próximo ao dado experimental comparado.

Para os tipos moleculares, como anel de benzeno, anel de naftaleno etc., a matriz MTHS captura as diferentes estruturas de base de cada série. O tipo molecular, obtido com o número de carbono, determina a reatividade e as propriedades físicas e químicas. Por exemplo, a série homóloga do tipo molecular de compostos aromáticos de dois anéis pode ser concebida como sendo construída a partir de um núcleo de um anel de naftaleno e de uma cadeia linear de grupos  $-CH_2-$ , como mostrado na Figura 10 (CHEN; FANG; QIU, 2017).

**Figura 11** - Série homóloga do tipo molecular de compostos aromáticos com dois anéis.



Fonte: ZHANG; YAN, 1999.

De acordo com o ponto de ebulição e as composições dessas frações de petróleo, diferentes técnicas analíticas podem ser usadas para obter a composição da matriz. A concentração de todos os elementos da matriz na faixa da gasolina pode ser estabelecida pelo GC/MS. Para destilados médios, que são mais complexos que as frações da gasolina, o HPLC é usado primeiro para separar os aromáticos dos saturados. Em seguida, cada fração é analisada posteriormente por GC/MS para obter a composição da matriz. Os resultados relatados na literatura foram formulados na representação matricial, como mostrado nas Figuras 12 e 13 (ZHANG; YAN, 1999).

**Figura 12** - Matriz de representação de hidrocarbonetos na fração de gasolina.

	nP	iP	O	1N	2N	A	2A
C <sub>4</sub>	1.16	0.15	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00
C <sub>5</sub>	2.72	4.79	5.53	0.36	0.00	0.00	0.00
C <sub>6</sub>	2.03	6.74	6.16	1.46	0.00	5.18	0.00
C <sub>7</sub>	1.09	5.73	3.88	1.70	0.00	8.83	0.00
C <sub>8</sub>	0.45	8.94	2.73	1.28	0.00	9.96	0.00
C <sub>9</sub>	0.34	2.83	1.56	0.72	0.12	5.34	0.00
C <sub>10</sub>	0.18	1.40	1.66	0.11	0.00	1.51	0.66
C <sub>11</sub>	0.15	0.73	0.92	0.04	0.00	0.06	0.00
C <sub>12</sub>	0.08	0.27	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00

Fonte: ZHANG; YAN, 1999.

**Figura 13** - Matriz de representação de hidrocarbonetos no destilado médio.

	P	1N	2N	3N	A	1A1N	1A2N	2A	2A1N	2A2N	3A	4A+
C <sub>9</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C <sub>10</sub>	0.01	0.05	0.00	0.00	1.00	0.39	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00
C <sub>11</sub>	0.02	0.06	0.00	0.00	2.00	0.77	0.00	1.03	0.00	0.00	0.00	0.00
C <sub>12</sub>	0.03	0.10	0.05	0.00	1.90	0.73	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C <sub>13</sub>	1.00	0.24	0.15	0.05	1.40	0.54	0.48	4.50	0.80	0.00	0.00	0.00
C <sub>14</sub>	1.80	0.40	0.25	0.10	1.00	0.53	0.36	7.06	1.66	0.00	0.50	0.00
C <sub>15</sub>	2.50	0.50	0.60	0.20	0.50	0.40	0.22	6.03	1.42	0.00	1.91	0.00
C <sub>16</sub>	2.60	0.50	0.50	0.21	0.50	0.37	0.12	5.01	1.19	0.00	1.32	0.06
C <sub>17</sub>	3.00	0.50	0.30	0.22	0.40	0.20	0.10	4.20	1.07	0.85	2.00	0.29
C <sub>18</sub>	2.80	0.45	0.30	0.22	0.20	0.15	0.05	2.00	0.47	1.33	1.40	0.26
C <sub>19</sub>	2.90	0.40	0.30	0.22	0.20	0.15	0.05	1.03	0.24	1.14	0.61	0.41
C <sub>20</sub>	2.10	0.32	0.25	0.20	0.00	0.08	0.00	0.51	0.2	0.95	0.22	0.29
C <sub>21</sub>	1.80	0.22	0.20	0.10	0.00	0.05	0.00	0.20	0.11	0.80	0.10	0.15
C <sub>22</sub>	1.10	0.16	0.15	0.08	0.00	0.00	0.00	0.11	0.07	0.38	0.08	0.14
C <sub>23</sub>	0.80	0.12	0.10	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.19	0.04	0.12
C <sub>24</sub>	0.30	0.06	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.09	0.01	0.06
C <sub>25</sub>	0.20	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.03
C <sub>26</sub>	0.10	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00

Fonte: ZHANG; YAN, 1999.

Uma das principais vantagens deste método é que ele não se concentra apenas em minimizar a diferença de propriedades entre o que foi medido e o calculado, mas também leva em consideração a distribuição entre as moléculas, o que trata de forma eficiente o problema de que diferentes composições moleculares poderia ser alcançado com base nas mesmas propriedades em massa (WU, 2010). A desvantagem é a impossibilidade de utilizar este método para caracterização de amostras acima do nível de diesel devido à dificuldade de obtenção da distribuição do número de carbono para as frações pesadas do petróleo (ZIARIFAR *et al.*, 2017).

### 3.3.5 Comparação entre as metodologias

A Tabela 9 mostra uma comparação entre as metodologias de Maximização entrópica, Matriz SOL e Matriz MTHS.

**Tabela 9** – Comparação entre os principais métodos de reconstrução molecular.

Modelo	Tamanho do modelo (N° de moléculas)	Cálculo	Aplicação	Escopo
<b>Maximização Entrópica</b>	Usualmente dezenas ou mais de 100	Igual ao número de parâmetros relevantes	Nafta (GEEM <i>et al.</i> , 2007; PYL; GEEM; MARIN, 2010) Gasolina FCC (HUDEBINE; VERSTRAETE, 2011)	Fração leve
<b>SOL</b>	Para fração leve	~200	Igual a o número de moléculas representativas	Fração leve
	Para fração pesada	5000~ 6000 (até 527°C)		Limitado pelas técnicas analíticas
<b>MTHS</b>	Para fração leve	~200	Igual o número de entradas da matriz	Fração Leve
	Para fração pesada	10000~100000 (C20 a C40)		Limitado pelas técnicas analíticas

Fonte: Adaptado (REN *et al.*, 2018).

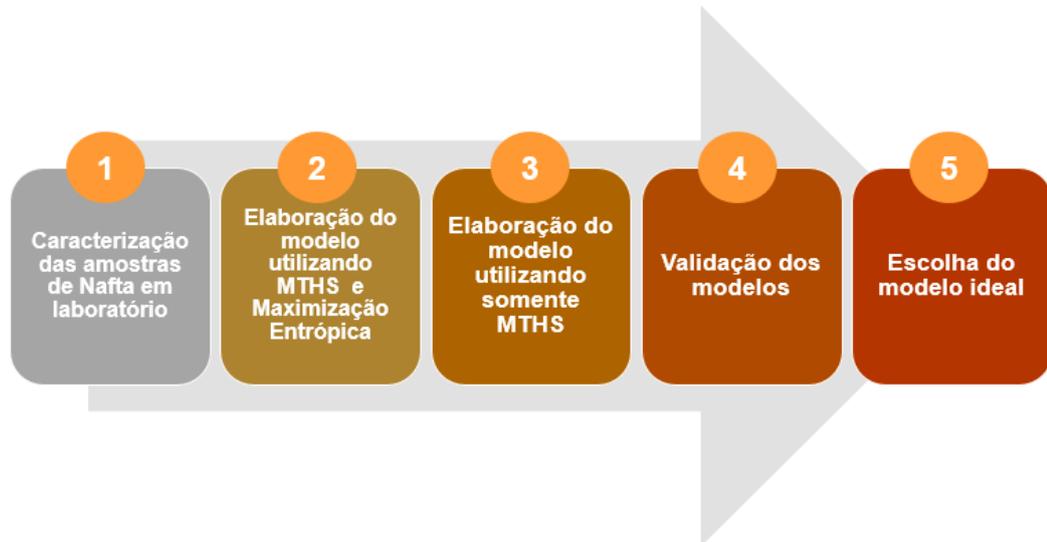
A Maximização Entrópica pode ser combinada com a metodologia SOL, conforme o trabalho de PAN; YANG; ZHOU, (2015), que usou essa combinação para simular as propriedades físico-química da gasolina FCC. Também pode ser combinada com a MTHS conforme o trabalho de ZHANG; CHEN (2012), que usou a combinação para prever propriedades da Nafta de pirólise.

Como a Nafta é uma fração leve do petróleo, variando entre a faixa de C4 a C12, não tem limitações dentro dos três métodos, porém foram escolhidos os métodos de MTHS e Maximização Entrópica para criação dos modelos, pela facilidade de uso e pela maior similaridade com as referências da Tabela 9. O Modelo A utilizou a Matriz MTHS combinada com a Maximização Entrópica e o Modelo B utilizou somente a MTHS.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do trabalho seguiram-se os passos da Figura 14:

**Figura 14** – Fluxograma do desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Autoria própria, 2021.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE NAFTA EM LABORATÓRIO

#### 4.1.1 Amostras

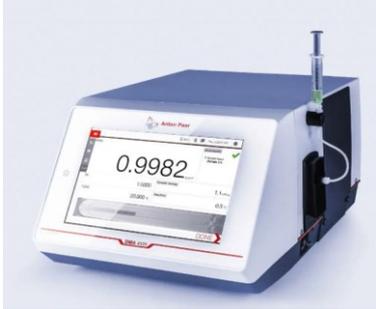
Foram utilizados dados de amostras de Nafta Bruta de 06 origens diferentes, identificadas como Brasil-1, Brasil-2, Brasil-3, Importada-1, Importada-2 e Importada-3.

As análises realizadas foram: Análise detalhada de PIONA, Destilação atmosférica ASTM D86 e Densidade 20/4°.

#### 4.1.2 Equipamentos utilizados

Os equipamentos e as metodologias utilizadas para caracterização das Naftas estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10** – Equipamentos e metodologias utilizados na caracterização das amostras de Nafta.

Análise	PIONA	Densidade 20/4°	Curva de Destilação
<b>Metodologia</b>	(ASTM D5134, 2014)	(ASTM D4052, 2018)	(ASTM D86, 2018)
<b>Equipamento</b>	Cromatógrafo a gás	Densímetro digital	Destilador automático atmosférico
<b>Descrição</b>	GC-FID – Agilent – Mod: 6890- <i>Software: DHA (Detailed Hydrocarbon Analysis)</i>	Anton Paar – Mod. DMA Series 4000	Tanaka – Mod. AD-7
<b>Foto</b>			

Fonte: Autoria própria, 2021.

Para análise de PIONA as condições operacionais devem seguir a ASTM D5134: 2014 Tabela 11, podendo ocorrer alguma alteração devido a necessidade de otimização do método:

**Tabela 11** - Condições operacionais para análise de PIONA.

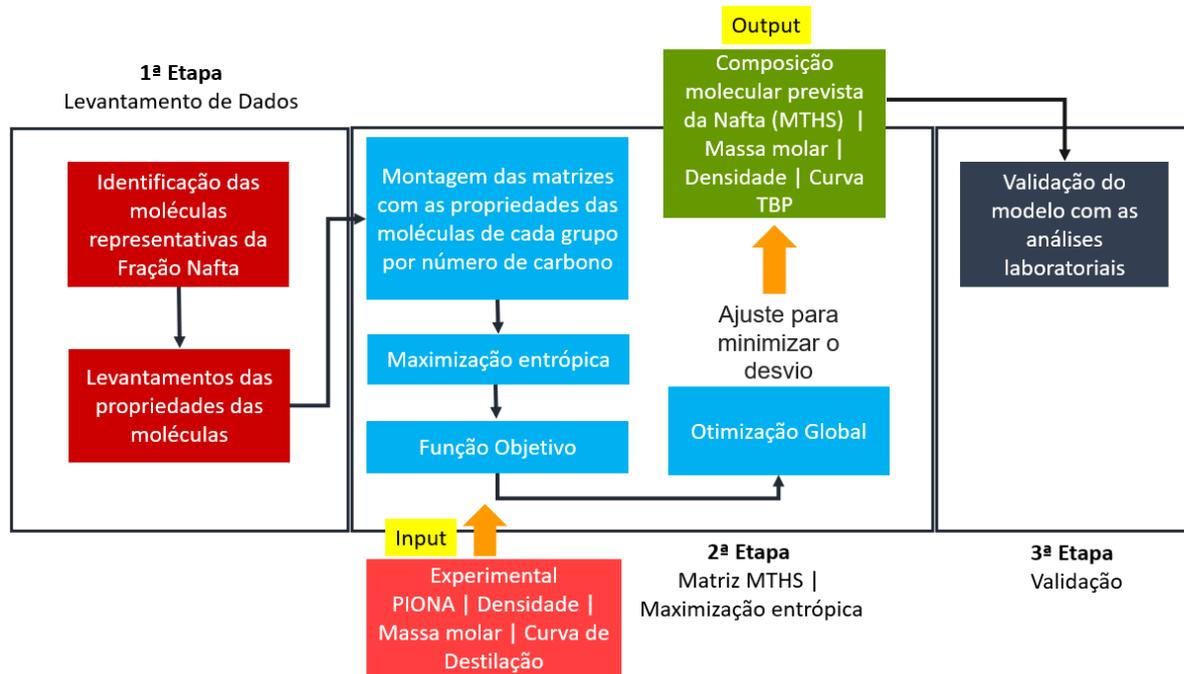
Programa de Temperatura da Coluna	
Temperatura Inicial	35 ± 0,5 °C
Temperatura de equilíbrio pré-injeção	5 min
Tempo inicial de espera	30 min
Taxa de temperatura	2 °C/min
Temperatura final	200 °C
Temperatura final espera	10 min
Injetor	
Temperatura	200 °C
Relação de divisão	200:1
Quantidade de amostra	0,2 a 1,0 µL
Detector	
Tipo	Ionização de Chama (FID)
Temperatura	250 °C
Gás combustível	Hidrogênio (30 mL/min)
Gás oxidante	Ar (250 mL/min)
<i>Make-up</i> gás	Nitrogênio (30 mL/min)
Gás de arraste	Hélio

Fonte: Adaptado ASTM D5134: 2014

#### 4.2 ELABORAÇÃO DO MODELO A - MTHS E MAXIMIZAÇÃO ENTRÓPICA

A elaboração do modelo que utilizou a matriz MTHS e o princípio da Maximização entrópica, seguiu os seguintes passos, conforme Figura 15.

**Figura 15** - Fluxograma do modelo MTHS e Maximização Entrópica (Modelo A).



Fonte: Autoria Própria, 2021.

1ª) Na primeira etapa ocorreu a determinação de moléculas que representaram a composição da Nafta Petroquímica, essa determinação foi baseada no banco de dados vindo de análises PIONA de Naftas de diversas origens. Depois de determinadas as moléculas, foi feito um levantamento individual das suas propriedades físico-químicas. Foram utilizados a densidade, os pontos de ebulição e massa molar dessas moléculas.

2ª) Na segunda etapa foi confeccionada a matriz MTHS com a distribuição das moléculas e os cálculos necessários para obtenção da fração de cada molécula. Para isso, um método de otimização baseado na Maximização Entrópica foi utilizado, avaliado por uma função objetivo, verificando-se a diferença do valor medido e predito.

3ª) Na terceira etapa foi feita a validação do modelo, comparando os *outputs* da matriz MTHS com análises de laboratório.

Algumas situações foram levadas em consideração na montagem do modelo e representação molecular: foram avaliadas amostras de Nafta de cinco origens diferentes, considerando as condições de contorno (mínimo e máximo) de cada grupo

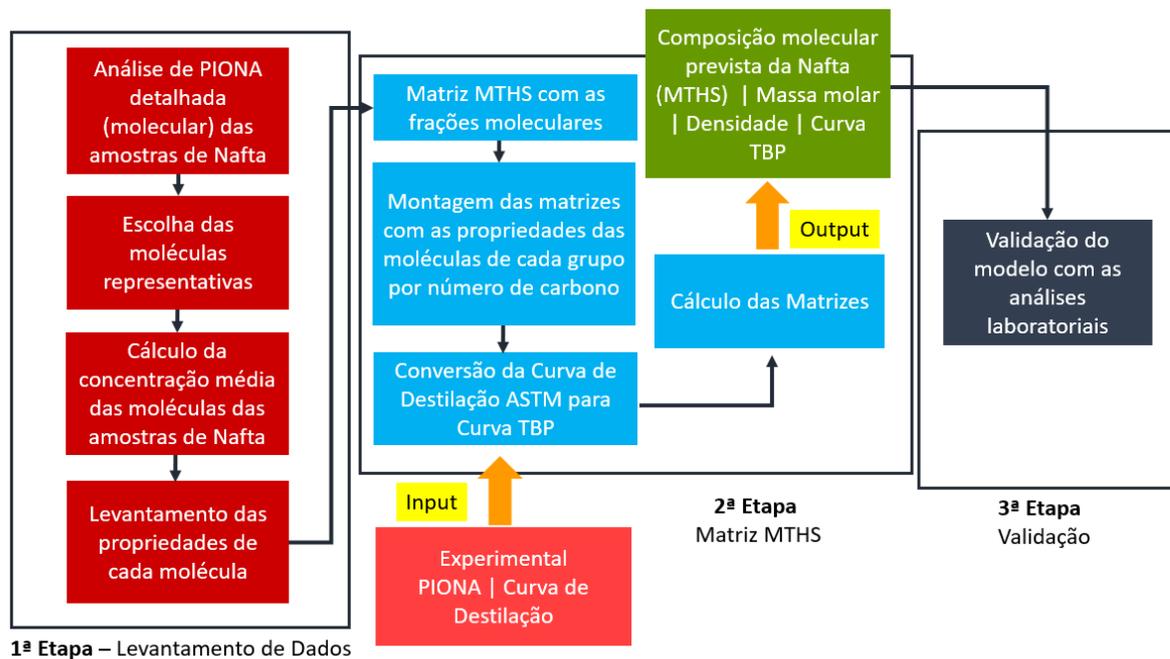
da PIONA. Para este modelo foram desconsiderados os heteroátomos e para algumas Isoparafinas foram considerados os seus isômeros.

Foi utilizado o *Software GNU Octave version 5.2.0*, versão 64 bits para Windows 10. Para executá-lo é necessário ter o JRE (Java Runtime Environment), ambos são gratuitos.

#### 4.3 ELABORAÇÃO DO MODELO B - MTHS

A elaboração do modelo que utilizou a matriz MTHS seguiu um fluxo diferente do modelo anterior, conforme ilustra a Figura 16.

**Figura 16** - Fluxograma do modelo MTHS (Modelo B).



Fonte: A autoria Própria, 2021.

1ª) Na primeira etapa ocorreu a determinação de moléculas que representaram a composição da Nafta Petroquímica, essa determinação foi baseada nas análises moleculares realizadas nas amostras através do detalhamento da análise de PIONA, foram calculadas as concentrações médias dessas moléculas na fração. Depois de

determinadas as moléculas, foi feito um levantamento individual das suas propriedades físico-químicas. Foram utilizados a densidade e massa molar dessas moléculas.

2<sup>a</sup>) Na segunda etapa foi confeccionada a matriz MTHS com a distribuição das moléculas e os cálculos necessários para obtenção da fração de cada molécula, baseados nos dados experimentais.

3<sup>a</sup>) Na terceira etapa foi feita a validação do modelo, comparando os *outputs* da matriz MTHS com análises de laboratório e de literatura.

As mesmas situações avaliadas no modelo anterior foram levadas em consideração para confecção deste modelo.

Foi utilizado o Software *GNU Octave version 5.2.0* para confecção do código (com requisitos mínimos já descritos anteriormente) e o Matlab R2021a para confecção do executável com requisitos mínimos abaixo:

- Sistemas Operacionais: Windows 10 (version 1803 or higher); Windows 7 Service Pack 1; Windows Server 2019; Windows Server 2016.
- Processadores: Qualquer processador Intel ou AMD x86-x64;
- Disco: Um disco SSD é recomendado. Uma instalação completa pode ocupar até 29 GB de espaço em disco;
- RAM: 8GB;
- Placa de vídeo: Placas de vídeo com aceleração de hardware e suporte a OpenGL 3.3 com 1GB de memória GPU.

#### 4.4 VALIDAÇÃO DOS MODELOS

Os modelos foram validados através da comparação com resultados das análises realizadas no item 4.1 e para massa molar foram usados dados de literatura.

#### 4.5 ESCOLHA DO MODELO IDEAL

Com base na validação dos modelos, os resultados foram comparados entre si e foi verificado qual modelo apresentou o percentual de erro menor em cada variável de saída (*Output*).

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item serão abordados os resultados e as discussões obtidas durante o trabalho.

#### 5.1 RESULTADOS DE ANÁLISES

##### 5.1.1 PIONA

A análise de PIONA, conforme descrito anteriormente é realizada no cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (FID), esse detector só distingue hidrocarbonetos e não heteroátomos, então o resultado é normalizado pela quantidade de hidrocarbonetos. Os heteroátomos são determinados por outras técnicas, mas não serão utilizados nesse trabalho.

As condições operacionais de análise otimizadas encontram-se na Tabela 12:

**Tabela 12** – Condições operacionais otimizadas do método de análise de PIONA.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Volume de Injeção</b>	0,1 µL	<b>Temp. detector</b>	250 °C
<b>Temperatura Injetor</b>	250 °C	<b>Fluxo H<sub>2</sub> detector</b>	35 mL/min
<b>Split</b>	600:1	<b>Fluxo de Ar detector</b>	350 mL/min
	35 °C por 3 min		
<b>Rampa de</b>	50 °C/min até 45 °C por 3 min		
<b>Temperatura</b>	5 °C/min até 65 °C por 5 min		
	9,7 °C/min até 200 °C por 5 min		

Fonte: Autoria Própria, 2021.

Essa análise pode reportar dois tipos de resultados, o resultado agrupado igual apresentado na Tabela 13 e o resultado detalhado (Figura 17) no qual apresenta as moléculas que compõem a corrente de Nafta, essas moléculas são identificadas a partir de um banco de dados com ajuda de um *software* chamado DHA (Detailed Hydrocarbon Analysis).

Essa análise de PIONA detalhada é realizada pelos Laboratórios de Controle de Qualidade a cada novo bombeamento de Nafta recebido, porém como o banco de dados dos equipamentos contempla apenas uma referência, que é a determinada na ASTM D5134:2018, a avaliação torna-se demorada e requer treinamento, para que o ajuste dos tempos de retenção x compostos seja feita de forma correta, pois cada amostra de Nafta apresenta aproximadamente 198 picos/moléculas. A duração da análise é em torno de 70 min, sendo 50 min para fazer a análise crítica dos resultados por amostra. Devido a especificidade do *software*, ele não pode ser integrado com nenhum sistema de envio de resultados, portanto o resultado transmitido para os responsáveis pelos ajustes de processo é somente o total de parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos em %massa.

Uma nafta que possui uma parafinidade (parafinas+isoparafinas) > 75 %m, vai ser mais bem aproveitada para produção de olefinas e uma parafinidade < 65 %m na produção de aromáticos.

**Tabela 13** – Resultado PIONA agrupado de uma amostra de Nafta.

<b>Carbono</b>	<b>N-Parafinas (%m)</b>	<b>Isoparafinas (%m)</b>	<b>Olefinas (%m)</b>	<b>Naftênicos (%m)</b>	<b>Aromáticos (%m)</b>	<b>Total (%m)</b>
C4	2,536	0,259	0,015	-	-	2,810
C5	7,990	5,833	0,043	0,970	-	14,837
C6	7,964	8,106	0,030	6,425	1,026	23,551
C7	5,549	5,796	0,005	8,130	2,381	21,862
C8	4,880	6,859	-	4,710	3,564	20,013
C9	3,140	5,166	0,013	3,651	1,569	13,540
C10	0,253	1,977	-	0,546	0,065	2,842
C11	0,008	0,021	-	0,028	-	0,058
<b>Total</b>	<b>32,321</b>	<b>34,018</b>	<b>0,107</b>	<b>24,460</b>	<b>8,605</b>	<b>99,511</b>
				Total Oxigenados		-
				Total Pesados		-
				Total desconhecidos		0,489
				Total Geral		100,000

Fonte: Autoria própria, 2021.

**Figura 17** – Primeira página do relatório de uma análise detalhada de PIONA de uma amostra de Nafta.

Time	Component	Mass %	Vol %
1.337	methane	0.0020	0.0054
1.359	ethane	0.0009	0.0018
1.412	propane	0.1402	0.1954
1.495	i-butane	0.9496	1.1892
1.543	butene-1/isobutene	0.1739	0.2039
1.566	n-butane	4.7566	5.7344
1.590	t-butene-2	0.0532	0.0615
1.601	2,2-dimethylpropane	0.0541	0.0639
1.631	c-butene-2	0.0382	0.0429
1.744	3-methylbutene-1	0.0016	0.0018
1.765	-	0.0007	0.0008
1.824	i-pentane	6.6417	7.4798
1.897	pentene-1	0.0046	0.0050
1.935	2-methylbutene-1	0.0110	0.0118
1.964	n-pentane	8.8351	9.8451
2.009	t-pentene-2	0.0238	0.0256
2.063	c-pentene-2	0.0088	0.0094
2.098	2-methylbutene-2	0.0329	0.0346
2.227	2,2-dimethylbutane	0.2114	0.2273
2.325	-	0.0007	0.0008
2.392	cyclopentene	0.0061	0.0056
2.420	4-methylpentene-1	0.0018	0.0019
2.438	3-methylpentene-1	0.0012	0.0013
2.509	cyclopentane	1.0707	1.0023
2.521	2,3-dimethylbutane	0.4591	0.4842
2.567	2-methylpentane	4.0613	4.3392
2.738	3-methylpentane	2.0336	2.1361
2.793	2-methylpentene-1	0.0040	0.0041
2.805	hexene-1	0.0033	0.0034
2.947	n-hexane	6.8208	7.2178
3.004	t-hexene-2	0.0083	0.0085
3.035	2-methylpentene-2	0.0073	0.0074
3.082	3-methylcyclopentene	0.0075	0.0069
3.117	O13	0.0018	0.0018
3.137	c-hexene-2	0.0030	0.0030

Fonte: Autoria própria, 2021.

Foram analisadas as composições PIONA, de 1836 amostras de Nafta, sendo 64 Brasil-1, 204 Brasil-2, 18 Brasil-3, 336 Importada-1, 691 Importada-2 e 523 Importada-3, essas análises foram realizadas ao longo de 7 anos, se iniciando em 2014 e finalizando em 2021. As faixas dos resultados das análises encontram-se na Tabela 14.

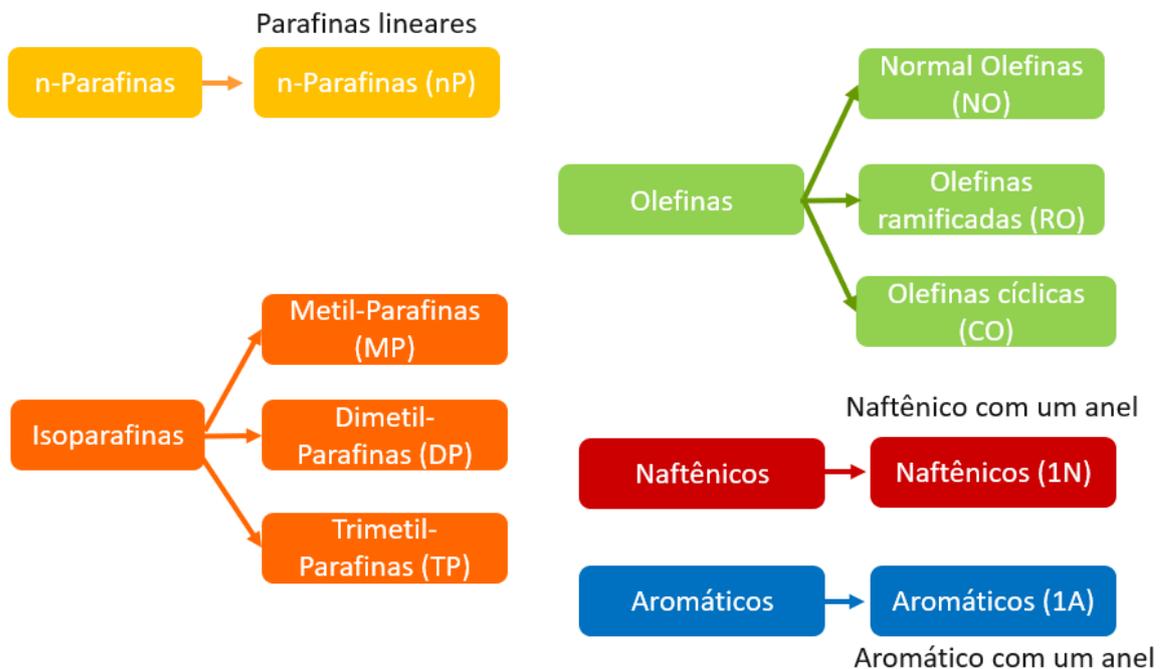
**Tabela 14** – Faixa de resultados PIONA das amostras de Nafta.

	Brasil-1	Brasil-2	Brasil-3	Importada-1	Importada-2	Importada-3
<b>Parafinas (%m)</b>	29 - 38	19 - 40	29 - 38	28 - 44	19 - 46	24 - 74
<b>Isoparafinas (%m)</b>	28 - 39	22- 44	29 - 45	30 - 48	23 - 53	24 - 52
<b>Olefinas (%m)</b>	0,03 – 0,9	0,06 – 3,5	0,22 - 4	0,03 – 3,5	0,01 – 3,5	0 - 8
<b>Naftênicos (%m)</b>	17 - 32	13 - 32	16 - 32	9 - 31	5 - 42	1 - 33
<b>Aromáticos(%m)</b>	4 - 9	3 - 8	3 – 7,5	2 - 11	1 - 10	0,01 - 15

Fonte: Autoria própria, 2021.

Dessas 1836 amostras, 50 amostras aleatórias foram selecionadas dentro das representativas para verificação da sua composição molecular, conforme a composição detalhada. Para uma maior precisão nos cálculos dos modelos foi avaliada a subdivisão do grupo PIONA em grupos menores, assim possibilitando o uso de mais dados nas matrizes. Após avaliação, os grupos foram subdivididos conforme Figura 18.

**Figura 18** – Subdivisão dos grupos PIONA.



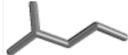
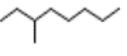
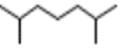
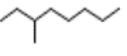
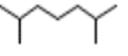
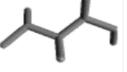
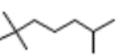
Fonte: Autoria própria, 2021.

Com base nessa subdivisão foram verificadas quais moléculas apareciam em comum em todas as amostras, quais delas apresentaram maior concentração e foi feita uma média das suas concentrações, foram selecionadas 44 moléculas dentro da faixa de 4 a 10 carbonos.

Foi feito um levantamento das propriedades físico-químicas de cada molécula, usando-se o banco de dados da *Pubchem*.

Na Tabela 15 encontram-se as moléculas selecionadas, suas concentrações médias e suas propriedades físico-químicas.

Tabela 15 – Moléculas Representativas por Número de Carbonos.

Número de Carbonos	NP	Média (%m)	MP	Média (%m)	DP	Média (%m)	TP	Média (%m)
C4	n-butano  C4H10 PE: -0,5°C Dens: 0,579 g/mL MM: 58,12g/mol	4,16	2-methylpropane (i-butane)  iC4H10 PE: -11,7 °C Dens: 0,506 g/mL MM: 58,12g/mol	0,84	-	-	-	-
	n-pentano  C5H12 PE: 35°C Dens: 0,626 g/mL MM: 72,15 g/mol		2-methylbutane(i-pentane)  iC5H12 PE: 28°C Dens: 0,620 g/mL MM: 72,15 g/mol		9,02		-	
C5	n-pentano  C5H12 PE: 35°C Dens: 0,626 g/mL MM: 72,15 g/mol	11,57	2-methylbutane(i-pentane)  iC5H12 PE: 28°C Dens: 0,620 g/mL MM: 72,15 g/mol	9,02	-	-	-	-
	n-hexano  C6H14 PE: 69°C Dens: 0,659 g/mL MM: 86,18 g/mol		2-methylpentane  C6H14 PE: 62°C Dens: 0,653 g/mL MM: 86,18 g/mol		6,09		2,3-dimethylbutane  C6H14 PE: 63°C Dens: 0,660 g/mL MM: 86,18 g/mol	
C6	n-hexano  C6H14 PE: 69°C Dens: 0,659 g/mL MM: 86,18 g/mol	7,97	2-methylpentane  C6H14 PE: 62°C Dens: 0,653 g/mL MM: 86,18 g/mol	6,09	2,3-dimethylbutane  C6H14 PE: 63°C Dens: 0,660 g/mL MM: 86,18 g/mol	0,67	-	-
	n-heptano  C7H16 PE: 98°C Dens: 0,684 g/mL MM: 100,21 g/mol		3-methylhexane  C7H16 PE: 90°C Dens: 0,687 g/mL MM: 100,21 g/mol		2,89		2,3-dimethylpentane  C7H16 PE: 78 °C Dens: 0,674g/mL MM: 100,2 g/mol	
C7	n-heptano  C7H16 PE: 98°C Dens: 0,684 g/mL MM: 100,21 g/mol	5,85	3-methylhexane  C7H16 PE: 90°C Dens: 0,687 g/mL MM: 100,21 g/mol	2,89	2,3-dimethylpentane  C7H16 PE: 78 °C Dens: 0,674g/mL MM: 100,2 g/mol	1,07	2,2,3-trimethylbutane  C7H16 PE: 80,8 °C Dens: 0,69g/mL MM: 100,2 g/mol	0,09
	n-octano  C8H18 PE: 126°C Dens: 0,708 g/mL MM: 114,23 g/mol		2-methylheptane  C8H18 PE: 117,5°C Dens: 0,704 g/mL MM: 114,23 g/mol		2,17		2,2-dimethylhexane  C8H18 PE: 107°C Dens: 0,693 g/mL MM: 114,23 g/mol	
C8	n-octano  C8H18 PE: 126°C Dens: 0,708 g/mL MM: 114,23 g/mol	2,96	2-methylheptane  C8H18 PE: 117,5°C Dens: 0,704 g/mL MM: 114,23 g/mol	2,17	2,2-dimethylhexane  C8H18 PE: 107°C Dens: 0,693 g/mL MM: 114,23 g/mol	0,645	2,3,4-trimethylpentane  C8H18 PE: 113,5°C Dens: 0,719 g/mL MM: 114,23 g/mol	0,74
	n-nonano  C9H20 PE: 151°C Dens: 0,720 g/mL MM: 128,26 g/mol		3-methyloctane  C9H20 PE: 144°C Dens: 0,72 g/mL MM: 128,3 g/mol		0,70		2,6-dimethylheptane  C9H20 PE: 135,2°C Dens: 0,706g/mL MM: 128,26 g/mol	
C9	n-nonano  C9H20 PE: 151°C Dens: 0,720 g/mL MM: 128,26 g/mol	1,43	3-methyloctane  C9H20 PE: 144°C Dens: 0,72 g/mL MM: 128,3 g/mol	0,70	2,6-dimethylheptane  C9H20 PE: 135,2°C Dens: 0,706g/mL MM: 128,26 g/mol	0,735	2,3,4-trimethylhexane  C9H20 PE: 126°C Dens: 0,716g/mL MM: 128,26 g/mol	0,33
	n-decano  C10H22 PE: 185°C Dens: 0,736g/mL MM: 142,28 g/mol		2-methylnonane  C10H22 PE: 167,5°C Dens: 0,726 g/mL MM: 142,3 g/mol		0,32		2,6-dimethyloctane  C10H22 PE: 158°C Dens: 0,730 g/mL MM: 142,28 g/mol	
C10	n-decano  C10H22 PE: 185°C Dens: 0,736g/mL MM: 142,28 g/mol	0,65	2-methylnonane  C10H22 PE: 167,5°C Dens: 0,726 g/mL MM: 142,3 g/mol	0,32	2,6-dimethyloctane  C10H22 PE: 158°C Dens: 0,730 g/mL MM: 142,28 g/mol	0,64	2,2,6-trimethylheptane  C10H22 PE: 148,94°C Dens: 0,72 g/mL MM: 142,28 g/mol	0,26

Número de Carbonos	NO	Média (%m)	RO	Média (%m)	CO	Média (%m)	1N	Média (%m)	1A	Média (%m)
C4	<b>t-butene-2</b> C4H8 PE: 0,88°C Dens: 0,6042 g/mL MM: 56,11 g/mol	0,38	<b>Isobuteno</b> C4H8 PE: 2°C Dens: 0,598 g/mL MM: 56,11 g/mol	1,37	-	-	-	-	-	-
C5	<b>pentene-1</b> C5H10 PE: 29,9°C Dens: 0,6405 g/mL MM: 70,13 g/mol	0,05	<b>c-pentene-2</b> C5H10 PE: 36,9°C Dens: 0,6556 g/mL MM: 70,13 g/mol	0,44	<b>Cyclopentene</b> C5H8 PE: 44,2°C Dens: 0,771 g/mL MM: 68,12 g/mol	0,01	<b>ciclopentano</b> C5H10 PE: 50°C Dens: 0,746 g/mL MM: 70,1 g/mol	1,33	-	-
C6	<b>hexene-1</b> C6H12 PE: 63,4°C Dens: 0,6731 g/mL MM: 84,16 g/mol	0,38	<b>2,2-dimethylbutane</b> C6H14 PE: 50°C Dens: 0,649 g/mL MM: 86,18 g/mol	0,52	<b>cyclohexene</b> C6H10 PE: 82,9°C Dens: 0,811 g/mL MM: 82,14 g/mol	0,105	<b>ciclohexano</b> C6H12 PE: 76°C Dens: 0,764 g/mL MM: 84,16g/mol	4,50	<b>benzeno</b> C6H6 PE: 80,1°C Dens: 0,879 g/mL MM: 78,11 g/mol	0,75
C7	-	-	<b>c-heptene-2</b> C7H14 PE: 99 °C Dens: 0,708 g/mL MM: 98,19 g/mol	0,07	-	-	<b>metilciclohexano</b> C7H14 PE: 101°C Dens: 0,770g/mL MM: 98,19 g/mol	6,34	<b>tolueno</b> C7H8 PE: 110°C Dens: 0,871 g/mL MM: 92,14 g/mol	1,58
C8	-	-	<b>t-octene-2</b> C8H16 PE: 123°C Dens: 0,718 g/mL MM: 112,21 g/mol	0,19	-	-	<b>etilciclohexano</b> C8H16 PE: 124°C Dens: 0,775g/mL MM: 112,21 g/mol	2,05	<b>m-xileno</b> C8H10 PE: 139°C Dens: 0,868 g/mL MM: 106,16 g/mol	1,12
C9	-	-	-	-	-	-	<b>1,1,3-trimetilciclohexano</b> C9H18 PE: 137°C Dens: 0,778g/mL MM: 126,24 g/mol	1,45	<b>1,2,4-trimetilbenzeno</b> C9H12 PE: 175°C Dens: 0,894 g/mL MM: 120,19 g/mol	0,49
C10	-	-	-	-	-	-	<b>terc-butilciclohexano</b> C10H20 PE: 167°C Dens: 0,831 g/mL MM: 140,27 g/mol	0,22	<b>1,4-metil-isopropilbenzeno</b> C10H14 PE: 183°C Dens: 0,860 g/mL MM: 134,22 g/mol	0,18

Fonte: Autoria própria, 2021.

### 5.1.2 Densidade, Destilação ASTM D86 e Curva TBP

Foram analisadas as Densidades 20/4° e curvas de Destilação ASTM D86 de 1836 amostras de Nafta, sendo 64 Brasil-1, 204 Brasil-2, 18 Brasil-3, 336 Importada-1, 691 Importada-2 e 523 Importada-3, essas análises foram realizadas ao longo de 7 anos, se iniciando em 2014 e finalizando em 2021. As faixas dos resultados das análises encontram-se na Tabela 16.

**Tabela 16** – Faixa de resultados das análises de densidade e destilação realizadas nas amostras de Nafta.

	<b>Brasil-1</b>	<b>Brasil-2</b>	<b>Brasil-3</b>	<b>Importada-1</b>	<b>Importada-2</b>	<b>Importada-3</b>
<b>Densidade 20/4°</b>	0,68 - 0,72	0,67 - 0,72	0,67 - 0,71	0,66 - 0,72	0,65 - 0,75	0,65 - 0,73
<b>T<sub>0%</sub> (°C)</b>	23 - 41	23 - 44	25 - 46	26 - 54	25 - 87	27 - 76
<b>T<sub>10%</sub> (°C)</b>	44 - 64	42 - 66	42 - 65	41 - 72	36 - 101	52 - 98
<b>T<sub>30%</sub> (°C)</b>	53 - 88	48 - 87	54 - 76	43 - 88	40 - 107	40 - 106
<b>T<sub>50%</sub> (°C)</b>	66 - 111	58 - 108	64 - 88	49 - 111	46 - 119	45 - 116
<b>T<sub>70%</sub> (°C)</b>	82 - 131	78 - 128	79 - 105	63 - 131	58 - 141	55 - 132
<b>T<sub>90%</sub> (°C)</b>	114 - 158	98 - 156	98 - 145	97 - 159	72 - 166	66 - 170
<b>T<sub>95%</sub> (°C)</b>	129 - 179	114 - 168	112 - 164	116 - 181	79 - 183	76 - 196

Fonte: Autoria própria, 2021.

A análise de densidade é realizada em um densímetro digital, onde uma alíquota da amostra a temperatura ambiente é injetada no equipamento com o auxílio de uma seringa de vidro. O equipamento faz a leitura de 1 mL de amostra. Essa análise é relativamente rápida, mas deve ser realizada em capela, devido a presença de benzeno em algumas amostras de nafta, o benzeno é tóxico e cancerígeno.

A medida de densidade da amostra auxilia no armazenamento dela nos tanques e nos ajustes de processo, então sua previsão no modelo desenvolvido também será um ganho.

A análise de destilação ASTM D86 consiste em um destilador automático a pressão atmosférica, que utiliza 100 mL de amostra refrigerada. A amostra é aquecida e levada a ebulição enquanto os vapores são condensados, a análise pode demorar até 45 min e o resultado é uma curva de temperatura x %fração vaporizada. As condições operacionais da análise encontram-se na Tabela 17. A destilação ASTM D86 é uma análise relativamente simples e rápida, por isso é a mais utilizada nos

laboratórios das indústrias petroquímicas, entretanto os resultados obtidos não representam os valores reais de temperatura de ebulição, pois usa-se apenas de um estágio de equilíbrio sem refluxo, fazendo com que o IBP (initial boiling point) seja maior e o FBP (final boiling point) seja menor do que o que seria encontrado em uma análise de TBP, por isso a informação de TBP dá um resultado mais próximo do real (STRATIEV *et al.*, 2014).

**Tabela 17** – Condições operacionais da análise de Destilação ASTM D86 da Nafta Bruta.

Parâmetro	Valor
Grupo de Destilação	G2
Termômetro	7C/7F
Temp. Inicial de Aquecimento (1)	200 °C
Temp. Inicial de Aquecimento (2)	335 °C
Taxa de Destilação	4,5 mL/min
Condensador	2 °C
Balão de Engler	125 mL

Fonte: Autoria própria, 2021.

A análise de TBP não é realizada em laboratório devido ao seu tempo de duração, em torno de 48h e o custo elevado do equipamento, porém é o que fornece os dados mais importantes para modelagem de colunas de destilação.

Como os modelos elaborados se baseiam no ponto de ebulição real das moléculas representativas, para validá-los houve a necessidade de transformar os dados de temperatura da Destilação ASTM D86 em TBP, para tanto usou-se o Método empírico de conversão de Riazi-Daubert de 2005.

O método se baseia em uma equação não linear, usando-se da temperatura obtida na destilação ASTM D86 e a densidade conforme abaixo:

$$T_{\text{idesejada}} = a' (T_{\text{idisponivel}})^{b'} \times SG^{c'} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $i$  corresponde ao percentual volumétrico para qual se deseja fazer a conversão,  $a'$ ,  $b'$  e  $c'$  são parâmetros específicos para cada conversão entre métodos.  $T_{\text{idesejada}}$  e  $T_{\text{idisponivel}}$  são as temperaturas em Kelvin que se deseja obter e  $SG$  a densidade específica da fração a 15,6° (NEDELICHEV *et al.*, 2011; RIAZI, 2005).

Para conversão de ASTM D86 em TBP  $c'$  vai ser igual a zero, portanto a equação fica da seguinte forma:

$$T_{\text{desejada}} = a' (T_{\text{disponível}})^{b'} \quad (\text{Equação 3})$$

Os coeficientes  $a'$  e  $b'$  estão apresentados na Tabela 18.

**Tabela 18** – Coeficientes utilizados no modelo de conversão de Riazi-Daubert.

<b>%Volumétrico</b>	<b>a'</b>	<b>b'</b>
<b>0</b>	0,9177	1,0019
<b>10</b>	0,5564	1,09
<b>30</b>	0,7617	1,0425
<b>50</b>	0,9013	1,0176
<b>70</b>	0,8821	1,0226
<b>90</b>	0,9552	1,011
<b>95</b>	0,8177	1,0335

Fonte: Adaptado (RIAZI, 2005).

### 5.1.3 Massa molar

Adicionalmente as análises já mencionadas, o dado de massa molar também é importante para qualificar e melhorar o destino da nafta no processo. Existem diversos métodos para esta análise:

- Através da técnica crioscópica, que se baseia na norma já descontinuada (ASTM D2224, 1989), onde os equipamentos possuem um custo e manutenção elevados, acima de R\$200.000,00 e se utilizam de solventes como benzeno, que é extremamente nocivo à saúde e ao meio ambiente;
- Através de cromatografia gasosa com detector de massas acoplado – GCMS, que também é um equipamento de custo e manutenção elevados, que requer um analista bem treinado e demanda um tempo elevado, em torno de 4h;

- Métodos empíricos, que se utilizam de dados de outras análises para prever a massa molar, sendo os mais utilizados o (GOOSSENS, 1996) e o de (RIAZI e DAUBERT, 1986; RIAZI, 2005), que usam a densidade  $20/4^\circ$  e o  $TBP_{50\%}$ .

Para validação dos modelos elaborados usaram-se resultados obtidos através da equação de GOOSSENS (1996) conforme abaixo:

$$Mw = 0,01077 T_b^\beta / d^{20}_4 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

$$\beta = 1,52869 + 0,06486 \ln [T_b / (1078 - T_b)] \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo:  $Mw$  = massa molar e  $T_b$  = temperatura de ebulição ou 50%vol TBP (K)

A temperatura de  $T_b$  utilizada foi a transformada a partir da destilação ASTM D86 no item 5.1.2.

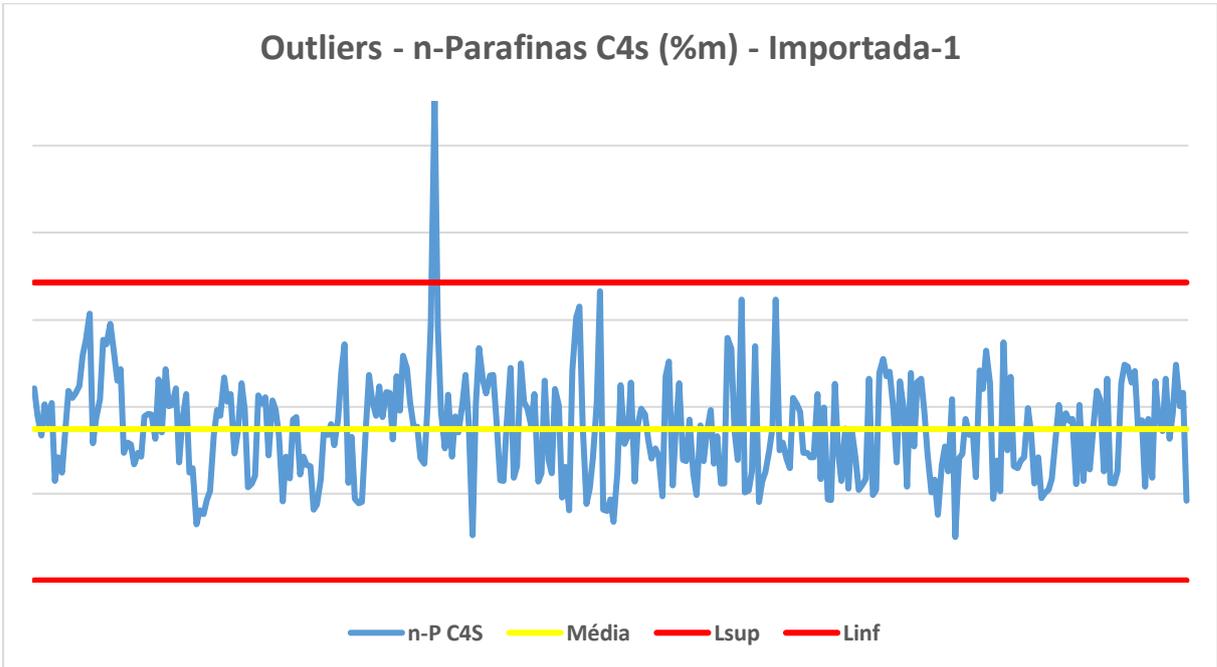
#### 5.1.4 Tratamento de Dados

Os dados foram avaliados separadamente para cada tipo de nafta e após isso foram compilados e tratados em conjunto. Os passos seguidos foram os seguintes:

##### 5.1.4.1 PIONA

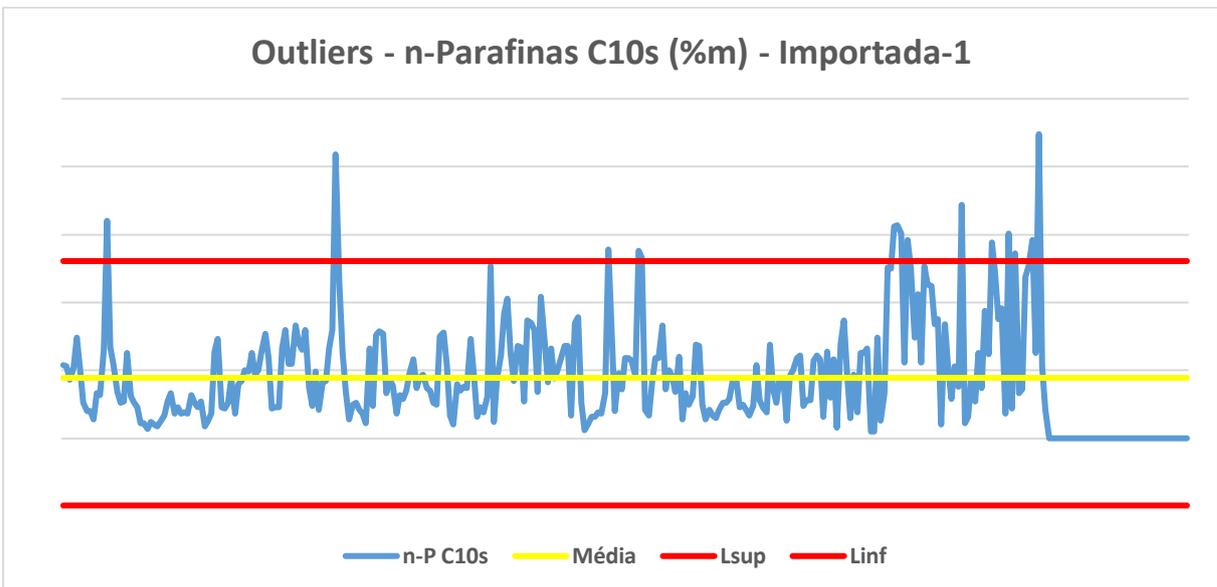
Foram avaliados os dados de PIONA em %massa de C4 a C10, faixa representativa da Nafta. O primeiro ponto avaliado foi a identificação dos *Outliers* de cada grupo. Para a melhor visualização desses *Outliers* foram plotados gráficos, como mostram os exemplos das Figuras 19 e 20.

**Figura 19** – Identificação de *Outliers* do grupo de n-Parafinas C4s – Nafta Importada-1.



Fonte: Autoria própria, 2021.

**Figura 20** – Identificação de *Outliers* do grupo de n-Parafinas C4s-Nafta Importada-1.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Os *Outliers* são os pontos acima ou abaixo das linhas vermelhas, essas linhas são o Limite superior e inferior que são calculados conforme as Equações 6, 7 e 8.

$$\text{IQR} = \text{Q3} - \text{Q1} \quad (\text{Equação 6})$$

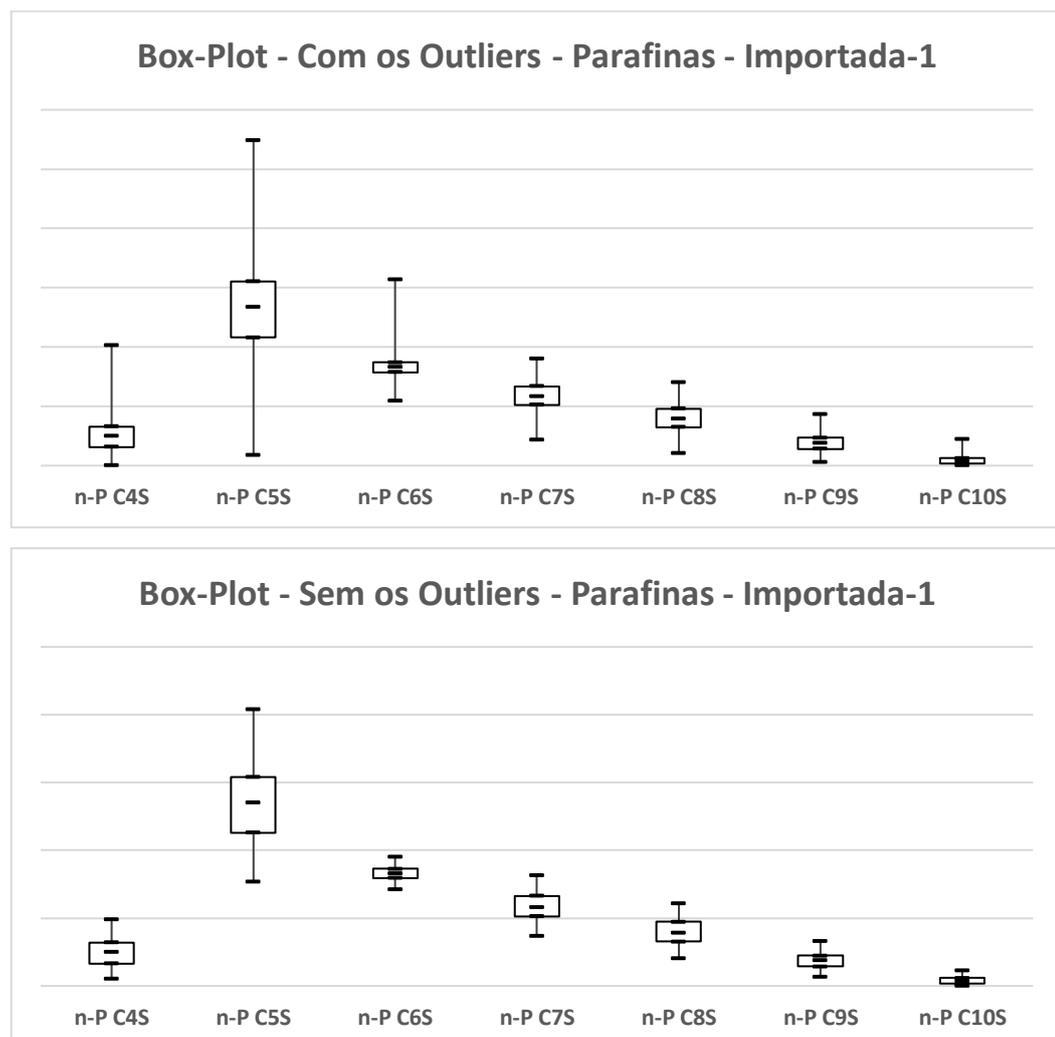
Onde IQR é a Amplitude Interquartil, Q3 é o terceiro quartil e Q1 o primeiro quartil. Q3 e Q1 foram calculados através do *Excel*.

$$L_{\text{inferior}} = \text{Q1} - 1,5 \times \text{IQR} \quad (\text{Equação 7})$$

$$L_{\text{superior}} = \text{Q3} - 1,5 \times \text{IQR} \quad (\text{Equação 8})$$

Para se comparar os efeitos dos *Outliers* nos dados, foram plotados gráficos feitos no *Excel* do tipo *Boxplot* conforme mostra o exemplo da Figura 21.

**Figura 21** – Comparação dos *Boxplots* dos dados com e sem *Outliers* das N-parafinas da Nafta Importada-1.



Fonte: Autoria própria, 2021.

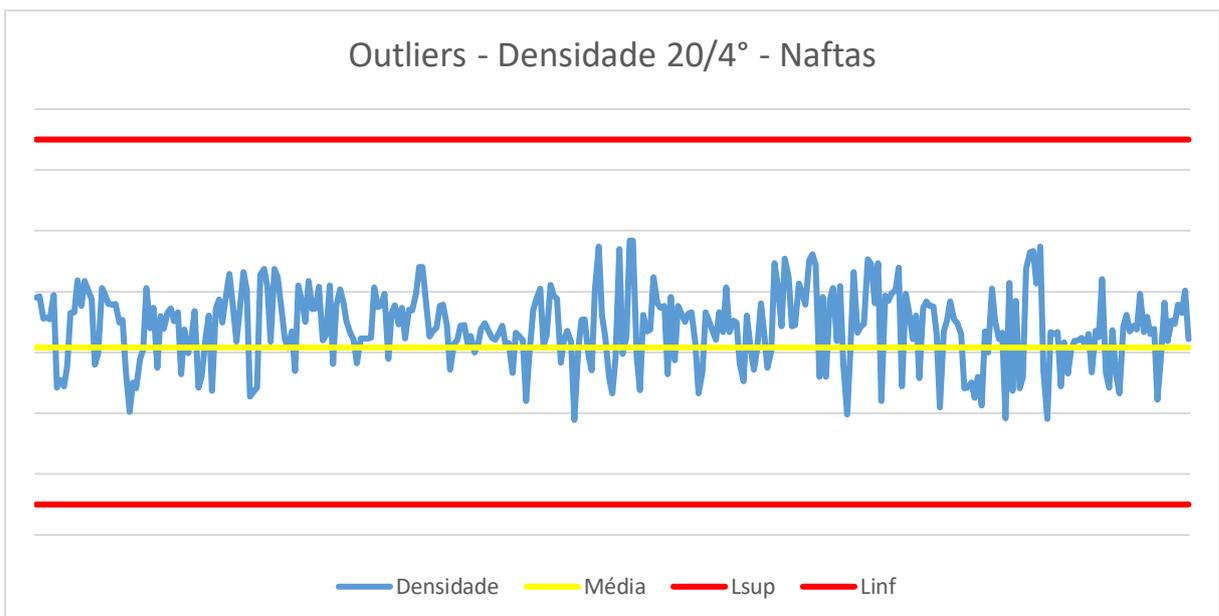
Quando se tem um outlier, ele distorce um pouco mais a questão da simetria da figura quando comparada com a figura sem outlier. Isso acontece quando temos valores discrepantes na base de dados e é observado pela diferença do tamanho da haste inferior comparado com a haste superior na figura da direita.

Depois da avaliação e retirada dos *Outliers* de cada grupo PIONA por origem (Brasil-1, Brasil-2, Brasil-3, Importada-1, Importada-2 e Importada-3) foi feita uma média dos valores entre elas para uso do cálculo das frações molares das moléculas representativas e os valores mínimo e máximo para serem usados como condições de contorno.

#### 5.1.4.2 Densidade 20/4°

Para os valores de densidade das naftas das 06 origens não houve *Outliers*, como mostra o gráfico da Figura 22, sendo qualquer valor possível de ser utilizado para validação dos modelos.

**Figura 22** – Identificação dos *Outliers* de Densidade das Naftas.



Fonte: Autoria própria, 2021.

### 5.1.4.3 Curva de Destilação ASTM D86

Para os pontos  $T_{0\%}$ ,  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{30\%}$ ,  $T_{50\%}$ ,  $T_{70\%}$ ,  $T_{90\%}$  e  $T_{95\%}$ , da Curva de Destilação ASTM D86, não existem valores ideais e nem esperados, pois a variação é grande, devido a diversidade de amostras, ao preparo da amostra para análise, então foram usados os valores puros convertidos para validação dos dados.

## 5.2 MODELOS ELABORADOS

### 5.2.1 Elaboração do Modelo A: MTHS e Maximização Entrópica

Para elaboração desse modelo foram utilizados os dados de Ponto de ebulição, densidade e massa molar das moléculas representativas constantes na Tabela 15, distribuídos em três matrizes conforme Figura 23, 24 e 25.

**Figura 23** – Matriz de densidade 20/4° das moléculas representativas.

MATRIZ DENSIDADE									
	rho P	rho MP	rho DP	rho TP	rho NO	rho RO	rho CO	rho N	rho A
C4	0,579	0,506	0,00001	0,00001	0,6042	0,598	0,00001	0,00001	0,00001
C5	0,626	0,62	0,00001	0,00001	0,6405	0,6556	0,771	0,746	0,00001
C6	0,659	0,653	0,66	0,00001	0,6731	0,649	0,811	0,764	0,879
C7	0,684	0,687	0,674	0,69	0,00001	0,708	0,00001	0,77	0,871
C8	0,708	0,704	0,693	0,719	0,00001	0,718	0,00001	0,775	0,868
C9	0,72	0,72	0,706	0,716	0,00001	0,00001	0,00001	0,778	0,894
C10	0,736	0,726	0,73	0,72	0,00001	0,00001	0,00001	0,831	0,86

Fonte: Autoria própria, 2021.

**Figura 24** – Matriz de massa molar das moléculas representativas em g/mol.

	MASSA MOLAR								
	NP	MP	DP	TP	NO	RO	CO	1N	1A
C4	58,12	58,12	0,00001	0,00001	56,11	56,11	0,00001	0,00001	0,00001
C5	72,15	72,15	0,00001	0,00001	70,13	70,13	68,12	70,1	0,00001
C6	86,18	86,18	86,18	0,00001	84,16	84,18	82,14	84,16	78,11
C7	100,21	100,21	100,21	100,21	0,00001	98,19	0,00001	98,19	92,14
C8	114,23	114,23	114,23	114,23	0,00001	112,21	0,00001	112,21	106,16
C9	128,26	128,26	128,26	128,26	0,00001	0,00001	0,00001	126,24	120,19
C10	142,28	142,28	142,28	142,28	0,00001	0,00001	0,00001	140,27	134,22

Fonte: Autoria própria, 2021.

**Figura 25** – Matriz de ponto de ebulição das moléculas representativas em °C.

	PONTO DE EBULIÇÃO								
	NP	MP	DP	TP	NO	RO	CO	1N	1A
C4	-0,5	-11,7	-20	-20	0,88	2	-20	-20	-20
C5	35	28	-20	-20	29,9	36,9	44,2	50	-20
C6	69	62	63	-20	63,4	50	82,9	76	80,1
C7	98	90	78	80,8	-20	99	-20	101	110
C8	126	117,5	107	113,5	-20	123	-20	124	139
C9	151	144	135,2	126	-20	-20	-20	137	175
C10	185	167,5	158	148,94	-20	-20	-20	167	183

Fonte: Autoria própria, 2021.

Como as matrizes não podem ter valores nulos, para as moléculas inexistentes foram usados os menores valores que não interferissem nos cálculos, para a densidade e massa molar o valor usado foi de 0,00001 e para ponto de ebulição -20.

As entradas de dados experimentais para que ocorra o cálculo são: Densidade, Massa molar e Parafinas totais em %m, Isoparafinas totais em % m, Olefinas totais em %m, Naftênicos totais em %m e Aromáticos totais em % m e os pontos da curva TBP: TBP<sub>0</sub>; TBP<sub>10</sub>; TBP<sub>30</sub>; TBP<sub>50</sub>; TBP<sub>70</sub>; TBP<sub>90</sub> e TBP<sub>95</sub>.

O modelo com essas entradas faz a Maximização Entrópica utilizando-se das equações da Tabela 19 e usa a função objetivo da Equação 6 para reportar os resultados

**Tabela 19 – Fórmulas usadas para a Maximização Entrópica.**

Análise	Função Associada $f_{ij}$	Associação $f_j$
<b>Massa Molar</b>	$f_{i,j} = M^{\text{exp}} - M_i$	$f_j = 0$
<b>PIONA %m</b>	if family $i = \text{family } k, f_{i,j} = M_i \cdot (\%F_k^{\text{exp}} / 100 - 1)$ if family $i \neq \text{family } k, f_{i,j} = M_i \cdot \%F_k^{\text{exp}} / 100$	$f_j = 0$
<b>Destilação %vol</b>	if $Tb_i < Tb_k^{\text{exp}}, F_{i,j} = M_i / d_i \cdot (1 - \%F_k^{\text{exp}} / 100)$ if $Tb_i > Tb_k^{\text{exp}}, F_{i,j} = -M_i / d_i \cdot \%F_k^{\text{exp}} / 100$	$f_j = 0$
<b>Densidade</b>	$f_{i,j} = M_i \cdot (1 / d_i - 1 / d^{\text{exp}})$	$f_j = 0$

Fonte: Adaptado (HUDEBINE; VERSTRAETE, 2011)

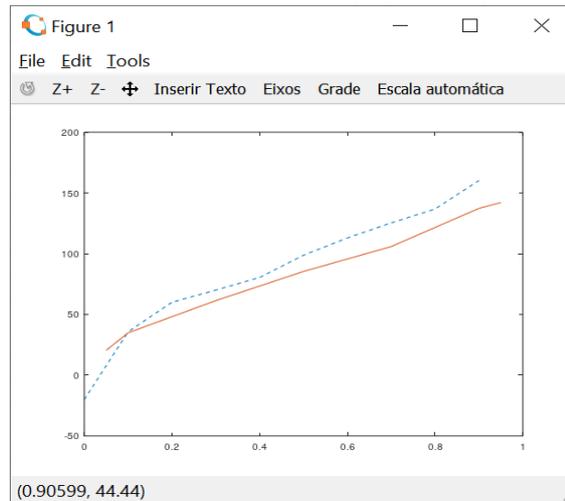
$$\begin{aligned}
 Obj = & \sum_T (w_{1,T} \times \frac{V_T^{\text{msd}} - V_T^{\text{pred}}}{V_T^{\text{msd}}})^2 + \sum_P (w_{2,P} \times \frac{P_P^{\text{msd}} - P_P^{\text{pred}}}{P_P^{\text{msd}}})^2 + \sum_{f \in \text{PIONA}} (w_{3,j} \times \frac{C_f^{\text{msd}} - C_f^{\text{pred}}}{C_f^{\text{msd}}})^2 \\
 & + \sum_C (w_{4,C} \times \frac{C_C^{\text{msd}} - C_C^{\text{pred}}}{C_C^{\text{msd}}})^2 + \sum_E (w_{5,E} \times \frac{C_E^{\text{msd}} - C_E^{\text{pred}}}{C_E^{\text{msd}}})^2
 \end{aligned}$$

(Equação 9)

Fonte: (WU, 2010).

O modelo plota um gráfico comparativo entre a Curva TBP gerada através dos cálculos do modelo *versus* a Curva TBP experimental, conforme Figura 26.

**Figura 26** – Comparativo entre a Curva TBP experimental *versus* Calculada.



Linha vermelha: experimental | Linha azul: calculada.

Fonte: Autoria própria, 2021.

O modelo também gera a matriz MTHS com as frações moleculares, conforme Figura 27, a densidade e massa molar.

**Figura 27** – Matriz MTHS com frações moleculares da Nafta.

Columns 1 through 6:

0.0500908228	0.0302172817	0.0000010000	0.0000010000	0.0133030536	0.0125849494
0.0508315270	0.0255182748	0.0257281335	0.0000010000	0.0095183571	0.0097699024
0.0500932202	0.0227483909	0.0247355697	0.0252396275	0.0000010000	0.0071870747
0.0482468537	0.0194309579	0.0191403273	0.0198218009	0.0000010000	0.0051562314
0.0392949952	0.0142385693	0.0180258151	0.0182954305	0.0000010000	0.0000010000
0.0405980698	0.0129621421	0.0130438445	0.0128388663	0.0000010000	0.0000010000

Columns 7 through 9:

0.0142079252	0.0502941730	0.0000010000
0.0111020477	0.0500247878	0.0188628388
0.0000010000	0.0480313197	0.0138427335
0.0000010000	0.0448619147	0.0107059937
0.0000010000	0.0461729634	0.0082596605
0.0000010000	0.0382703843	0.0067031687

Fonte: Autoria própria, 2021.

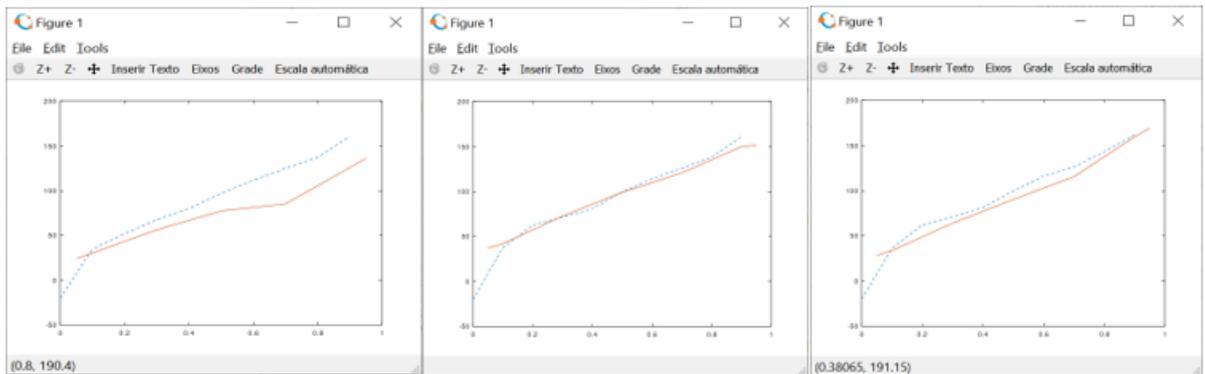
## 5.2.2 Validação do Modelo A: MTHS e Maximização Entrópica

A validação do Modelo A foi feita em 4 etapas. A primeira etapa verificou as curvas TBP. Como o próprio modelo gera os gráficos comparativos, foram feitas

entradas de dados experimentais de 50 amostras aleatórias dentro das representativas e calculado os erros.

Nas Figuras 28, 29, 30, 31, 32 e 33 estão alguns gráficos por cada tipo de amostra de nafta, Brasil-1, Brasil-2, Brasil-3, Importada-1, Importada-2 e Importada-3 gerados pelo Modelo A.

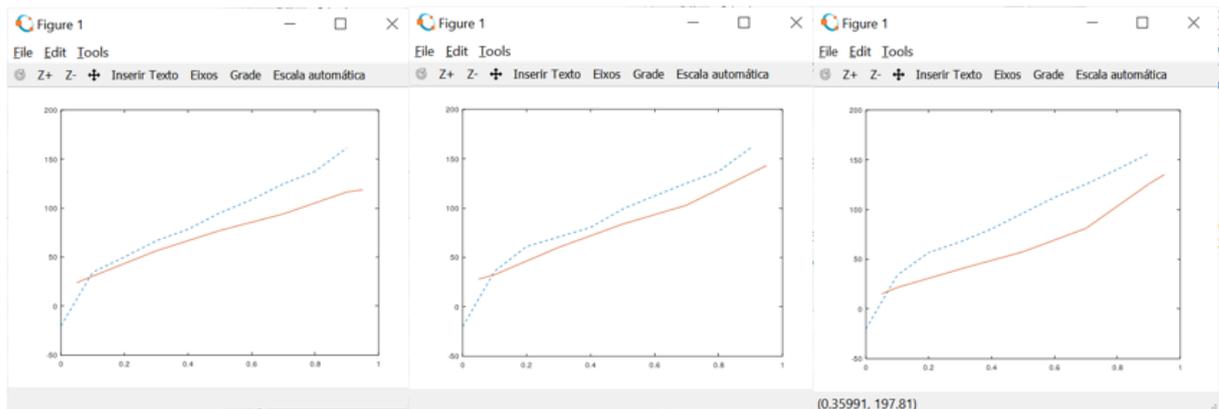
**Figura 28** – Gráficos plotados pelo Modelo A – Nafta Brasil-1.



**Linha vermelha:** experimental | **Linha azul:** calculada.

Fonte: Autoria própria, 2021.

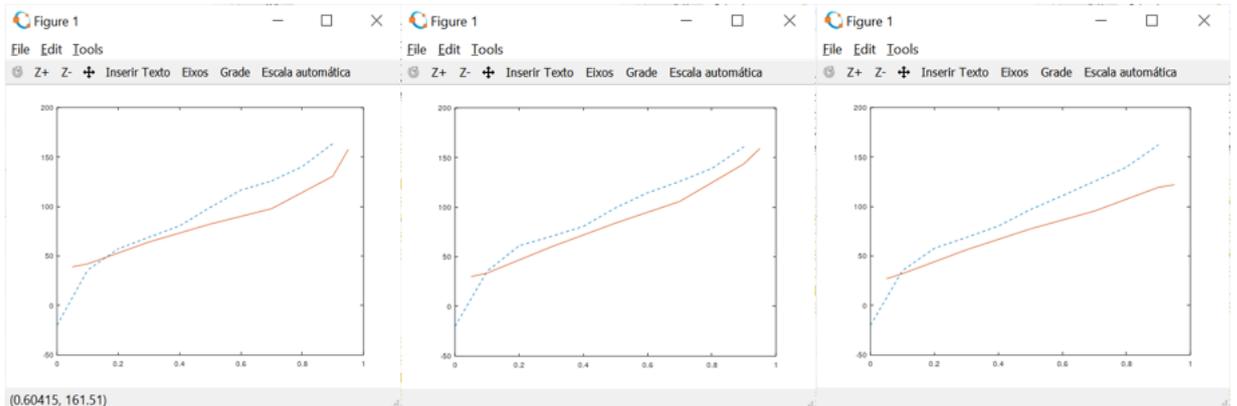
**Figura 29** – Gráficos plotados pelo Modelo A – Nafta Brasil-2.



**Linha vermelha:** experimental | **Linha azul:** calculada.

Fonte: Autoria própria, 2021.

**Figura 30** – Gráficos plotados pelo Modelo A – Nafta Brasil-3.

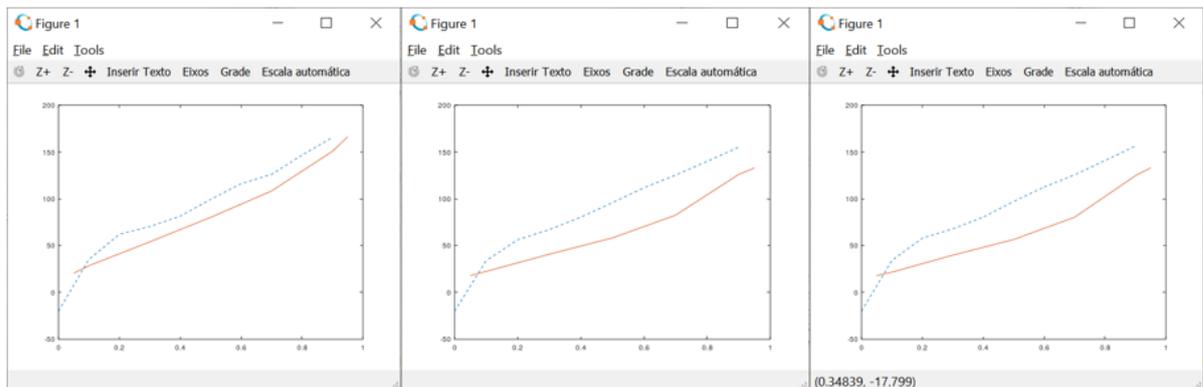


**Linha vermelha:** experimental | **Linha azul:** calculada.

Fonte: Autoria própria, 2021.

Quanto mais próximas as curvas experimentais tiverem das calculadas, menor é o erro, é possível verificar que nas naftas nacionais algumas ficaram bem próximas e outras começavam a se distanciar em algum determinado ponto, não seguindo um padrão.

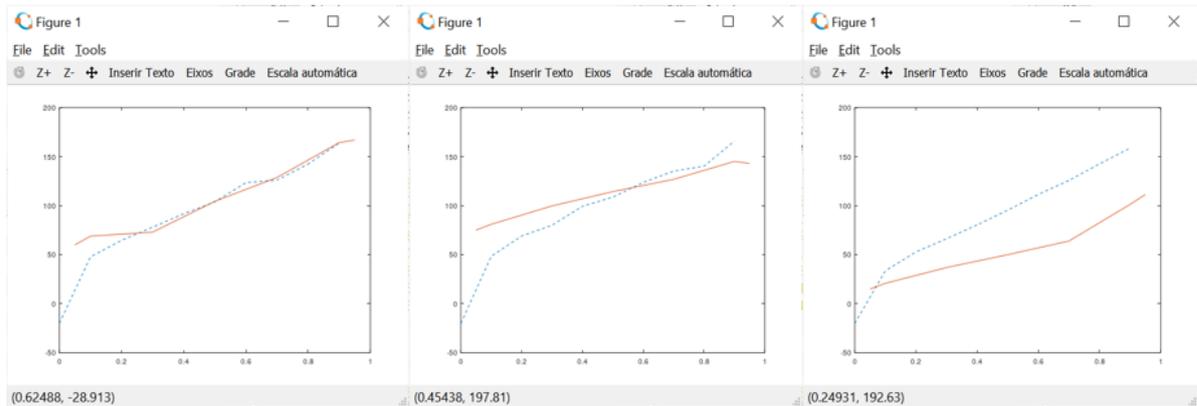
**Figura 31** – Gráficos plotados pelo Modelo A – Nafta Importada-1.



**Linha vermelha:** experimental | **Linha azul:** calculada.

Fonte: Autoria própria, 2021.

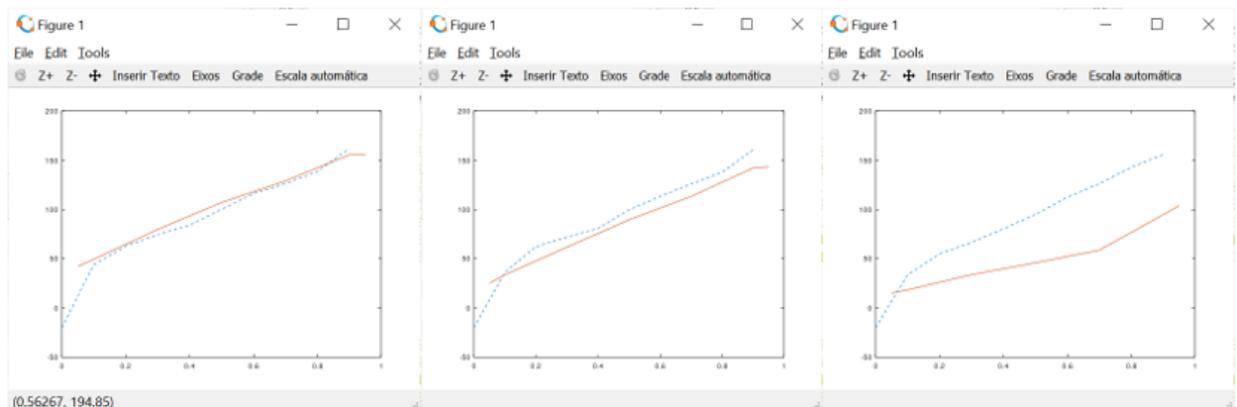
**Figura 32** – Gráficos plotados pelo Modelo A – Nafta Importada-2.



Linha vermelha: experimental | Linha azul: calculada.

Fonte: Autoria própria, 2021.

**Figura 33** – Gráficos plotados pelo Modelo A – Nafta Importada-3.



Linha vermelha: experimental | Linha azul: calculada.

Fonte: Autoria própria, 2021.

As naftas importadas apresentaram um número maior de curvas distantes, assim consequentemente apresentando erros maiores.

Analisando todos os dados não foi identificado um padrão de correlação, dentro do mesmo tipo de nafta a faixa de foi bem ampla, variando de 0 a 100%, assim mostrando que o modelo para TBP pode apresentar resultados bem distantes do real.

A segunda etapa de validação foi em relação a densidade, a especificação de densidade 20/4° é de  $0,69 \pm 0,03$ , o que nos dá uma margem de 5 %, porém a amostra não é reprovada se não estiver dentro dessa faixa, pois dependendo da origem a faixa de densidade varia.

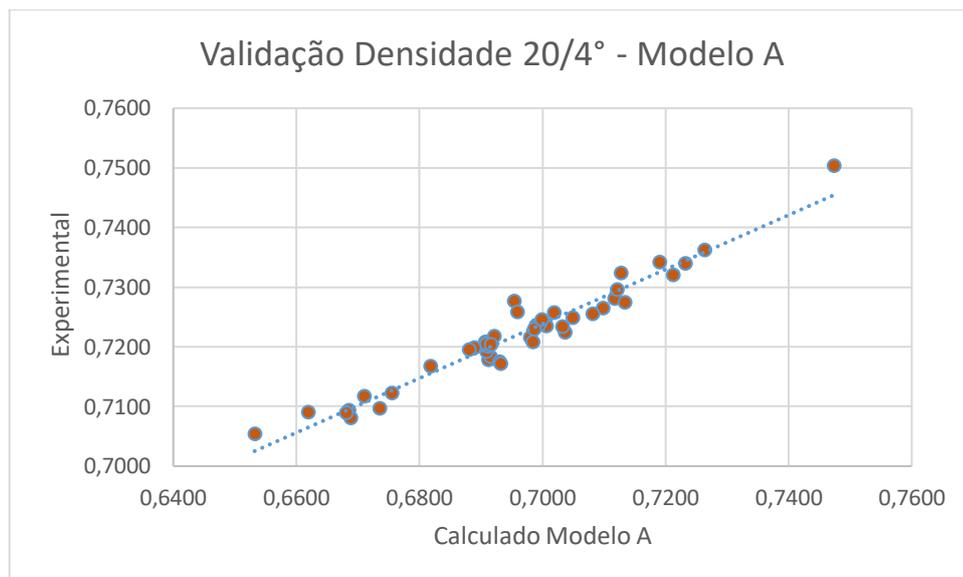
O erro médio encontrado entre os 50 valores comparados foi de 2,60 %, sendo o mínimo de 0,3 % e o máximo de 5,22 %, um erro aceitável.

Para os cálculos de erros foi utilizada a Equação 10.

$$\text{Erro\%} = \frac{(V_{\text{exp}} - V_{\text{calc}})}{V_{\text{exp}}} \times 100 \quad (\text{Equação 10})$$

É possível verificar através do gráfico da Figura 34 a dispersão dos resultados, para densidades perto de 0,65 e acima de 0,74 os erros foram maiores.

**Figura 34** – Gráfico de dispersão dos valores comparativos de densidade do Modelo A.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A terceira etapa de validação foi relacionada a massa molar, como não se tem os valores experimentais, esses valores foram calculados pela Equação 4 e comparados com os valores calculados pelo modelo. Como não é um parâmetro de certificado de análise, então não possui uma especificação.

O erro médio encontrado foi de 10,3 %, sendo o mínimo de 0,2 % e o máximo de 35 %. A massa molar auxilia na qualidade da nafta, principalmente para usá-la na reforma catalítica para produção de aromáticos, quanto maior a quantidade de

compostos parafínicos, menor a densidade e menor a massa molar, então essa nafta seria mais apropriada para produção de olefinas e não aromáticos. Então a massa molar é uma informação importante para o processo, portanto quanto menor o erro, melhor.

A faixa de massa molar calculada pelo modelo variou de 102 a 105 g/mol, enquanto a calculada pela equação variou de 80 a 106 g/mol, assim mostrando que o modelo trabalha com uma faixa bem mais restrita que os valores reais da nafta.

A quarta etapa foi a validação das frações moleculares da nafta, comparando os valores do modelo com os valores agrupados experimentais de PIONA. As olefinas foram desconsideradas na validação devido aos valores de concentração experimentais estarem abaixo de 1 % e por essa informação não impactar nos ajustes de processo.

Foi comparada fração por fração e todas as frações apresentaram erros maiores que 25 % e algumas frações chegaram ao erro médio de mais de 100 %, mostrando que essa técnica de Maximização Entrópica não funcionou conforme o esperado, precisando de um estudo maior para descobrir o que precisa ser melhorado.

### **5.2.3 Elaboração do Modelo B: MTHS**

Para elaboração desse modelo foram utilizadas as propriedades de densidade e massa molar das moléculas representativas conforme Tabela 15 e distribuídos em duas matrizes conforme Figura 23 e 24.

Para a elaboração da Matriz MTHS com as frações moleculares, foram utilizadas as concentrações médias das moléculas da Tabela 15 e multiplicadas pelas concentrações médias dos grupos aos quais elas representam calculadas na etapa de tratamento de dados, como foram desprezados os heteroátomos, esses valores foram normalizados. A matriz MTHS está representada na Figura 35.

**Figura 35 – Matriz MTHS do Modelo B.**

MTHS - FRAÇÕES MOLECULARES NAFTA									
	NP	MP	DP	TP	NO	RO	CO	1N	1A
C4	0,0723*P <sub>exp</sub>	0,0103 *I <sub>exp</sub>	0,0001 *I <sub>exp</sub>	0,0001*I <sub>exp</sub>	0,0383*O <sub>exp</sub>	0,0778*O <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,0001*N <sub>exp</sub>	0,0001*A <sub>exp</sub>
C5	0,3615*P <sub>exp</sub>	0,3048 *I <sub>exp</sub>	0,0001*I <sub>exp</sub>	0,0001*I <sub>exp</sub>	0,0207*O <sub>exp</sub>	0,2175*O <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,0503*N <sub>exp</sub>	0,0001*A <sub>exp</sub>
C6	0,2278*P <sub>exp</sub>	0,2249 *I <sub>exp</sub>	0,0196*I <sub>exp</sub>	0,0001*I <sub>exp</sub>	0,0223*O <sub>exp</sub>	0,2026*O <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,2642*N <sub>exp</sub>	0,148*A <sub>exp</sub>
C7	0,1562*P <sub>exp</sub>	0,1117 *I <sub>exp</sub>	0,0383*I <sub>exp</sub>	0,0043*I <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,3584*O <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,3656*N <sub>exp</sub>	0,2988*A <sub>exp</sub>
C8	0,1061* P <sub>exp</sub>	0,0862 *I <sub>exp</sub>	0,0335*I <sub>exp</sub>	0,0399*I <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,0752*O <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,1804*N <sub>exp</sub>	0,3722*A <sub>exp</sub>
C9	0,0573*P <sub>exp</sub>	0,0361 *I <sub>exp</sub>	0,037*I <sub>exp</sub>	0,0172*I <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,1146*N <sub>exp</sub>	0,1609*A <sub>exp</sub>
C10	0,0188* P <sub>exp</sub>	0,009 *I <sub>exp</sub>	0,0144*I <sub>exp</sub>	0,0126*I <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,0001*O <sub>exp</sub>	0,025*N <sub>exp</sub>	0,0202*A <sub>exp</sub>

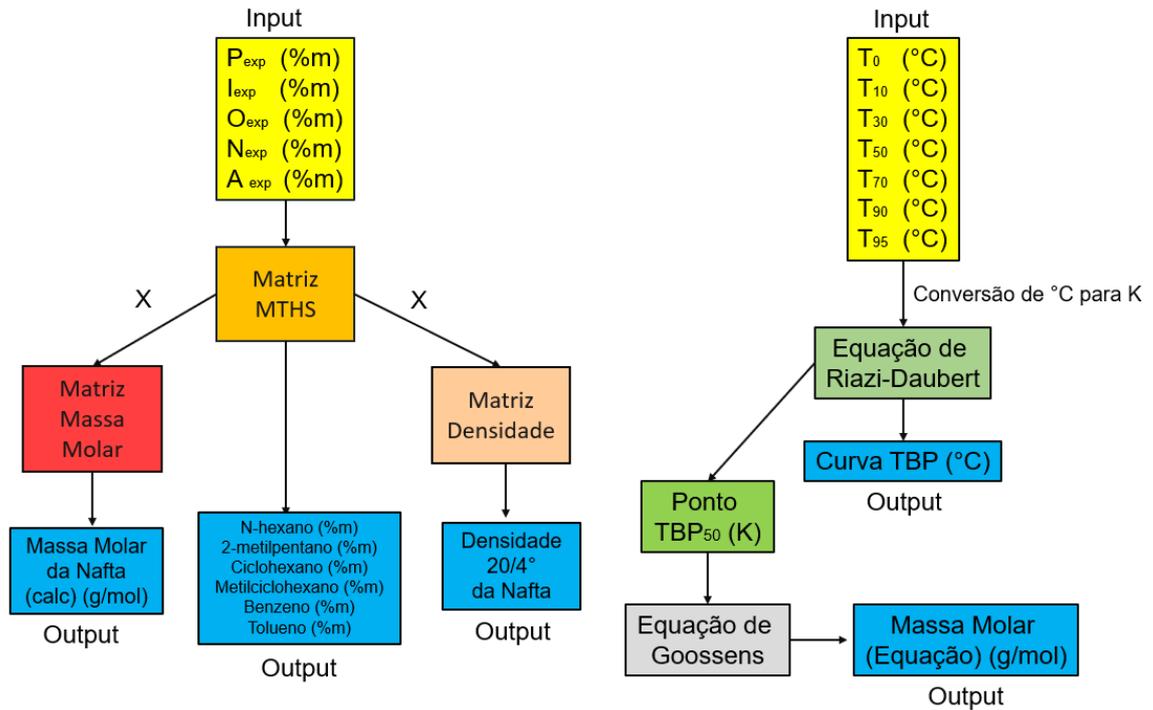
Fonte: Autoria própria, 2021.

Como as matrizes não podem ter valores nulos, para as moléculas inexistentes foram usados os menores valores que não interferissem nos cálculos, para a densidade e massa molar o valor usado foi de 0,00001 e para a fração molecular foi usado 0,0001.

As entradas de dados experimentais para que ocorram os cálculos são: Parafinas totais em %m (P<sub>exp</sub>), Isoparafinas totais em %m (I<sub>exp</sub>), Olefinas totais em %m (O<sub>exp</sub>), Naftênicos totais em %m (N<sub>exp</sub>) e Aromáticos totais em %m (A<sub>exp</sub>) e os pontos da curva de destilação ASTM D86: T<sub>0</sub>; T<sub>10</sub>; T<sub>30</sub>; T<sub>50</sub>; T<sub>70</sub>; T<sub>90</sub> e T<sub>95</sub>.

O fluxograma da Figura 36 ilustra o funcionamento do Modelo B, com os *Inputs* e *Outputs*.

**Figura 36** – Fluxograma de Funcionamento do Modelo B.



Fonte: Autoria própria, 2021.

#### 5.2.4 Validação do Modelo B: MTHS

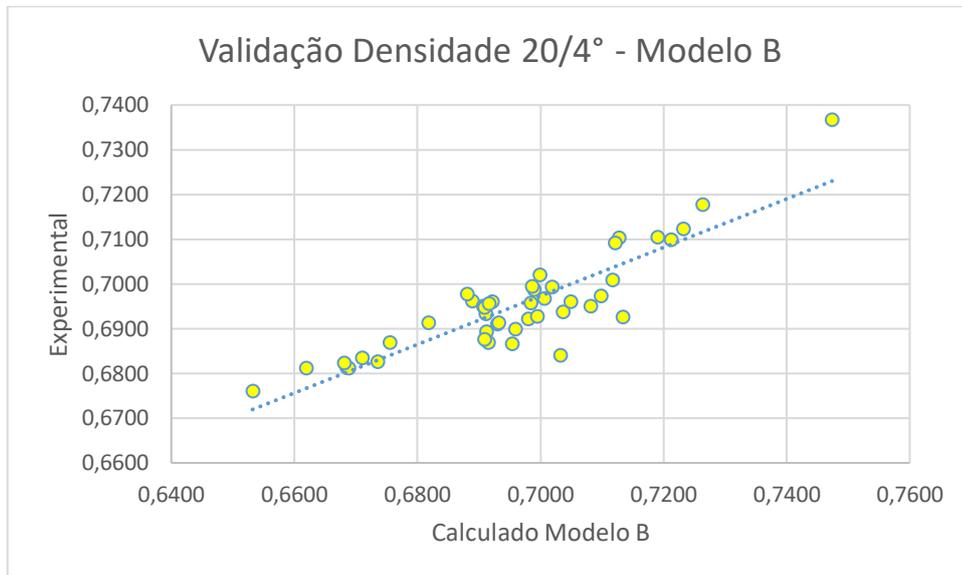
Para validação do Modelo B foram usadas as mesmas 50 amostras que no modelo A, a fim de comparar os dois modelos com a mesma base de dados.

A curva de TBP não foi validada, pois o modelo B somente realiza a conversão da Curva de Destilação ASTM D86 em TBP, conforme a Equação 3 de Riazi-Daubert.

Em relação a densidade, a calculada pelo modelo quando comparada com a experimental apresentou um erro médio de 1,2 %, sendo o erro mínimo de 0,0 % e o máximo de 3 %. O erro está dentro da faixa de especificação.

Na Figura 37 encontra-se o gráfico de dispersão dos resultados de densidade.

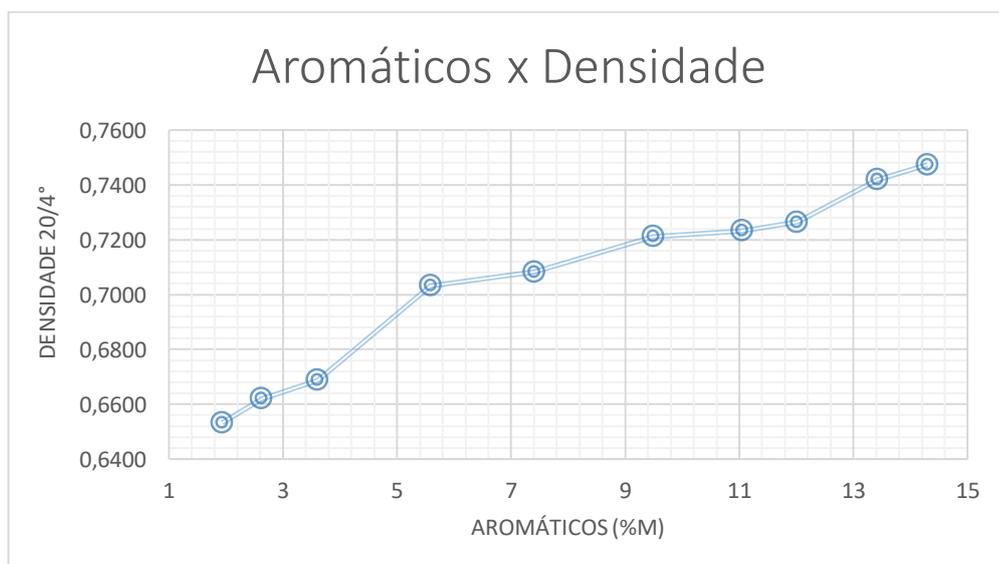
**Figura 37** – Gráfico de dispersão dos resultados de densidade do Modelo B.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Foi verificado que a concentração de aromáticos impacta diretamente na densidade, quanto maior a concentração de aromáticos, maior a densidade, isso pode ser visualizado no gráfico da Figura 38.

**Figura 38** – Gráfico de Aromáticos (%m) x Densidade 20/4°.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A massa molar também foi validada utilizando a Equação de Goossens, igual o Modelo A e o erro médio foi de 6,1 %, sendo o erro mínimo de 0,22 % e o máximo de 12,8 %. O erro da massa molar pode estar associado a questão dos isômeros, pois fica difícil distinguir os compostos com mesma massa molar.

O último item a ser validado neste modelo é em relação as frações moleculares da nafta geradas pela Matriz MTHS. Comparou-se também com os resultados experimentais da PIONA agrupando fração a fração igual no Modelo A. As olefinas foram desconsideradas na validação devido aos valores de concentração experimentais estarem abaixo de 1 % e por essa informação não impactar nos ajustes de processo.

Na Tabela 20 estão os grupos de moléculas e os seus erros médios, esses são calculados pela média dos erros de cada tipo de Nafta.

**Tabela 20** – Erros médios dos grupos de moléculas gerados pelo Modelo B.

Grupo	Erro Médio (%)	Grupo	Erro Médio (%)
n-Parafinas C5s	25,2	Naftênicos C5s	28,7
n-Parafinas C6s	7,2	Naftênicos C6s	13,4
n-Parafinas C7s	23,2	Naftênicos C7s	7,5
n-Parafinas C8s	79,0	Naftênicos C8s	33,2
n-Parafinas C9s	104,7	Naftênicos C9s	128,0
n-Parafinas C10s	208,9	Naftênicos C10s	403,9
Isoparafinas C4s	157,3	Aromático C6s	17,3
Isoparafinas C5s	40,9	Aromáticos C7s	11,5
Isoparafinas C6s	8,6	Aromáticos C8s	29,4
Isoparafinas C7s	20,0	Aromáticos C9s	53,9
Isoparafinas C8s	50,2	Aromáticos C10s	293,7
Isoparafinas C9s	145,7		
Isoparafinas C10s	300,2		

Fonte: Autoria própria, 2021.

Os valores em vermelho na Tabela 20 são os erros acima de 100% e os valores em verde são abaixo de 18%.

Os maiores erros estão associados aos grupos com maiores números de carbono, C9 e C10, isso devido à complexidade das frações, quanto maior o número de carbonos maior a quantidade de isômeros e como a matriz MTHS utiliza a propriedade de uma molécula para representar o grupo, pode-se ter uma diferença entre as moléculas representativas por tipo de nafta, pois naftas importadas são geralmente mais pesadas e possuem uma maior diversidade de compostos acima de 9 carbonos.

Os grupos que apresentaram os menores erros estão detalhados na Tabela 21 e eles foram escolhidos para serem variáveis de saída do Modelo B.

**Tabela 21** – Erros médios das concentrações das moléculas representativas calculadas pelo Modelo B, dividido pelos 6 tipos de Nafta

Molécula	Grupo	Brasil-1 (Erro%)	Brasil-2 (Erro%)	Brasil-3 (Erro%)	Importada-1 (Erro%)	Importada-2 (Erro%)	Importada-3 (Erro%)	Erro Médio Total (%)
n-Hexano	nP C6	7	8,3	12,7	3,8	6,5	5	7,2
2-metilpentano	I C6	5,7	10,5	12,2	5,7	11,3	6	8,6
Ciclohexano	N C6	8,9	12,5	23	8,5	17,3	10	13,4
Metilciclohexano	N C7	5,7	8,7	11,5	5,6	8,7	4,9	7,5
Benzeno	A C6	17	16,7	24	16	20	10	17,3
Tolueno	A C7	14	13	16,6	9	8,7	7,8	11,5

Fonte: Autoria própria, 2021.

Erros de até 15 % são aceitáveis dentro de uma análise de composição de nafta, pois é conhecido que sua composição sofre uma variação grande dependendo de sua origem, as naftas importada-2 e 3, por exemplo, são recebidas por navio e cada navio traz uma carga de um local diferente, o que diversifica muito a composição. O benzeno apresentou um erro maior que 15 %, porém a carga é considerada tóxica, por lei, quando apresenta 1 ppm conforme valor de referência tecnológico (VRT) e 0,5 ppm pelo Limite de exposição ocupacional (ACGIH), portanto o conhecimento da sua presença ou não, se faz necessária. As naftas brasileiras (Brasil-1; 2 e 3)

apresentaram um teor de benzeno na faixa de 0,1 a 1,26 %m e as naftas importadas (Importada-1; 2 e 3) apresentaram um teor de benzeno na faixa de 0,5 a 9 %m.

Fazendo uma avaliação geral, uma solução para esses erros de composição seria ter um modelo para cada tipo de nafta.

### 5.2.5 Comparação entre os Modelos A e B

Foi feita uma comparação entre os modelos elaborados e os resultados estão na Tabela 22.

**Tabela 22** – Comparação da validação dos Modelos A e B.

<b>Parâmetro</b>	<b>Modelo A</b>	<b>Modelo B</b>
<b>TBP</b>	Não validado	Usado Equação de Conversão
<b>Densidade</b>	Validado – Erro 2,6%	Validado – Erro 1,2%
<b>Massa Molar</b>	Validado – Erro 10,3%	Validado – Erro 6,1%
<b>Frações Molares</b>	Não validado	Validado parcialmente

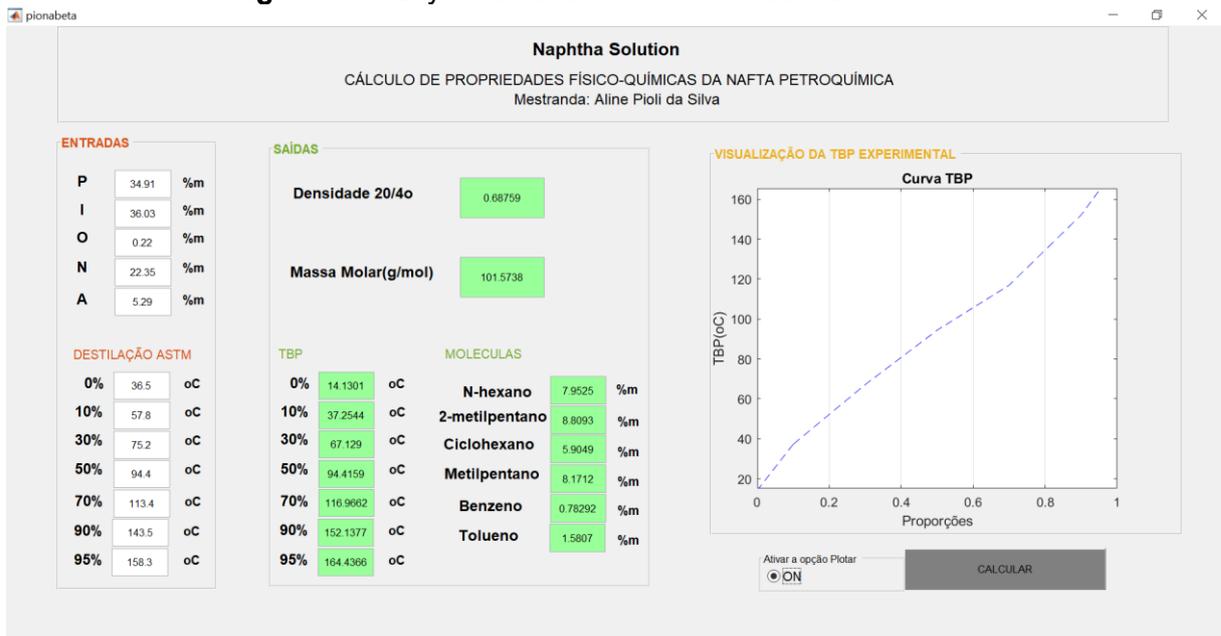
Fonte: Autoria própria, 2021.

Avaliando esse comparativo, a melhor escolha foi o Modelo B, utilizando somente a Matriz MTHS, pois foi baseado em dados experimentais de tipos de nafta diferentes. As informações reportadas por esse modelo vão ajudar na tomada de decisão do melhor destino da nafta e vai melhorar o tempo de resposta.

Quando a Indústria Petroquímica vai receber um bombeamento de nafta, ela recebe antes um certificado de análise onde constam as informações de entrada para o Modelo B, portanto antes de receber a nafta a indústria vai conseguir verificar sua massa molar, curva TBP, densidade e concentração de algumas moléculas e definir quais serão os parâmetros de processo descritas no item 3.2.1.

Para uma melhor visualização e utilização do modelo, foi confeccionado uma tela executável em *Matlab* com o seguinte *layout* (Figura 39):

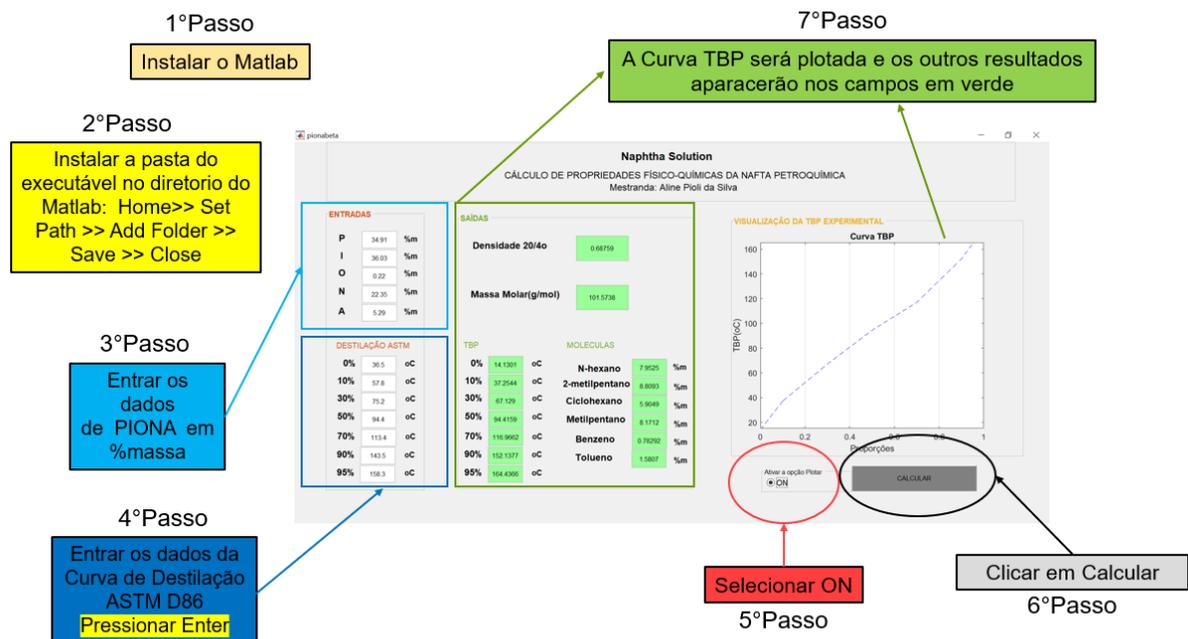
Figura 39 – Layout do executável do Modelo B em *Matlab*.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A Figura 40 descreve o passo a passo de como o executável funciona.

Figura 40 – Funcionamento do executável do Modelo B em *Matlab*.



Fonte: Autoria própria, 2021.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho estudou o uso da modelagem molecular para substituição de análises de laboratório de indústria petroquímica para a matéria-prima Nafta, a partir de análises experimentais.

Em torno de 1896 amostras de Nafta de 06 origens diferentes foram caracterizadas e a partir dessa caracterização foram escolhidas as moléculas que melhor representaram cada grupo.

Foram estudadas várias técnicas e escolhidas duas para elaboração dos modelos, um modelo consistiu no uso da Matriz MTHS associada com a técnica de Maximização Entrópica, denominado Modelo A e o outro modelo consistiu no uso somente da MTHS, denominado Modelo B. O Modelo A através da maximização entrópica gerou a matriz MTHS com as possíveis frações moleculares, já para o Modelo B, a matriz MTHS foi feita baseada em dados experimentais dessas frações. Os modelos foram validados com dados experimentais e depois comparados entre si.

Verificou-se que para ambos os modelos a densidade calculada apresentou um erro abaixo de 5 %, e é um valor aceitável para esta análise, sendo o Modelo B com o menor erro (1,2 %). Para análise de massa molar, como depende das frações moleculares da matriz MTHS, o Modelo A apresentou um erro de 10,3 % maior que o Modelo B que apresentou 6,1 %, para este parâmetro não existe uma especificação e análise não é feita laboratorialmente, portanto só o fato de ter essa informação seria um ganho. Em relação a curva TBP, o Modelo A calcula baseado nas frações criadas e o Modelo B somente converte através da curva ASTM D86 e usando uma equação de literatura, sendo assim o Modelo A apresentou erros grandes em alguns pontos da curva e o B admitiu-se o erro da equação utilizada da literatura que é 2%. O último parâmetro avaliado nos modelos foram as frações moleculares geradas na MTHS, o Modelo A, para todas as frações apresentou erros maiores que 25 % e para o Modelo B, algumas frações obtiveram erros menores que 15 %, que foram o n-hexano (parafina C6), o 2-metilpentano (isoparafina C6), o ciclohexano (naftênico C6), o metilciclohexano (naftênico C7) e o tolueno (aromático C7), o benzeno apresentou um erro de 17,3 %, porém sua importância está na sua presença ou não na corrente por questões relacionadas à saúde e meio ambiente, então esse erro é minimizado pela qualidade da informação.

Baseado em todas essas informações o Modelo B foi o escolhido e para facilitar seu uso nas indústrias foi desenvolvido uma tela executável e posteriormente será desenvolvido um aplicativo, para que ele fique mais fácil de ser usado, esse modelo fará com que as Indústrias Petroquímicas consigam prever as propriedades da nafta antes de recebê-la, assim preparando o processo para seu melhor aproveitamento.

## **7 TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão para trabalhos futuros tem-se:

- (1) O estudo mais aprofundado da metodologia de Maximização entrópica associada ao MTHS;
- (2) O uso da metodologia SOL associada e não associada a Maximização entrópica e a comparação desses modelos;
- (3) Para a metodologia MTHS também é possível calcular o TBP através de uma matriz de pontos de ebulição das moléculas representativas e comparar com a curva de destilação ASTM D86 convertida;
- (4) Propor modelos com grupos de moléculas diferentes para cada tipo de nafta, a fim de minimizar os erros encontrados nas frações moleculares;
- (5) Ampliar os itens (1) a (4) a outras frações de petróleo, como a gasolina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, Muhammad Imran; ZHANG, Nan; JOBSON, Megan. Molecular components-based representation of petroleum fractions. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 89, n. 4, p. 410–420, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.07.016>

ANP. Anuário Estatístico Brasileiro. [S. l.], p. 1–264, 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf>

ANP. Ministério De Minas E Energia Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis Presidente Da República Diretor-Geral. **Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis**, [S. l.], p. 265, 2020. Disponível em: [http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario\\_2018.pdf](http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario_2018.pdf)

ANTOS, George.; AITANI, Abdullah. **Catalytic Naphta Reforming**. Second ed. New York: Marcel Dekker, 2004. *E-book*.

ASTM. Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography 1 D1319 Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petro- D3700 Practice for Obtaining LPG Samples Using a Float-. [S. l.], v. 98, n. Reapproved, p. 1–12, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D5134-13>.

ASTM D4052. Standard Test Method for Density , Relative Density , and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter ASTM D4052-18a. **Annual Book of ASTM Standards**, [S. l.], p. 1–8, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D4052-18A.2>

ASTM D5134. Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography 1 D1319 Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petro- D3700 Practice for Obtaining LPG Samples Using a Float-. [S. l.], v. 98, n. Reapproved, p. 1–12, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D5134-13>.

ASTM D86. Destilação de derivados de petróleo e combustíveis líquidos em pressão atmosférica. [S. l.], p. 1–43, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D0086>

AYE, Mi Mi Saine; ZHANG, Nan. A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information. **Chemical Engineering**

**Science**, [S. l.], v. 60, n. 23, p. 6702–6717, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.05.033>

AZ, Tukhvatullina. Supramolecular Structures of Oil Systems as the Key to Regulation of Oil Behavior. **Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology**, [S. l.], v. 04, n. 04, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.4172/2157-7463.1000152>

BANDYOPADHYAY, Ananyo *et al.* Molecular modeling of crosslinked epoxy polymers: The effect of crosslink density on thermomechanical properties. **Polymer**, [S. l.], v. 52, n. 11, p. 2445–2452, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.052>

BARBOSA, L. A. .. *et al.* Low density polyethylene-LDPE: market, production, properties and applications. **Espacios**, [S. l.], v. 38, n. 17, 2017.

BRASIL, Nilo Indio.; ARAÚJO, Maria Adelina Santos.; SOUSA, Elisabeth Cristina Molina. **Processamento de Petróleo e Gás**. Segunda ed. Rio de Janeiro: Hera, 2014. *E-book*.

BRASKEM. Relatório Anual 2019. [S. l.], 2020.

CHEN, Jincai; FANG, Zhou; QIU, Tong. Molecular reconstruction model based on structure oriented lumping and group contribution methods. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 26, n. 8, p. 1677–1683, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.09.013>

CHRISTENSEN, Gary *et al.* Future directions in modeling the FCC process: An emphasis on product quality. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 54, n. 13–14, p. 2753–2764, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00002-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00002-0)

CUI, Chen *et al.* Molecular Representation of the Petroleum Gasoline Fraction. **Energy and Fuels**, [S. l.], v. 32, n. 2, p. 1525–1533, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03588>

DA SILVA, Vitor Hugo *et al.* Determination of naphtha composition by near infrared spectroscopy and multivariate regression to control steam cracker processes. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 131, p. 230–237, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.035>

FARAH, Marco Antônio. **Petróleo e seus derivados**. Rio de Janeiro: LTC, 2013. *E-book*.

FERNANDA, Tatiane; SILVA, De Souza. Modelagem molecular : predição de estruturas de peptídeos pelo método ab initio. [S. l.], 2019.

FERREIRA, Celeste; ARROIO, Agnaldo; DE BRITO REZENDE, Daisy. Uso de modelagem molecular no estudo dos conceitos de nucleofilicidade e basicidade. **Química Nova**, [S. l.], v. 34, n. 9, p. 1661–1665, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422011000900030>

GARCÍA, C. L. *et al.* In-depth modeling of gas oil hydrotreating: From feedstock reconstruction to reactor stability analysis. [S. l.], v. 150, p. 279–299, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.002>

GEEM, V. G. .. *et al.* Molecular reconstruction of naphtha steam cracking feedstocks based on commercial indices. **Computers and Chemical Engineering**, [S. l.], v. 31, n. 9, p. 1020–1034, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2006.09.001>

GOMEZ-PRADO, Juan; ZHANG, Nan; THEODOROPOULOS, Constantinos. Characterisation of heavy petroleum fractions using modified molecular-type homologous series (MTHS) representation. **Energy**, [S. l.], v. 33, n. 6, p. 974–987, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.11.006>

GOOSSENS, A. G. Prediction of molecular weight of petroleum fractions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 35, n. 3, p. 985–988, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie950484l>

HUDEBINE, D.; VERSTRAETE, J. J. Reconstruction of Petroleum Feedstocks by Entropy Maximization. Application to FCC Gasolines. **Oil and Gas Science and Technology**, [S. l.], v. 66, n. 3, p. 437–460, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.2516/ogst/2011110>

JAFFE, Stephen B.; FREUND, Howard; OLMSTEAD, William N. Extension of Structure-Oriented Lumping to Vacuum Residua. [S. l.], v. 08066, p. 9840–9852, 2005.

KARABA, Adam; ZÁMOSTNY, Petr;; BELOHLAV, Zdenek. Substitute Composition of Naphtha Based on Density , SIMDIST , and PIONA for Modeling of Steam Cracking. [S. l.], n. 5, p. 1008–1015, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ceat.201600578>

MEI, HUA; YUPENG, DU; ZHENLEI WANG; FENG, QIAN. Naphtha characterization based on a molecular type homologous series vector representation. [S. l.], 2016.

MEIRELLES, L. B.; SILVA, S. M. C. da; RAJAGOPAL, K. Caracterização Da Nafta Petroquímica Para a Produção De Aromáticos. [S. l.], p. 13879–13885, 2015.

Disponível em: <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1080-21176-159377>

OLIVEIRA, André Mauricio. **Introdução à Modelagem Molecular**. Curitiba: Appris, 2018. *E-book*.

PAN, Yanbo; YANG, Bolun; ZHOU, Xiaowei. Feedstock molecular reconstruction for secondary reactions of fluid catalytic cracking gasoline by maximum information entropy method. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, [S. l.], v. 281, p. 945–952, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.037>

PERNALETE, César; RUETTE, Fernando; PERAZA, Alexander. An application of molecular reconstruction for light petroleum cuts via entropy maximization. **Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering**, [S. l.], v. 17, n. 1, p. 177–186, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3233/JCM-160671>

PYL, S. P.; GEEM, Kevin M. Van; MARIN, Guy B. Molecular Reconstruction of Complex Hydrocarbon Mixtures : An Application of Principal Component Analysis. [S. l.], v. 56, n. 12, p. 14–19, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic>

QUANN, R. J. Modeling the chemistry of complex petroleum mixtures. **Environmental Health Perspectives**, [S. l.], v. 106, n. SUPPL. 6, p. 1441–1448, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1289/ehp.98106s61441>

QUANN, R. J.; JAFFE, S. B. Structure-Oriented Lumping: Describing the Chemistry of Complex Hydrocarbon Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 31, n. 11, p. 2483–2497, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie00011a013>

QUANN, R. J.; JAFFE, S. B. Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 51, n. 10, p. 1615–1631, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00023-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00023-1)

REBOUCAS, Marcio V *et al.* Vibrational Spectroscopy Near-infrared spectroscopic prediction of chemical composition of a series of petrochemical process streams for aromatics production. [S. l.], v. 52, p. 97–102, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2009.09.006>

REN, Yu *et al.* Molecular Reconstruction : Recent Progress Toward Composition Modeling of Petroleum Fractions. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.083>

SCOTTI, Luciana *et al.* Modelagem molecular aplicada ao desenvolvimento de moléculas com atividade antioxidante visando ao uso cosmético. **Revista**

**Brasileira de Ciências Farmacêuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, [S. l.], v. 43, n. 2, p. 153–166, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1516-93322007000200002>

SHANNON, C. .. A Mathematical Theory of Communication. [S. l.], v. XXVII, n. 3, 1948.

SPEIGHT, James G. **Handbook of petroleum product analysis**. [S. l.: s. n.]. v. 53E-book.

STRATIEV, D. S. *et al.* Evaluation of approaches for conversion of ASTM into TBP distillation data of oil fractions. **Oil Gas European Magazine**, [S. l.], v. 40, n. 4, p. 216–221, 2014.

SZKLO, Alexandre Salem; ULLER, Victor Cohen;; BONFÁ, Marcio Henrique. **Fundamentos do Refino do Petróleo - Tecnologia e Economia**. [S. l.: s. n.]. E-book.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de engenharia de Petróleo**. Segunda ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004. E-book.

TIAN, Lida *et al.* Building a kinetic model for steam cracking by the method of structure-oriented lumping. **Energy and Fuels**, [S. l.], v. 24, n. 8, p. 4380–4386, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef100534e>

TRANSPETRO. Workshop Combustível Brasil. [S. l.], 2019.

WANG, Kun; LI, Shiyu. Modified Molecular Matrix Model for Predicting MOlecular Composition of Naphtha. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.01.008>

WU, Yongwen. Molecular Management for Refining Operations. [S. l.], p. 279, 2010.

WU, Yongwen; ZHANG, Nan. Molecular characterization of gasoline and diesel streams. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 49, n. 24, p. 12773–12782, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie101647d>

ZHANG, L.; CHEN, B. Applications of Shannon's entropy theory to naphtha pyrolysis simulation. **Chemical Engineering and Technology**, [S. l.], v. 35, n. 2, p. 281–286, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ceat.201100194>

ZHANG, Linzhou *et al.* Molecular Representation of Petroleum Vacuum Resid Molecular Representation of Petroleum Vacuum Resid A novel methodology was extended for modeling the detailed composition of. [S. l.], 2013.

ZIARIFAR, E. *et al.* Light and Heavy Naphtha: International Market Analysis.

research-article. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 26, n. 3, p. 437–460, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ceat.201600578>

ZHANG, Yan. **Molecular Approach for Characterisation and Property Predictions of Petroleum Mixtures with Applications to Refinery Modelling**. 1999. Tese de Doutorado. University of Manchester Institute of Science and Technology.