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

Rejane Gomes Gama

Avaliação de correlações para propriedades físico-químicas de frações de petróleo

Rio de Janeiro
2011

Rejane Gomes Gama

Avaliação de correlações para propriedades físico-químicas de frações de petróleo

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Catalíticos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes
Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis

Rio de Janeiro
2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/NPROTEC/Q

G184 Gama, Rejane Gomes
Avaliação de correlações para propriedades físico-químicas de frações de petróleo. / Rejane Gomes Gama. – 2011.
153 f.

Orientador: Márcio Luis Lyra Paredes

Orientador: Rodrigo Azevedo dos Reis.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Petróleo – Teses. 2. Combustíveis – Teses. 3. Correlações – Tese. 4 Análise Estatística – Teses. I. Paredes, Márcio Luis Lyra. II. Reis, Rodrigo Azevedo dos. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 665.663

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

_____ _____

Assinatura Data

Rejane Gomes Gama

Avaliação de correlações para propriedades físico-químicas de frações de petróleo

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Catalíticos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 11 de julho de 2011

Banca examinadora

_____
Dr. Márcio Luis Lyra Paredes - UERJ

_____
Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis - UERJ

_____
Dr. Marco Antonio Farah – UERJ/PETROBRAS

_____
Dra. Lucia Regina Raddi de Araújo - UERJ

_____
Dr. Gustavo Mende Platt - UERJ

Rio de Janeiro
2011

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha filha Luísa por se constituir diferentemente enquanto pessoa, igualmente bela e admirável em essência, estímulo que me impulsionou a buscar vida nova a cada dia, meus agradecimentos por ter aceito se privar de minha companhia pelos estudos, concedendo a mim a oportunidade de me realizar ainda mais.

Aos meus pais Danilo e Regina, meus irmãos Daniele e Fabrício e cunhado Rogério pelo esforço, dedicação e compreensão, em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

Á minha amiga Luciana, por sua confiança e credibilidade em minha pessoa, pelo mútuo aprendizado de vida, durante nossa convivência, compartilhando comigo os momentos de tristezas e também de alegrias, nesta etapa, em que, com as graças de Deus, está sendo vencida.

AGRADECIMENTO

Aos meus orientadores, Márcio e Rodrigo, pela contribuição, dentro de suas áreas, para o desenvolvimento deste trabalho, pela paciência e compreensão nos momentos que chorei por pensar que não teria capacidade para tal realização.

Aos professores e amigos do Projeto BLEND-BR, que muito colaboraram para realização deste trabalho.

"O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."

Fernando Pessoa

RESUMO

GAMA, Rejane Gomes. *Avaliação de correlações para propriedades físico-químicas de frações de petróleo*, 2011, 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

O petróleo é uma mistura complexa consistindo em um número muito grande de hidrocarbonetos. A descrição completa de todos os hidrocarbonetos existentes nessas misturas é inviável experimentalmente ou consome tempo excessivo em simulações computacionais. Por esta razão, uma abordagem molecular completa para cálculos de propriedades dessas misturas é substituído por uma abordagem pseudo-componente ou por correlações entre propriedades macroscópicas. Algumas dessas propriedades são utilizadas de acordo com a regulamentação de venda de combustíveis, e.g., para gasolina. Dependendo do esquema de refino e do óleo cru utilizado para produção desse combustível, uma larga variedade de valores é encontrada para as propriedades de correntes de processo que compõe o combustível final. A fim de planejar com precisão adequada a mistura dessas correntes, modelos devem estar disponíveis para o cálculo preciso das propriedades necessárias. Neste trabalho, oito séries de combustíveis brasileiros e duas séries de combustíveis estrangeiros foram analisadas: frações de gasolina, querosene, gasóleo e diesel. As propriedades analisadas para as frações são: número de octano, teor de aromáticos, teor de enxofre, índice de refração, densidade, ponto de fulgor, ponto de fluidez, ponto de congelamento, ponto de névoa, ponto de anilina, pressão de vapor Reid e número de cetano. Diversas correlações foram avaliadas e os melhores desempenhos foram destacados, permitindo uma estimação precisa das propriedades do combustível avaliado. Um processo de re-estimação de parâmetros foi aplicado e novos modelos foram ajustados em comparação com os dados experimentais. Esta estratégia permitiu uma estimativa mais exata das propriedades analisadas, sendo verificada por um aumento considerável no desempenho estatístico dos modelos. Além disso, foi apresentado o melhor modelo para cada propriedade e cada série.

Palavras-chave: petróleo, combustíveis, correlação, avaliação

ABSTRACT

Fuel fractions are complex mixtures consisting of a huge number of compounds. A complete description of all non-trace substances of these mixtures is experimentally unfeasible or computationally time consuming. For this reason, a complete molecular approach for calculation of properties of these mixtures is replaced by a pseudo-component approach or by correlations between bulk properties. Some of these properties are used in the regulation of fuel sells, e.g., for gasoline. Depending on the refining scheme and on the crude oils used to produce these fuels, a large variety of values are found for the properties of process streams that compose the final fuel. In order to accurately plan the blending of these streams, models have to be readily available for accurate calculation of the needed properties. In this work, eight sets of fuel Brazilians and two sets of fuel strange were analyzed: gasoline, kerosene, gas oil and diesel fractions. The properties analyzed for fractions were octane number, aromatics content, sulfur content, refractive index, density, pour point, flash point, freezing point, cloud point, aniline point, Reid vapor pressure and cetane number. Several correlations were evaluated, and the best performances were pointed out, allowing an accurate estimate of properties of the studied fuels. A parameter re-estimation procedure was applied, and new models were tuned against the experimental information. This technique allowed an accurate estimate of properties of the samples, verified by a considerable enhancement in the statistical performance of the models. Furthermore, the best model for each property and each series was presented.

Keywords: petroleum, fuels, correlation, evaluation

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Qualificação de derivados do petróleo.....28

Tabela 1.2. Funcionais das correlações para ponto de anilina.....29

Tabela 1.3. Desvios e limitações de cada correlação para ponto de anilina.....30

Tabela 1.4. Parâmetros originais para as correlações de ponto de anilina.....30

Tabela 1.5. Funcionais das correlações para densidade.....34

Tabela 1.6. Desvios e limitações de cada correlação para densidade.....34

Tabela 1.7. Parâmetros originais para as correlações de densidade.....35

Tabela 1.8. Funcionais das correlações para número de octano.....36

Tabela 1.9. Desvios e limitações de cada correlação para número de octano.....36

Tabela 1.10. Parâmetros originais para as correlações de número de octano.....36

Tabela 1.11.– Coeficientes da Eq 51 para o cálculo de RON 37

Tabela 1.12. Funcionais das correlações para PVR.....38

Tabela 1.13. Desvios e limitações de cada correlação para PVR.....38

Tabela 1.14. Funcionais das correlações para composição PNA.....39

Tabela 1.15. Desvios e limitações de cada correlação para composição PNA.....41

Tabela 1.16. Parâmetros originais para as correlações de composição PNA.....43

Tabela 1.17. Funcionais das correlações para teor de enxofre.....45

Tabela 1.18. Desvios e limitações de cada correlação para teor de enxofre.....45

Tabela 1.19. Parâmetros originais para as correlações de teor de enxofre.....46

Tabela 1.20. Funcionais das correlações para ponto de fulgor.....47

Tabela 1.21. Desvios e limitações de cada correlação para ponto de fulgor.....47

Tabela 1.22. Parâmetros originais para as correlações de ponto de fulgor.....48

Tabela 1.23. Funcionais das correlações para ponto de congelamento.....49

Tabela 1.24. Desvios e limitações de cada correlação para ponto de congelamento...49

Tabela 1.25. Parâmetros originais para as correlações de ponto de congelamento.....49

Tabela 1.26. Funcionais das correlações para ponto de fluidez.....50

Tabela 1.27. Desvios e limitações de cada correlação para ponto de fluidez.....51

Tabela 1.28. Parâmetros originais para as correlações de ponto de fluidez.....51

Tabela 1.29. Funcionais das correlações para ponto de névoa.....52

Tabela 1.30. Desvios e limitações de cada correlação para ponto de névoa.....52

Tabela 1.31. Parâmetros originais para as correlações de ponto de névoa.....52

Tabela 1.32. Erro experimental do número de cetano.....53

Tabela 1.33. Funcionais das correlações para número de cetano.....54

Tabela 1.34. Desvios e limitações de cada correlação para número de cetano.....55

Tabela 1.35. Parâmetros originais para as correlações de número de cetano.....56

Tabela 1.36. Funcionais das correlações para índice de refração.....58

Tabela 1.37. Desvios e limitações de cada correlação para índice de refração.....58

Tabela 1.38. Parâmetros originais para as correlações de índice de refração.....58

Tabela 2.1. Correlações que utilizam apenas variáveis de entrada disponíveis no banco de dados fornecido pela Petrobrás.....60

Tabela 2.2. Correlações que envolvem a massa molar média e/ou a relação carbono-hidrogênio como variável de entrada.....63

Tabela 2.3. Limites inferior e superior de cada corte para temperatura de fracionamento (ASTM D 86 e ASTM D 1160 Ponto de ebulição verdadeiro) e composição PNA.....65

Tabela 2.4. Limites inferior e superior de cada corte para densidade API, densidade 20ºC/4ºC, densidade 60ºF/60ºF, ponto de fulgor, ponto de congelamento, ponto de fluidez, ponto de névoa, número de octano motor.....66

Tabela 2.5. Limites inferior e superior de cada corte para teor de enxofre, ponto de anilina, viscosidade cinemática a 100ºF, viscosidade cinemática a 210ºF, índice de refração, pressão de vapor Reid e número de cetano.....67

Tabela 3.1. Análise estatística dos modelos originais de ponto de anilina.....71

Tabela 3.2. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de ponto de anilina.....75

Tabela 3.3. Análise estatística dos modelos originais de densidade.....78

Tabela 3.4. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de densidade.....82

Tabela 3.5. Análise estatística dos modelos originais de número de octano.....84

Tabela 3.6 Desempenho estatístico consolidado dos modelos de número de octano...85

Tabela 3.7. Análise estatística do modelo original de pressão de vapor Reid.....87

Tabela 3.8..Desempenho estatístico consolidado dos modelos de pressão de vapor Reid.....88

Tabela 3.9. Análise estatística dos modelos originais de teor de parafinas.....90

Tabela 3.10. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de teor de parafinas..94

Tabela 3.11. Análise estatística dos modelos originais de teor de naftênicos.....97

Tabela 3.12. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de teor de naftênicos.....101

Tabela 3.13. Análise estatística dos modelos originais de teor de aromáticos.....103
Tabela 3.14. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de teor de aromáticos.....107
Tabela 3.15. Análise estatística dos modelos originais de teor de enxofre.....109
Tabela 3.16. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de teor de enxofre..111
Tabela 3.17. Análise estatística dos modelos originais de ponto de fulgor.....113
Tabela 3.18. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de ponto de fulgor...116
Tabela 3.19. Análise estatística do modelo original de ponto de congelamento.....120
Tabela 3.20. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de ponto de congelamento.....120
Tabela 3.21. Análise estatística dos modelos originais de ponto de fluidez.....123
Tabela 3.22. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de ponto de fluidez.....127
Tabela 3.23. Análise estatística dos modelos originais de ponto de névoa.....129
Tabela 3.24. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de ponto de névoa..131
Tabela 3.25 Análise estatística dos modelos originais de número de cetano.....134
Tabela 3.26. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de número de cetano.....138
Tabela 3.27. Análise estatística dos modelos originais de índice refração.....141
Tabela 3.28 Desempenho estatístico consolidado dos modelos de índice refração....142

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Comparação entre ponto de anilina calculado e experimental em K para os modelos AP1 e AP4.....73

Figura 3.2. Valores calculados versus experimentais para ponto de anilina para modelos AP2 e AP6.....74

Figura 3.3. Comparação entre ponto de anilina calculado e experimental para as correlações AP5 e AP5RG.....77

Figura 3.4. Comparação entre densidade calculada e experimental para os modelos SG2 e SG5.....80

Figura 3.5. Comparação entre densidade calculada e experimental para os modelos SG8 e SG10.....81

Figura 3.6. Comparação entre densidade calculada e experimental para os modelos SG3 e SG3RG.....83

Figura 3.7. Comparação entre número de octano calculado e experimental para as correlações MON1 e MON1RG.....86

Figura 3.8. Comparação entre PVR calculado e experimental para as correlações PVR1 e PVR1RG.....89

Figura 3.9. Comparação entre parafinas calculado e experimental para os modelos PF6 e PF1.....92

Figura 3.10. Comparação entre parafinas calculado e experimental para os modelos PF8 e PF9.....93

Figura 3.11. Comparação entre parafinas calculado e experimental para os modelos PF3 e PF3RG.....96

Figura 3.12. Comparação entre naftênicos calculado e experimental para os modelos NF6 e NF3.....98
Figura 3.13. Comparação entre naftênicos calculado e experimental para os modelos NF2 e NF8.....99
Figura 3.14. Comparação entre naftênicos calculado e experimental para os modelos NF12 e NF12RG.....102
Figura 3.15. Comparação entre aromáticos calculado e experimental para os modelos AR1 e AR10.....104
Figura 3.16. Comparação entre aromáticos calculado e experimental para os modelos AR2 e AR11.....105
Figura 3.17. Comparação entre aromáticos calculado e experimental para os modelos AR7 e AR7RG.....108
Figura 3.18. Comparação entre enxofre total calculado e experimental para as correlações %S1 e %S2.....110
Figura 3.19. Comparação entre enxofre total calculado e experimental para as correlações %S1RG e %S2RG.....112
Figura 3.20. Comparação entre ponto de fulgor calculado e experimental para as correlações FP1 e FP2.....114
Figura 3.21. Comparação entre ponto de fulgor calculado e experimental para as correlações FP5 e FP6.....115
Figura 3.22. Comparação entre ponto de fulgor calculado e experimental para as correlações FP4 e FP4RG.....118
Figura 3.23. Comparação entre ponto de fulgor calculado e experimental para as correlações FP3 e FP3RG.....119

Figura 3.24. Comparação entre ponto de congelamento calculado e experimental para as correlações FRP1 e FRP1RG.....122
Figura 3.25. Comparação entre ponto de fluidez calculado e experimental para as correlações PP1 e PP3.....124
Figura 3.26. Valores previstos versus observados para ponto de fluidez para os modelos PP2 e PP5.....125
Figura 3.27. Comparação entre ponto de fluidez calculado e experimental para as correlações PP6 e PP6RG.....128
Figura 3.28. Comparação entre ponto de névoa calculado e experimental para as correlações CP1 e CP2.....130
Figura 3.29. Valores calculados versus experimentais para CP4.....131
Figura 3.30. Comparação entre ponto de névoa calculado e experimental para as correlações CP3 e CP3RG.....133
Figura 3.31. Comparação entre número de cetano calculado e experimental para os modelos NC17 e NC19.....136
Figura 3.32. Comparação entre número de cetano calculado e experimental para os modelos NC3 e NC8.....137
Figura 3.33. Comparação entre número de cetano calculado e experimental para as correlações NC1 e NC1RG.....140
Figura 3.34. Comparação entre índice de refratividade calculado e experimental para as correlações HF1 e HF1RG.....143
Figura 3.35. Comparação entre índice de refratividade calculado e experimental para as correlações HF2 e HF2RG.....144

Figura 3.36. Comparação entre índice de refratividade calculado e experimental para as correlações HF3 e HF3RG.....145

LISTA DE SIGLAS

A%	Teor de aromáticos
N%	Teor de naftênicos
P%	Teor de parafinas
%S	Teor de enxofre
AP	Ponto de Anilina
API	Densidade API
CABP	Ponto de Ebulição Médio Cúbico
CH	Relação Carbono Hidrogênio
CP	Ponto de névoa
ρ_{15}	Massa específica a 15ºC e 1 atm
ρ_{20}	Massa específica a 20ºC e 1 atm
FP	Ponto de Fulgor
FRP	Ponto de Congelamento
I	Fator de caracterização de Huang
K_W	Fator de caracterização de Watson
M	Massa molar
m	Fator de caracterização m
MABP	Ponto de Ebulição Médio Molar
MeABP	Ponto de Ebulição Médio Mediano
MON	Número de octano motor
NC	Número de Cetano
n	Índice de refração a 20ºC e 1 atm
υ_{100}	Viscosidade cinemática a 100 ºF
υ_{210}	Viscosidade cinemática a 210 ºF
P_c	Pressão pseudocrítica
PP	Ponto de Fluidez
R_i	Refratividade interceptada
RON	Número de octano pesquisa
RON_A	Número de octano pesquisa de aromáticos

RON_P	Número de octano pesquisa de parafinas
RON_N	Número de octano pesquisa de naftênicos
PVR	Pressão de vapor Reid
SG	Densidade 60ºF/60ºF
$SG_{20/4}$	Densidade 20ºC/4ºC
SP	Ponto de Fuligem
$T_{10\%}$	Temperatura de ebulição 10% ASTM D86
$T_{30\%}$	Temperatura de ebulição 30% ASTM D86
$T_{50\%}$	Temperatura de ebulição 50% ASTM D86
$T_{70\%}$	Temperatura de ebulição 70% ASTM D86
$T_{90\%}$	Temperatura de ebulição 90% ASTM D86
$T_{100\%}$	Temperatura de ebulição100% ASTM D86
T_b	Ponto de ebulição normal
T_c	Temperatura pseudocrítica
T_r	Temperatura reduzida
V_{100}	Viscosidade universal Saybolt a 100 ºF
V_{210}	Viscosidade universal Saybolt a 210 ºF
VABP	Ponto de Ebulição Volumétrico
VGC	Constante Viscosidade Densidade VGC
VGF	Constante Viscosidade Densidade VGF
x_A	Fração de aromáticos
x_N	Fração de naftênicos
x_P	Fração de parafinas

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....22

1 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....26**

1.1 **Ponto de anilina.....28**

1.2 **Densidade.....33**

1.3 **Número de octano.....35**

1.4 **Pressão de vapor Reid.....37**

1.5. **Composição PNA.....39**

1.6 **Teor de enxofre.....44**

1.7 **Ponto de fulgor.....46**

1.8 **Ponto de congelamento.....48**

1.9 **Ponto de fluidez.....49**

1.10 **Ponto de névoa.....51**

1.11 **Número de cetano.....53**

1.12 **Índice de refração.....57**

2 **METODOLOGIA.....59**

2.1 **Correlações disponíveis na literatura.....60**

2.2 **Dados experimentais utilizados.....63**

2.3 **Avaliação estatística.....67**

2.4 **Re-estimação de parâmetros das correlações.....69**

2.5 **Interpretação dos resultados.....69**

3 **RESULTADOS E DISCUSSÃO.....71**

3.1 **Ponto de anilina.....71**

3.1.1 Análise estatística dos modelos originais.....**71**

3.1.2 Análise estatística dos modelos re-estimados.....**75**

3.2 **Densidade.....78**

3.2.1 Análise estatística dos modelos originais.....**78**

3.2.2 Análise estatística dos modelos re-estimados.....**82**

3.3 **Número de Octano.....84**

3.3.1 Análise estatística dos modelos originais.....**84**

3.3.2 Análise estatística dos modelos re-estimados.....85
3.4 **Pressão de vapor Reid**.....87
3.4.1 Análise estatística dos modelos originais.....87
3.4.2 Análise estatística dos modelos re-estimados.....88
3.5 **Composição PNA**.....90
3.5.1 Análise estatística dos modelos originais de teores de parafinas.....90
3.5.2 Análise estatística dos modelos re-estimados.....94
3.5.3 Análise estatística dos modelos originais de teores de naftênicos.....97
3.5.4 Análise estatística dos modelos re-estimados.....100
3.5.5 Análise estatística dos modelos originais de teores de aromáticos.....103
3.5.6 Análise estatística dos modelos re-estimados.....106
3.6 **Teor de enxofre**.....109
3.6.1 Análise estatística dos modelos originais.....109
3.6.2 Análise estatística dos modelos re-estimados.....111
3.7 **Ponto de fulgor**.....113
3.7.1 Análise estatística dos modelos originais.....113
3.7.2 Análise estatísticas dos modelos re-estimados.....116
3.8 **Ponto de congelamento**.....120
3.8.1 Análise estatística dos modelos originais.....120
3.8.2 Análise estatística dos modelos re-estimados.....120
3.9 **Ponto de fluidez**.....123
3.9.1 Análise estatística dos modelos originais.....123
3.9.2 Análise estatística dos modelos re-estimados.....126
3.10 **Ponto de névoa**.....129
3.10.1 Análise estatística dos modelos originais.....129
3.10.2 Análise estatística dos modelos re-estimados.....131
3.11 **Número de cetano**.....134
3.11.1 Análise estatística dos modelos originais.....134
3.11.2 Análise estatística dos modelos re-estimados.....138
3.12 **Índice de refração**.....141
3.12.1 Análise estatística dos modelos originais.....141
3.12.2 Análise estatística dos modelos re-estimados.....141

4 **CONCLUSÕES.....146**
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....149

INTRODUÇÃO

A demanda mundial de energia vem aumentando constantemente ao longo dos últimos anos. Ainda nos dias de hoje, 90% desta demanda é sustentada por fontes de energia fósseis, principalmente no setor de transporte, no qual o consumo de energia chega a ser 98% dependente do petróleo. Para reverter esta tendência, cresce a preocupação com a poluição ambiental e com o risco de aquecimento global, conduzindo à necessidade de uma utilização mais eficiente deste tipo de fonte de energia, assim como de novas alternativas energéticas (ISENBERG, 1999).

Atualmente, os recursos petrolíferos parecem ser suficientes para atender à demanda até 2030. Entretanto, existe uma clara possibilidade de que, em um futuro relativamente próximo, haverá um declínio na produção global de petróleo (KJÄRSTAD *et al*, 2009). Este cenário aponta para um aumento da utilização de combustíveis não convencionais, sintéticos ou não, ou, ainda, da produção de bio-combustíveis, que podem ser misturados ou não aos combustíveis derivados de petróleo.

A necessidade da melhoria na produção de combustíveis irá exercer uma pressão sobre a produção de combustíveis não convencionais e de bio-combustíveis. No Brasil, o diesel e a gasolina já são consumidos misturados com biodiesel e etanol, respectivamente, e a produção de combustível não-convencional deve aumentar mais de 10% ao ano, a fim de efetivamente atenuar o declínio da demanda do petróleo convencional (CASTRO *et al*, 2009). Essa mudança levará não só a uma economia das reservas fósseis, bem como a uma redução da poluição causada pelas emissões oriundas de sua combustão. Neste contexto, é esperado que estas misturas levem a uma mudança contínua da natureza química dos combustíveis futuros, aumentando sua complexidade molecular.

Além da introdução dos bio-combustíveis no esquema de refino, é importante levar em consideração que as refinarias geralmente processam misturas de diversos óleos, cada mistura "per se" gerando produtos com propriedades diferentes. Além disso, quanto mais complexo for o esquema de refino, maior o número de fluídos combinados para produzir um produto final.

Para atender a esta significativa variação nas características do fluido a ser processado, o refino de petróleo envolve a incorporação de processos inovadores, a necessidade de novas unidades de refino e a otimização sistemática das unidades já existentes. Para fazê-lo, simuladores de processos são amplamente utilizados. Tais simuladores são ferramentas matemáticas que, usualmente, permitem simular e otimizar o desempenho de um processo acompanhando as variações das correntes processadas. Para isso, essas ferramentas demandam um conjunto preciso de propriedades físico-químicas das correntes processadas e produzidas. Se fôssem introduzir nos simuladores apenas propriedades físicas obtidas experimentalmente, a grande variabilidade dos esquemas de refino conduziria a um número enorme de experimentos para se determinar todas as propriedades básicas de cada mistura. Para contornar esse problema, são usualmente incorporados aos simuladores modelos matemáticos para o cálculo dessas propriedades. Se os modelos matemáticos mais precisoa estivessem disponíveis, os engenheiros de processos poderiam economizar bilhões de dólares em investimentos, projeto, construção e custos de operação de uma unidade de refino (RIAZI, 2005). Entretanto, a mudança contínua das propriedades físico-químicas dos combustíveis, que deve persistir cada vez mais nas próximas décadas, traz desafios à formulação de tais modelos matemáticos exatos.

Os modelos aproximados para o cálculo de propriedades físico-químicas de frações de petróleo são classificados em duas categorias: modelos de segunda ordem e modelos base componente. Os modelos de base componente visam calcular uma propriedade de uma dada mistura de correntes ("*blend*") a partir do conhecimento da mesma propriedade de cada uma das frações que a compõem e das quantidades envolvidas de cada uma, funcionando assim como regras de mistura (FARAH, 2006). Os modelos de segunda ordem são aqueles que visam calcular propriedades não disponíveis ou de difícil obtenção experimental de uma dada corrente a partir de outras propriedades dessa mesma corrente, que estejam disponíveis ou que sejam mais facilmente obtidas, tais como ponto médio de ebulição, densidade, viscosidade, ponto de fulgor, análise de hidrocarbonetos, etc (FARAH, 2006). Os modelos de segunda ordem caracterizam-se, portanto, como uma alternativa aos cálculos exatos das propriedades físicas de frações de petróleo. A utilização adequada de tais modelos reduziria consideravelmente o número de dados experimentais necessários para a

simulação satisfatória de processos com elevada variabilidade do esquema de refino. Fazendo isso, algumas propriedades viáveis experimentalmente podem ser suficientes para fornecer uma base para a caracterização de todos os dados necessários, para a simulação e planejamento de todo o processo.

Devido a sua importância, tais correlações têm sido alvo de muitos trabalhos, que envolvem a correlação de dados experimentais de propriedades físicas de diferentes frações de petróleo produzidas por todo o mundo (NELSON, 1958; DAUBERT E DANNER,1997; ALBAHRI *et al*, 2003; RIAZI, 2005; FARAH, 2006).

Alguns Petróleos extraídos nos poços brasileiros apresenta características tipicamente diferentes daquelas encontradas em petróleos de outras partes do mundo, como por exemplo, maiores teores de compostos naftênicos e compostos nitrogenados. Além disso, uma parte relevante da atual produção nacional é devida a petróleos pesados, levando a contínuas modificações no esquema de refino brasileiro. Tais modificações concentram-se fundamentalmente na inclusão dos processos do tipo fundo-do-barril no parque de refino. Inicialmente, usava-se o Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC), mas, a seguir, foram incluídos outras tecnologias, tais como unidades de coqueamento retardado e de hidrorefino (SPEIGHT, 2006). Esses fatores justificam a constante alteração observada na composição dos derivados de petróleo produzidos nas unidades brasileiras de refino.

As características especiais das frações de alguns petróleos brasileiros e a disponibilidade de um extenso banco de dados com propriedades de derivados nacionais de petróleo fornecido pela Petrobrás motivaram o reexame de correlações para estimar algumas propriedades fundamentais dos derivados nacionais.

Neste contexto, o presente trabalho tem como principal objetivo avaliar o desempenho de 102 correlações disponíveis na literatura para o cálculo de propriedades físicas de frações de petróleos brasileiros. Os valores obtidos com tais correlações serão comparados com os dados experimentais disponíveis em um banco de propriedades físicas de frações de petróleos nacionais obtidas por destilação direta. Para tal, foram desenvolvidos códigos computacionais para a realização dos cálculos e uma análise estatística que permitirá apontar os melhores modelos de cada propriedade para cada fração de petróleo analisada.

No Capítulo 1 desta dissertação, é apresentada a revisão bibliográfica necessária para este estudo, compreendendo as definições de algumas das principais propriedades físico-químicas utilizadas na caracterização de petróleos, bem como as correlações disponíveis na literatura para o cálculo das mesmas.

No Capítulo 2, apresenta-se a abordagem metodológica utilizada; as propriedades físico-químicas de frações de petróleo disponíveis no banco de dados utilizado; detalhes da análise estatística adotada para a avaliação das correlações da literatura; e os procedimentos de ajuste e análise para obtenção e avaliação de novas correlações.

No Capítulo 3, os resultados são apresentados e avaliados para as correlações estudadas, assim como sua significância, conforme a análise dos resultados.

No Capítulo 4 disserta-se, sobre o que foi concluído no presente estudo.

1 Revisão Bibliográfica

No presente capítulo serão apresentadas as definições de algumas das principais propriedades físico-químicas utilizadas na caracterização de petróleos e suas frações, bem como as correlações disponíveis na literatura para o cálculo das mesmas. Algumas definições auxiliares são necessárias nos cálculos das propriedades, tais como:

- O API é definido como:

$$API = \frac{141.5}{SG} - 131.5 \tag{1}$$

onde SG é a densidade 60°F/60°F;

- O R_{i} é definido como:

$$R_{\mathrm{i}} = n - \rho/2\,, \tag{2}$$

onde n é o índice de refração e ρ é a massa específica, em g·cm^{-3};

- o fator de caracterização de Huang (I), definido como:

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}; \tag{3}$$

- o fator de Watson (Kw), dado por:

$$Kw = \frac{(1.8T_b)^{1/3}}{SG}\,, \tag{4}$$

onde T_b é o ponto de ebulição em K.

- o fator de caracterização m , é definido como:

$$m = M\left(n - 1{,}47\right), \tag{5}$$

onde M é a massa molar em g·mol^{-1}.

Os compostos puros têm um valor único para o ponto de ebulição (T_b), enquanto, para misturas, as temperaturas em que ocorre a vaporização variam do ponto de bolha ao ponto de orvalho. No sentido de estender as correlações de componentes puros para as frações de petróleo, o ponto de ebulição médio aritmético ($MeABP$) foi utilizado no lugar do ponto de ebulição dos componentes puros (T_b). $MeABP$ é a média aritmética dos pontos de ebulição molares verdadeiros ($MABP$) e o ponto de ebulição médio cúbicos ($CABP$) expressos em ºF (UOP Method 375-86, 1986), como se segue:

$$MeABP = \frac{MABP + CABP}{2} \tag{6}$$

$$MABP = \sum_{i=1}^{n} x_i T_{bi} \tag{7}$$

$$CABP = \left(\frac{1}{1{,}8}\right)\left[\sum_{i=1}^{n} x_{vi}\left(1{,}8\,T_{bi} - 459{,}67\right)^{1/3}\right]^3 + 255{,}37 \tag{8}$$

onde x_i e x_{vi} são as frações molares e volumétricas do componente i na mistura, respectivamente, e T_{bi} é a temperatura de ebulição do componente i em K. Outra temperatura média frequentemente utilizada em correlações de caracterização de petróleo é o ponto de ebulição volumétrico ($VABP$), dado por:

$$VABP = \frac{T_{10\%} + T_{30\%} + T_{50\%} + T_{70\%} + T_{90\%}}{5} \quad (9)$$

onde $T_{10\%}$, $T_{30\%}$, $T_{50\%}$, $T_{70\%}$, $T_{90\%}$ são as temperaturas nas quais 10%, 30%, 50%, 70% e 90%, respectivamente, do volume da fração analisada é recuperada em um experimento que segue o método ASTM D 86 (ASTM, 2005).

Na Tabela 1.1, são apresentadas algumas das propriedades físico-químicas recomendadas para qualificar cada corte básico de petróleo (FARAH, 2006).

Tabela 1.1 – Qualificação de derivados do petróleo (FARAH, 2006).

Fração	Propriedades	Fração	Propriedades
Nafta	Pressão de vapor Reid	**Diesel**	Ponto de fulgor
	Composição PNA		Ponto de congelamento
	Número de octano		Número de cetano
	Teor de enxofre		Ponto de névoa
	Índice de refração		Teor de enxofre
	Densidade		Densidade
Querosene	Ponto de fulgor		Índice de refração
	Ponto de congelamento	**Óleo Combustível**	Teor de enxofre
	Composição PNA		Ponto de fluidez
	Teor de enxofre		Índice de refração
	Densidade		
	Ponto de anilina		
	Índice de refração		

1.1. Ponto de anilina

O ponto de anilina para um hidrocarboneto ou fração de petróleo é definido como a temperatura mínima na qual volumes iguais de hidrocarbonetos líquidos e de anilina são miscíveis. Ponto de anilina (AP) é uma importante propriedade de caracterização de frações de petróleo e análise do tipo molecular, uma vez que indica o grau de aromaticidade da mistura de hidrocarbonetos (ALBAHRI *et al*., 2003). Quanto maior o ponto de anilina, menor o teor de hidrocarbonetos aromáticos da amostra. Por esta razão, o ponto de anilina foi também utilizado como parâmetro de caracterização da qualidade de ignição de óleos diesel (RIAZI, 2005). Além disso, o ponto de anilina é um parâmetro útil no cálculo do poder calorífico, do índice de díesel (indica a qualidade da

ignição do combustível) e do teor de hidrogênio de combustíveis de petróleo (ALBAHRI et al., 2003). O método de determinação do ponto de anilina de produtos petrolíferos é descrito na norma ASTM D 611 e o erro experimental (expresso como reprodutibilidade) é de 0,5°C para amostras claras e 1,0ºC para amostras escuras (ASTM, 2005). Nesse trabalho considerou-se que todas as amostras estudadas eram claras.

A seguir, são apresentados os funcionais de algumas das correlações disponíveis na literatura para o cálculo do ponto de anilina de frações de petróleo (Tabela 1.2), seus desvios e limitações publicados por seus autores (Tabela 1.3) e os valores dos seus parâmetros (Tabela 1.4).

Tabela 1.2. Funcionais das correlações para ponto de anilina

Nome	Correlação	
AP1[a]	$AP = p_1 + p_2 T_b + p_3 K_w + p_4 SG$, T_b em R e AP em R	(10)
AP2[b]	$AP = p_1 + p_2 (API)\, T_b^{1/3} + p_3\, T_b$, T_b em R e AP em °F	(11)
AP3[c]	$AP = p_1 + p_2\, ln(T_b) + p_3\, ln(SG) + p_4\, ln^2(T_b) + p_5\, ln^2(SG) + p_6\, ln(T_b) ln(SG)$, T_b em R e AP em °F	(12)
AP4[d]	$AP = p_1 + p_2 C_{50} + p_3 \left(C_{50}^{1/3} / SG\right)$, AP em °C	(13)
	onde $C_{50} = \dfrac{M_p - 2}{14{,}0}$	(14)
	e $M_p = \left(\dfrac{1}{p_4} \times [p_5 - ln(p_6 - T_b)]\right)^{3/2}$, T_b em K	(15)
AP5[e]	$AP = p_1\, R_i + p_2\, SG + p_3$, AP em °C	(16)
AP6[f]	$AP = \dfrac{100}{API} \times \left(\dfrac{T_b^{1/3}}{SG} + p_1\right) \times [p_2 (VABP + p_3) + p_4]$	(17)
AP7[a]	$AP = p_1 \left(\dfrac{SP + p_2 + p_3\, ln(SG)}{p_4 SG} - 1\right)$, SP em mm e AP em ºF	(18)
AP8[f]	$AP = p_1 + p_2 A_1 + p_3 B_1 + p_4 (A_1 / B_1) + p_5 SG$, AP em ºF	(19)
AP9[f]	$AP = p_1 + p_2 SG + p_3 (A_1 / B_1) + p_4\, API / (A_1 / B_1)$, AP em R	(20)

[a]Daubert e Danner (1997); [b]Albahri et al. (2002); [c]correlação estimada a partir do monograma de Winn (1957) utilizando T_b em R e SG como parâmetros de entrada. A equação final foi proposta no manual do PETROX, Simulador de Processos da PETROBRAS, versão 2.8 revisão 7; [d]Walsh e Mortimer (1971); [e]Albahri et al. (2003); [f]Farah (2006).

Tabela 1.3. Desvios e limitações de cada correlação para ponto de anilina

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
AP1[a]	7,6 ºC	-	343	$100 \leq AP$ / ºF ≤ 240 $200 \leq T_b$ / ºC ≤ 750 $0,7 \leq SG \leq 1,0$
AP2[b]	6,5 ºC	-	300	$45 \leq AP$ / ºC ≤ 107
AP4[c]	4,6 ºC	-	300	$115 \leq T_b$ / ºC ≤ 545
AP5[d]	2,5 ºC	-	300	$14 \leq API \leq 56$
AP3[e]	1,9 ºC	-	52	$30 \leq AP$ / ºF ≤ 240
AP6[f]	-	-	-	-
AP7[a]	-	-	-	-
AP8[f]	-	-	-	-
AP9[f]	-	-	-	$112 \leq AP$ / ºF ≤ 170 $15 \leq SP$ /mm ≤ 42 $0,76 \leq SG \leq 0,86$

[a]Daubert e Danner (1997); [b]Albahri et al. (2002); [c]correlação estimada a partir do monograma de Winn (1957) utilizando T_b em R e SG como parâmetros de entrada. A equação final foi proposta no manual do PETROX, Simulador de Processos da PETROBRAS, versão 2.8 revisão 7; [d]Walsh e Mortimer (1971); [e]Albahri et al. (2003); [f]Farah (2006).

Tabela 1.4. Parâmetros originais para as correlações de ponto de anilina

Nome	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6
AP1[a]	-1253,7	-0,139	107,8	868,7	-	-
AP2[b]	-298	0,4	0,317	-		
AP3[c]	-20135,5	5257,8	-10758,2	-338,8	-1384,1	1398,2
AP4[d]	-204,9	-1,498	100,5	0,02013	6,98291	1070
AP5[e]	-9805,269	711,858	9778,7	-	-	-
AP6[f]	-10,45	-0,03253	-400	46,83		
AP7[a]	$1,214 \times 10^{-4}$	3500	3021	3522		
AP8[f]	-544,57	-28,36	52,04	822,32	-917,4	
AP9[f]	-370,02	-1015,66	756,9	0,0376		

[a]Daubert e Danner (1997); [b]Albahri et al. (2002); [c]correlação estimada a partir do monograma de Winn[13] utilizando T_b em R e SG como parâmetros de entrada. A equação final foi proposta no manual do PETROX, Simulador de Processos da PETROBRAS, versão 2.8 revisão 7; [d]Walsh e Mortimer (1971); [e]Albahri et al. (2003); [f]Farah (2006).

Farah (2006) proporcionou uma estratégia de cálculo de ponto de anilina (AP), em ºF, de frações de petróleo (Eq.19 e 20), correlacionando viscosidade cinemática a 100ºF (υ_{100}) em cSt, viscosidade cinemática a 210ºF (υ_{210}) em cSt e densidade 60 ºF /60ºF (SG). Nesta estratégia, A_1 e B_1 podem se calculados pelas equações seguintes:

$$A_1 = z_2 + B_1 T_2 \tag{21}$$

$$B_1 = \frac{-(z_2 - z_1)}{(T_2 - T_1)} \tag{22}$$

onde T_1 e T_2 são:

$$T_1 = log(310{,}928) \tag{23}$$

$$T_2 = log(372{,}039) \tag{24}$$

e z_1 e z_2 são:

$$z_1 = log[log(\upsilon_{100} + 0{,}7 + c - d + e - f + g - h)] \tag{25}$$

Se υ_{100} < 2, então

$$c = \exp(-1{,}14883 - 2{,}65868\upsilon_{100}) \tag{26}$$

Se υ_{100} < 1,65, então

$$d = \exp(-0.0038138 - 12{,}5645\upsilon_{100}) \tag{27}$$

Se υ_{100} < 0,9, então

$$e = \exp(5{,}46491 - 37{,}6289\upsilon_{100}) \quad (28)$$

Se υ_{100} < 0,3, então

$$f = \exp(13{,}0458 - 74{,}6851\upsilon_{100}) \quad (29)$$

$$g = \exp(37{,}4619 - 192{,}643\upsilon_{100}) \quad (30)$$

Se υ_{100} < 0,24, então

$$h = \exp(80{,}4945 - 400{,}468\upsilon_{100}) \quad (31)$$

$$z_2 = log[log(\upsilon_{210} + 0{,}7 + c - d + e - f + g - h)] \quad (32)$$

Se υ_{210} < 2, então

$$c = \exp(-1{,}14883 - 2{,}65868\upsilon_{210}) \quad (33)$$

Se υ_{210} < 1,65, então

$$d = \exp(-0.0038138 - 12{,}5645\upsilon_{210}) \quad (34)$$

Se υ_{210} < 0,9, então

$$e = \exp(5{,}46491 - 37{,}6289\upsilon_{210}) \quad (35)$$

Se υ_{210} < 0,3, então

$$f = \exp(13{,}0458 - 74{,}6851\upsilon_{210}) \quad (36)$$

$$g = \exp(37{,}4619 - 192{,}643\upsilon_{210}) \quad (37)$$

Se υ_{210} < 0,24, então

$$h = \exp(80{,}4945 - 400{,}468\upsilon_{210}) \quad (38)$$

1.2. **Densidade**

A massa específica é definida como razão da massa por unidade de volume de um fluido. Esta é uma função de estado e depende da composição, da temperatura e da pressão (RIAZI, 2005). Para a caracterização de frações de petróleo, a propriedade usualmente utilizada é da densidade calculada pela razão da massa específica do líquido na temperatura de 60°F e a massa específica da água nesta mesma temperatura (SG).

A densidade 60°F/60°F (SG) tem sido a principal, e muitas vezes a única propriedade de caracterização para petróleo bruto (SPEIGHT, 2006). Para a determinação da densidade de produtos petrolíferos o método de ensaio é a ASTM D 4052 e o erro experimental (expresso como reprodutibilidade) é de 0,0005 g·mL^{-1} (ASTM, 2005).

A seguir, são apresentados os funcionais de algumas das correlações disponíveis na literatura para o cálculo da densidade de frações de petróleo (Tabela 1.5), seus desvios e limitações publicados por seus autores (Tabela 1.6) e os valores dos seus parâmetros (Tabela 1.7).

Tabela 1.5. Funcionais das correlações para densidade

Nome	Correlação	
SG1[a]	$SG = p_1 \upsilon_{100}{}^{p_2} - \upsilon_{210}{}^{p_3}$, υ_{100} e υ_{210} em cSt	(39)
SG2[b]	$SG = p_1 \exp(p_2 T_b + p_3 I + p_4 T_b I) T_b{}^{p_5} I^{p_6}$, T_b em K	(40)
SG3[b]	$SG = p_1 \exp(p_2 M + p_3 I + p_4 MI) M^{p_5} I^{p_6}$, M em g·mol^{-1}	(41)
SG4[c]	$SG = p_1 T_{10\%}{}^{p_2} T_{50\%}{}^{p_3}$, $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$ em R	(42)
SG5[d]	$SG = \dfrac{\rho_{20}{}^{p_1}}{p_2 T_b{}^{p_3}}$, T_b em K e ρ_{20} em g·cm^{-3}	(43)
SG6[e]	$SG = p_1 \rho_{20} + p_2$, ρ_{20} em g·cm^{-3}	(44)
SG7[e]	$SG = \dfrac{\rho_{20}}{p_1}$, ρ_{20} em g·cm^{-3}	(45)
SG8[f]	$SG = p_1 - \exp(p_2 + p_3 M^{p_4})$, M em g·mol^{-1}	(46)
SG9[g]	$SG = p_1 \rho_{20}^2 + p_2 \rho_{20} + p_3$, ρ_{20} em g·cm^{-3}	(47)
SG10[g]	$SG = p_1 \rho_{20}^2 + p_2 \rho_{20} + p_3$, ρ_{20} em g·cm^{-3}	(48)

[a] Daubert e Danner (1997), [b] Riazi e Daubert (1987), [c] Riazi e Daubert (1986), [d] Riazi e Roomi (2001), [e] Riazi (2005),[f] Riazi e Al-Sahhaf (1996), [g] Descrito pelo Centro de Pesquisas da Petrobras, reportado por Brasil (1999).

Tabela 1.6. Desvios e limitações de cada correlação para densidade

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
SG1[a]	-	1,5%	158	$200 \leq M$ / g·mol$^{-1} \leq 500$ $0{,}8 \leq SG \leq 1{,}1$
SG2[b]	-	0.5%	138	$70 \leq M$ / g·mol$^{-1} \leq 300$ $80 \leq T_b$ / ^{o}F ≤ 650
SG3[b]	-	0,4%	130	$70 \leq M$ / g mol$^{-1} \leq 700$
SG4[c]	-	2,2%	120	$308{,}15 \leq T_{10\%}$ / R $\leq 568{,}15$ $333{,}15 \leq T_{50\%}$ / R $\leq 638{,}15$ $0{,}7 \leq SG \leq 1{,}0$
SG5[d]	-	0,1%	-	-
SG6[e]	-	0,1%	-	-
SG7[e]	-	0,14%	-	-
SG8[f]	-	0,4%	-	-
SG9[g]	-	-	-	$0{,}639 \leq \rho_{20}$ / g cm$^{-3} \leq 0{,}931$
SG10[g]	-	-	-	$0{,}931 \leq \rho_{20}$ / g cm$^{-3} \leq 1{,}055$

[a] Daubert e Danner (1997), [b] Riazi e Daubert (1987), [c] Riazi e Daubert (1986), [d] Riazi e Roomi (2001), [e] Riazi (2005),[f] Riazi e Al-Sahhaf (1996), [g] Descrito pelo Centro de Pesquisas da Petrobras, reportado por Brasil (1999).

Tabela 1.7. Parâmetros originais para as correlações de densidade

Nome	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6
SG1[a]	0,7717	0,1157	0,1616			
SG2[b]	$2,4381\times10^{7}$	$-4,194\times10^{-4}$	-23,5535	$3,9874\times10^{-3}$	0,3418	6,9195
SG3[b]	$3,3131\times10^{4}$	$-8,77\times10^{-4}$	-15,0496	$3,247\times10^{-3}$	0,01153	4,9557
SG4[c]	0,06711	0,10731	0,26288			
SG5[d]	0,99453	0,983719	0,002016			
SG6[e]	0,9915	0,01044				
SG7[e]	0,995					
SG8[f]	1,07	3,56073	-2,93886	0,1		
SG9[g]	0,0156	0,9706	0,0175			
SG10[g]	0,0638	0,8769	0,0628			

[a] Daubert e Danner (1997), [b] Riazi e Daubert (1987), [c] Riazi e Daubert (1986), [d] Riazi e Roomi (2001), [e] Riazi (2005),[f] Riazi e Al-Sahhaf (1996), [g] Descrito pelo Centro de Pesquisas da Petrobras, reportado por Brasil (1999).

1.3. **Número de octano**

Maior número de octano do combustível resulta em melhorqualidade antidetonante, melhorando a economia do combustível e reduzindo a emissão de poluentes ambientais e os danos do motor (RIAZI, 2005). O número de octano é uma importante característica de combustíveis para motores a combustão, tais como gasolina, combustível de avião e de frações de petróleo utilizadas para produzir tais produtos (naftas). O número de octano de uma gasolina depende de sua composição molecular.

Existem dois tipos de número de octano: número de octano de pesquisa (RON), que é medido em condições de baixa rotação, isto é, em condições de trânsito típicas de cidades, enquanto o número de octano motor (MON) é medido nas condições de alta rotação, isto é, em condições de estrada. A diferença entre RON e MON é conhecida como a sensibilidade do combustível (ALBAHRI ET AL, 2003).

O método de ensaio para determinar RON é ASTM D 908 e o erro experimental (expresso como reprodutibilidade) é de 0,7 RON. O MON é medido pelo método ASTM D 357 e o erro experimental (expresso como reprodutibilidade) é de 0,3 MON (ASTM, 2005).

A seguir, é apresentado o funcional de uma correlação disponível na literatura para o cálculo do número de octano de frações de petróleo (Tabela 1.8), seus desvios e limitações publicados por seus autores (Tabela 1.9) e os valores dos seus parâmetros (Tabela 1.10).

Tabela 1.8. Funcionais das correlações para número de octano

Nome	Correlação	
MON1[a]	$MON = p_1 + p_2\, RON + p_3\, SG$	(49)

[a] Jenkins (1968)

Tabela 1.9. Desvios e limitações de cada correlação para número de octano

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
MON1[a]	5	-	19	$51 \leq API \leq 87$ $26 \leq RON \leq 74$

[a] Jenkins (1968)

Tabela 1.10. Parâmetros originais para as correlações de número de octano

Nome	p_1	p_2	p_3
MON1[a]	22,50	0,83	-20,00

[a] Jenkins (1968)

Albahri *et al.* (2003) apresentaram um método de cálculo para RON e MON para combustíveis livres de olefinas a partir de composição de parafínicos, naftênicos e aromáticos, temperatura de ebulição (T_b) e densidade 60ºF/60ºF (SG). Nesta estratégia, RON pode ser calculado pelas equações seguintes:

$$RON = \phi_P \left(RON\right)_P + \phi_N \left(RON\right)_N + \phi_A \left(RON\right)_A \tag{50}$$

onde ϕ descreve as frações volumétricas de parafinas (subscrito P), de naftênicos (subscrito N), e de aromáticos (subscrito A). $\left(RON\right)_P$, $\left(RON\right)_N$ e $\left(RON\right)_A$ são RON de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, e aromáticos, respectivamente:

$$RON = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (51)$$

onde T é definido por $T \equiv (T_b - 273.15)/100$ e T_b é o ponto de ebulição em K. Os parâmetros são apresentados na Tabela 1.11.

Tabela 1.11– Coeficientes da Eq 51 para o cálculo de RON [a]

Componentes	a	b	c	d	e
Parafínicos	92.809	-70.97	-53	20	10
Naftênicos	-77.536	471.59	-418	100	0
Aromáticos	119	144.8	-12	0	0

[a] Albahri *et al*, 2003

1.4. **Pressão de vapor Reid**

Pressão de Vapor Reid (PVR) é frequentemente usado como um indicador da volatilidade de hidrocarbonetos líquidos. Definido como a pressão de equilíbrio absoluta exercida por uma mistura a 37,8 °C (100 ° F) com uma dada razão de volume de vapor por volume. A PVR é uma propriedade importante para gasolinas e combustíveis de aviação, além de ser um parâmetro útil para a estimativa das perdas de tanques de armazenamento durante o enchimento e escoamento (RIAZI *et. al*, 2005).

O método de determinação para a medição padrão de PVR de produtos petrolíferos é descrito na norma ASTM D 323 e o erro experimental (expresso como reprodutibilidade) é de 0,052 bar (ASTM, 2005).

A seguir, são apresentados o funcional de uma correlação disponível na literatura para o cálculo da Pressão de vapor Reid de frações de petróleo (Tabela 1.12), seus desvios e limitações publicados por seus autores (Tabela 1.13).

Tabela 1.12. Funcional da correlação para PVR

Nome	Correlação	
PVR1[a]	$PVR = P_c \exp(Y)$, PVR em bar e P_C em bar	(52)

[a] Riazi *et al* (2005)

Tabela 1.13. Desvios e limitações de cada correlação para PVR

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
PVR1[a]	0,061 bar	-	52	0,0007 ≤ PVR /bar≤ 1,207 305 ≤ T_b /K≤ 494 30,65 ≤ SG ≤ 1,08

[a] Riazi *et al* (2005)

Riazi *et al* (2005) proporcionaram uma estratégia de cálculo de pressão de vapor Reid (PVR) em bar para frações de petróleo (Eq. 52), correlacionando-a com pressão pseudocrítica (P_C) em bar, temperatura pseudocrítica (T_C) em K, temperatura de ebulição média (T_b) em K da fração e sua densidade 60/60ºF (SG). Nesta estratégia, P_C e Y são calculados pelas equações seguintes:

$$Pc = 3{,}1958 \times 10^5 \, [exp(-8{,}505 \times 10^{-3} T_b - 4{,}8014 SG + 5{,}749 \times 10^{-3} T_b SG)] \cdot T_b^{-0{,}4844} SG^{4{,}0846} \quad (53)$$

$$Y = -X \left(\frac{T_b \times SG}{T_r} \right) (1 - T_r)^5 \quad (54)$$

onde X , T_r, respectivamente, estimam-se a partir das seguintes relações:

$$X = -276{,}7445 + 0{,}06444 T_b + 10{,}0245 SG - 0{,}129 T_b SG + \frac{9968{,}8675}{T_b SG} + 44{,}6778 \, ln(T_b) + 63{,}6683 \, ln(SG) \quad (55)$$

$$T_r = 311 / T_c \quad (56)$$

sendo T_c

$$T_c = 9{,}5233[exp(-9{,}314 \times 10^{-4} T_b - 0{,}544442SG + 6{,}4791 \times 10^{-4} T_b SG)]T_b^{0{,}81067} SG^{0{,}53691} \quad (57)$$

1.5. Composição PNA (parafinas, naftênicos e aromáticos)

Determinar a composição molecular de frações mais pesadas de petróleo é uma tarefa quase impossível. No entanto, uma alternativa frequentemente adotada fornece a composição aproximada dos grupos moleculares classificados como compostos parafínicos (P), naftênicos (N) e aromáticos (A) que compõe a fração de interesse (HUANG E DAUBERT,1974; RIAZI, 1979). A análise de grupos estruturais (PNA) tem exercido um papel importante na caracterização de petróleos como abordagem amplamente aceita e adotada pela indústria do petróleo (SPEIGTH, 2001).

A composição PNA pode ser determinada pela norma ASTM D 6293 e o erro experimental (expresso como reprodutibilidade) é de 0,039 para parafínicos; 0,1659 X para naftênicos e 0,1249 (4,3353+X) para aromáticos, sendo X o valor médio (ASTM, 2005), sendo os valores de PNA normalizados de 0 a 1 (o que equivale a 0 a 100%).

A seguir, são apresentados os funcionais de algumas das correlações disponíveis na literatura para o cálculo do PNA de frações de petróleo (Tabela 1.14), seus desvios e limitações publicados por seus autores (Tabela 1.15) e os valores dos seus parâmetros (Tabela 1.16).

Tabela 1.14. Funcionais das correlações para composição PNA

Nome	Correlação	
PF1[a]	$x_P = p_1 + p_2 R_i + p_3 VGF$	(58)
NF1[a]	$x_N = p_1 + p_2 R_i + p_3 VGF$	(59)
AR1[a]	$x_A = p_1 + p_2 R_i + p_3 VGF$	(60)
PF2[a]	$x_P = p_1 + p_2 R_i + p_3 VGC$	(61)
NF2[a]	$x_N = p_1 + p_2 R_i + p_3 VGC$	(62)
AR2[a]	$x_A = p_1 + p_2 R_i + p_3 VGC$	(63)
PF3[a]	$x_P = p_1 + p_2 R_i + p_3 VGC$	(64)
NF3[a]	$x_N = p_1 + p_2 R_i + p_3 VGC$	(65)
AR3[a]	$x_A = p_1 + p_2 R_i + p_3 VGC$	(66)

Tabela 1.14. Funcionais das correlações para composição PNA (continuação)

Nome	Correlação	
PF4[b]	$P\% = p_1 + p_2 SG + p_3 CH$	(67)
NF4[b]	$N\% = p_1 + p_2 P\% + p_3 m$	(68)
AR4[b]	$A\% = p_1 + p_2\, SG + p_3 CH + p_4 m$	(69)
PF5[b]	$P\% = p_1 + p_2 SG + p_3 m$	(70)
NF5[b]	$N\% = p_1 + p_2 SG + p_3 m$	(71)
AR5[b]	$A\% = p_1 + p_2 SG + p_3 m$	(72)
PF6[b]	$P\% = p_1 + p_2 R_i + p_3 CH$	(73)
NF6[b]	$N\% = p_1 + p_2 R_i + p_3 CH$	(74)
AR6[b]	$A\% = p_1 + p_2 R_i + p_3 CH$	(75)
PF7[b]	$P\% = p_1 + p_2 m + p_3 CH$	(76)
NF7[b]	$N\% = p_1 + p_2 m + p_3 CH$	(77)
AR7[b]	$A\% = p_1 + p_2 m + p_3 CH$	(78)
PF8[c]	$P\% = p_1 + p_2 SG + p_3 m$	(79)
NF8[c]	$N\% = p_1 + p_2 SG + p_3 m$	(80)
AR8[c]	$A\% = p_1 + p_2 SG + p_3 m$	(81)
PF9[d]	$P\% = p_1 n + p_2 \rho_{20} + p_3 AP + p_4$, ρ_{20} em g·cm^{-3} e AP em ºC	(82)
NF9[d]	$N\% = p_1 n + p_2 \rho_{20} + p_3 AP + p_4$, ρ_{20} em g·cm^{-3} e AP em ºC	(83)
AR9[d]	$A\% = p_1 n + p_2 \rho_{20} + p_3 AP + p_4$, ρ_{20} em g·cm^{-3} e AP em ºC	(84)
AR10[e]	$A\% = p_1 + p_2 n + p_3 SG + p_4 M + p_5 \%S + p_6 \ln(\upsilon_{210})$, M em g·mol^{-1}, $\%S$ em %wt e υ_{210} em cSt	(85)
PF11[f]	$x_P = p_1 T_b^{\,p_2} \dfrac{n}{\rho_{20}} + p_3 T_b^{\,p_4} CH + p_5 T_b^{\,p_6}$, ρ_{20} em g·cm^{-3} e T_b em ºC	(86)
NF11[f]	$x_N = 1 - x_P^{PF11} - x_A^{AR11}$ $= p_1 T_b^{\,p_2} \dfrac{n}{\rho_{20}} + p_3 T_b^{\,p_4} CH + p_5 T_b^{\,p_6}$, ρ_{20} em g·cm^{-3} e T_b em ºC	(87)
AR11[f]	$x_A = p_1 T_b^{\,p_2} \dfrac{n}{\rho_{20}} + p_3 T_b^{\,p_4} CH + p_5 T_b^{\,p_6}$, ρ_{20} em g·cm^{-3} e T_b em ºC	(88)
PF12[f]	$x_P = 1 - x_N^{NF12} - x_A^{AR12}$ $= p_1 T_b^{\,p_2} \dfrac{n}{\rho_{20}} + p_3 T_b^{\,p_4} CH + p_5 T_b^{\,p_6}$, ρ_{20} em g·cm^{-3} e T_b em ºC	(89)
NF12[f]	$x_N = p_1 T_b^{\,p_2} \dfrac{n}{\rho_{20}} + p_3 T_b^{\,p_4} CH + p_5 T_b^{\,p_6}$, ρ_{20} em g·cm^{-3} e T_b em ºC	(90)

Tabela 1.14. Funcionais das correlações para composição PNA (continuação)

Nome	Correlação
AR12[f]	$x_A = p_1 T_b^{\,p_2} \dfrac{n}{\rho_{20}} + p_3 T_b^{\,p_4} CH + p_5 T_b^{\,p_6}$, ρ_{20} em g·cm^{-3} e T_b em ºC (91)

[a] Riazi e Daubert (1980), [b] Riazi e Daubert (1986), [c] Riazi e Roomi (2001), [d] Segundo o procedimento proposto por Van Ness e Van Westenern (1951), citado por Farah (2006), [e] Deanesly et al (1942), [f] El-Hadi et al (2005).

Os modelos AR4, AR5, AR6, AR7, AR8, NF11, PF9 e PF12, na literatura estão disponíveis da forma:

$$x_P = 1 - x_N - x_A$$
$$x_N = 1 - x_P - x_A$$
$$x_A = 1 - x_P - x_N$$

No sentido de estender as correlações para que possa ser realizada a re-estimação dos parâmetros para essas propriedades, as equações foram rearranjadas, sendo reapresentadas na Tabela 1.14. Entretanto, os modelos NF11 e PF12 tiveram seus funcionais truncados para ficarem análogos aos funcionais PF11/AR11 e NF12/AR12, respectivamente.

Tabela 1.15. Desvios e limitações de cada correlação para composição PNA

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
PF1[a]	0.041	-	85	$78 \le M$ /g·mol$^{-1} \le 214$
NF1[a]	0.059	-	85	$1{,}04 \le R_i \le 1{,}08$ $127{,}4 \le T_b$ / ºF $\le 535{,}0$ $0{,}57 \le VGF \le 1{,}52$
AR1[a]	0.038	-	85	$0{,}02 \le x_P \le 0{,}93$ $0{,}02 \le x_N \le 0{,}46$ $0{,}01 \le x_A \le 0{,}93$

Tabela 1.15. Desvios e limitações de cada correlação para composição PNA (continuação)

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
PF2[a]	0,031	-	72	$233 \leq M$ /g·mol$^{-1} \leq 571$
NF2[a]	0,04	-	72	$1{,}04 \leq R_i \leq 1{,}06$ $0{,}79 \leq VGC \leq 0{,}98$ $0{,}10 \leq x_P \leq 0{,}81$
AR2[a]	0,02	-	72	$0{,}13 \leq x_N \leq 0{,}64$ $0{,}0 \leq x_A \leq 0{,}31$
PF3[a]	-	-	-	$337 \leq M$ /g·mol$^{-1} \leq 535$ $1{,}048 \leq R_i \leq 1{,}05$ $0{,}74 \leq VGC \leq 0{,}75$
NF3[a]	-	-	-	$248 \leq M$ /g·mol$^{-1} \leq 429$ $1{,}03 \leq R_i \leq 1{,}046$ $0{,}89 \leq VGC \leq 0{,}94$
AR3[a]	-	-	-	$180 \leq M$ /g·mol$^{-1} \leq 395$ $1{,}07 \leq R_i \leq 1{,}105$ $0{,}95 \leq VGC \leq 1{,}13$
PF4[b]	0,05	-	85	$78 \leq M$ /g·mol$^{-1} \leq 214$
NF4[b]	0,08	-	85	
AR4[b]	0,07	-	85	
PF5[b]	0,05	-	85	
NF5[b]	0,086	-	85	
AR5[b]	0,055	-	85	
PF6[b]	0,06	-	72	$230 \leq M$ /g·mol$^{-1} \leq 570$
NF6[b]	0,06	-	72	
AR6[b]	0,02	-	72	
PF7[b]	0,06	-	72	
NF7[b]	0,06	-	72	
AR7[b]	0,02	-	72	
PF8[c]	-	-	-	$70 \leq M$ /g·mol$^{-1} \leq 250$
NF8[c]	-	-	-	
AR8[c]	-	-	-	
PF9[d]	-	-	-	$230 \leq M$ /g·mol$^{-1} \leq 570$ $T_{10\%}$ / ^{o}C > 200,0 $T_{90\%}$ / ^{o}C < 500,0
NF9[d]	-	-	-	
AR9[d]	-	-	-	
AR10[e]	-	-	-	-
PF11[f]	-	-	-	T_b / ^{o}C < 200,0
NF11[f]	-	-	-	
AR11[f]	-	-	-	
PF12[f]	-	-	-	$200 \leq T_b$ / ^{o}C ≤ 300
NF12[f]	-	-	-	

Tabela 1.15. Desvios e limitações de cada correlação para composição PNA (continuação)

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
AR12[f]	-	-	-	$200 \leq T_b / {}^{o}\mathrm{C} \leq 300$

[a] Riazi e Daubert (1980), [b] Riazi e Daubert (1986), [c] Riazi e Roomi (2001), [d] Segundo o procedimento proposto por Van Ness e Van Westenern (1951), citado por Farah (2006), [e] Deanesly et al (1942), [f] El-Hadi et al (2005).

Tabela 1.16. Parâmetros originais para as correlações de composição PNA

Nome	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6
PF1[a]	-13,359	14,459	-1,4134			
NF1[a]	23,983	-23,333	0,8152			
AR1[a]	-9,6235	8,8739	0,5983			
PF2[a]	2,5737	1,0133	-3,573			
NF2[a]	2,464	-3,6701	1,96312			
AR2[a]	-4,03	2,6568	1,60988			
PF3[a]	-9,0	12,53	-4,228			
NF3[a]	18,66	19,9	2,973			
AR3[a]	8,66	7,37	1,255			
PF4[b]	257	-287,7	2,876			
NF4[b]	52,641	-0,7494	2,1811			
AR4[b]	117,0452	-72.09762	0,7207256	2,1811		
PF5[b]	373,87	-408,29	1,4772			
NF5[b]	-150,27	210,152	-2,388			
AR5[b]	-123,6	198,138	0,9108			
PF6[b]	198,42	-27,722	-15,643			
NF6[b]	59,77	-76,1745	0,068048			
AR6[b]	-158,19	103,8965	15,574952			
PF7[b]	193,82	-o,74855	-19,966			
NF7[b]	-42,260	-0,777	10,7625			
AR7[b]	-51,56	1,52555	9,2035			
PF8[c]	325,74	-348,148	1,1666			
NF8[c]	-195,71	263,853	-3,992			
AR8[c]	-30,03	84,295	2,326			
PF9[d]	533,9	-369,75	0,7769	-467,9		
NF9[d]	-1573,3	840,15	-0,4619	1662,2		
AR9[d]	1039,4	-470,4	-0,315	-1094,3		
AR10[e]	-814,136	635,192	-129,266	0,013	-0,340	-6,872
PF11[f]	$2,541713 \times 10^{-4}$	2,249732	$9,205312 \times 10^{-8}$	2,893634	$-6,643197 \times 10^{-4}$	2,20721
NF11[f]	$1,3434416 \times 10^{-9}$	3,824869	$4,561793 \times 10^{-9}$	3,42651	$-2,072241 \times 10^{-8}$	3,590849
AR11[f]	$1,3434416 \times 10^{-9}$	3,824869	$4,561793 \times 10^{-9}$	3,42651	$-2,072241 \times 10^{-8}$	3,590849

Tabela 1.16. Parâmetros originais para as correlações de composição PNA (continuação)

Nome	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6
PF12[f]	-	-	-	-	-	-
NF12[f]	-4,323927 $\times 10^{11}$	-2,918683	-2,577512 $\times 10^{5}$	-1,202685	2,539416 $\times 10^{11}$	-2,719224
AR12[f]	3,078104 $\times 10^{11}$	-3,128564	1,625482 $\times 10^{5}$	-1,202102	-3,266843 $\times 10^{9}$	-2,283208

[a] Riazi e Daubert (1980), [b] Riazi e Daubert (1986), [c] Riazi e Roomi (2001), [d] Segundo o procedimento proposto por Van Ness e Van Westenern (1951), citado por Farah (2006), [e] Deanesly et al (1942), [f] El-Hadi et al (2005).

Riazi e Daubert (1980) reuniram um banco de dados extenso de caracterização. A partir desse banco, mostraram que composições de parafínicos, naftênicos e aromáticas de frações livres de olefinas podem ser calculadas a partir da densidade 60/60ºF (SG), da massa específica a 20ºC e 1 atm (ρ_{20}) em g·cm^{-3}, do índice de refração (n), da viscosidade cinemática a 100 ºF (υ_{100}) em cSt e da viscosidade cinemática a 210 ºF(υ_{210}) em cSt, (Eqs. 58-66). Nestas correlações, VGF e VGC, podem ser calculadas pelas seguintes equações:

$$VGF = -1{,}816 + 3{,}484SG - 0{,}1156\, ln\, \upsilon_{100} \tag{92}$$

$$VGF = -1{,}948 + 3{,}535SG - 0{,}161\, ln\, \upsilon_{210} \tag{93}$$

$$VGC = \frac{10SG - 1{,}0752\, log(V_{100} - 38)}{10 - log(V_{100} - 38)} \tag{94}$$

$$VGC = \frac{SG - 0{,}24 - 0{,}022\, log(V_{210} - 35.5)}{0{,}755} \tag{95}$$

1.6. Teor de enxofre

O enxofre é o heteroátomo mais importante presente no petróleo bruto ou derivado, pois promove a corrosão dos motores e contribui para a formação de depósitos sólidos no motor. Além disso, a presença de enxofre em óleos lubrificantes diminui a resistência à oxidação (RIAZI, 2005). Na queima de combustíveis contendo

compostos de enxofre, ocorre a emissão de SO_x que, além de causar danos à saúde humana, é o maior responsável pela formação de chuva ácida.

Em refinarias, conhecer o teor de enxofre total do petróleo bruto e seus derivados é importante na concepção e operação de várias unidades de refino. Segundo Speight (2001), a maioria dos compostos sulfurosos em uma mistura de petróleo está presente em compostos asfaltênicos e compostos aromáticos de cadeias longas. Frações pesadas (baixa densidade API e alta densidade) contêm mais enxofre que as frações mais leves, uma vez que as frações pesadas tem maiores teores de asfaltenos e resina (RIAZI *et al*., 1999).

Teor de enxofre dos combustíveis é determinado pelo método de ensaio ASTM D 4294 e o erro experimental (expresso como reprodutibilidade) pode ser obtido pela equação 0,1215(X+0,05555), onde X é a concentração de enxofre média em percentual mássico (%wt) (ASTM, 2005).

A seguir, são apresentados os funcionais de algumas das correlações disponíveis na literatura para o cálculo do teor de enxofre de frações de petróleo (Tabela 1.17), seus desvios e limitações publicados por seus autores (Tabela 1.18) e os valores dos seus parâmetros (Tabela 1.19).

Tabela 1.17. Funcionais das correlações para teor de enxofre

Nome	Correlação	
%S1[a]	$\%S = p_1 + p_2 R_i + p_3 m + p_4 SG$, $\%S$ em %wt	(96)
%S2[a]	$\%S = p_1 + p_2 R_i + p_3 m + p_4 SG$, $\%S$ em %wt	(97)

[a] Riazi *et al* (1999).

Tabela 1.18. Desvios e limitações de cada correlação para teor de enxofre

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
%S1[a]	-	0,09%	76	$76 \leq M$ / g·mol$^{-1} \leq 247$ $0,57 \leq SG \leq 0,86$ $0,01 \leq \%S$ / %wt$\leq 1,6$
%S2[a]	-	0,24%	56	$230 \leq M$ / g·mol$^{-1} \leq 1500$ $0,80 \leq SG \leq 1,05$ $0,07 \leq \%S$ / %wt$\leq 6,2$

[a] Riazi *et al* (1999).

Tabela 1.19. Parâmetros originais para as correlações de teor de enxofre

Nome	p_1	p_2	p_3	p_4
%S1[a]	177,448	-170,946	0,2258	4,054
%S2[a]	58,02	-38,463	0,023	22,4

[a] Riazi *et al* (1999).

1.7. **Ponto de fulgor**

O ponto de fulgor de um hidrocarboneto ou um combustível é definido como a temperatura mínima suficiente para produzir o vapor necessário para a ignição espontânea de hidrocarbonetos com o ar na presença de uma fonte externa, faísca ou chama (ASTM, 2005).

Com um aumento no ponto de ebulição, geralmente aumenta o ponto de fulgor. Além disso, o ponto de fulgor é um parâmetro importante para as considerações de segurança, especialmente durante o armazenamento e transporte de produtos petrolíferos voláteis a uma temperatura ambiente. Ele ainda pode ser usado como uma indicação do potencial de incêndio e explosão de um produto petrolífero (RIAZI, 2005).

O método ASTM D 93 recomenda os aparelhos e procedimento padrão para a medição de ponto de fulgor. O erro experimental (expresso como reprodutibilidade) para ponto de fulgor pode ser obtido pela equação 0,64+0,0455T, onde T é a média da temperatura do ponto de fulgor em ºC (ASTM, 2005).

A seguir, são apresentados os funcionais de algumas das correlações disponíveis na literatura para o cálculo do ponto de fulgor de frações de petróleo (Tabela 1.20), seus desvios e limitações publicados por seus autores (Tabela 1.21) e os valores dos seus parâmetros (Tabela 1.22).

Tabela 1.20. Funcionais das correlações para ponto de fulgor

Nome	Correlação	
FP1[a]	$FP = p_1 T_{10\%} + p_2$, FP em ºF e $T_{10\%}$ em ºF	(98)
FP2[a]	$FP = p_1 T_{10\%} + p_2$, FP em ºF e $T_{10\%}$ em ºF	(99)
FP3[b]	$\frac{1}{FP} = p_1 + \frac{p_2}{T_{10\%}} + p_3 \ln(T_{10\%})$, FP em R e $T_{10\%}$ em R	(100)
FP4[c]	$FP = p_1 + p_2\left(\frac{T_b}{100}\right) + p_3\left(\frac{T_b}{100}\right)^2 + p_4\left(\frac{T_b}{100}\right)^3 + p_5\left(\frac{T_b}{100}\right)^4 + p_6\left(\frac{T_b}{100}\right)^5$, FP em ºF e T_b em ºF	(101)
FP5[c]	$FP = p_1 + p_2\left(\frac{T_b}{100}\right) + p_3\left(\frac{T_b}{100}\right)^2 + p_4\left(\frac{T_b}{100}\right)^3 + p_5\left(\frac{T_b}{100}\right)^4 + p_6\left(\frac{T_b}{100}\right)^5$, FP em ºF e T_b em ºF	(102)
FP6[d]	$FP = p_1 T_b + p_2$, FP em ºF e T_b em ºF	(103)

[a] Daubert e Danner (1997), [b] Riazi e Daubert (1987), [c] Segundo procedimento TBP/ABEL descrito no Petrofine Physical Properties Manual (1999), [d] Butler et. al (1956).

Tabela 1.21. Desvios e limitações de cada correlação para ponto de fulgor

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
FP1[a]	5,3ºC			$0 \leq FP$ / ºF ≤ 450
FP2[a]	1,8ºC		-	$150 \leq T_{10\%}$ /ºF≤850
FP3[b]	7,8ºC	-	21	$18 \leq FP$ /R ≤ 325 $150 \leq T_{10\%}$ /R≤1150
FP4[c]	-	-	-	-
FP5[c]	-	-	-	-
FP6[d]	-	-	-	$200 \leq T_b$ /ºF≤700

[a] Daubert e Danner (1997), [b] Riazi e Daubert (1987), [c] Segundo procedimento TBP/ABEL descrito no Petrofine Physical Properties Manual (1999), [d] Butler et. al (1956).

Tabela 1.22. Parâmetros originais para as correlações de ponto de fulgor

Nome	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6
FP1[a]	0,69	-118,2				
FP2[a]	0,68	-109,6				
FP3[b]	-0,014568	2,84947	0,001903			
FP4[c]	-84,36	26,505	14,808	-2,087	0,12898	0,0029297
FP5[c]	-79,36	26,505	14,808	-2,087	0,12898	0,0029297
FP6[d]	0,683	-119				

[a] Daubert e Danner (1997), [b] Riazi e Daubert (1987), [c] Segundo procedimento TBP/ABEL descrito no Petrofine Physical Properties Manual (1999), [d] Butler et. al (1956).

Para a correção do ponto de fulgor (Eq.101 e 102) maior que 144,5 ºF foi proposta a seguinte equação:

$$FPP = 32 + \left[20 + 0{,}68\left(\frac{FP - 32}{1{,}8} \right) \right] 1{,}8 \tag{104}$$

1.8. **Ponto de congelamento**

Para um composto puro, o ponto de congelamento, é a temperatura em que começam a aparecer os primeiros cristais no líquido a uma pressão de 1 atm. O ponto de congelamento é uma das características principais para combustíveis de aviação e querosenes. Essas frações podem conter compostos pesados, tais como parafinas, que se solidificam em condições de temperatura mais baixa, acarretando ao petróleo perda de suas características de fluidez (SPEIGHT, 2006). Para uma fração de petróleo, o ponto de congelamento é a temperatura em que todos os cristais de parafinas desaparecem no reaquecimento do óleo (RIAZI, 2005). O procedimento experimental para medir o ponto de congelamento é descrito pela norma do ensaio ASTM D 2386 e o erro experimental (expresso como reprodutibilidade) é de 2,3ºC (ASTM, 2005).

A seguir, é apresentado o funcional de uma correlação disponível na literatura para o cálculo do ponto de congelamento de frações de petróleo (Tabela 1.23), seu

desvio e limitação publicados por seus autores (Tabela 1.24) e os valores dos seus parâmetros (Tabela 1.25).

Tabela 1.23. Funcional da correlação para ponto de congelamento

Nome	Correlação	
FRP1[a]	$FRP = p_1 + p_2 SG + p_3 K_w + p_4 T_b$, FRP em R e T_b em R	(105)

[a] Daubert e Danner (1997)

Tabela 1.24. Desvios e limitações da correlação para ponto de congelamento

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
FRP1[a]	-	-	-	$320 \leq FRP / \mathrm{R} \leq 510$ $725 \leq T_b / \mathrm{R} \leq 1130$ $0{,}74 \leq SG \leq 0{,}9$

[a] Daubert e Danner (1997)

Tabela 1.25. Parâmetros originais para a correlação de ponto de congelamento

Nome	p_1	p_2	p_3	p_4
FRP1[a]	-2390,42	1826	122,49	-0,135

[a] Daubert e Danner (1997)

1.9. **Ponto de fluidez**

O ponto de fluidez é definido como a menor temperatura na qual um líquido flui ou escoa sem agitação sob condições determinadas de teste (ASTM, 2005). Em frações de petróleo, o ponto de fluidez, assim como outras propriedades de fluido frio, é governado fundamentalmente pelo teor de componentes n-parafínicos presentes na mistura. Quando tais frações do petróleo são resfriadas, formam-se cristais de parafinas compostos predominantemente por n-parafinas de cadeias longas.

Baseando-se nesta propriedade, são estabelecidas as condições e estabelecidos os limites de manuseio e estocagem do líquido, que dependerão das condições climáticas das regiões de utilização do produto. Ela também é utilizada para

avaliar o desempenho do escoamento da mistura nas condições de uso em baixas temperaturas típicas de climas frios (KRISHNA *et al*, 1989).

Os procedimentos de ensaio para medir o ponto de fluidez das frações de petróleo são apresentados pelos métodos ASTM D 97 e ASTM D 5985 e o erro experimental (expresso como reprodutibilidade) é de 5,6ºC (ASTM, 2005).

A seguir são apresentados os funcionais de algumas das correlações disponíveis na literatura para o cálculo do ponto de fluidez de frações de petróleo (Tabela 1.26), seus desvios e limitações publicados por seus autores (Tabela 1.27) e os valores dos seus parâmetros (Tabela 1.28).

Tabela 1.26. Funcionais das correlações para ponto de fluidez

Nome	Correlação	
PP1[a]	$PP = p_1 + p_2\left[1-\exp\left(p_3\upsilon_{100}\right)\right] + p_4 SG + p_5\upsilon_{100} + p_6 T_b$, PP e T_b em R, υ_{100} em cSt	(106)
PP2[a]	$PP = p_1 T_b^{\,p_2}\, 10^{(p_3 T_b^{\,p_4} + p_5 SG)} + p_6$, PP em R e T_b em R	(107)
PP3[a]	$PP = p_1 CP + p_2$, PP em R e T_b em R	(108)
PP4[b]	$PP = p_1 SG^{p_2} M^{p_3 + p_4 SG} \upsilon_{100}^{\;p_5 + p_6 SG}$, PP em R υ_{100} em cSt e M em g mol^{-1}	(109)
PP5[c]	$PP = p_1 + p_2 T_{50\%}$, PP em ºC e $T_{50\%}$ em ºC	(110)
PP6[c]	$PP = p_1 + p_2 \log\left(T_{50\%}\right)$, PP em ºC e $T_{50\%}$ em ºC	(111)

[a] Daubert e Danner (1997), [b] Riazi e Daubert (1987), [c] Krishna *et.al* (1989).

Tabela 1.27. Desvios e limitações de cada correlação para ponto de fluidez

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
PP1[a]	3,8ºC	-	280	$420 \leq PP$ / R ≤ 590 $800 \leq T_b$ / R≤ 1500 $0,8 \leq SG \leq 1,0$ $2 \leq \upsilon_{100}$ / cSt≤ 960
PP2[a]	5,5ºC	-	428	$420 \leq PP$ / R ≤ 590 $800 \leq T_b$ / R≤ 1500 $0,8 \leq SG \leq 1,0$
PP3[a]	1,3ºC	-	213	$370 \leq PP$ / R ≤ 570 $370 \leq CP$ / R≤ 570
PP4[b]	3,9ºC	-	234	$347 \leq PP$ / R ≤ 600 $140 \leq M$ / g mol$^{-1}\leq 800$ $0,78 \leq SG \leq 0,98$ $1 \leq \upsilon_{100}$ / cSt$\leq$ 3500-
PP5[c]	4,3ºC	-	-	-
PP6[c]	3,6ºC	-	-	-

[a] Daubert e Danner (1997), [b] Riazi e Daubert (1987), [c] Krishna *et.al* (1989).

Tabela 1.28. Parâmetros originais para as correlações de ponto de fluidez

Nome	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6
PP1[a]	753	136	0,15	-572	0,0512	0,139
PP2[a]	3,85x10^{-8}	5,49	-0,712	0,315	-0,133	1,4
PP3[a]	0,9895	1,4				
PP4[b]	130,47	2,970566	0,61235	-0,47357	0,310331	-0,32834
PP5[c]	-72,9637	0,3086				
PP6[c]	-500,1610	210,4323				

[a] Daubert e Danner (1997), [b] Riazi e Daubert (1987), [c] Krishna *et.al* (1989).

1.10. **Ponto de névoa**

O ponto de névoa é a menor temperatura nas quais cristais de parafinas começam a se formar por um resfriamento gradual, em condições normais. Nesta temperatura, o óleo fica turvo e as primeiras partículas de cristais de parafinas são observadas. Quanto mais parafínico o óleo, mais alto o ponto de névoa e menos adequado o combustível para operar em temperaturas baixas (SPEIGHT, 2006, RIAZI, 2005).

O método de determinação do ponto de névoa é descrito pelo método de ensaio na norma ASTM D 2500 e o erro experimental (expresso como reprodutibilidade) é de 4ºC (ASTM, 2005).

A seguir, são apresentados os funcionais de algumas das correlações disponíveis na literatura para o cálculo do ponto de névoa de frações de petróleo (Tabela 1.29), seus desvios e limitações publicados por seus autores (Tabela 1.30) e os valores dos seus parâmetros (Tabela 1.31).

Tabela 1.29. Funcionais das correlações para ponto de névoa

Nome	Correlação	
CP1[a]	$\log(CP) = p_1 + p_2 \log(T_b) + p_3 (T_b)^{p_4} + p_5 SG$, CP em R e T_b em R	(112)
CP2[a]	$CP = \dfrac{PP + p_1}{p_2}$, CP em R e PP em R	(113)
CP3[b]	$CP = p_1 + p_2 T_{50\%}$, CP em ºC e $T_{50\%}$ em ºC	(114)
CP4[b]	$CP = p_1 + p_2 \log(T_{50\%})$, CP em ºC e $T_{50\%}$ em ºC	(115)

[a] Daubert e Danner (1997), [b] Krishna *et.al* (1989)

Tabela 1.30. Desvios e limitações de cada correlação para ponto de névoa

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
CP1[a]	13,3ºC	-	-	$375 \leq CP$ / R ≤ 560 $800 \leq T_b$ /R≤ 1225 $0{,}77 \leq SG \leq 0{,}93$
CP2[a]	1,2ºC	-	213	$370 \leq CP$ / R ≤ 570 $370 \leq PP$ /R≤ 570
CP3[b]	4,4ºC	-	-	-
CP4[b]	4,6ºC	-	-	-

[a] Daubert e Danner (1997), [b] Krishna *et.al* (1989)

Tabela 1.31. Parâmetros originais para as correlações de ponto de névoa

Nome	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5
CP1[a]	-7,14	5,49	-0,712	0,315	-o,133
CP2[a]	-1,4	0,9895			
CP3[b]	-64,7185	0,29720			
CP4[b]	-474,2950	201,9293			

[a] Daubert e Danner (1997), [b] Krishna *et.al* (1989)

1.11. **Número de cetano**

Para os motores a diesel, o combustível deve ter uma característica que favoreça auto-ignição. A medida padrão da qualidade de ignição de um diesel é o número de cetano (*NC*). O número de cetano depende tanto da natureza química como das características físicas do combustível. As características físicas afetam o tempo que o combustível leva para vaporizar e misturar com o ar quente comprimido (LADOMMATOS *et al*, 1995). O *NC* também depende da estrutura molecular dos hidrocarbonetos constituintes. Fisicamente, o número de cetano se relaciona diretamente com o retardo de ignição de combustível no motor de modo que, quanto menor o número de cetano, maior será o retardo da ignição (ASTM, 2005).

O método experimental para determinação do número de cetano é descrito na norma ASTM D 613, o erro experimental (expresso como reprodutibilidade) pode ser analisado pela Tabela 1.32 (ASTM, 2005).

Tabela 1.32. Erro experimental do número de cetano (ASTM, 2005).

Nº de Cetano	Reprodutibilidade
40	2,8
44	3,3
48	3,8
52	4,3
56	4,8

A seguir, são apresentados os funcionais de algumas das correlações disponíveis na literatura para o cálculo do número de cetano de frações de petróleo (Tabela 1.33), seus desvios e limitações publicados por seus autores (Tabela 1.34) e os valores dos seus parâmetros (Tabela 1.35).

Tabela 1.33. Funcionais das correlações para número de cetano

Nome	Correlação	
NC1[a]	$NC = p_1[\log(T_{50\%})]^2 + p_2 API \log(T_{50\%}) + p_3 API^2 + p_4 (T_{50\%})^2 + p_5$, $T_{50\%}$ em ºF	(116)
NC2[a]	$NC = p_1 + p_2 T_{10N} + T_{50N}(p_2 + p_3 B_N) + T_{90N}(p_4 + p_5 B_N)$ $+ p_6 (T_{10N}{}^2 - T_{90N}{}^2) + p_7 B_N + p_8 B_N{}^2$	(117)
NC3[a]	$NC = p_1 + p_2 X + p_3 X^2$, em que, $T_{50\%}$ em ºF,	(118)
	$X = p_4[log(T_{50\%})]^2 + p_4 API\, log(T_{50\%}) + p_6 API^2 + p_7\, log(T_{50\%}) + p_8 API + p_9$	(119)
NC4[a]	$NC = p_1 + p_2 AP + p_3 AP^2 + p_4 k_C + p_5 k_C{}^2 + p_6 \upsilon_{100}$	(120)
	em que $K_C = \dfrac{T_{10\%} + T_{50\%} + T_{90\%} + p_7}{p_8 \rho_{15}{}^2}$	(121)
	AP em ºF, υ_{100} em cSt, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{90\%}$ em ºC e ρ_{15} em Kg·L^{-1}	
NC5[a]	$NC = p_1 + p_2 Y + p_3 Y^2$, em que	(122)
	$Y = p_4[\log(T_{50\%})]^2 + p_5 API \log(T_{50\%}) + p_6 API^2 + p_7 (T_{50\%})^2 + p_8$, $T_{50\%}$ em ºF	(123)
NC6[a]	$NC = p_1 \exp(p_2 APN) + p_3$	(124)
	em que $APN = AP + p_4$, AP em ºC	(125)
NC7[a]	$NC = API + p_1 AP + p_2 T_{50\%} + p_3$, $T_{50\%}$ em ºF e AP em ºF	(126)
NC8[a]	$NC = p_1 + p_2 AP + p_3 AP^2$, AP em ºF	(127)
NC9[a]	$NC = p_1 + p_2 AP + p_3 AP^2$, AP em ºF	(128)
NC10[a]	$NC = p_1 + p_2 AP + p_3 AP^2$, AP em ºC	(129)
NC11[a]	$NC = p_1(p_2 + p_3 AP + p_4 AP^2)$, AP em ºF	(130)
NC12[a]	$NC = p_1 + p_2 AP + p_3 AP^2$, AP em ºC	(131)
NC13[a]	$NC = p_1 + p_2 K_C{}^2 + p_3 K_C$ em que	(132)
	$K_C = \dfrac{T_{10\%} + T_{50\%} + T_{90\%} + p_4}{p_5 \rho_{15}{}^2}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{90\%}$ em ºC e ρ_{15} em Kg·L^{-1}	(133)
NC14[a]	$NC = p_1 + p_2 AP + p_3 AP^2 + p_4 K_C + p_5 K_C{}^2$, AP em ºC em que	(134)
	$K_C = \dfrac{T_{10\%} + T_{50\%} + T_{90\%} + p_6}{p_7 \rho_{15}{}^2}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{90\%}$ em ºC e ρ_{15} em Kg·L^{-1}	(135)
NC15[a]	$NC = p_1 + p_2 AP + p_3 AP^2 + p_4 K_C + p_5 K_C{}^2$, AP em ºC em que	(136)
	$K_C = \dfrac{T_{10\%} + T_{50\%} + T_{90\%} + p_6}{p_7 \rho_{15}{}^2}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{90\%}$ em ºC e ρ_{15} em Kg·L^{-1}	(137)
NC16[a]	$NC = p_1 + p_2 K_C{}^2 + p_3 K_C + p_4 \left[\dfrac{\exp(\%H)}{p_5}\right]$, $\%H$ em %w/w	(138)
	onde $K_C = \dfrac{T_{10\%} + T_{50\%} + T_{90\%} + p_6}{p_7 \rho_{15}{}^2}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{90\%}$ em ºC e ρ_{15} em Kg·L^{1}	(139)

Tabela 1.33. Funcionais das correlações para número de cetano (Continuação)

Nome	Correlação	
NC17[a]	$NC = p_1\, ln(T_{50\%}) + p_2(\rho_{15} + p_3) + p_4\, ln(\%H) + p_5$, $T_{50\%}$ em ºC, $\%H$ em %w/w e ρ_{15} em Kg L^{-1}	(140)
NC18[b]	$NC = p_1 + p_2 SG + p_3 SG^2 + p_4(T_{50\%}) + p_5[\log(T_{50\%})]^2$, $T_{50\%}$ em ºC	(141)
NC19[c]	$NC = AP + p_1$, AP em ºC	(142)
NC20[a]	$NC = p_1 F^{-1} + p_2 F^{0,5} + p_3 AP + p_4 B + p_5 R + p_6 R^{0,5} + p_7$, AP em ºF	(143)

[a] Ladommatos e Goacher (1995), [b] Segundo o método descrito pela norma ASTM D 976-91, citado por Riazi (2005), [c] Wauquier (1995).

Tabela 1.34. Desvios e limitações de cada correlação para número de cetano

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
NC1[a]	-	4,5%	111	$T_{0\%}$ / ºF > 428 $T_{100\%}$ / ºF < 716
NC2[a]	-	2,8%	308	$32 \leq NC \leq 56,5$ $0,805 \leq SG \leq 0,895$ $171 \leq T_{10\%}$ / ºC ≤ 259 $212 \leq T_{50\%}$ / ºC ≤ 308 $251 \leq T_{90\%}$ / ºC ≤ 365
NC3[a]	-	3,6%	111	$20 \leq NC \leq 80$ $T_{100\%}$ / ºF > 500
NC4[a]	-	1,56%	267	-
NC5[a]	-	5,58%	111	-
NC6[a]	-	1,96%	404	-
NC7[a]	-	2,62%	36	-
NC8[a]	-	1,91%	404	-
NC9[a]	-	2,72	404	-
NC10[a]	-	3,20%	404	-
NC11[a]	-	2,32%	404	-
NC12[a]	-	1,91%	404	-
NC13[a]	-	2,61%	405	-
NC14[a]	-	1,83%	375	-
NC15[a]	-	1,85%	375	-
NC16[a]	-	1,88%	88	-
NC17[a]	-	1,88%	90	-
NC18[b]	-	-	-	$27 \leq NC \leq 67$
NC19[c]	-	-	-	-
NC20[a]	-	2,69%	7	-

[a] Ladommatos e Goacher (1995), [b] Segundo o método descrito pela norma ASTM D 976-91, citado por Riazi (2005), [c] Wauquier (1995).

Tabela 1.35. Parâmetros originais para as correlações de número de cetano

Nome	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9
NC1[a]	65,01	0,192	0,016	-0,0001809	-420,34				
NC2[a]	45,2	0,0892	0,131	0,901	0,0523	-0,42	0,00049	107	60
NC3[a]	0,49083	1,06577	-0,0010552	97,833	2,2088	0,01247	-423,51	-4,78008	419,59
NC4[a]	77,7628	0,1765	0,003867	-11,615	0,5844	-0,635	820	200	
NC5[a]	21,8443	-0,33924	0,018669	65,01	0,0192	0,016	-,0001809	-420,34	
NC6[a]	45,5	0,015	-0,611	-70					
NC7[a]	0,19	0,07	-50,8						
NC8[a]	9,649300	0,113810	0,000927						
NC9[a]	49,31	-0,3508	0,00226						
NC10[a]	10,263	0,13327	0,0073184						
NC11[a]	0,5	4,941	0,2465	0,002372					
NC12[a]	10,263	0,13327	0,0073184						
NC13[a]	183,229	2,437	-39,678	820	200				
NC14[a]	88,1302	0,2706	0,002723	-14,6037	0,7538	820	200		
NC15[a]	59,6921	0,218	0,0033	-8,6002	0,4417	820	200		
NC16[a]	185,551	2,358	-39,157	0,000276	100	820	200		
NC17[a]	21,56	-59,346	-0,835	75,455	-265,2				
NC18[b]	454,740	-1641,416	774,740	-0,554	97,083				
NC19[c]	-15,5								
NC20[a]	-358,67	174,578	0,11533	-74,5485	-0,118852	2,19894	47,06		

[a] Ladommatos e Goacher (1995), [b] Segundo o método descrito pela norma ASTM D 976-91, citado por Riazi (2005), [c] Wauquier (1995).

O modelo NC2 correlaciona NC com as temperaturas $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ e $T_{90\%}$ da ASTM D 86 em ºC e com a massa específica a 15 ºC e 1 atm (ρ_{15}) em Kg·L^{-1}. Nesta equação, B_N, D_N, T_{10N}, T_{50N} e T_{90N} podem ser calculados pelas seguintes equações:

$$B_N = exp(-3{,}5 \times D_N) - 1 \tag{144}$$

$$D_N = d_{15} - 0{,}85 \tag{145}$$

$$T_{10N} = T_{10\%} - 215 \tag{146}$$

$$T_{50N} = T_{50\%} - 260 \quad (147)$$

$$T_{90N} = T_{90\%} - 310 \quad (148)$$

O modelo NC6 correlaciona *NC* com as temperaturas $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ e $T_{90\%}$ da ASTM D 86 em ºC, com o ponto de anilina (AP) em ºC e com a massa específica a 15 ºC e 1 atm (ρ_{15}) em kg·L^{-1}. Nesta equação, F, B e R podem ser calculados pelas seguintes equações:

$$F = \frac{T_{10\%} + T_{50\%} + T_{90\%}}{300 \times \rho_{15}} \quad (149)$$

$$B = \frac{T_{10\%} + T_{50\%} + T_{90\%}}{300} \quad (150)$$

$$R = \frac{T_{100\%}}{\rho_{15}} \quad (151)$$

1.12. **Índice de refração**

Índice de refração de uma substância é definido como a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no líquido. Índice de refração de hidrocarbonetos varia no intervalo 1,35-1,6. Em hidrocarbonetos aromáticos, os valores de índice de refração são maiores que aqueles verificados para hidrocarbonetos naftênicos, que por sua vez, apresentam valores maiores que os hidrocarbonetos parafínicos (RIAZI, 2005). O método de determinação de índice de refração dos produtos petrolíferos é descrito pelo método de ensaio ASTM D 1218.

Riazi (2005) proporcionou uma estratégia de cálculo de índice de refração (*n*), em frações de petróleo, a partir do fator de caracterização de Huang (I), com erro (expresso como reprodutibilidade) de 0,005.

$$n = \sqrt{\frac{2 \times I + 1}{1 - I}} \tag{152}$$

A seguir, são apresentados os funcionais de algumas das correlações disponíveis na literatura para o cálculo do índice de refração de frações de petróleo (Tabela 1.36), seus desvios e limitações publicados por seus autores (Tabela 1.37) e os valores dos seus parâmetros (Tabela 1.38).

Tabela 1.36. Funcionais das correlações para índice de refração

Nome	Correlação	
HF1[a]	$I = p_1 (T_b)^{p_2} SG^{p_3}$, T_b em R	(153)
HF2[b]	$I = p_1 \, exp\left(p_2 T_b + p_3 SG + p_4 T_b SG\right)(T_b)^{p_5} (SG)^{p_6}$, T_b em K	(154)
HF3[c]	$I = p_1 \exp\left(p_2 M + p_3 SG + p_4 MSG\right)(M)^{p_5} (SG)^{p_6}$, M em g mol^{-1}	(155)

[a] Riazi e Daubert (1980), [b] Riazi e Daubert (1987), [c] Riazi e Adwani (2005).

Tabela 1.37. Desvios e limitações de cada correlação para índice de refração

Nome	EMA	EMR	Número de Pontos	Limitações
HF1[a]	-	1,0%	128	$100 \leq T_b$ / ^{o}F ≤ 850
HF2[b]	-	0,5%	138	$70 \leq M$ / g·mol$^{-1} \leq 300$ $80 \leq T_b$ / ^{o}F ≤ 650
HF3[c]	-	0,2%	-	$70 \leq M$ / g mol$^{-1} \leq 700$

[a] Riazi e Daubert (1980), [b] Riazi e Daubert (1987), [c] Riazi e Adwani (2005).

Tabela 1.38. Parâmetros originais para as correlações de índice de refração

Nome	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6
HF1[a]	0,3824	-0,02269	0,9182	-	-	-
HF2[b]	0,0234348	$7{,}0294 \times 10^{-4}$	2,46832	$-1{,}0268 \times 10^{-3}$	0,05721	-0,7199
HF3[c]	$1{,}2419 \times 10^{-2}$	$7{,}27 \times 10^{-4}$	3,3223	$-8{,}87 \times 10^{-4}$	$6{,}438 \times 10^{-3}$	-1,61166

[a] Riazi e Daubert (1980), [b] Riazi e Daubert (1987), [c] Riazi e Adwani (2005).

2 METODOLOGIA

No Capítulo 1, foram apresentados os aspectos teóricos envolvidos nas definições de propriedades físico-químicas de petróleos e suas frações, assim como das correlações do tipo segunda ordem disponíveis na literatura para o cálculo das mesmas. Neste capítulo, serão apresentados alguns detalhes do banco de dados de propriedades físico-químicas de frações de petróleo produzidas em refinarias brasileiras disponibilizado pela Petrobrás através de um projeto de pesquisa. Devido a uma questão de confidencialidade dos dados utilizados no projeto, os mesmos não podem ser aqui apresentados. Nesse capítulo, serão também discutidos os detalhes das análises estatísticas adotadas para a avaliação das correlações da literatura, assim como os procedimentos de ajuste e análise para obtenção e avaliação de novas correlações.

Essas correlações podem ser organizadas em dois grupos. Os modelos cujos dados de entrada estão disponíveis no banco de dados e os modelos que dependem de outras propriedades que não estão disponíveis neste banco de dados, por exemplo, massa molar e relação carbono-hidrogênio, que deverão ser estimadas por correlações próprias.

Este estudo procurou focar principalmente em correlações que utilizam apenas informações disponíveis no banco de dados fornecido pela Petrobrás, mas, para as correlações que envolviam a massa molar média e/ou a relação carbono-hidrogênio como variável de entrada, foram utilizadas correlações disponíveis na literatura para o cálculo das mesmas (RIAZI, 1986; RIAZI, DAUBERT, 1986; RIAZI, DAUBERT, 1986). O número de dados experimentais utilizados na avaliação de cada modelo depende da disponibilidade de todos os dados de entrada exigidos. Entretanto, observaram-se algumas lacunas de dados experimentais no banco de dados disponíveis, e assim o número de amostras efetivamente avaliadas para cada propriedade estudada variou de correlação para correlação.

2.1. **Correlações disponíveis na literatura**

Neste trabalho, cada correlação é caracterizada por seu funcional, pelo conjunto de parâmetros e de variáveis de entrada envolvidas, assim como pelas faixas de aplicação (que são estabelecidas a partir das faixas dos dados experimentais utilizadas para cada variável envolvida na obtenção dos seus parâmetros). O termo “funcional” refere-se à forma funcional, ou seja, à expressão matemática relacionando as variáveis de entrada com a variável de saída. Logo, o funcional é parte integrante da correlação, mas não responde pelo modelo como um todo.

Na Tabela 2.1, encontram-se os códigos e suas respectivas numerações para as 73 correlações estudadas que utilizam apenas variáveis de entrada disponíveis no banco de dados utilizado nesse estudo.

Tabela 2.1. Correlações que utilizam apenas variáveis de entrada disponíveis no banco de dados fornecido pela Petrobrás

Propriedade	Modelo	Equação
Ponto de Anilina	AP1	(10)
	AP 2	(11)
	AP 3	(12)
	AP 4	(13)
	AP 5	(16)
	AP 6	(17)
	AP 8	(19)
	AP 9	(20)
Densidade	SG2	(40)
	SG4	(42)
	SG5	(43)
	SG6	(44)
	SG7	(45)
	SG9	(47)
	SG10	(48)
Número de Octano	MON1	(49)
Pressão de Vapor Reid	PVR1	(52)
Composição PNA	PF1	(58)
	NF1	(59)
	AR1	(60)
	PF2	(61)
	NF2	(62)
	AR2	(63)
	PF3	(64)
	NF3	(65)
	AR3	(66)

Tabela 2.1. Correlações que utilizam apenas variáveis de entrada disponíveis no banco de dados fornecido pela Petrobrás (continuação)

Propriedade	Modelo	Equação
	PF5	(70)
	NF5	(71)
	AR5	(72)
	PF8	(79)
	NF8	(80)
	AR8	(81)
	PF9	(82)
	NF9	(83)
	AR9	(84)
Ponto de Fulgor	FP1	(98)
	FP2	(99)
	FP3	(100)
	FP4	(101)
	FP5	(102)
	FP6	(103)
Ponto de Congelamento	FRP1	(105)
Ponto de Fluidez	PP1	(106)
	PP2	(107)
	PP3	(108)
	PP5	(110)
	PP6	(111)
Ponto de Névoa	CP1	(112)
	CP2	(113)
	CP3	(114)
	CP4	(115)
Número de Cetano	NC1	(116)
	NC2	(117)
	NC3	(118)
	NC4	(120)
	NC5	(122)
	NC6	(124)
	NC7	(126)
	NC8	(127)
	NC9	(128)
	NC10	(129)
	NC11	(130)
	NC12	(131)
	NC13	(132)
	NC14	(134)
	NC15	(136)
	NC16	(138)
	NC17	(140)
	NC18	(141)
	NC19	(142)
Índice de Refração	HF1	(153)
	HF2	(154)
	HF3	(155)

Para este estudo comparamos todas as correlações da mesma forma, tanto para as correlações que utilizam apenas informações disponíveis no banco de dados utilizado nesse trabalho, quanto para as correlações que envolviam a massa molar e/ou a relação carbono-hidrogênio como variável de entrada (Tabela 2.2). Porém, se o banco de dados disponibilizasse estas variáveis de entrada, provavelmente melhoraria o desempenho destas correlações. Nesta estratégia, estes modelos podem ser calculados pelas equações seguintes.

Segundo o método descrito pelo procedimento 2B2.1-1 do API-TDB (1997), citado por Riazi (1986) estima-se a massa molar (M) de fração de petróleo leves e médias, através do ponto de ebulição médio (T_b) em R e densidade 60/60ºF (SG).

$$M = 20{,}486\left[\exp\left(1{,}165\times 10^{-4}\,T_b - 7{,}78712\,SG + 1{,}1585\times 10^{-3}\,T_b\,SG\right)\right]\,T_b^{\,1{,}26007}\,SG^{4{,}98308} \quad (156)$$

Para estimar a relação carbono-hidrogênio de frações de petróleo, Riazi e Daubert (1986) correlacionaram essa propriedade com o ponto de ebulição médio (T_b) em R e com o fator de caracterização de Huang (I).

$$CH = 3{,}408x10^{-22}\left[exp(0{,}004684\,T_b + 103{,}12\,I - 0{,}0152\,T_b\,I)\right]\,T_b^{-0{,}786}\,I^{-21{,}567} \quad (157)$$

Entretanto, Riazi e Daubert (1987) apresentaram um modelo para o cálculo da relação carbono-hidrogênio a partir da temperatura de ebulição média da fração (T_b) em K e densidade 60/60ºF (SG).

$$CH = 17{,}22022\left[exp(8.25x10^{-3}\,T_b + 16{,}9402\,SG - 6{,}93931x10^{-3}\,T_b SG)\right]\,T_b^{-2{,}725}\,SG^{-6{,}798} \quad (158)$$

Tabela 2.2. Correlações que envolvem a massa molar média e/ou a relação carbono-hidrogênio como variável de entrada.

Propriedade	Modelo	Equação
Ponto de Anilina	AP7	(18/156)
Densidade	SG1	(39/156)
	SG3	(41/156)
	SG8	(46/156)
Teor de enxofre	%S1	(96/156)
	%S2	(97/156)
Composição PNA	PF4	(67/158)
	NF4	(68/158)
	AR4	(69/158)
	PF6	(73/157)
	NF6	(74/157)
	AR6	(75/157)
	PF7	(76/157)
	NF7	(77/157)
	AR7	(78/157)
	PF8	(79/156)
	NF8	(80/156)
	AR8	(81/156)
	AR10	(85/156)
	PF11	(86/158)
	NF11	(87/158)
	AR11	(88/158)
	PF12	(89/158)
	NF12	(90/158)
	AR12	(91/158)
Ponto de Fluidez	PP4	(109/158)

2.2. **Dados experimentais utilizados**

Os dados experimentais utilizados na avaliação do desempenho preditivo dos modelos estão divididos em dez séries, sendo 08 séries experimentais de frações provenientes da destilação de petróleos nacionais: duas frações na faixa da nafta denominadas N1 e N2; duas frações na faixa de querosene denominadas Q1 e Q2;

duas frações na faixa de diesel denominadas D1 e D2; e duas frações na faixa da óleo combustível denominadas G1 e G2 (XAVIER e PAREDES, 2010), além de duas séries experimentais de frações provenientes da destilação de petróleos estrangeiros na faixa de diesel, denominados D3 e D4 (BOWDEN *et al*,1988; ERWIN *et al*,1994). 1850 amostras foram caracterizadas individualmente, formando o banco estudado nesse trabalho.

Para as propriedades ponto de anilina; ponto de névoa; e teor de PNA, os dados experimentais utilizados na avaliação do desempenho preditivo dos modelos foram obtidos a partir de um banco de dados experimentais fornecido pela gerência de Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleos do CENPES e dados experimentais de frações provenientes da destilação de petróleos internacionais, conforme apresentado pela literatura por Erwin (1988).

Já para densidade, este banco contém dados experimentais de frações provenientes da destilação de petróleos nacionais e dados experimentais de frações provenientes da destilação de petróleo internacionais, conforme apresentado pela literatura por Bowden (1994) e Erwin (1988).

Para o número de cetano, este banco contém apenas dados experimentais de frações provenientes da destilação de petróleo internacionais, conforme apresentado pela literatura por Bowden (1994) e Erwin (1988).

Para as propriedades número de octano; pressão de vapor Reid; teor de enxofre; ponto de fulgor; ponto de congelamento; ponto de fluidez e índice de refração, este banco contém dados experimentais de frações provenientes da destilação de petróleos nacionais.

Na Tabela 2.3, encontram-se os limites inferior e superior para cada corte da temperatura de fracionamento (ASTM D 86 e ASTM D 1160, Ponto de ebulição verdadeiro) e composição PNA. Na Tabela 2.4 encontram-se os limites inferior e superior de cada corte para densidade API, densidade 20ºC/4ºC, densidade 60ºF/60ºF, ponto de fulgor, ponto de congelamento, ponto de fluidez, ponto de névoa e número de octano motor. Já na Tabela 2.5 encontram-se os limites inferior e superior de cada corte para teor de enxofre, ponto de anilina, viscosidade cinemática a 100ºF, viscosidade cinemática a 210ºF, índice de refração, pressão de vapor Reid e número de cetano.

Tabela 2.3. Limites inferior e superior de cada corte para temperatura de fracionamento (ASTM D 86 e ASTM D 1160 Ponto de ebulição verdadeiro) e composição PNA.

Séries	Faixa $T_{10\%}$ (ºC)	Faixa $T_{30\%}$ (ºC)	Faixa $T_{50\%}$(ºC)	Faixa $T_{70\%}$(ºC)	Faixa $T_{90\%}$(ºC)	Faixa X_a(%)	Faixa X_n(%)	Faixa X_p(%)
N1	-6,0 a 116,5[a]	7,0 a 158,0[a]	26,0 a 171,0[a]	37,0 a 187,0[a]	38,0 a 210,0[a]	0,01 a 29,7[c]	0,7 a 64,7[c]	20,85 a 99,7[c]
N2	36,0 a 71,0[a]	72,0 a 102,0[a]	89,5 a 123,0[a]	112,0 a 143,0[a]	134,5 a 148,0[a]	0,1 a 27,5[c]	12,7 a 58,3[c]	24,4 a 85,9[c]
Q1	94,0 a 260,0[a]	94,0 a 261,0[a]	113,0 a 231,0[a]	123,0 a 291,0[a]	130,0 a 303,5[a]	7,7 a 40,5[c]	14,8 a 65,9[c]	16,84 a 68,8[c]
Q2	149,0 a 158,5[a]	172,0 a 184,5[a]	197,0 a 209,0[a]	219,0 a 229,0[a]	240,0 a 248,5[a]	2,7 a 29,0[c]	-	-
D1	194,5 a 369,0[a]	211,0 a 384,0[a]	222,0 a 396,0[a]	232,0 a 411,0[a]	244,5 a 440,0[a]	10,8 a 49,0[c]	25,4 a 75,0[c]	0,3 a 62,1[c]
D2	169,0 a 263,0[a]	216,0 a 299,0[a]	266,0 a 314,5[a]	22,0 a 311,5[a]	368,0 a 389,5[a]	8,3 a 39,6[c]	-	-
D3	116,0 a 356,0[b]	126,0 a 358,0[b]	137,0 a 362,0[b]	147,0 a 364,0[b]	168,0 a 371,0[b]	0,6 a 73,6[d]	4,3 a 86,5[d]	4,2 a 95,2[d]
D4	162,0 a 203,0[b]	-	177,0 a 222,0[b]	-	216,0 a 254,0[b]	10,7 a 23,1[d]	-	-
G1	341,0 a 516,8[a]	360,0 a 547,5[a]	374,0 a 566,5[a]	155,0 a 386,0[a]	368,0 a 608,0[a]	12,2 a 50,1[c]	34,0 a 62,1[c]	0,0 a 52,9[c]
G2	343,5 a 451,0[a]	369,0 a 451,0[a]	386,5 a 481,0[a]	404,5 a 510,0[a]	431,5 a 543,0[a]	15,3 a 58,0[c]	-	-
Total								

[a] ASTM D 86 e ASTM D 1160. [b] Ponto de ebulição verdadeiro. [c] Fração volumétrica. [d] Fração mássica.

Tabela 2.4. Limites inferior e superior de cada corte para densidade API, densidade 20ºC/4ºC, densidade 60ºF/60ºF, ponto de fulgor, ponto de congelamento, ponto de fluidez, ponto de névoa, número de octano motor.

Séries	Faixa *API*	Faixa $d_{20/4}$	Faixa $d_{60/60}$	Faixa *FP*(ºC)	Faixa *FRP*(ºC)	Faixa *PP*(ºC)	Faixa *CP*(ºC)	Faixa *MON*
N1	42,8 a 94,8	0,62 a 0,81	0,63 a 0,81	-	-	-	-	-
N2	48,8 a 74,7	0,69 a 0,78	0,69 a 0,79	-	-	-	-	24,4 a 71,8
Q1	27,2 a 58,2	0,74 a 0,89	0,75 a 0,89	-	-	-	-	-
Q2	29,0 a 59,9	0,74 a 0,88	0,74 a 0,89	17,5 a 96,0	-68,0 a -24,0	-	-	-
D1	19,6 a 44,4	0,80 a 0,93	0,80 a 0,94	-	-60,0 a -8,85	-75,0 a 36,0	-55,0 a 35,0	-
D2	22,5 a 47,2	0,79 a 0,92	0,79 a 0,93	28,0 a 170,0	-24,0 a -10,0	-36,0 a 27,0	-27,0 a 30,0	-
D3	10,3 a 56,2	0,75 a 1,0	0,75 a 1,0	-	-	-	-78,0 a 36,0	0,001 a 1,85
D4	38,0 a 49,5	0,78 a 0,83	0,78 a 0,92	-	-	-	-	-
G1	12,5 a 35,0	0,85 a 0,95	0,85 a 0,98	-	-	-30,0 a 72,0	0,0 a 23,0	-
G2	13,9 a 37,4	0,83 a 0,97	0,84 a 0,97	183,5 a 279,0	-	-15,0 a 60,0	-	-
Total								

Tabela 2.5. Limites inferior e superior de cada corte para teor de enxofre, ponto de anilina, viscosidade cinemática a 100ºF, viscosidade cinemática a 210ºF, índice de refração, pressão de vapor Reid e número de cetano.

Séries	Faixa *%S*	Faixa *AP*(ºC)	Faixa υ_{100} (cSt)	Faixa υ_{210} (cSt)	Faixa *IR*	Faixa *PVR*(bar)	Faixa *NC*	Nº amostras
N1	0,0002 a 0,08	32,15 a 58,9	-	-	1,36 a 1,45	-	-	103
N2	0,00006 a 0,18	46,2 a 59,6	0,44 a 0,72	0,26 a 0,45	-	9,8 a 77,2	-	210
Q1	0,0005 a 0,57	40,1 a 79,9	0,59 a 4,42	0,36 a 1,45	1,42 a 1,49	-	-	253
Q2	0,0015 a 0,34	44,2 a 74,85	0,87 a 3,51	0,48 a 1,27	1,44 a 1,46	-	-	227
D1	0,003 a 0,9	45,8 a 100,3	1,57 a 53,81	0,74 a 5,86	1,45 a 1,52	-	-	220
D2	0,01 a 0,95	44,6 a 97,5	1,72 a 12,79	0,89 a 2,73	1,45 a 1,50	-	-	339
D3	0,001 a 1,85	0,0 a 105,1	-	-	1,42 a 1,59	-	4,3 a 87,3	72
D4	-	38,0 a 49,5	-	-	-	-	33,0 a 52,0	156
G1	0,02 a 1,08	51,7 a 118,6	11,25 a 25673,32	2,77 a 123,66	1,50 a 1,53	-	-	155
G2	0,032 a 1,0	65,0 a 114,7	10,55 a 2154,17	2,92 a 32,24	-	-	-	115
Total								1850

2.3. Avaliação estatística

O desempenho das correlações foi avaliado estatisticamente utilizando-se indicadores de desvios absolutos, relativos, confiabilidade e precisão.

Os indicadores estatísticos empregados foram:

- Desvio quadrático médio (DQM): expressa o afastamento médio entre os valores calculados e os experimentais da propriedade avaliada. Esse é o indicador estatístico principal para esse trabalho, uma vez que essa é a expressão para a função máxima verossimilhança quando a variável independente é não sujeita a erro e as variâncias experimentais são iguais para todos os dados (PINTO; SCHWAAB, 2007).

$$DQM = \sqrt{\frac{\sum (Cal - Exp)^2}{N}} \tag{159}$$

em que N é o número total de amostras, Exp são dados experimentais e Cal são os valores calculados.

- Desvio quadrático médio relativo ($DQMR$): expressa o afastamento médio relativo (normalizado pelo valor experimental) entre os valores calculados e os experimentais da propriedade avaliada. É um indicador análogo ao DQM, porém mais indicado para propriedades cujas incertezas experimentais sejam proporcionais aos valores médios determinados experimentalmente.

$$DQMR = 100 \times \sqrt{\frac{\sum [(Cal - Exp)/Exp]^2}{N}} \tag{160}$$

- Desvio Médio (DM): indica desvio sistemático entre a média do valor calculado e a média do valor experimental para a propriedade avaliada. Serve para

avaliação suplementar, em conjunto com o DQM. Como exemplo, DQM e módulo do DM muito próximos indica que valores calculados e experimentais estão afastados por uma constante, o que pode ser facilmente corrigido no modelo. Ainda, DM próximo de zero indica que não há oportunidade de melhoria no modelo pela simples modificação de um termo independente do modelo.

$$DM = \frac{\sum(Cal - Exp)}{N} \tag{161}$$

- Desvio Médio Relativo (DMR): indica desvio sistemático relativo entre o valor calculado e o valor experimental da propriedade avaliada. Indicador análogo ao DM, porém sendo aplicado a desvios relativos. O DMR indica possível desvio sistemático na proporcionalidade entre valores calculados e experimentais, indicando oportunidade de melhoria dos modelos pela inclusão de uma correção diretamente proporcional ao valor calculado.

$$DMR = 100 \times \left(\frac{\sum(Cal - Exp)/Exp}{N} \right) \tag{162}$$

- Desvios Máximo (D_{Max}) e Mínimo (D_{Min}): expressam os extremos de afastamento entre valores calculados e experimentais da propriedade avaliada, e servem sobretudo para indicar limites de erro esperados.

$$D_{Max} = Máximo(Cal - Exp);\ D_{Min} = Mínimo(Cal - Exp) \tag{163}$$

- Intervalo de confiança: Expresso como a faixa de desvios entre valores calculados e experimentais esperada com um nível de confiança de 95%, sendo os seus limites inferiores (LI) e superiores (LS) dados, respectivamente, pelos percentís de 2,5% e 97,5% calculados segundo procedimento recomendado pelo manual de estatística do National Institute for Standards and Technology

em http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/prc/section2/prc252.htm.

- Precisão (P): Com o objetivo de tornar possível uma comparação mais direta entre as reprodutibilidades dos métodos experimentais e os desvios nas previsões das correlações, a precisão do modelo de mistura é calculada pelo percentil 95% dos módulos dos desvios entre valores calculados e experimentais, mimetizando o resultado expresso pela reprodutibilidade experimental

2.4. Re-estimação de parâmetros das correlações

A re-estimação dos parâmetros das correlações foi realizada empregando-se os mesmos funcionais originais. Para tal, foi utilizada neste trabalho uma rotina de estimação de parâmetros em linguagem Fortran. Para todas as correlações, foi adotado o DQM como função objetivo a ser minimizada.

O método estocástico Enxame de Partículas foi utilizado para a seleção da região mais provável de se encontrar o mínimo global e o método quase-Newton com aproximação da Hessiana de Levenberg-Marquardt (PINTO, SCHWAAB; 2007) foi utilizado para acelerar a busca da solução a partir do ponto ótimo indicado pelo método Enxame de Partículas (PINTO, SCHWAAB; 2007).

Todos os modelos apresentados nas Tabelas 2.1 e 2.2 foram re-estimados, exceto os modelos SG5, SG6, SG7, SG9 e SG10, pois apresentaram um ótimo desempenho, já que utilizam como variável de entrada outra densidade em temperatura próxima.

2.5. Interpretação dos resultados

Na interpretação dos resultados gerados, são levados em consideração diversos fatores: interpretação dos indicadores estatísticos, de forma relativa entre si e frente à reprodutibilidade do método experimental; e avaliação qualitativa com o intuito de apresentar uma visão, para fins de engenharia, do desempenho dos modelos avaliados.

Uma vez que, para a larga maioria dos casos, os modelos apresentam precisão de várias vezes a reprodutibilidade do método experimental, esses modelos não são capazes de representar os dados experimentais com desvios entre valores calculados e experimentais compatíveis com os erros experimentais. Esse fato se deve ao intuito de calcular propriedades de frações de petróleo tendo como dados de entrada variáveis de medição fácil, rápida, e/ou de uso corriqueiro, mas que não necessariamente trazem consigo a quantidade de informação necessária para descrever fenômenos mais complexos. Assim, quando a comparação entre valores calculados e experimentais mostra razoável correlação, com tendências não claras de desvios por faixas da propriedade, é usual classificar como adequado para fins de engenharia aquele modelo. Essas análises serão exemplificadas no capítulo de Resultados.

Outra análise importante é a comparação da diferença DM – LI com a diferença LS – DM. Quando essas duas diferenças são próximas, os desvios entre valores calculados e experimentais são aproximadamente simétricos em relação a DM. Uma métrica razoável para dizer se as diferenças são ou não aproximadamente iguais é a reprodutibilidade do método experimental. Se DM – LI e LS – DM diferem entre si até a reprodutibilidade do método experimental, então os desvios são aproximadamente simétricos.

Ainda, nos gráficos de desvios entre valores calculados e experimentais são também apresentados os limites de reprodutibilidade do método experimental, que podem ser função do valor médio experimental e logo a região de incerteza do método pode ser variável.

3 RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados os resultados da análise estatística das correlações frente aos valores disponíveis no banco de dados detalhado no item 2.2. Os resultados serão apresentados separadamente para cada propriedade apresentada no Capítulo 1 em termos dos indicadores apresentados no capítulo anterior. As correlações analisadas a seguir incorporam não só aquelas disponíveis na literatura e apresentadas no Capítulo 2 como aquelas desenvolvidas neste trabalho a partir da re-estimação dos parâmetros como descrito no capítulo anterior.

3.1 Ponto de anilina

3.1.1 Análise estatística dos modelos originais

Na Tabela 3.1 são apresentados os indicadores estatísticos obtidos a partir da avaliação dos modelos de mistura de 2ª ordem para previsão do ponto de anilina, sendo os modelos ordenados em ordem decrescente de desempenho de previsão.

Tabela 3.1. Análise estatística dos modelos originais[a]

Modelo	Nº de amostras	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
AP9	880	3,5E+0	1,0E+0	-4,1E-2	-1,6E-3	2,4E+1	-3,2E+1	-7,0E+0	6,6E+0	6,8E+0
AP8	880	3,5E+0	1,0E+0	-5,1E-3	8,9E-3	2,5E+1	-2,1E+1	-6,4E+0	8,1E+0	7,2E+0
AP1	1.118	4,7E+0	1,4E+0	-6,0E-1	-1,6E-1	2,3E+1	-2,0E+1	-8,4E+0	1,0E+1	9,4E+0
AP4	1.118	5,6E+0	1,6E+0	5,4E-1	1,5E-1	3,2E+1	-2,1E+1	-8,1E+0	1,4E+1	1,2E+1
AP3	1.118	6,3E+0	1,9E+0	1,7E-1	2,7E-2	2,6E+1	-2,2E+1	-1,3E+1	1,5E+1	1,3E+1
AP6	460	7,5E+0	2,2E+0	9,3E-1	2,6E-1	4,4E+1	-1,6E+1	-7,8E+0	2,4E+1	2,0E+1
AP7	338	9,7E+0	3,0E+0	-1,7E+0	-5,1E-1	2,3E+1	-8,4E+1	-1,9E+1	1,3E+1	1,8E+1
AP2	1.118	1,1E+1	3,0E+0	5,6E+0	1,6E+0	4,7E+1	-2,0E+1	-6,1E+0	3,0E+1	2,5E+1
AP5	631	5,7E+1	1,7E+1	3,6E+1	1,1E+1	1,8E+2	-2,1E+2	-4,7E+1	1,3E+2	1,1E+2

[a] Todos os valores expressos em K, a exceção do DQMR e DMR expressos em %.

Como pode ser observado na Tabela 3.1, todos os modelos apresentaram precisões que superaram praticamente em uma ordem de grandeza a reprodutibilidade

do método experimental, que é de 0,5^{o}C, mostrando que todos os modelos apresentam deficiências na previsão dessa propriedade para os dados do banco avaliado.

O melhor resultado para a previsão do ponto de anilina ocorreu com os modelos AP9 e AP8, que apresentam DM muito próximos de zero. O módulo de DM para os modelos AP1 e AP4 é próximo à reprodutibilidade, indicando que os desvios desses modelos estão aproximadamente centrados em zero. Uma vez que os DQM são bem maiores que os DM em módulo, não há oportunidade significativa para ajuste do modelo pelo simples deslocamento dos valores calculados por uma constante.

Para todos os modelos originais, a região de confiabilidade dos desvios engloba valores positivos e negativos. Os modelos AP2, AP4 e AP6 apresentaram forte assimetria na distribuição dos desvios em relação à média, o que pode ser confirmado ao se comparar os valores relativos aos percentís 2,5% e 97,5% com o DM. As distribuições mais simétricas ocorreram para os modelos AP3, AP9 e AP8.

Na Figura 3.1, são apresentados os gráficos de ponto de anilina calculado pelas correlações AP4 (Figura 3.1a) e AP1 (Figura 3.1b) versus os valores experimentais do banco, assim como os desvios obtidos em cada modelo (Figuras 3.1c e 3.1d, respectivamente) em função dos valores experimentais. Em uma análise qualitativa, típica da área de caracterização de frações de petróleo, pode-se concluir que o desempenho de ambos os modelos é adequado para cálculos de engenharia, com desvios sem tendência quando avaliados contra o ponto de anilina experimental, como confirmado pela análise do DM realizada anteriormente.

Como comparações, na Figura 3.2 são apresentados os valores calculados versus experimentais para os modelos com desempenhos não promissores, AP2 (Figura 3.2a) e AP6 (Figura 3.2b). Os valores previstos para AP2 tendem a ser sistematicamente maiores que os experimentais para altos valores de ponto de anilina, enquanto a correlação AP6 apresenta previsões maiores que os experimentais em uma estreita faixa de valores de ponto de anilina.

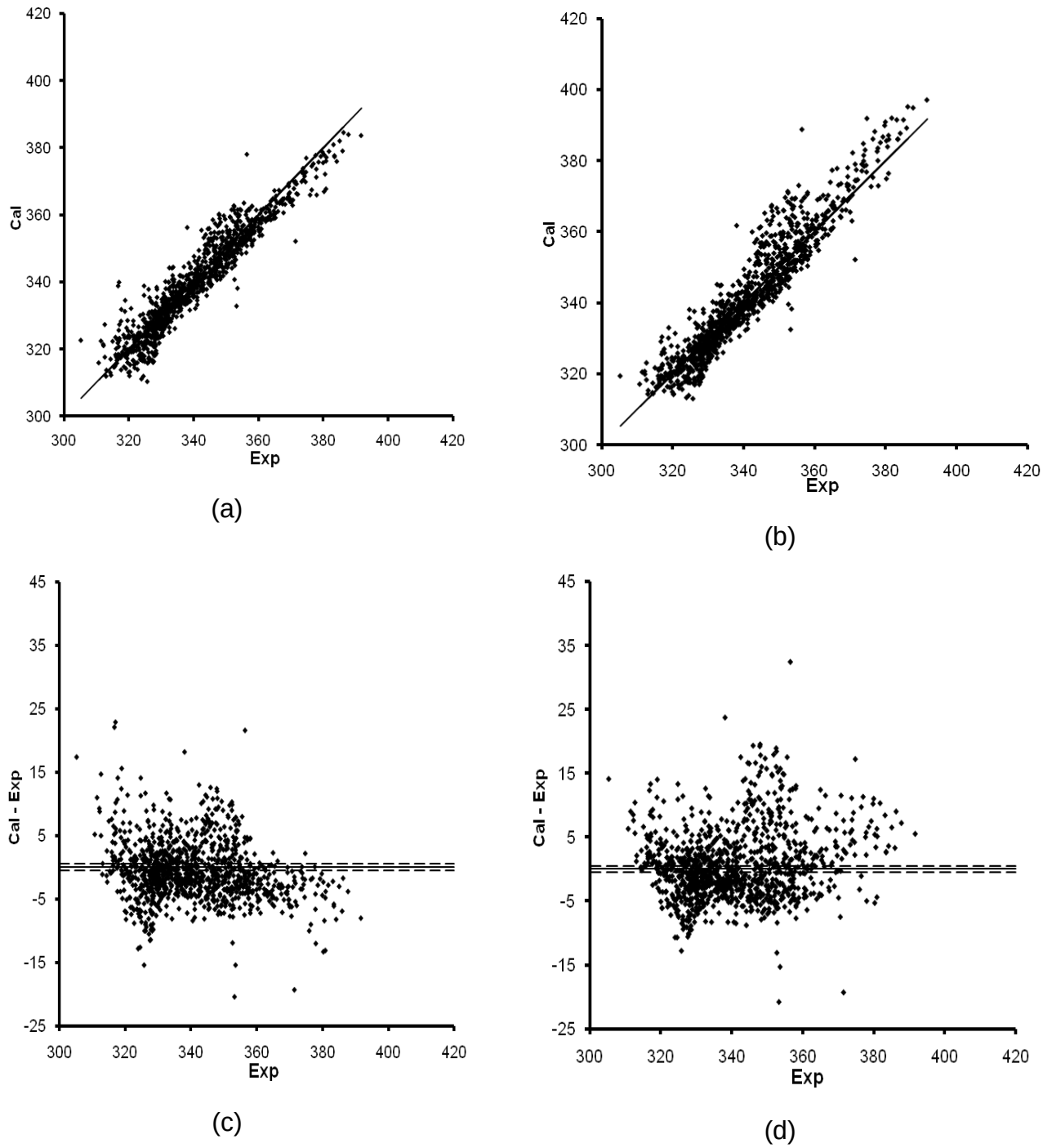


Figura 3.1. Comparação entre ponto de anilina calculado e experimental em K para os modelos AP1 e AP4. a) Valores calculados versus experimentais para AP1. b) Valores calculados versus experimentais para AP4. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para AP1. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para AP4.

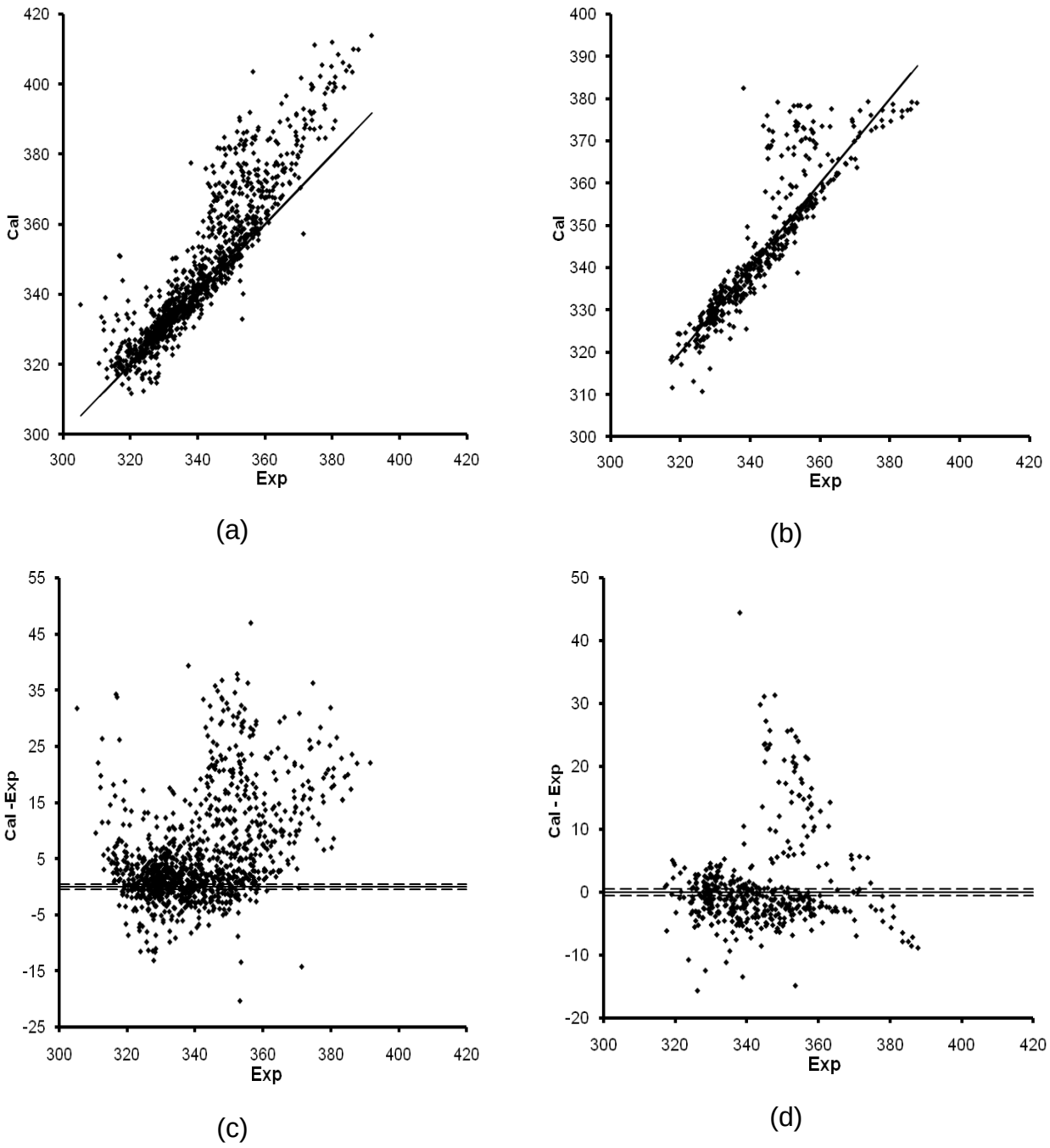


Figura 3.2. Valores calculados versus experimentais para ponto de anilina. a) AP2. b) AP6 c) Desvios entre valores calculados e experimentais para AP2. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para AP6.

3.1.2 Análise estatística dos modelos re-estimados

A Tabela 3.2 lista os resultados consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros dos modelos originais.

Tabela 3.2. Desempenho estatístico consolidado dos modelos[a]

Modelo	Nº de amostras	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
AP9RG	880	3,5E+0	1,0E+0	-4,1E-2	-1,6E-3	2,4E+1	-3,2E+1	-7,0E+0	6,6E+1	6,8E+0
AP9	880	3,5E+0	1,0E+0	-4,1E-2	-1,6E-3	2,4E+1	-3,2E+1	-7,0E+0	6,6E+0	6,8E+0
AP8RG	880	3,5E+0	1,0E+0	-5,1E-3	8,9E-3	2,5E+1	-2,1E+1	-6,4E+0	8,1E+0	7,2E+0
AP8	880	3,5E+0	1,0E+0	-5,1E-3	8,9E-3	2,5E+1	-2,1E+1	-6,4E+0	8,1E+0	7,2E+0
AP4RG	1118	3,6E+0	1,1E+0	-1,4E-2	7,5E-3	2,8E+1	-2,0E+1	-7,0E+0	6,7E+0	7,0E+0
AP3RG	1118	3,6E+0	1,1E+0	-2,8E-2	3,2E-3	2,5E+1	-2,1E+1	-7,3E+0	6,8E+0	7,0E+0
AP1RG	1118	4,3E+0	1,3E+0	3,7E-2	2,6E-2	3,0E+1	-2,1E+1	-7,6E+0	8,6E+0	8,2E+0
AP1	1118	4,7E+0	1,4E+0	-6,0E-1	-1,6E-1	2,3E+1	-2,0E+1	-8,4E+0	1,0E+1	9,4E+0
AP4	1118	5,6E+0	1,6E+0	5,4E-1	1,5E-1	3,2E+1	-2,1E+1	-8,1E+0	1,4E+1	1,2E+1
AP6RG	460	5,6E+0	1,6E+0	-8,8E-2	-3,1E-3	2,7E+1	-2,1E+1	-1,3E+1	1,1E+1	1,2E+1
AP2RG	1118	5,9E+0	1,7E+0	-4,4E-3	2,9E-2	3,2E+1	-2,3E+1	-9,2E+0	1,4E+1	1,1E+1
AP3	1118	6,3E+0	1,9E+0	1,7E-1	2,7E-2	2,6E+1	-2,2E+1	-1,3E+1	1,5E+1	1,3E+1
AP6	460	7,5E+0	2,2E+0	9,3E-1	2,6E-1	4,4E+1	-1,6E+1	-7,8E+0	2,4E+1	2,0E+1
AP7RG	338	8,3E+0	2,6E+0	1,5E-1	1,1E-1	3,1E+1	-4,1E+1	-1,8E+0	1,7E+1	1,8E+1
AP7	338	9,7E+0	3,0E+0	-1,7E+0	-5,1E-1	2,3E+1	-8,4E+1	-1,9E+1	1,3E+1	1,8E+1
AP2	1118	1,1E+1	3,0E+0	5,6E+0	1,6E+0	4,7E+1	-2,0E+1	-6,1E+0	3,0E+1	2,5E+1
AP5RG	631	1,3E+1	4,1E+0	-1,5E+0	-3,0E-1	4,8E+1	-4,7E+1	-3,0E+1	2,2E+1	2,9E+1
AP5	631	5,7E+1	1,7E+1	3,6E+1	1,1E+1	1,8E+2	-2,1E+2	-4,7E+1	1,3E+2	1,1E+2

[a] Todos os valores expressos em K, a exceção do DQMR e DMR expressos em %.

Como pode ser visto na Tabela 3.2, o DQM dos modelos AP9RG, AP8RG, AP9, AP8, AP4RG e AP3RG são os menores, e são próximos uns dos outros. O melhor resultado para a previsão dos novos modelos do ponto de anilina ocorreu com os modelos AP9RG e AP9 pela análise da precisão. Cabe ressaltar que os modelos AP8 e AP9 foram gerados pela Petrobrás, e possivelmente um banco de dados muito similar ao usado no presente trabalho foi gerado pelos autores dos modelos AP8 e AP9, o que justifica o bom resultado e o fato da re-estimação não ter alterado significativamente o desempenho desses modelos. Exceto para AP5RG, todos os modelos com parâmetros

re-estimados apresentaram DM em módulo bem menor do que a reprodutibilidade do método experimental, indicando que os desvios médios após re-estimação podem ser considerados nulos. Uma vez que os DQM são bem maiores que os DM em módulo, e os DQMR são bem maiores que os DMR em módulo, não há oportunidade significativa para novo ajuste do modelo pelo simples deslocamento dos valores obtidos por uma constante ou pela simples multiplicação dos valores obtidos por uma constante, indicando que o processo de re-estimação obteve êxito.

É importante notar que mesmo a melhor precisão alcançada com os modelos estudados é cerca de 14 vezes superior à reprodutibilidade do método. Esse resultado mostra que todos os modelos apresentam deficiências na previsão dessa propriedade para os dados do banco avaliado, apesar da eficiência no processo de re-estimação de parâmetros, indicando que a abordagem empregada pelos modelos de segunda ordem aqui estudados não é capaz de representar de forma acurada os dados experimentais disponíveis.

Visando avaliar melhor o efeito da re-estimação de parâmetros, são apresentados na Figura 3.3 os gráficos de ponto de anilina calculado versus o valor experimental (Figuras 3.3a e b) e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental (Figuras 3.3c e d) para o modelo AP5 original (Figuras 3.3a e c, respectivamente) e após re-estimação de parâmetros (AP5RG) (Figuras 3.3b e d, respectivamente). Como pode ser observado, a re-estimação permitiu que a tendência do modelo AP5 de superestimar os pontos de anilina fosse sanada. No entanto, o modelo AP5RG proporcionou um desempenho ruim, mesmo para a análise pragmática própria da indústria petroleira, concluindo que este modelo não é apropriado para o cálculo de ponto de anilina do banco de dados estudado.

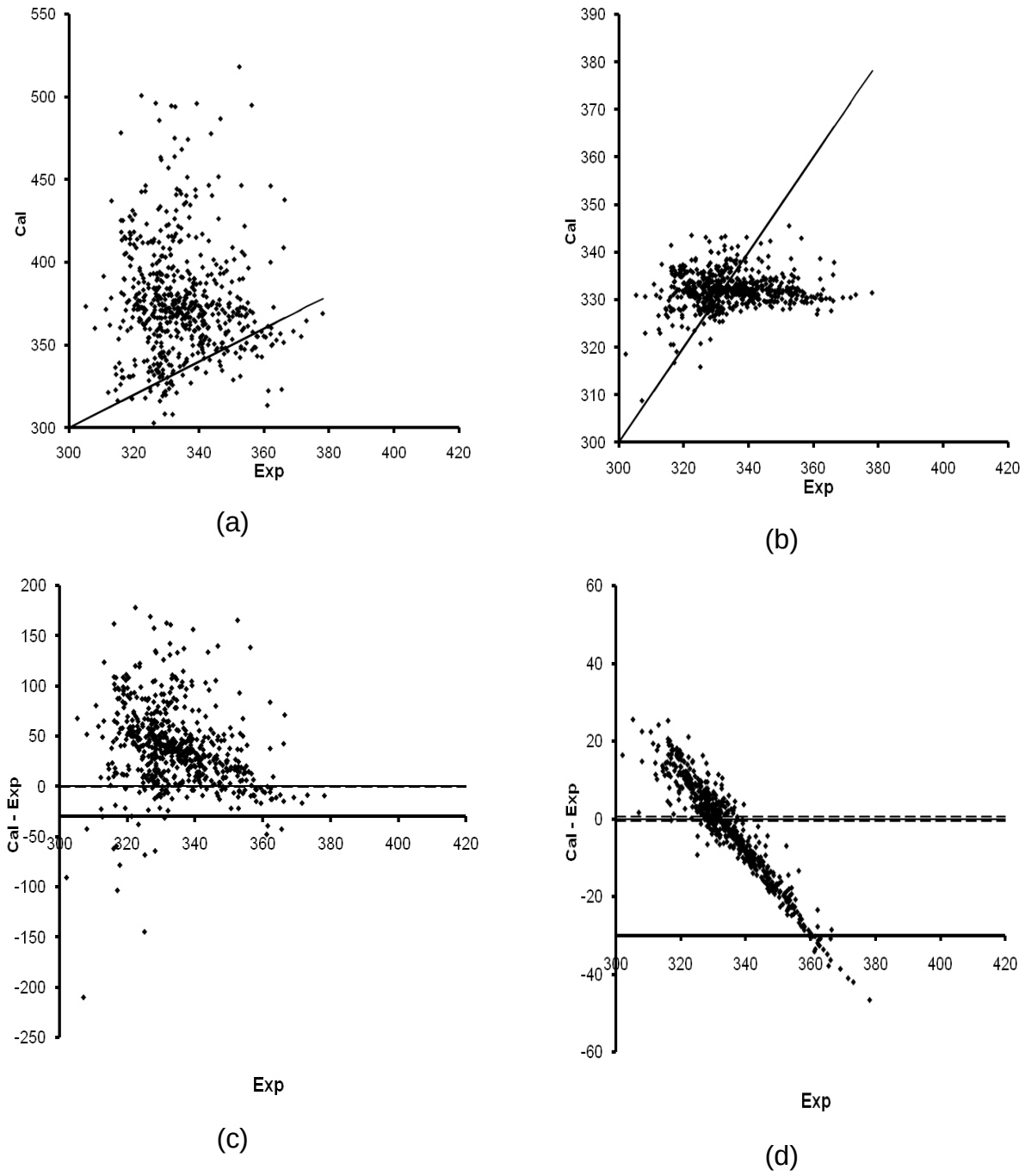


Figura 3.3. Comparação entre ponto de anilina calculado e experimental para as correlações AP5 e AP5RG. a) Valores calculados versus experimentais para AP5. b) Valores calculados versus experimentais para AP5RG. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para AP5. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para AP5RG.

3.2 **Densidade**

3.2.1 Análise estatística dos modelos originais

Os resultados das avaliações dos modelos de 2ª ordem para previsão de densidade encontram-se disponíveis na Tabela 3.3, sendo os modelos ordenados em ordem decrescente de desempenho de previsão.

Tabela 3.3. Análise estatística dos modelos originais

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
SG5	1623	2,7E-4	3,0E-2	4,2E-5	2,9E-3	3,7E-4	-8,1E-4	-6,4E-4	2,9E-4	7,2E-5
SG6	1851	2,7E-3	3,0E-1	1,3E-4	1,1E-2	4,6E-3	-9,7E-2	-1,4E-3	4,1E-3	3,9E-3
SG9	1851	2,7E-3	3,0E-1	-4,0E-4	-5,0E-2	4,9E-3	-9,6E-2	-1,9E-4	4,4E-3	4,3E-3
SG7	1851	2,8E-3	3,2E-1	-6,3E-4	-7,2E-2	5,6E-3	-9,6E-2	-8,8E-4	4,8E-3	4,6E-3
SG10	1851	3,2E-3	3,8E-1	-1,4E-3	-1,8E-1	6,6E-3	-9,5E-2	-3,1E-4	5,6E-3	5,3E-3
SG2	716	1,0E-2	1,3E+0	2,4E-3	2,3E-1	7,4E-2	-4,1E-2	-2,1E-2	1,4E-2	1,9E-2
SG3	716	1,2E-2	1,4E+0	3,7E-3	3,8E-1	6,5E-2	-4,2E-2	-2,7E-2	1,2E-2	2,4E-2
SG4	1120	2,6E-2	3,1E+0	-1,0E-2	-1,3E+0	1,0E-1	-9,8E-2	-3,2E-2	6,3E-2	5,4E-2
SG1	1083	6,5E-2	8,7E+0	-3,9E-2	-5,1E+0	2,4E-1	-1,2E-1	-2,7E-2	1,6E-1	1,4E-1
SG8	1623	8,7E-1	1,1E+2	3,1E-2	3,6E+0	5,5E-2	-3,5E+1	-5,1E-2	3,4E-2	4,8E-2

Deve-se levar em conta nessa análise que os modelos SG5, SG6, SG7, SG9 e SG10 utilizam para a previsão da densidade 60ºF/60ºF a própria densidade do fluido 20ºC/4ºC e 1 atm. Deste modo, devem-se esperar bons resultados para esses modelos, uma vez que o modelo é responsável apenas por uma pequena correção do efeito da temperatura na densidade. A Tabela 3.3 indica que o modelo com melhor desempenho para previsão de densidade é o modelo SG5, com precisão menor do que a reprodutibilidade do método experimental ($5x10^{-4}$). Além disto, os modelos SG6 e SG9 apresentam valores de DM (em módulo) inferiores à reprodutibilidade e o modelo SG7 apresenta valor de DM próximo à reprodutibilidade, indicando também um valor para DM que pode ser considerado nulo. Por essa razão, esses modelos não foram incluídos na etapa de re-estimação.

Dentre os modelos que calculam a densidade a partir de outros dados de entrada que não uma densidade em outra temperatura, os melhores resultados ocorreram para SG2 e SG3, com precisão uma ordem de grandeza maior que a

reprodutibilidade do método experimental, e DM algumas unidades maior que a reprodutibilidade.

A Figura 3.4 apresenta os gráficos de densidade predita versus observada e os gráficos de desvios entre valores calculados e experimentais para os modelos SG2 e SG5. Claramente, há uma grande aderência entre as predições do modelo SG5 e os dados experimentais, pelos motivos já discutidos neste trabalho. O modelo SG2 também apresenta bons resultados, mas ainda passíveis de melhoria via re-estimação de parâmetros.

A partir da análise da Figura 3.5, também podem-se realizar comparações entre os modelos SG8 e SG10. O modelo SG10, assim como o modelo SG5, emprega dados de densidade $20^oC/4^oC$ para determinar o valor de densidade $60^oF/60^oF$. Deste modo, são esperados, de fato, resultados acurados. Entretanto, a previsão é ruim para um ponto experimental, indicando que pode haver incoerência nesse dado, e por isso a escala da Figura 3.5(d) não contemplou esse desvio. Por outro lado, no modelo SG8 espera-se que o procedimento de estimação de parâmetros seja capaz de melhorar a performance do modelo, uma vez que o valor de DQM é superior ao valor de DM, em módulo, e o valor de DQMR também é superior ao valor de DMR em módulo.

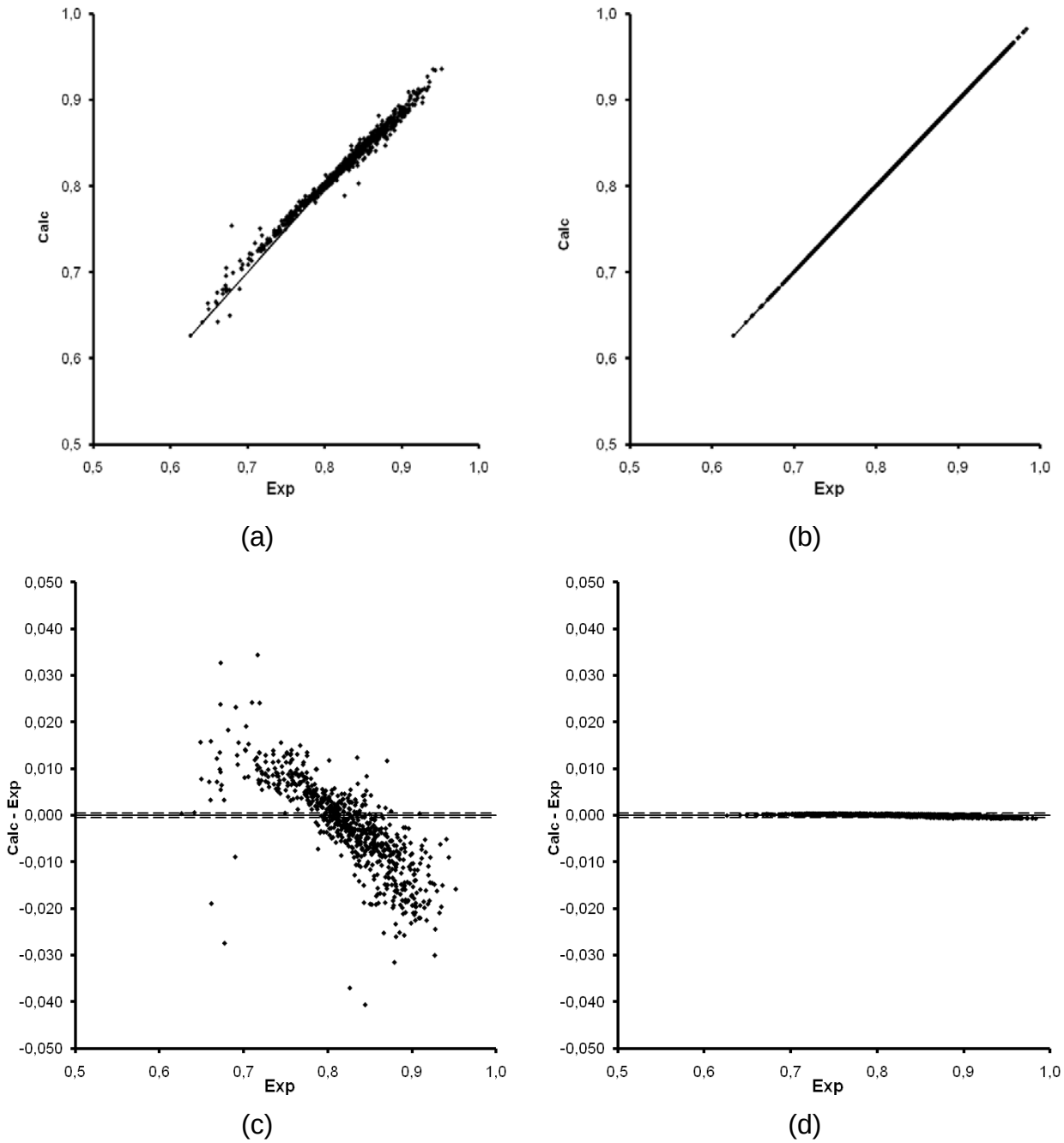


Figura 3.4. Comparação entre densidade calculado e experimental para os modelos SG2 e SG5. a) Valores calculados versus experimentais para SG2. b) Valores calculados versus experimentais para SG5. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para SG2. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para SG5.

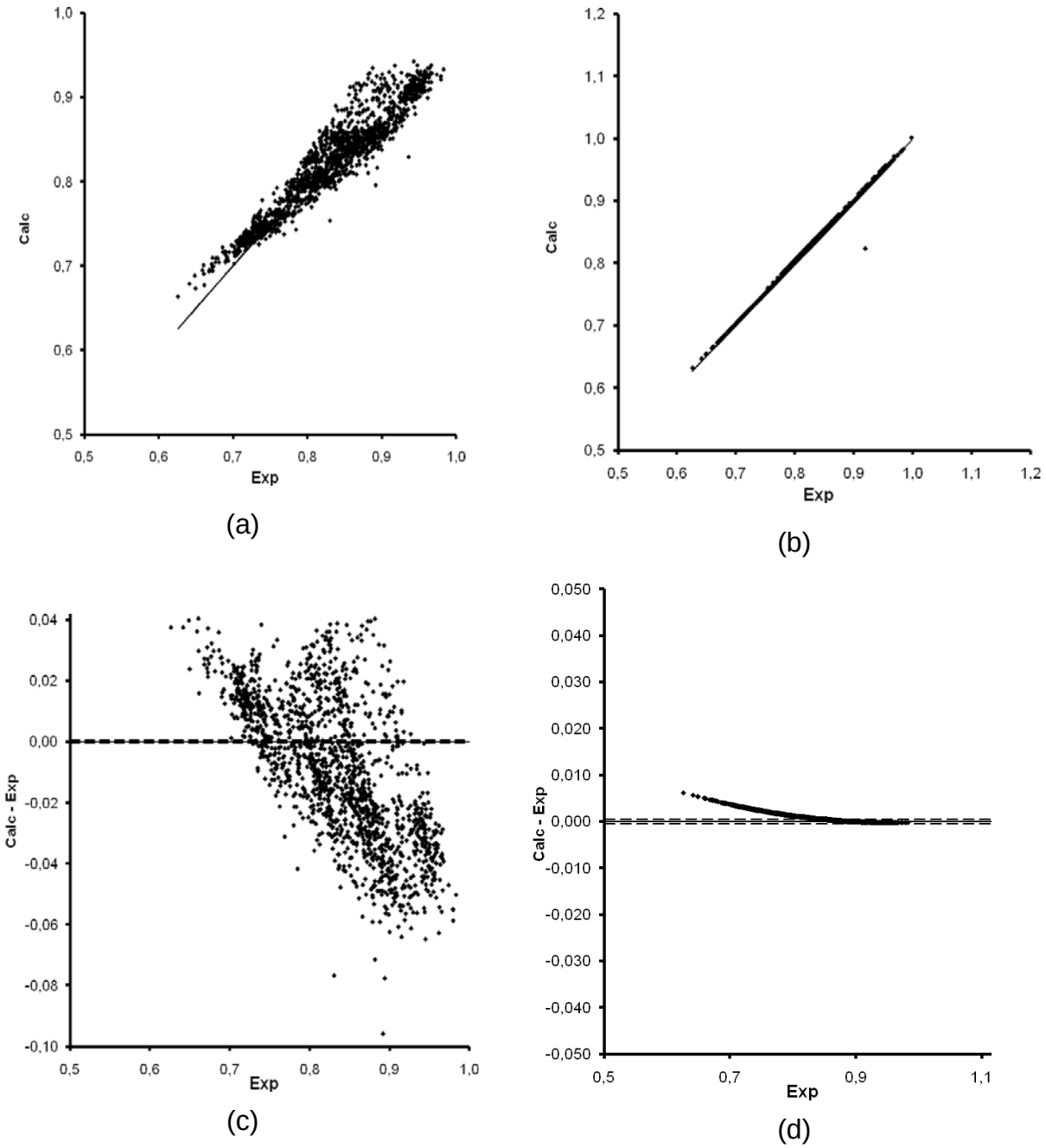


Figura 3.5. Comparação entre densidade calculado e experimental para os modelos SG8 e SG10. a) Valores calculados versus experimentais para SG8. b) Valores calculados versus experimentais para SG10. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para SG8. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para SG10.

3.2.2 Análise estatística dos modelos re-estimados

Os consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros dos modelos originais são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Desempenho estatístico consolidado dos modelos

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
SG5	1623	2,7E-4	3,0E-2	4,2E-5	2,9E-3	3,7E-4	-8,1E-4	-6,4E-4	2,9E-4	7,2E-5
SG9	1851	2,7E-3	3,0E-1	-4,0E-4	-5,0E-2	4,9E-3	-9,6E-2	-1,9E-4	4,4E-3	4,3E-3
SG6	1851	2,7E-3	3,0E-1	1,3E-4	1,1E-2	4,6E-3	-9,7E-2	-1,4E-3	4,1E-3	3,9E-3
SG7	1851	2,8E-3	3,2E-1	-6,3E-4	-7,2E-2	5,6E-3	-9,6E-2	-8,8E-4	4,8E-3	4,6E-3
SG10	1851	3,2E-3	3,8E-1	-1,4E-3	-1,8E-1	6,6E-3	-9,5E-2	-3,1E-4	5,6E-3	5,3E-3
SG3RG	716	6,0E-3	7,8E-1	-5,8E-6	2,8E-3	5,8E-2	-4,0E-2	-1,4E-2	8,7E-3	1,1E-2
SG2RG	716	7,0E-3	8,9E-1	-4,9E-5	3,9E-3	6,8E-2	-4,2E-2	-1,3E-2	1,1E-2	1,3E-2
SG2	716	1,0E-2	1,3E+0	2,4E-3	2,3E-1	7,4E-2	-4,1E-2	-2,1E-2	1,4E-2	1,9E-2
SG3	716	1,2E-2	1,4E+0	3,7E-3	3,8E-1	6,5E-2	-4,2E-2	-2,7E-2	1,2E-2	2,4E-2
SG8RG	1623	2,1E-2	2,5E+0	1,7E-6	6,3E-2	7,2E-2	-9,3E-2	-3,7E-2	4,9E-2	4,2E-2
SG4RG	1120	2,3E-2	2,7E+0	2,4E-5	8,7E-2	8,6E-2	-1,1E-1	-4,3E-2	5,0E-2	4,5E-2
SG4	1120	2,6E-2	3,1E+0	-1,0E-2	-1,3E+0	1,0E-1	-9,8E-2	-3,2E-2	6,3E-2	5,4E-2
SG1RG	1083	3,0E-2	3,8E+0	5,8E-5	1,6E-1	1,0E-1	-6,1E-2	-5,0E-2	7,3E-2	5,8E-2
SG1	1083	6,5E-2	8,7E+0	-3,9E-2	-5,1E+0	2,4E-1	-1,2E-1	-2,7E-2	1,6E-1	1,4E-1
SG8	1623	8,7E-1	1,1E+2	3,1E-2	3,6E+0	5,5E-2	-3,5E+1	-5,1E-2	3,4E-2	4,8E-2

Após a re-estimação, os indicadores estatísticos dos modelos SG3RG e SG2RG reduziram significativamente, com destaque para os valores de DM, que se tornaram bem inferiores à reprodutibilidade. No entanto, a precisão desses modelos encontra-se ainda uma ordem de grandeza acima da reprodutibilidade do método. Uma vez que para todos os modelos avaliados na Tabela 3.4 os valores de DQM são bem superiores aos valores de DM (em módulo) e os valores de DQMR também são bem superiores aos valores de DMR (em módulo), o processo de re-estimação obteve êxito. Relevante também foi a melhoria do modelo SG8 para o SG8RG, que passou do quinto (último) melhor original para terceiro melhor re-estimado, corroborando com a análise feita anteriormente para os indicadores estatísticos do modelo original.

Na Figura 3.6 são apresentados os resultados gráficos comparativos entre os modelos SG3 e SG3RG. Notadamente, a re-estimação de parâmetros foi capaz de corrigir a tendência do modelo em subestimar os valores de densidade quando a

densidade é superior a aproximadamente 0,85.

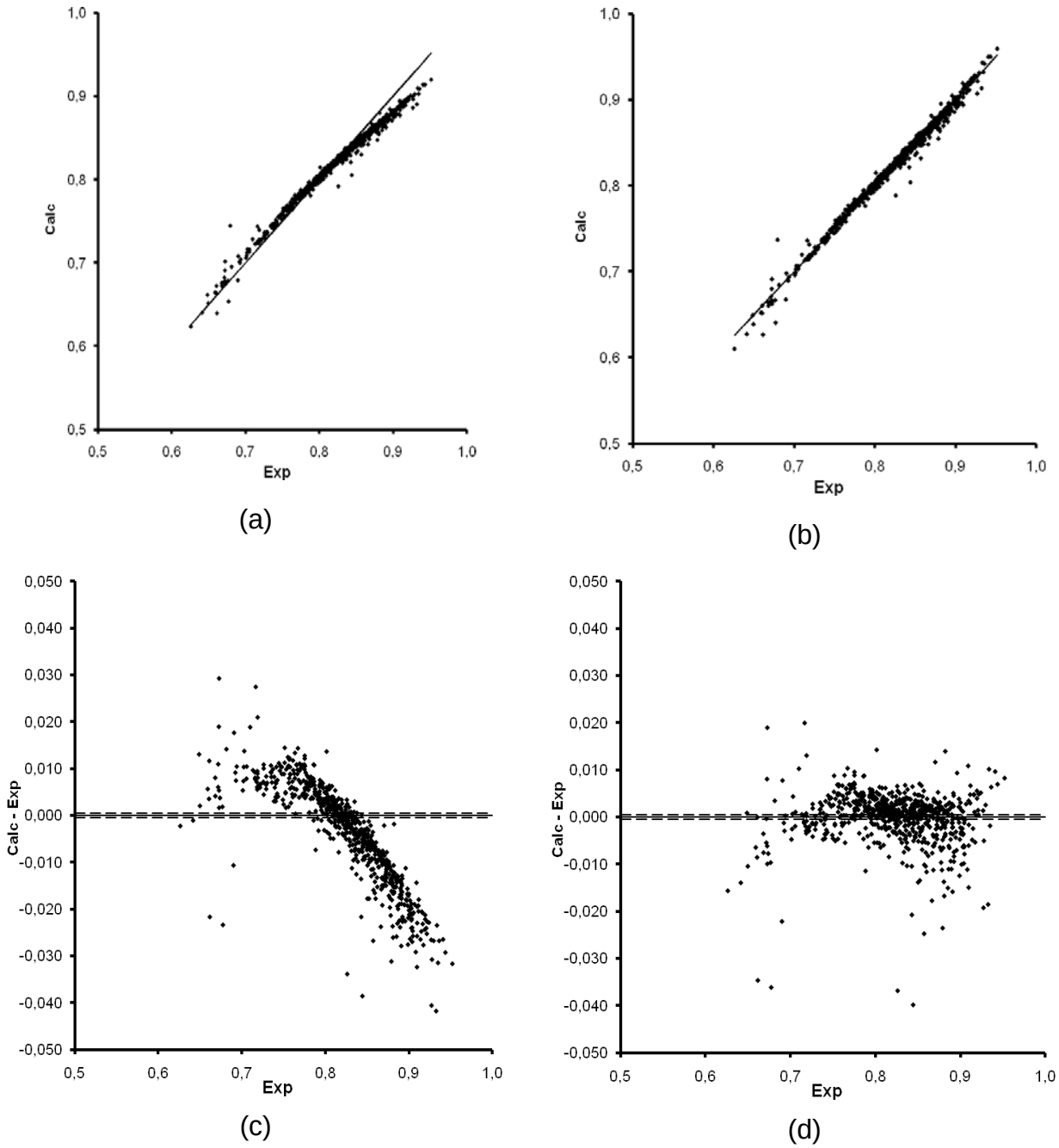


Figura 3.6. Comparação entre densidade calculado e experimental para os modelos SG3 e SG3RG. a) Valores calculados versus experimentais para SG3. b) Valores calculados versus experimentais para SG3RG. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para SG3. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para SG3RG.

Observa-se uma melhoria significativa do desempenho do modelo SG3, após a re-estimação de parâmetros. Tendo em conta que os valores de DQM são bem superiores aos valores de DM (em valores absolutos) para o modelo SG3RG, assim como DQMR é muito superior (também em módulo) a DMR, considera-se que o procedimento de re-estimação foi conduzido de maneira satisfatória, e que não há oportunidade para melhorias significativas no desempenho do modelo SG3RG.

O processo de estimação de parâmetros também gerou melhorias de desempenhos para os modelos SG4 e SG8 (gerando os modelos SG4RG e SG8RG, respectivamente). Novamente, as grandes magnitudes dos valores de DQM frente aos valores de DM e dos valores de DQMR comparados aos valores de DMR indicam que o processo de re-estimação foi adequado.

3.3 **Número de octano**

3.3.1 Análise estatística dos modelos originais

Na Tabela 3.5, são apresentados os indicadores estatísticos obtidos a partir da avaliação estatística do modelo de mistura de 2ª ordem para previsão do número de octano de frações de petróleo.

Tabela 3.5. Análise estatística do modelo original

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
MON1	125	1,7E+1	3,4E+1	-1,5E+1	-2,9E+1	9,6E+0	-3,8E+1	-3,2E+1	1,4E+0	2,6E+1

Para este modelo, o DM é 50 vezes a reprodutibilidade (0,3) do método experimental para esta variável. Além disso, observa-se também que DM e DQM estão próximos, tanto quanto DQMR e DMR, indicando que o modelo pode ser facilmente melhorado a partir de translação e rotação do modelo calculado. A partir da Figura 3.7(a), pode-se confirmar que uma simples mudança levaria a previsões muito mais próximas dos valores experimentais.

Ainda observando a Tabela 3.5, verifica-se que a região de confiabilidade dos

desvios engloba praticamente apenas valores negativos e apresenta simetria em relação à média (DM), o que pode ser confirmado ao se comparar os valores relativos aos percentís 2,5% e 97,5% com o DM. De uma forma geral o desempenho do modelo foi ruim, uma vez que sua precisão superou, praticamente, em duas ordens de grandeza a reprodutibilidade do método experimental.

3.3.2 Análise estatística do modelo re-estimado

A Tabela 3.6 lista os resultados consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros dos modelos originais.

Tabela 3.6 Desempenho estatístico consolidado do modelo

Modelo	N° de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
MON1RG	125	6,6E+0	1,7E+1	6,2E-3	2,4E+0	2,6E+1	-2,4E+1	-1,2E+1	1,3E+1	1,2E+1
MON1	125	1,7E+1	3,4E+1	-1,5E+1	-2,9E+1	9,6E+0	-3,8E+1	-3,2E+1	1,4E+0	2,6E+1

A re-estimação dos parâmetros do modelo reduziu consideravelmente o DM, levando-o a valores menores que a reprodutibilidade experimental. Além disso, a região de confiabilidade dos desvios se manteve simétrica em relação à média (DM), porém, agora, engloba tanto valores positivos quanto negativos, o que pode ser confirmado ao se comparar os valores relativos aos percentís 2,5% e 97,5% com o DM e observando a Figura 3.7(b).

Uma vez que os DQM são bem maiores que os DM em módulo, e os DQMR são bem maiores que os DMR em módulo, não há oportunidade significativa para novo ajuste do modelo, indicando que o processo de re-estimação obteve êxito.

Apesar da precisão do modelo com parâmetros re-estimados ser menos da metade do valor obtido com o modelo original, ele é ainda 40 vezes maior que a reprodutibilidade do método experimental. Esse resultado indica que a abordagem empregada por esse modelo de segunda ordem não foi capaz de representar de forma satisfatória os dados experimentais disponíveis para MON.

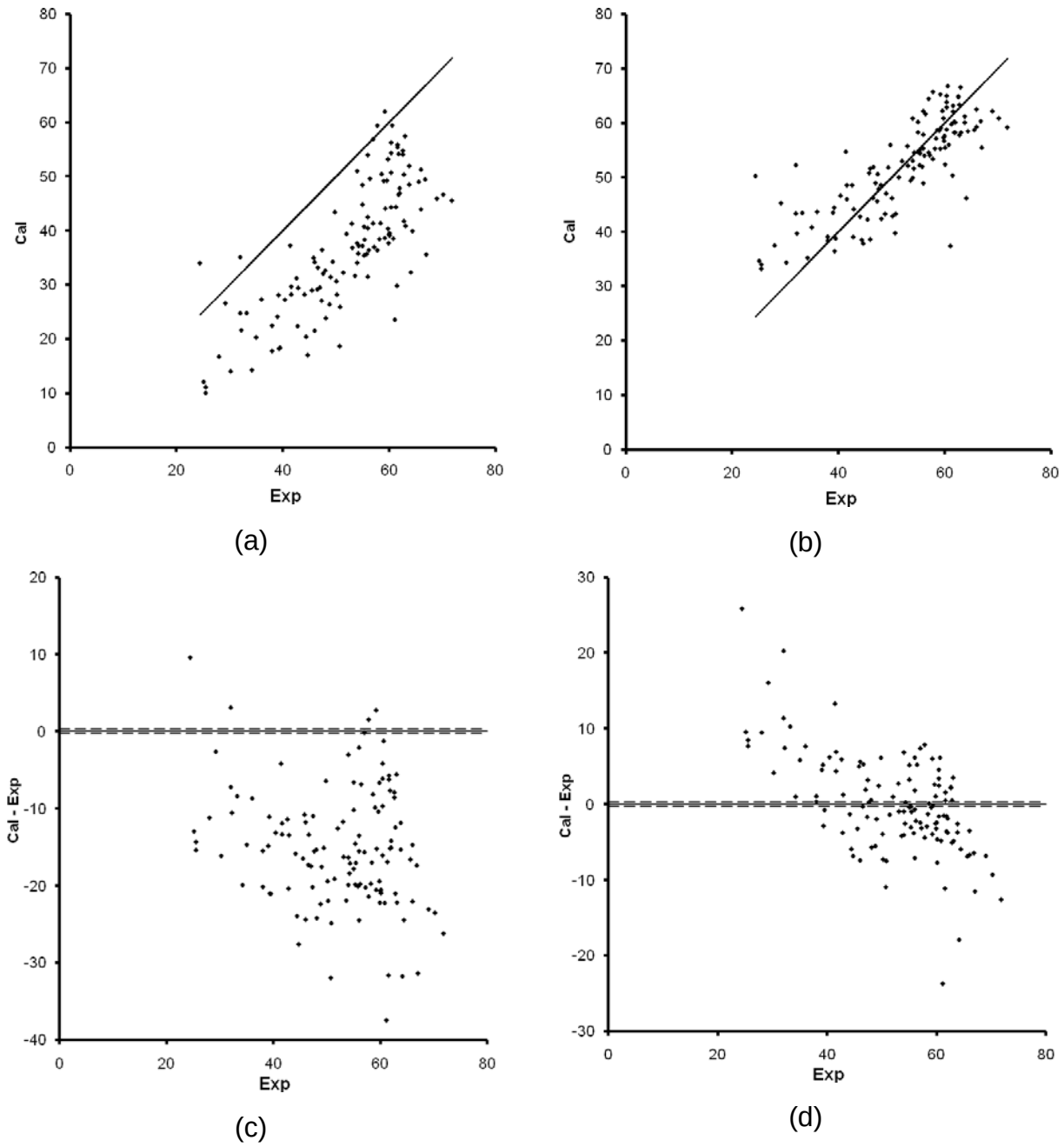


Figura 3.7. Comparação entre número de octano calculado e experimental para as correlações MON1 e MON1RG. a) Valores preditos versus observados para MON1. b) Valores preditos versus observados para MON1RG. c) Desvios entre valores preditos e observados para MON1. d) Desvios entre valores preditos e observados para MON1RG.

Na Figura 3.7, são apresentados os gráficos de MON preditivo pelos modelos MON1 e MON1RG (3.7a e 3.7b, respectivamente) com valores de RON calculado pela

eq (50) versus os valores de MON observados experimentalmente, bem como os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os mesmos (3.7c e 3.7d, respectivamente) versus os valores de MON observados experimentalmente. Em uma análise qualitativa, pode-se concluir que o desempenho do modelo original é ruim, com previsões sistematicamente menores do que os valores observados experimentalmente. Como pode ser observado na Figura 3.7(b), a re-estimação permitiu que a tendência do modelo de subestimar os dados experimentais fosse sanada.

3.4 **Pressão de vapor Reid**

3.4.1 Análise estatística dos modelos originais

Na Tabela 3.7, contemplam-se os indicadores estatísticos obtidos a partir da avaliação estatística do modelo de 2ª ordem para previsão da PVR de frações de petróleo.

Tabela 3.7. Análise estatística do modelo original

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
PVR1	201	1,5E-1	4,1E+1	-1,2E-1	-3,5E+1	1,1E-1	-4,7E-1	-4,3E-1	-4,4E-4	2,8E-1

Como observado na Tabela 3.7, o modelo estudado apresenta precisão maior do que 5 vezes a reprodutibilidade do método experimental (0,052 bar), e o intervalo de confiança dos desvios só apresenta valores negativos. O DQM é bem próximo ao módulo de DM, assim como o DQMR é próximo ao módulo de DMR, indicando oportunidade significativa para ajuste do modelo pelo simples deslocamento dos valores calculados por uma constante ou pela simples multiplicação dos resultados por uma constante.

3.4.2 Análise estatística do modelo re-estimado

Os resultados consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros do modelo original são apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Desempenho estatístico consolidado do modelo

Modelo	N° de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
PVR1RG	201	8,6E-2	2,5E+1	-3,8E-4	5,3E+0	2,0E-1	-3,4E-1	-2,6E-1	1,1E-1	2,0E-1
PVR1	201	1,5E-1	4,1E+1	-1,2E-1	-3,5E+1	1,1E-1	-4,7E-1	-4,3E-1	-4,4E-4	2,8E-1

Analisando a Tabela 3.8 verifica-se que o módulo de DM é bem menor do que a reprodutibilidade do método experimental, indicando que os desvios médios após re-estimação podem ser considerados nulos. Uma vez que o DQM é bem maior que o DM em módulo, e o DQMR é bem maior que o DRM em módulo, não há oportunidade significativa para novo ajuste do modelo, resultando que o processo de re-estimação obteve êxito. A precisão do modelo re-estimado manteve-se significativamente acima da reprodutibilidade experimental, indicando que mesmo após a re-estimação a correlação não foi capaz de representar os dados experimentais com desvios dentro da incerteza do método. Entretanto, após re-estimação, os desvios tornaram-se menos descentralizados.

Na Figura 3.8, são apresentados os gráficos de PVR experimental versus observada e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para o modelo estudado. Pode-se observar que o modelo original tende a subestimar o valor de PVR, enquanto o modelo com parâmetros re-estimados reduziu essa tendência. Entretanto, pode-se também perceber que há um grupo de dados experimentais com valores altos de PVR que parece fugir ao comportamento explicado pelo modelo re-estimado. Esse fato é o responsável pela assimetria dos erros citada anteriormente.

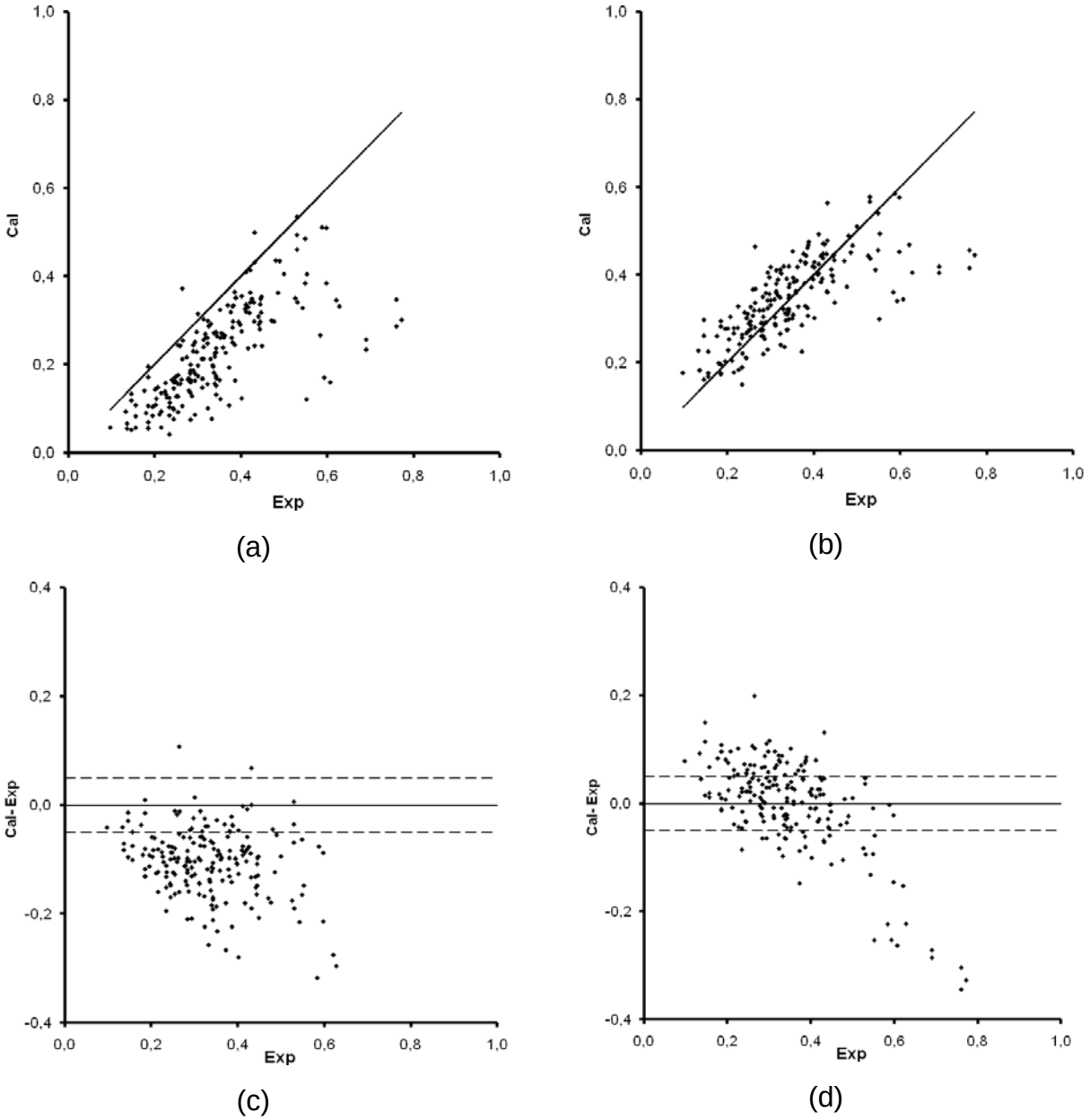


Figura 3.8. Comparação entre PVR calculado e experimental para as correlações PVR1 e PVR1RG. a) Valores calculados versus experimentais para PVR1. b) Valores calculados versus experimentais para PVR1RG. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para PVR1. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para PVR1RG.

3.5 **Composição PNA**

3.5.1 Análise estatística dos modelos originais de teores de parafinas

Os resultados das avaliações dos modelos de 2ª ordem para previsão da composição de teores de parafinas encontram-se disponíveis na Tabela 3.9, sendo os modelos ordenados em ordem decrescente de desempenho de previsão.

Tabela 3.9. Análise estatística dos modelos originais de parafinas

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
PF1	211	8,3E-2	1,9E+1	2,6E-2	7,8E+0	5,0E-1	-2,4E-1	-1,1E-1	1,7E-1	1,5E-1
PF4	354	1,1E-1	3,4E+1	5,3E-2	1,7E+1	3,0E-1	-2,1E-1	-1,2E-1	2,3E-1	2,2E-1
PF8	212	1,1E-1	3,4E+1	7,2E-2	2,1E+1	2,7E-1	-1,9E-1	-9,1E-2	2,2E-1	2,0E-1
PF5	212	1,2E-1	3,4E+1	8,1E-2	2,2E+1	2,9E-1	-2,0E-1	-8,6E-2	2,4E-1	2,2E-1
PF11	212	1,3E-1	4,1E+1	-7,4E-2	-2,2E+1	3,3E-1	-3,8E-1	-2,9E-1	1,2E-1	2,6E-1
PF3	212	1,3E-1	5,0E+1	7,8E-2	2,4E+1	6,5E-1	-1,8E-1	-4,7E-2	3,0E-1	2,6E-1
PF9	241	1,3E-1	7,6E+1	5,4E-2	2,5E+1	3,1E-1	-5,1E-1	-2,1E-1	2,3E-1	2,3E-1
PF2	212	2,1E-1	7,2E+1	1,8E-1	5,0E+1	7,4E-1	-1,8E-2	2,2E-2	3,9E-1	3,7E-1
PF7	212	2,5E-1	4,3E+1	-1,4E-1	-1,6E+1	2,8E-1	-7,1E-1	-5,9E-1	1,9E-1	5,1E-1
PF6	212	3,4E-1	1,0E+2	3,1E-1	8,2E+1	5,5E-1	-1,5E-1	6,3E-3	5,1E-1	4,9E-1
PF12	290	4,9E-1	1,1E+2	-1,9E-1	-9,0E+0	7,5E-1	-9,9E-1	-8,6E-1	6,0E-1	8,2E-1

Como pode ser analisado na Tabela 3.9, o melhor resultado para previsão de teor de parafinas ocorreu para o modelo PF1, que apresenta DQM e DM mais próximos de zero, embora os valores para DQMR e DMR sejam relativamente altos. A precisão do modelo, de cerca de quatro vezes a reprodutibilidade experimental (0,039), é um resultado razoável no contexto de engenharia ao se considerar o desempenho global de correlações dessa natureza. Nessa análise, observa-se também que as correlações PF4, PF8 e PF5 apresentam desempenhos semelhantes, com precisão cerca de 5 vezes a reprodutibilidade do método. Entretanto, todos os modelos apresentam deficiências na previsão dessa propriedade para os dados do banco avaliado.

Para todos os modelos originais, exceto PF2 e PF6, a região de confiabilidade dos desvios engloba valores positivos e negativos. Os modelos PF3, PF6, PF7, PF9 e

PF12 apresentaram forte assimetria na distribuição dos desvios em relação à média, o que pode ser confirmado ao se comparar os valores relativos aos percentís 2,5% e 97,5% com o DM.

Na Figura 3.9 são apresentados os gráficos com predições do teor de parafinas (predito versus observado), bem como os gráficos de desvios entre valores calculados e experimentais para os modelos PF6 e PF1. Uma análise qualitativa indica que o modelo PF6 apresenta desempenho ruim, o que é absolutamente concordante com os resultados da Tabela 3.9. A previsão do modelo PF1 é mais satisfatória, apresentando boa aderência aos resultados experimentais, novamente em concordância com as informações da Tabela 3.9.

Ainda na Figura 3.9 (Figura 3.9c), nota-se que o modelo PF6 superestima o valor do teor de parafinas em boa parte da faixa de composições, a menos da região rica em parafinas, onde o modelo subestima essa propriedade. Os resultados da Figura 3.9d indicam que o modelo PF1 apresenta razoável aderência aos dados experimentais.

A partir da análise da Figura 3.10, também se pode realizar comparações entre os modelos PF8 e PF9. O modelo PF8 apresenta razoável aderência aos dados experimentais, embora superestime o teor de parafinas na maior parte do domínio analisado. Por outro lado, o modelo PF9 apresenta tendência a superestimar os teores parafínicos para pontos onde a fração parafínica é pequena e de subestimar estes teores quando a fração de parafinas é grande. Tal comportamento é claramente notado na Figura 3.10d.

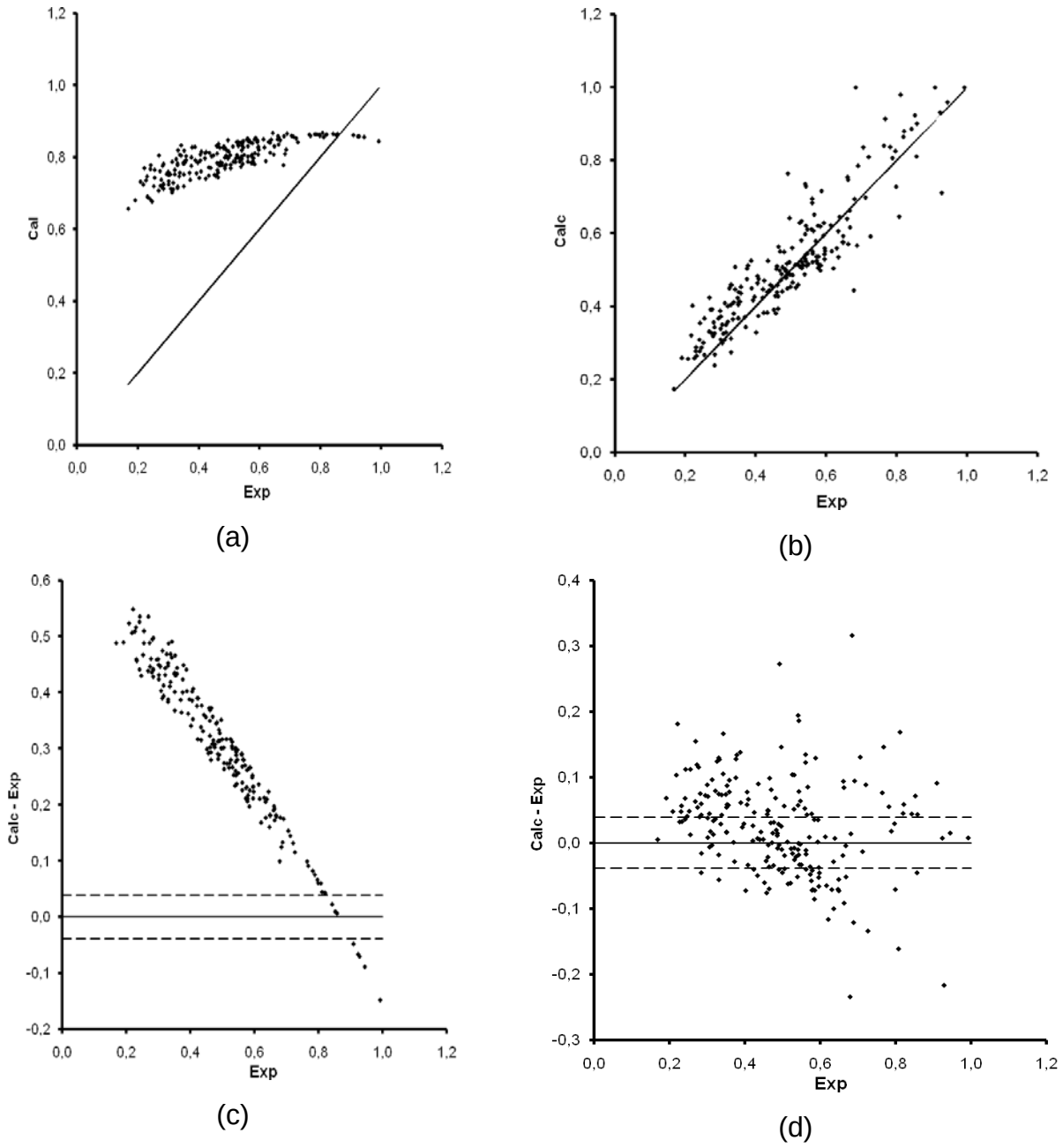


Figura 3.9. Comparação entre parafinas calculado e experimental para os modelos PF6 e PF1. a) Valores calculados versus experimentais para PF6. b) Valores calculados versus experimentais para PF1. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para PF6. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para PF1.

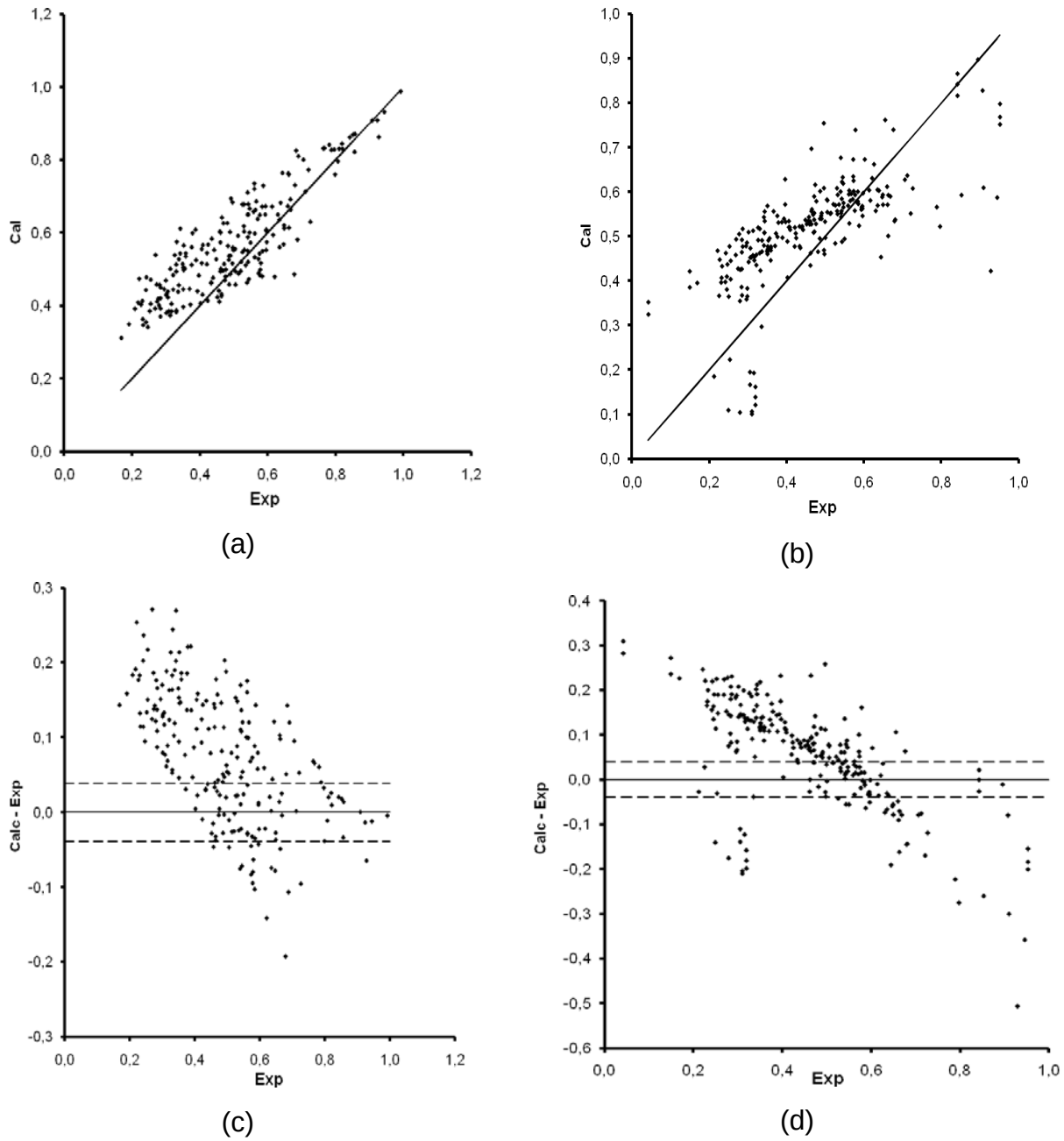


Figura 3.10. Comparação entre parafinas calculado e experimental para os modelos PF8 e PF9. a) Valores calculados versus experimentais para PF8. b) Valores calculados versus experimentais para PF9. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para PF8. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para PF9.

3.5.2 Análise estatística dos modelos re-estimados

Os dados consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros dos modelos originais para teores de parafinas são apresentados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de teor de parafinas

Modelo	N° de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
PF4RG	354	5,7E-2	1,3E+1	-5,6E-4	6,3E-1	1,5E-1	-2,3E-1	-1,3E-1	1,1E-1	1,1E-1
PF11RG	212	6,2E-2	1,4E+1	-1,1E-3	9,1E-1	2,6E-1	-2,8E-1	-1,1E-1	1,1E-1	1,1E-1
PF12RG	290	6,2E-2	1,3E+1	3,9E-4	1,6E+0	2,6E-1	-1,7E-1	-1,3E-1	9,6E-2	1,2E-1
PF1RG	211	7,3E-2	1,8E+1	1,7E-4	3,0E+0	2,3E-1	-2,6E-1	-1,3E-1	1,3E-1	3,5E-2
PF8RG	212	8,2E-2	2,1E+1	3,8E-5	3,1E+0	2,1E-1	-2,6E-1	-1,3E-1	1,6E-1	1,5E-1
PF5RG	212	8,2E-2	2,1E+1	3,8E-5	3,1E+0	2,1E-1	-2,6E-1	-1,3E-1	1,6E-1	1,5E-1
PF1	211	8,3E-2	1,9E+1	2,6E-2	7,8E+0	5,0E-1	-2,4E-1	-1,1E-1	1,7E-1	1,5E-1
PF9RG	241	9,0E-2	2,6E+1	-5,3E-4	4,0E+0	2,4E-1	-4,9E-1	-2,1E-1	1,6E-1	1,8E-1
PF7RG	212	9,2E-2	2,3E+1	-1,3E-7	3,1E+0	2,2E-1	-2,9E-1	-1,9E-1	1,7E-1	1,8E-1
PF6RG	212	9,4E-2	2,2E+1	-1,9E-5	3,1E+0	2,1E-1	-4,0E-1	-2,2E-1	1,7E-1	1,7E-1
PF3RG	212	1,1E-1	4,0E+1	3,3E-4	6,5E+0	5,9E-1	-2,1E-1	-1,2E-1	2,1E-1	1,8E-1
PF2RG	212	1,1E-1	4,0E+1	3,5E-4	6,6E+0	6,0E-1	-1,8E-1	-1,2E-1	2,2E-1	1,8E-1
PF4	354	1,1E-1	3,4E+1	5,3E-2	1,7E+1	3,0E-1	-2,1E-1	-1,2E-1	2,3E-1	2,2E-1
PF8	212	1,1E-1	3,4E+1	7,2E-2	2,1E+1	2,7E-1	-1,9E-1	-9,1E-2	2,2E-1	2,0E-1
PF5	212	1,2E-1	3,4E+1	8,1E-2	2,2E+1	2,9E-1	-2,0E-1	-8,6E-2	2,4E-1	2,2E-1
PF11	212	1,3E-1	4,1E+1	-7,4E-2	-2,2E+1	3,3E-1	-3,8E-1	-2,9E-1	1,2E-1	2,6E-1
PF3	212	1,3E-1	5,0E+1	7,8E-2	2,4E+1	6,5E-1	-1,8E-1	-4,7E-2	3,0E-1	2,6E-1
PF9	241	1,3E-1	7,6E+1	5,4E-2	2,5E+1	3,1E-1	-5,1E-1	-2,1E-1	2,3E-1	2,3E-1
PF2	212	2,1E-1	7,2E+1	1,8E-1	5,0E+1	7,4E-1	-1,8E-2	2,2E-2	3,9E-1	3,7E-1
PF7	212	2,5E-1	4,3E+1	-1,4E-1	-1,6E+1	2,8E-1	-7,1E-1	-5,9E-1	1,9E-1	5,1E-1
PF6	212	3,4E-1	1,0E+2	3,1E-1	8,2E+1	5,5E-1	-1,5E-1	6,3E-3	5,1E-1	4,9E-1
PF12	290	4,9E-1	1,1E+2	-1,9E-1	-9,0E+0	7,5E-1	-9,9E-1	-8,6E-1	6,0E-1	8,2E-1

Uma análise da Tabela 3.10 indica que o processo de re-estimação de parâmetros foi bem sucedido, uma vez que os DQM são bem maiores que os DM em módulo, e os DQMR são também bem maiores que os DMR em módulo, o que sugere não haver oportunidade significativa para novo ajuste de parâmetros do modelo. Portanto, considera-se que o processo de otimização foi efetivo. O melhor resultado

para a previsão dos novos modelos do teor de parafinas ocorreu para os modelos PF4RG e PF11RG pela análise da DQM, com precisão de cerca de três vezes a reprodutibilidade do método experimental. Entretanto, o modelo PF1RG apresentou o melhor resultado pela análise da precisão, com valor até um pouco abaixo da reprodutibilidade experimental. Com exceção dos modelos PF3RG e PF2RG, a re-estimação levou a desvios simétricos em relação à média. Esses modelos com pior simetria de desvios geraram ainda valores de DQMR e DMR mais elevados que as outras correlações re-estimadas.

Na Figura 3.11, são apresentados os resultados gráficos comparativos entre os modelos PF3 (original) e PF3RG (após re-estimação de parâmetros). Neste caso, a tendência de superestimar os teores de parafinas do modelo PF3 foi corrigida pela obtenção de novos parâmetros do modelo (PF3RG). Tal resultado pode ser verificado por uma comparação entre as Figuras 3.11c e 3.11d. Ainda assim, o modelo PF3RG não deve ser considerado entre os melhores modelos para teor de parafinas, conforme indicam os resultados consolidados da Tabela 3.10.

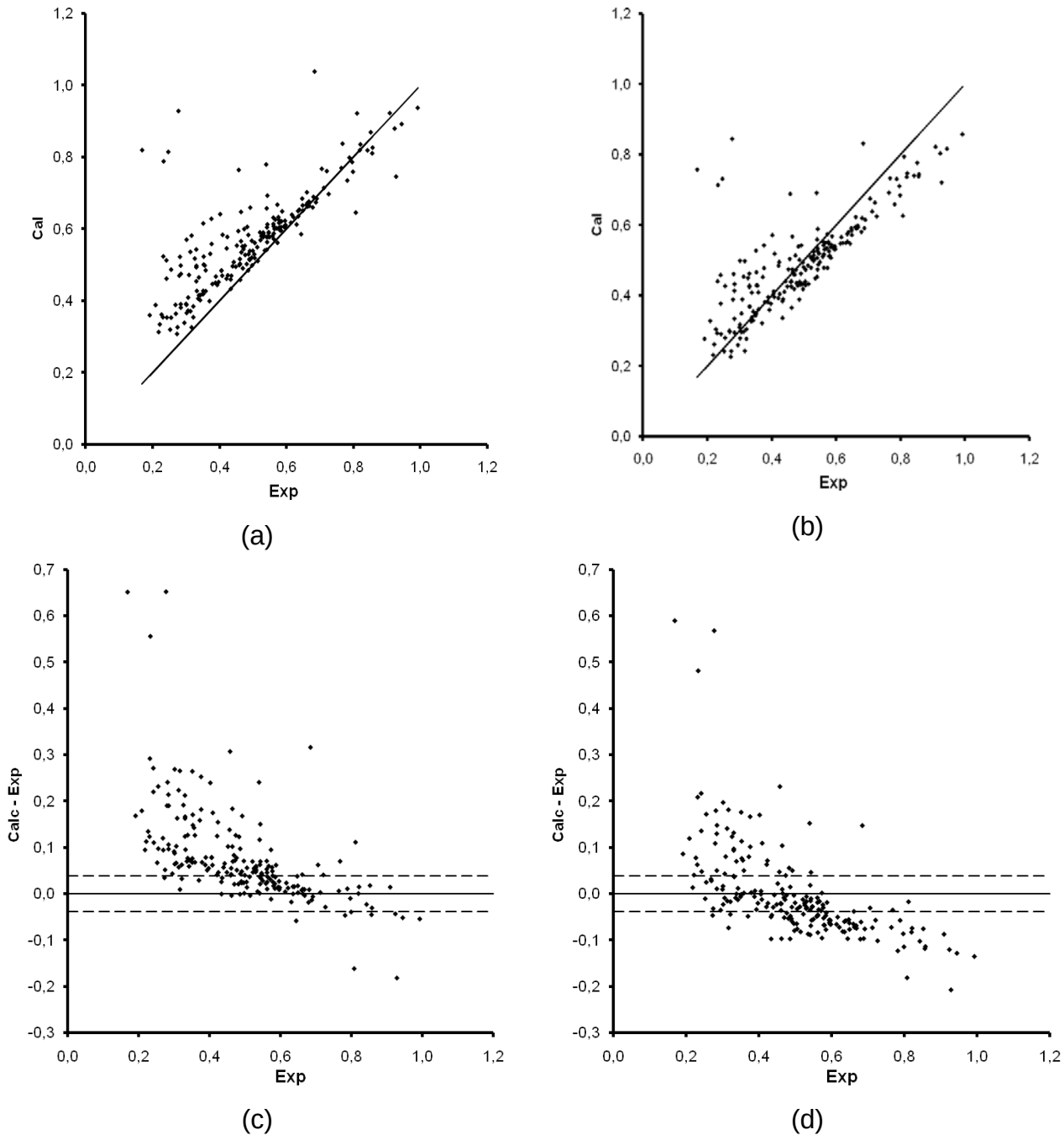


Figura 3.11. Comparação entre parafinas calculado e experimental para os modelos PF3 e PF3RG. a) Valores calculados versus experimentais para PF3. b) Valores calculados versus experimentais para PF3RG. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para PF3. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para PF3RG.

3.5.3 Análise estatística dos modelos originais de teores de naftênicos

Os resultados das avaliações dos modelos de 2ª ordem para previsão da composição de teores de naftênicos encontram-se disponíveis na Tabela 3.11, sendo os modelos ordenados em ordem decrescente de desempenho de previsão.

Tabela 3.11. Análise estatística dos modelos originais de naftênicos

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
NF3	212	9,7E-2	9,9E+1	1,7E-2	2,0E+1	3,0E-1	-5,5E-1	-1,7E-1	1,6E-1	1,7E-1
NF9	171	9,9E-2	8,0E+1	-1,0E-2	1,2E+1	4,8E-1	-2,5E-1	-2,0E-1	1,6E-1	1,8E-1
NF1	211	1,2E-1	6,3E+1	-7,6E-3	8,2E+0	3,2E-1	-7,3E-1	-2,1E-1	2,0E-1	2,1E-1
NF2	212	1,3E-1	9,0E+1	-8,9E-2	-1,2E+1	1,2E-1	-3,2E-1	-3,0E-1	6,4E-2	2,5E-1
NF8	212	1,5E-1	3,9E+1	-8,2E-2	-1,5E+1	1,9E-1	-3,7E-1	-3,0E-1	1,4E-1	2,8E-1
NF7	212	1,7E-1	2,2E+2	-1,1E-1	-2,6E+0	2,2E-1	-4,1E-1	-3,5E-1	1,1E-1	3,3E-1
NF4	212	1,8E-1	4,1E+1	-1,2E-1	-2,8E+1	1,4E-1	-4,1E-1	-3,5E-1	8,9E-2	3,2E-1
NF5	212	1,8E-1	4,3E+1	-1,3E-1	-3,0E+1	1,3E-1	-4,1E-1	-3,5E-1	8,4E-2	3,2E-1
NF6	212	2,0E-1	1,7E+2	-1,6E-1	-2,2E+1	1,7E-1	-4,5E-1	-3,9E-1	6,6E-2	3,7E-1
NF12	223	2,4E-1	5,3E+1	-1,8E-1	-3,8E+1	2,3 E-1	-5,5E-1	-4,8E-1	1,1E-1	4,5E-1
NF11	354	3,7E-1	1,0E+2	-3,5E-1	-1,0E+2	-7,1E-3	-6,6E-1	-5,9E-1	-1,0E-1	5,7E-1

Observando a Tabela 3.11, os melhores resultados para a previsão do teor de naftênicos ocorrem para os modelos NF3 e NF9, tanto pela análise de DQM quanto de precisão. Uma vez que a precisão média do método experimental para a faixa de composição do banco estudado é de 0,055, esses modelos apresentam precisão aproximadamente três vezes a reprodutibilidade média do método, sendo esse um bom desempenho para aplicação em engenharia. No outro extremo, o modelo NF11, embora com resultados ruins, apresenta uma oportunidade para a re-estimação de parâmetros, uma vez que os pares DQM e DM (em módulo) e DQMR e DMR (em módulo) apresentam valores bem próximos.

Ainda observando a Tabela 3.11, verifica-se que a região de confiabilidade dos desvios engloba valores positivos e negativos, exceto para o modelo NF11 que só apresenta desvios negativos. A região de confiança de todos os modelos é aproximadamente simétrica, exceto para NF12.

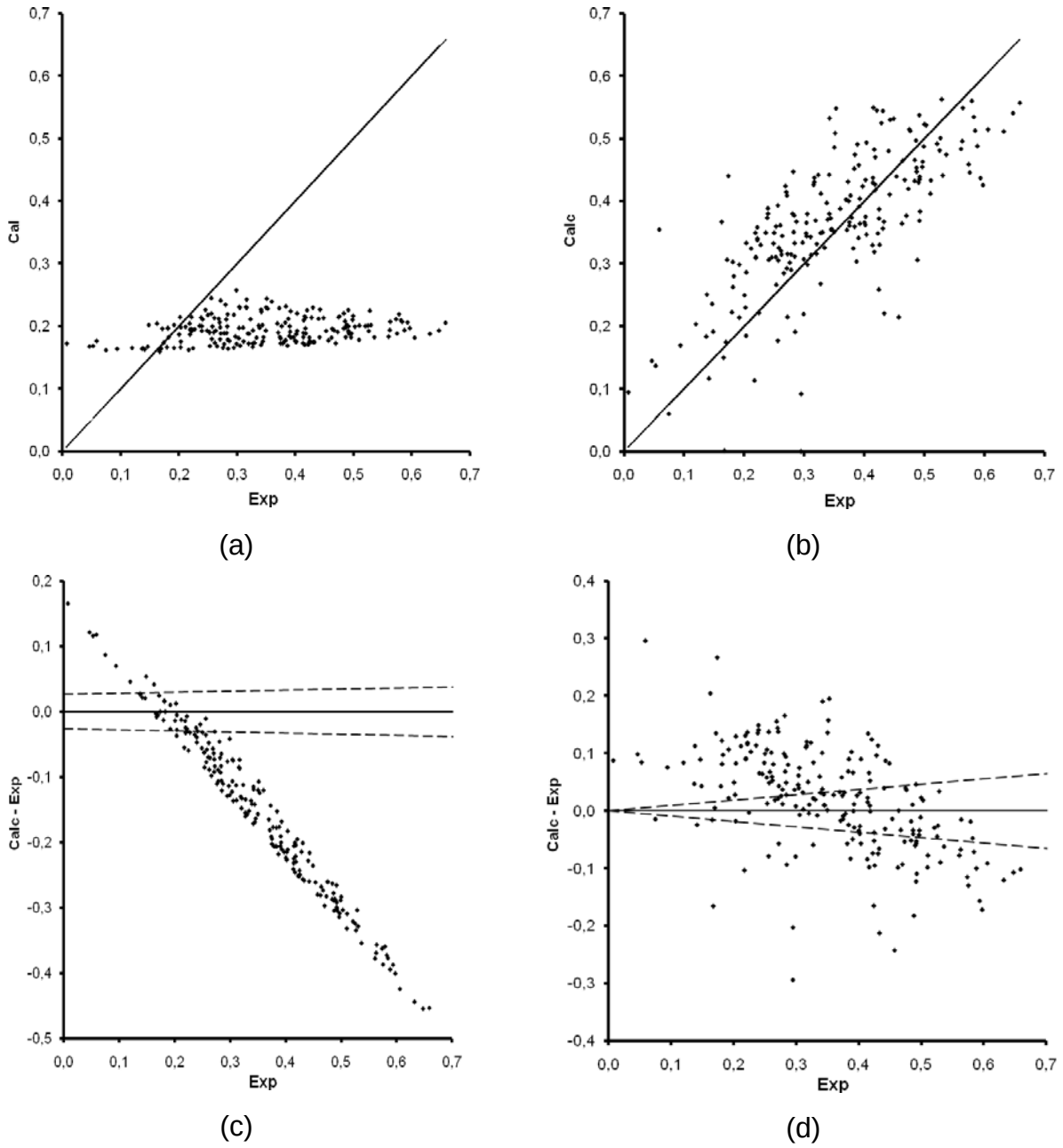


Figura 3.12. Comparação entre naftênicos calculado e experimental para os modelos NF6 e NF3. a) Valores calculados versus experimentais para NF6. b) Valores calculados versus experimentais para NF3. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para NF6. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para NF3.

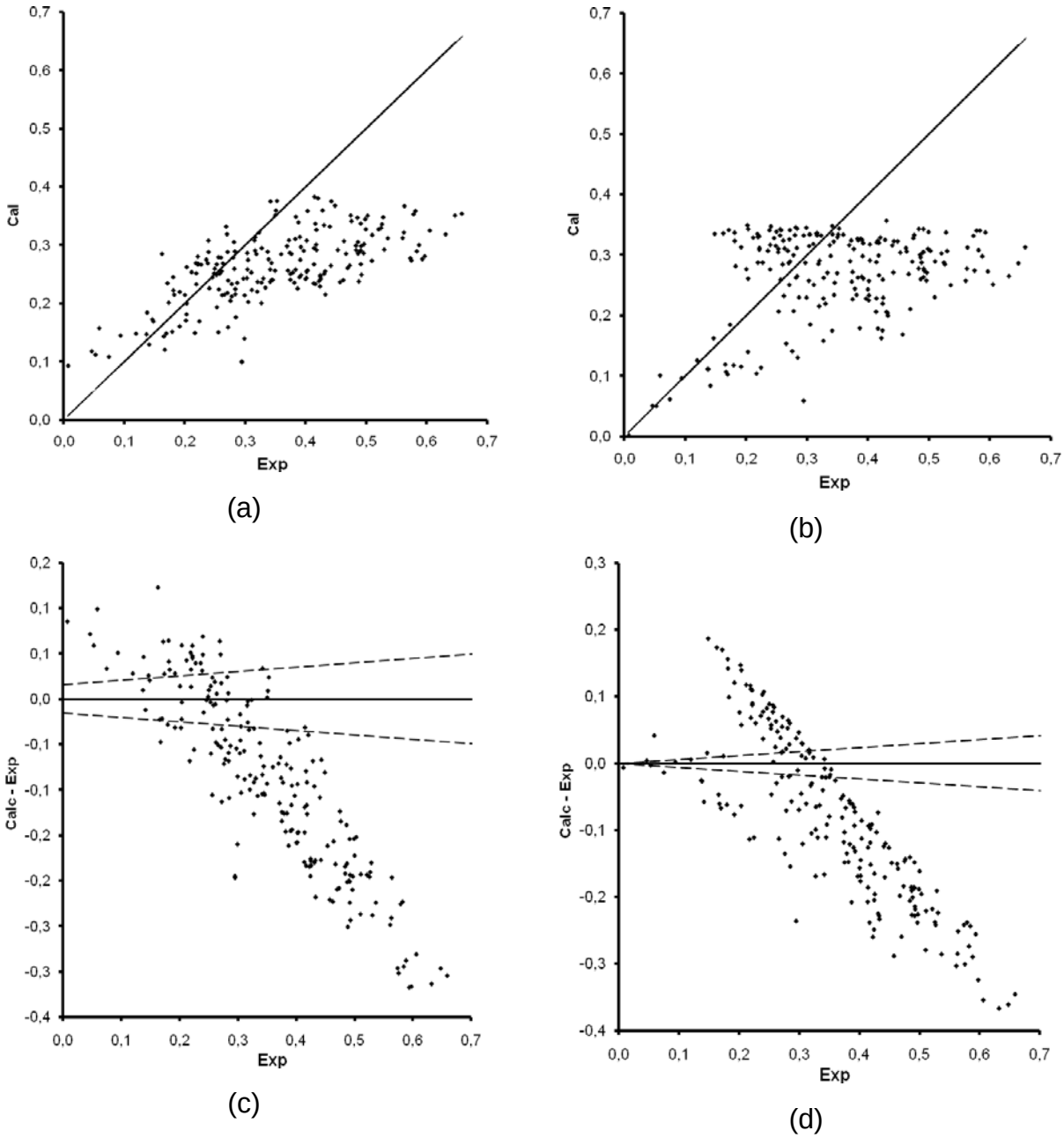


Figura 3.13. Comparação entre naftênicos calculado e experimental para os modelos NF2 e NF8. a) Valores calculados versus experimentais para NF2. b) Valores calculados versus experimentais para NF8. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para NF2. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para NF8.

A Figura 3.12 apresenta os valores de teores de naftênicos preditos versus observados e os gráficos de desvios entre os valores calculados e experimentais para os modelos NF6 e NF3. Conforme já indicavam os resultados da Tabela 3.11, o modelo NF6 não apresenta bom desempenho com os parâmetros originais, enquanto que o modelo NF3 apresenta razoável aderência aos dados experimentais de teores de naftênicos.

Os resultados gráficos para os modelos NF2 e NF8 são apresentados na Figura 3.13. Nenhum dos dois modelos apresenta bons resultados com os parâmetros originais. De fato, ambos os modelos tendem a subestimar o teor de naftênicos para valores dessa variável acima de 0,35.

3.5.4 Análise estatística dos modelos re-estimados

Os dados consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros dos modelos originais para teores de naftênicos são apresentados na Tabela 3.12.

Após a re-estimação, os indicadores estatísticos dos modelos NF12RG e NF11RG reduziram significativamente. A precisão desses modelos passou para cerca de duas vezes a reprodutibilidade do método experimental.

Nota-se que a tendência a subestimar os teores de naftênicos do modelo NF12 foi corrigida no processo de re-estimação de parâmetros. Observa-se, na Tabela 3.12, que os valores de DQM são bem maiores que os DM em módulo, e os DQMR são bem maiores que os DMR em módulo, apontando para o sucesso da re-estimação de parâmetros.

Relevante também foi a melhoria do modelo NF11 para o NF11RG, que passou do último melhor original para segundo melhor re-estimado, evidenciando a importância do processo de re-estimação para o cálculo do teor de naftênicos de cortes de petróleos nacionais, que em geral contém maior teor dessa propriedade do que outros petróleos internacionais.

Os DM de todos os modelos após re-estimação, em módulo, são muito menores do que a reprodutibilidade do método, indicando a eficiência do processo de re-

estimação. Após re-estimação todos os intervalos de confiança são simétricos em relação a DM.

Tabela 3.12. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de teor de naftênicos

Modelo	N° de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
NF12RG	223	6,2E-2	1,3E+1	3,9E-4	1,6E+0	2,6E-1	-1,7E-1	-1,3E-1	9,6E-2	1,2E-1
NF11RG	354	6,2E-2	1,4E+1	-1,1E-3	9,1E-1	2,6E-1	-2,8E-1	-1,1E-1	1,1E-1	1,1E-1
NF2RG	212	9,2E-2	1,2E+2	-4,0E-4	1,8E+1	2,5E-1	-3,8E-1	-1,8E-1	1,4E-1	1,7E-1
NF3RG	212	9,1E-2	1,2E+2	5,8E-4	1,8E+1	2,5E-1	-3,0E-1	-1,8E-1	1,4E-1	1,7E-1
NF9RG	171	9,6E-2	8,4E+1	-7,7E-4	1,4E+1	5,5E-1	-2,6E-1	-1,8E-1	1,6E-1	1,8E-1
NF3	212	9,7E-2	9,9E+1	1,7E-2	2,0E+1	3,0E-1	-5,5E-1	-1,7E-1	1,6E-1	1,7E-1
NF9	171	9,9E-2	8,0E+1	-1,0E-2	1,2E+1	4,8E-1	-2,5E-1	-2,0E-1	1,6E-1	1,8E-1
NF1RG	211	1,1E-1	1,8E+2	-1,2E-3	2,7E+1	3,3E-1	-4,0E-1	-2,2E-1	1,8E-1	1,9E-1
NF7RG	212	1,1E-1	1,9E+2	-3,8E-5	2,8E+1	2,9E-1	-2,8E-1	-2,1E-1	2,1E-1	2,1E-1
NF5RG	212	1,2E-1	1,8E+2	3,0E-6	2,8E+1	2,4E-1	-2,9E-1	-2,2E-1	2,0E-1	2,2E-1
NF8RG	212	1,2E-1	1,8E+2	3,0E-6	2,8E+1	2,4E-1	-2,9E-1	-2,2E-1	2,0E-1	2,2E-1
NF4RG	212	1,2E-1	2,0E+2	4,2E-7	3,0E+1	2,4E-1	-2,9E-1	-2,3E-1	2,0E-1	2,1E-1
NF6RG	212	1,2E-1	3,0E+2	-7,5E-4	3,9E+1	4,2E-1	-3,8E-1	-2,2E-1	2,0E-1	2,2E-1
NF1	211	1,2E-1	6,3E+1	-7,6E-3	8,2E+0	3,2E-1	-7,3E-1	-2,1E-1	2,0E-1	2,1E-1
NF2	212	1,3E-1	9,0E+1	-8,9E-2	-1,2E+1	1,2E-1	-3,2E-1	-3,0E-1	6,4E-2	2,5E-1
NF8	212	1,5E-1	3,9E+1	-8,2E-2	-1,5E+1	1,9E-1	-3,7E-1	-3,0E-1	1,4E-1	2,8E-1
NF7	212	1,7E-1	2,2E+2	-1,1E-1	-2,6E+0	2,2E-1	-4,1E-1	-3,5E-1	1,1E-1	3,3E-1
NF4	212	1,8E-1	4,1E+1	-1,2E-1	-2,8E+1	1,4E-1	-4,1E-1	-3,5E-1	8,9E-2	3,2E-1
NF5	212	1,8E-1	4,3E+1	-1,3E-1	-3,0E+1	1,3E-1	-4,1E-1	-3,5E-1	8,4E-2	3,2E-1
NF6	212	2,0E-1	1,7E+2	-1,6E-1	-2,2E+1	1,7E-1	-4,5E-1	-3,9E-1	6,6E-2	3,7E-1
NF12	223	2,4E-1	5,3E+1	-1,8E-1	-3,8E+1	2,3 E-1	-5,5E-1	-4,8E-1	1,1E-1	4,5E-1
NF11	354	3,7E-1	1,0E+2	-3,5E-1	-1,0E+2	-7,1E-3	-6,6E-1	-5,9E-1	-1,0E-1	5,7E-1

Uma comparação entre o modelo NF12 e o modelo NF12RG é apresentada na Figura 3.14. Neste caso, o processo de re-estimação de parâmetros foi efetivo. A tendência de subestimar os teores de naftênicos do modelo NF12 foi corrigida.

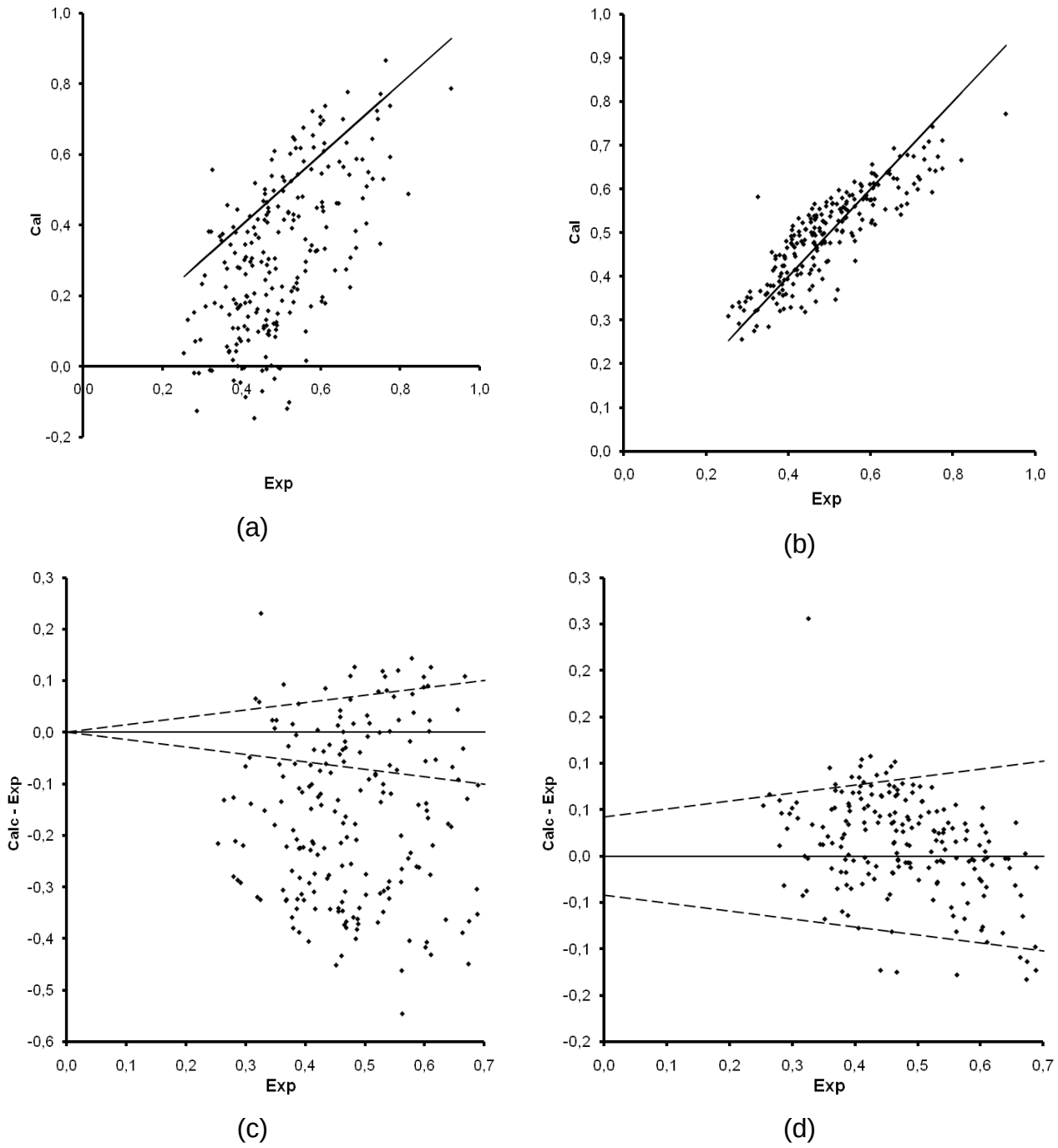


Figura 3.14. Comparação entre naftênicos calculado e experimental para os modelos NF12 e NF12RG. a) Valores calculados versus experimentais para NF12. b) Valores calculados versus experimentais para NF12RG. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para NF12. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para NF12RG.

3.5.5 Análise estatística dos modelos originais de teores de aromáticos

Os resultados das avaliações dos modelos de 2ª ordem para previsão da composição de teores de aromáticos encontram-se disponíveis na Tabela 3.13, sendo os modelos ordenados em ordem decrescente de desempenho de previsão.

Tabela 3.13. Análise estatística dos modelos originais de aromáticos

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
AR1	283	6,6E-2	2,2E+3	3,2E-2	-7,0E+1	3,0E-1	-1,3E-1	-8,8E-2	1,1E-1	1,0E-1
AR12	275	6,7E-2	4,6E+1	1,1E-2	1,0E+1	3,7E-1	-1,5E-1	-7,8E-2	1,8E-1	1,5E-1
AR9	241	8,1E-2	3,1E+2	-2,5E-2	5,9E+1	1,9E-1	-2,0E-1	-1,7E-1	1,2E-1	1,6E-1
AR11	303	8,3E-2	4,5E+2	-2,2E-2	1,3E+1	5,2E-1	-2,2E-1	-1,6E-1	1,2E-1	1,5E-1
AR8	303	9,8E-2	2,8E+3	7,7E-2	2,9E+2	3,8E-1	-9,1E-2	-4,8E-2	1,6E-1	1,5E-1
AR3	212	1,1E-1	1,0E+3	-6,2E-2	-7,9E+1	2,1E-1	-3,8E-1	-2,5E-1	5,0E-2	2,2E-1
AR2	212	1,1E-1	4,2E+3	-7,1E-2	-3,3E+2	6,8E-2	-4,0E-1	-2,6E-1	4,4E-2	2,3E-1
AR10	259	1,4E-1	8,6E+1	-1,2E-1	-8,4E+1	9,2E-2	-3,1E-1	-2,6E-1	-1,1E-2	2,6E-1
AR4	303	1,6E-1	1,3E+4	1,4E-1	1,1E+3	2,8E-1	-1,1E-1	-3,9E-2	2,5E-1	2,4E-1
AR5	303	1,6E-1	9,9E+1	-1,2E-1	-8,8E+1	7,4E-1	-3,6E-1	-3,0E-1	3,1E-3	2,8E-1
AR7	303	1,7E-1	9,8E+1	-1,4E-1	-9,7E+1	1,5E-1	-3,7E-1	-3,2E-1	-1,1E-2	3,0E-1
AR6	303	2,8E-1	2,0E+4	2,7E-1	1,6E+3	6,4E-1	1,0E-1	1,4E-1	3,4E-1	3,3E-1

Os resultados da Tabela 3.13 apontam o modelo AR1 com o de mais baixo valor para DQM e precisão, embora os valores para DQMR sejam elevados. Isto se deve às falhas do modelo na região de baixos valores para teores de aromáticos. Por outro lado, o valor de DQM é relativamente próximo ao valor de DM, de modo que o processo de re-estimação de parâmetros pode produzir melhorias sensíveis no desempenho do modelo. Uma vez que a precisão média do método experimental para a faixa de composição do banco estudado é de 0,021, a precisão desse modelo é 5 vezes superior à reprodutibilidade média do método experimental. Nota-se, para os modelos de pior desempenho, que os valores de DQM e DM (em módulo) são próximos, indicando que o mau desempenho desses modelos pode ser significativamente melhorado pela re-estimação de parâmetros.

Com exceção dos modelos AR9 e AR11, os desvios dos modelos são assimétricos em relação a DM. Os modelos AR7 e AR10 apresentam apenas desvios negativos, o AR6 apenas positivos, e os demais apresentam desvios negativos e

positivos em sua região de confiança.

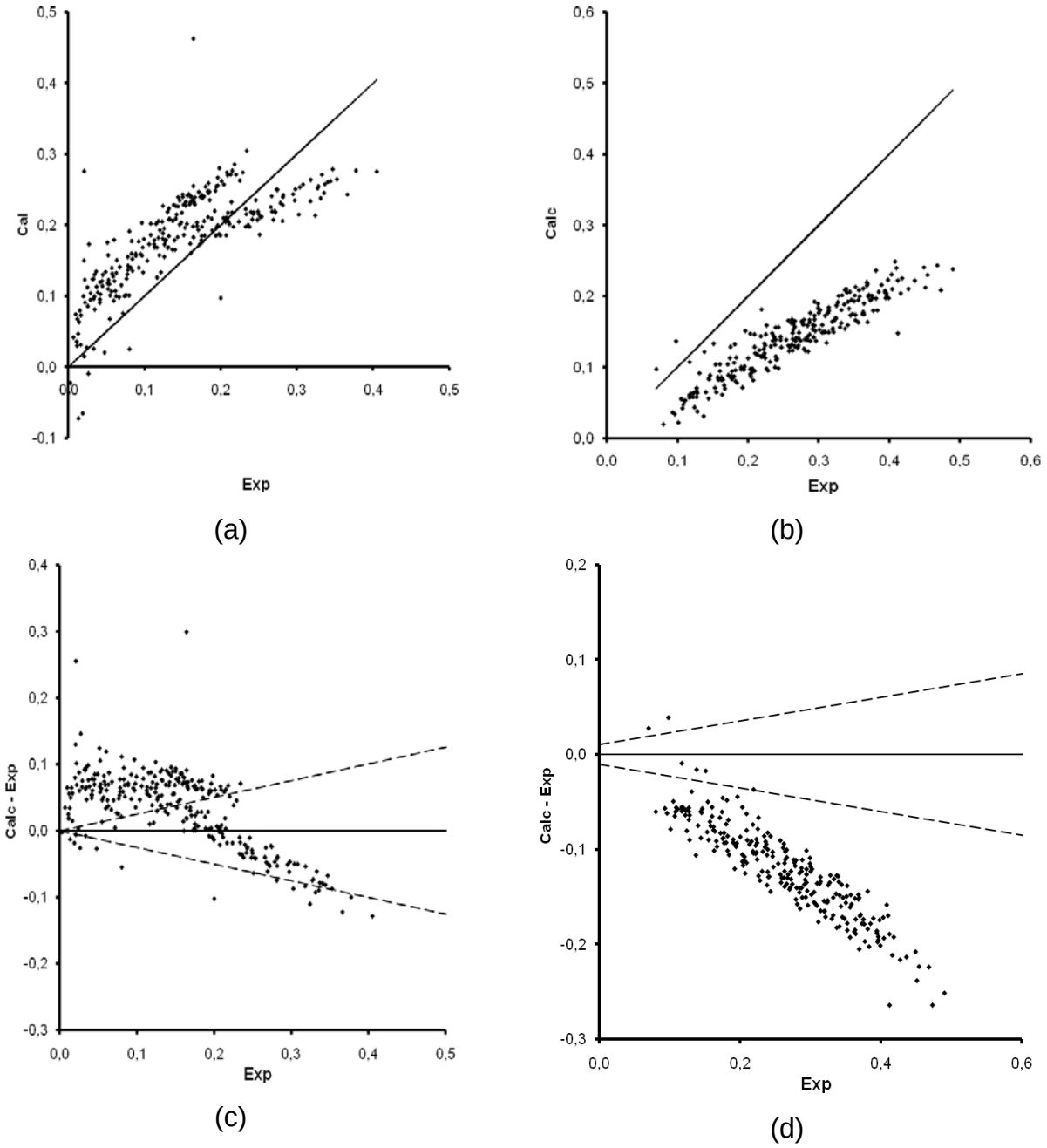


Figura 3.15. Comparação entre aromáticos calculado e experimental para os modelos AR1 e AR10. a) Valores calculados versus experimentais para AR1. b) Valores calculados versus experimentais para AR10. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para AR1. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para AR10.

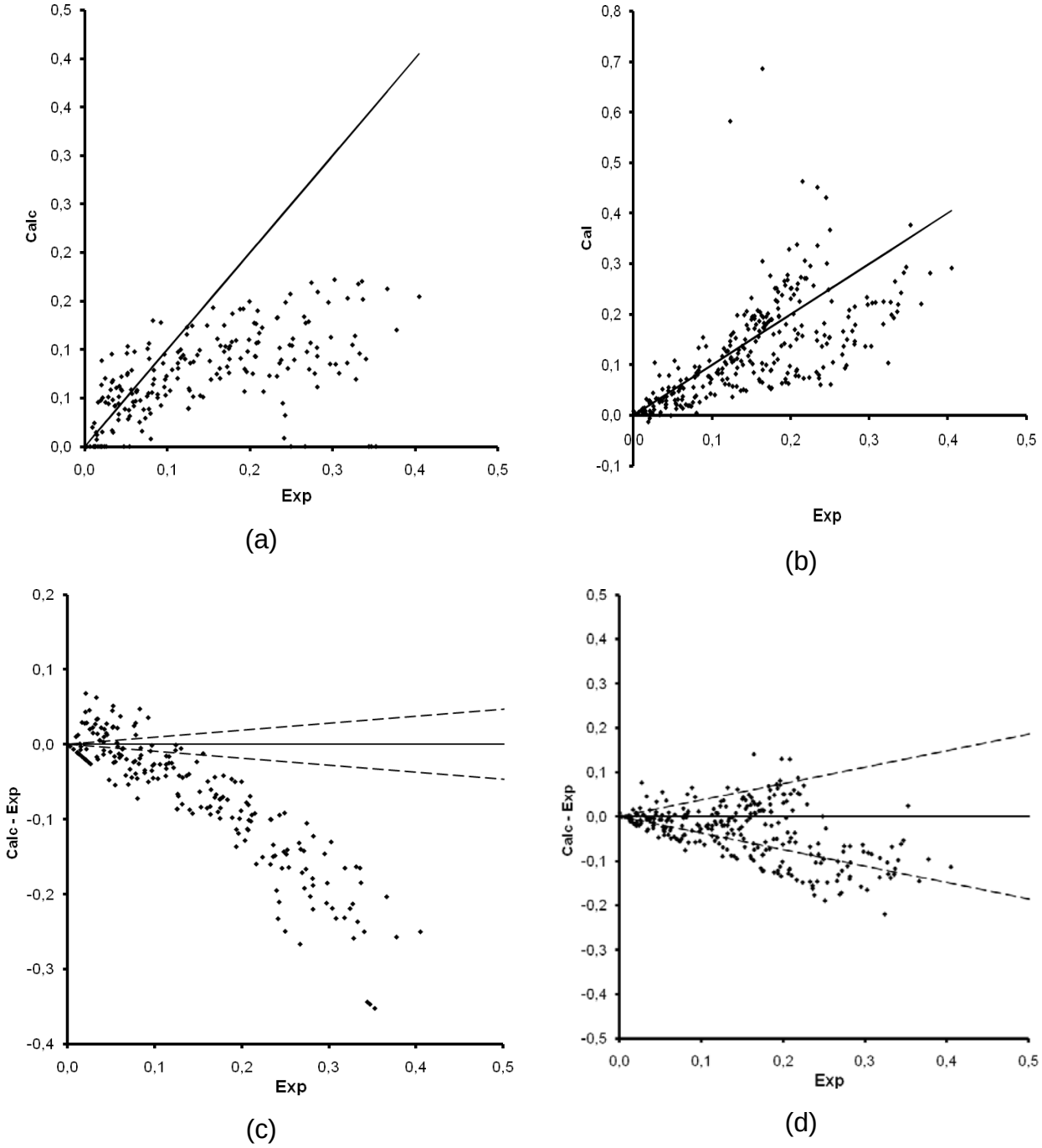


Figura 3.16. Comparação entre aromáticos calculado e experimental para os modelos AR2 e AR11. a) Valores calculados versus experimentais para AR2. b) Valores calculados versus experimentais para AR11. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para AR2. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para AR11.

A Figura 3.15 apresenta os gráficos de teores de aromáticos preditos versus observados e os gráficos de desvios entre os valores calculados e experimentais para os modelos AR1 e AR10. Claramente, nenhum dos dois modelos apresenta bons resultados com os parâmetros originais. Os valores previstos para AR1 tendem a ser sistematicamente maiores que os experimentais para baixos valores de teor de aromáticos, enquanto a correlação AR10 apresenta uma tendência de subestimar os dados experimentais.

Os resultados para os modelos AR2 e AR11 são apresentados na Figura 3.16. O modelo AR2 subestima os maiores valores de teor de aromáticos. O modelo AR11 apresenta melhor aderência aos dados experimentais, mas ainda passíveis de melhoria via re-estimação de parâmetros.

3.5.6 Análise estatística dos modelos re-estimados

Os dados consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros dos modelos originais para teores de aromáticos são apresentados na Tabela 3.14.

Os resultados da Tabela 3.14 indicam que o processo de re-estimação de parâmetros foi bem sucedido para os modelos de pior desempenho. Os quatro modelos com pior desempenho deram origem a modelos com parâmetros re-estimados que estão entre os sete melhores. Os modelos AR3RG e AR2RG ainda apresentaram altos valores de DQMR mesmo após a re-estimação de parâmetros.

Com exceção do modelo AR10RG, os DM em módulo são bem inferiores aos DQM, e portanto a re-estimação de parâmetros foi eficiente em corrigir os erros sistemáticos dos modelos na maioria dos casos. Uma vez que o modelo AR10 é linear nos parâmetros, o resultado apresentado aqui para o modelo AR10RG não pode ser fruto de multiplicidade de mínimos locais, já que o valor ótimo para os parâmetros pode ser obtido de forma analítica.

Tabela 3.14. Desempenho estatístico consolidado dos modelos de teor de aromáticos

Modelo	N° de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
AR12RG	275	5,3E-2	3,7E+1	-2,2E-4	4,8E+0	2,6E-1	-1,4E-1	-8,0E-2	1,2E-1	1,1E-1
AR1RG	283	5,5E-2	7,6E+1	2,0E-3	2,1E+1	2,0E-1	-1,6E-1	-1,1E-1	7,6E-2	1,1E-1
AR4RG	303	5,8E-2	6,7E+1	-1,4E-3	1,1E+1	1,9E-1	-1,7E-1	-1,3E-1	8,6E-2	1,2E-1
AR8RG	303	5,8E-2	6,9E+1	-8,7E-4	1,5E+1	1,9E-1	-1,7E-1	-1,3E-1	8,0E-2	1,2E-1
AR5RG	303	5,8E-2	6,9E+1	-8,7E-4	1,5E+1	1,9E-1	-1,7E-1	-1,3E-1	8,0E-2	1,2E-1
AR7RG	303	6,0E-2	6,0E+3	7,0E-5	3,9E+2	3,9E-1	-1,6E-1	-1,3E-1	8,7E-2	1,2E-1
AR6RG	303	6,2E-2	4,2E+3	-2,5E-6	2,9E+2	3,8E-1	-1,7E-1	-1,3E-1	7,2E-2	1,2E-1
AR9RG	241	6,3E-2	1,6E+2	-1,0E-4	5,7E+1	1,6E-1	-1,7E-1	-1,2E-1	1,1E-1	1,2E-1
AR11RG	303	6,5E-2	9,1E+1	-3,3E-3	2,6E+1	2,5E-1	-1,9E-1	-1,4E-1	9,3E-2	1,3E-1
AR1	283	6,6E-2	2,2E+3	3,2E-2	-7,0E+1	3,0E-1	-1,3E-1	-8,8E-2	1,1E-1	1,0E-1
AR12	275	6,7E-2	4,6E+1	1,1E-2	1,0E+1	3,7E-1	-1,5E-1	-7,8E-2	1,8E-1	1,5E-1
AR9	241	8,1E-2	3,1E+2	-2,5E-2	5,9E+1	1,9E-1	-2,0E-1	-1,7E-1	1,2E-1	1,6E-1
AR11	303	8,3E-2	4,5E+2	-2,2E-2	1,3E+1	5,2E-1	-2,2E-1	-1,6E-1	1,2E-1	1,5E-1
AR3RG	212	8,4E-2	1,8E+2	5,3E-4	7,5E+1	2,1E-1	-3,5E-1	-1,8E-1	1,2E-1	1,6E-1
AR2RG	212	8,4E-2	1,8E+2	5,3E-4	7,5E+1	2,1E-1	-3,5E-1	-1,8E-1	1,2E-1	1,6E-1
AR10RG	259	9,4E-2	8,2E+1	-7,0E-2	-4,9E+1	2,9E-1	-2,3E-1	-1,9E-1	2,8E-3	1,8E-1
AR8	303	9,8E-2	2,8E+3	7,7E-2	2,9E+2	3,8E-1	-9,1E-2	-4,8E-2	1,6E-1	1,5E-1
AR3	212	1,1E-1	1,0E+3	-6,2E-2	-7,9E+1	2,1E-1	-3,8E-1	-2,5E-1	5,0E-2	2,2E-1
AR2	212	1,1E-1	4,2E+3	-7,1E-2	-3,3E+2	6,8E-2	-4,0E-1	-2,6E-1	4,4E-2	2,3E-1
AR10	259	1,4E-1	8,6E+1	-1,2E-1	-8,4E+1	9,2E-2	-3,1E-1	-2,6E-1	-1,1E-2	2,6E-1
AR4	303	1,6E-1	1,3E+4	1,4E-1	1,1E+3	2,8E-1	-1,1E-1	-3,9E-2	2,5E-1	2,4E-1
AR5	303	1,6E-1	9,9E+1	-1,2E-1	-8,8E+1	7,4E-1	-3,6E-1	-3,0E-1	3,1E-3	2,8E-1
AR7	303	1,7E-1	9,8E+1	-1,4E-1	-9,7E+1	1,5E-1	-3,7E-1	-3,2E-1	-1,1E-2	3,0E-1
AR6	303	2,8E-1	2,0E+4	2,7E-1	1,6E+3	6,4E-1	1,0E-1	1,4E-1	3,4E-1	3,3E-1

Finalmente, a Figura 3.17 compara os resultados entre os modelos AR7 e AR7RG. Claramente, os resultados da re-estimação de parâmetros produzem melhora significativa no desempenho do modelo, corrigindo sua tendência de subestimar os teores de aromáticos (Figura3.17 c).

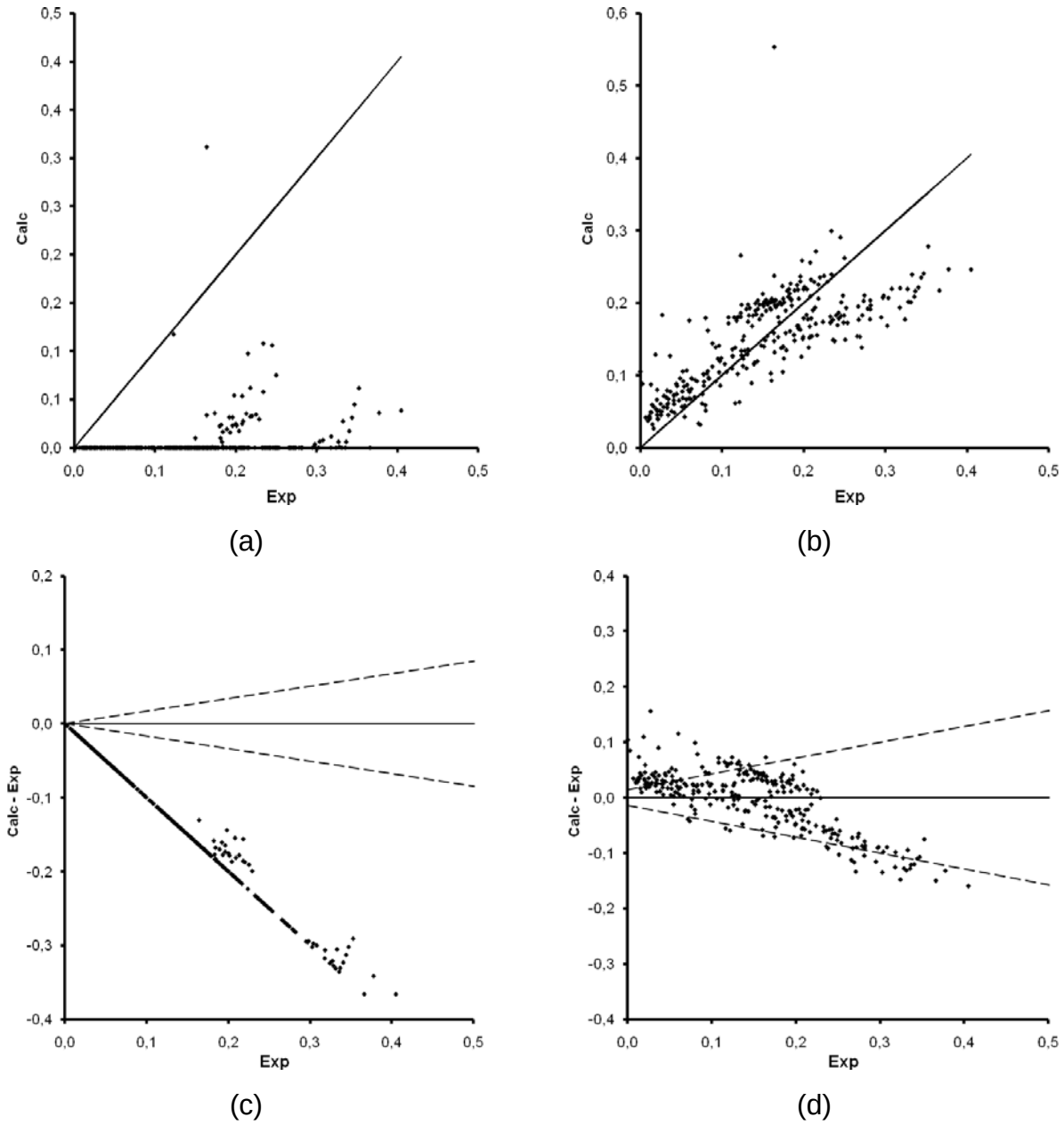


Figura 3.17. Comparação entre aromáticos calculado e experimental para os modelos AR7 e AR7RG. a) Valores calculados versus experimentais para AR7. b) Valores calculados versus experimentais para AR7RG. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para AR7. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para AR7RG.

3.6 **Teor de enxofre**

3.6.1 Análise estatística dos modelos originais

Na Tabela 3.15, encontram-se os indicadores estatísticos obtidos a partir da avaliação estatística dos modelos de 2ª ordem para previsão do enxofre total de frações de petróleo, sendo os modelos ordenados em ordem decrescente de desempenho de previsão.

Tabela 3.15. Análise estatística dos modelos originais

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
%S2	668	1,1E+0	4,4E+3	8,0E-1	1,3E+3	2,8E+0	-1,3E-1	-5,5E-2	2,2E+0	2,1E+0
%S1	668	1,8E+0	2,8E+4	1,6E+0	9,2E+3	6,0E+0	-1,6E-2	3,5E-1	3,6E+0	3,2E+0

Como pode ser observado na Tabela 3.15, o melhor resultado para a previsão do enxofre total ocorreu com o modelo %S2. Os dois modelos apresentam DM próximos do DQM, indicando oportunidade significativa para ajuste do modelo pelo simples deslocamento dos valores calculados por uma constante.

A precisão dos modelos %S2 e %S1 foi 36 e 55 vezes maior do que a reprodutibilidade média dos dados ($5{,}8 \times 10^{-2}$). Esse resultado é de certa forma esperado, uma vez que o enxofre total não deve guardar correlação clara com propriedades macroscópicas da amostra. Assim, espera-se que as correlações da literatura traduzam relações encontradas especificamente nas frações de petróleo estudadas nos bancos de dados dos trabalhos originais, e não necessariamente valem para correntes nacionais.

Na Figura 3.18 são apresentados os gráficos de enxofre total calculado versus experimental e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os dois modelos estudados. Em uma análise qualitativa, pode-se concluir que o desempenho de ambos os modelos é muito ruim, pois ambos superestimam muito o enxofre total.

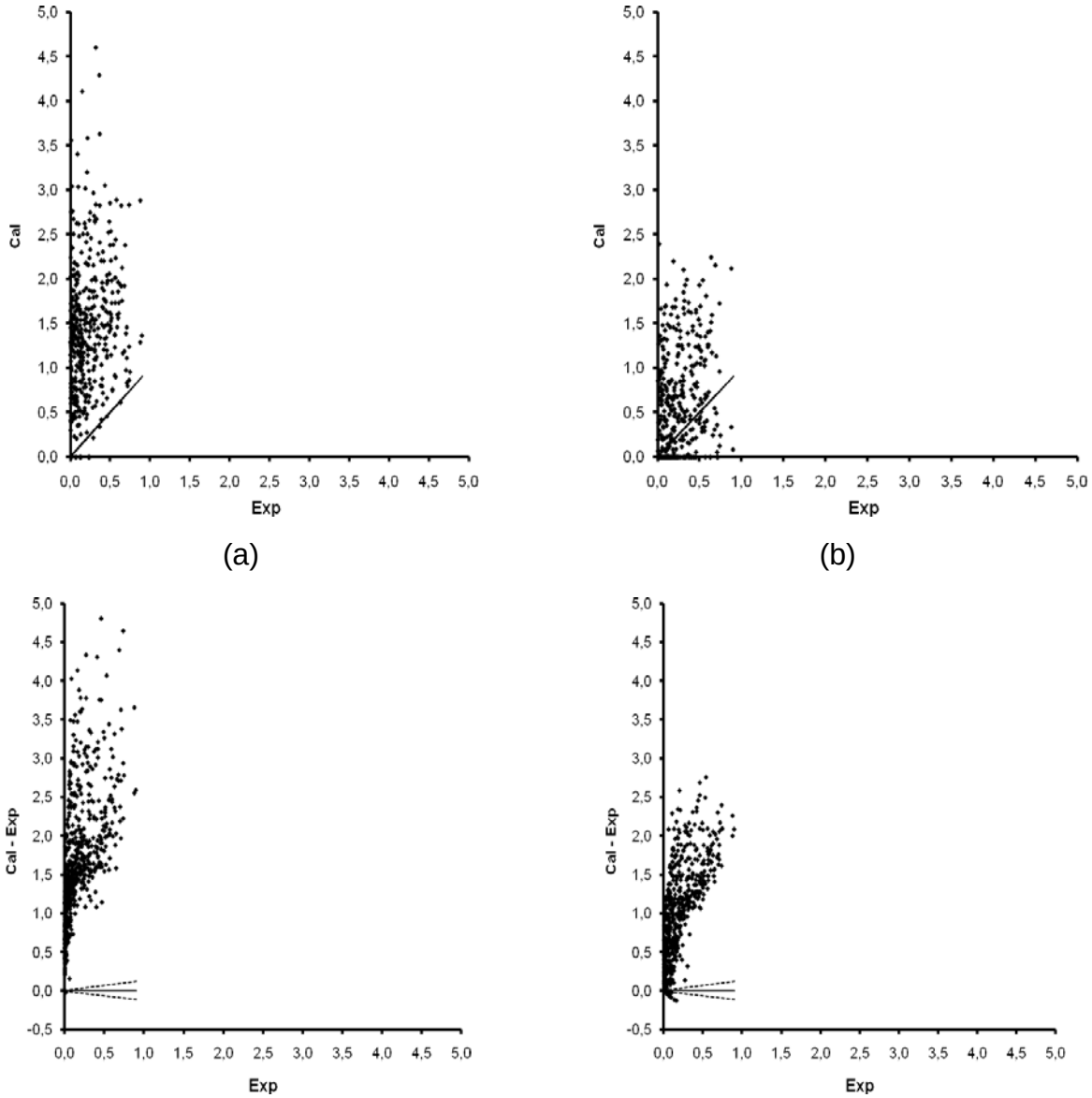


Figura 3.18. Comparação entre enxofre total calculado e experimental para as correlações %S1 e %S2. a) Valores calculados versus experimentais para %S1. b) Valores calculados versus experimentais para %S2. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para %S1. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para %S2.

3.6.2 Análise estatística dos modelos re-estimados

A Tabela 3.16 lista os resultados consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros dos modelos originais.

Tabela 3.16. Desempenho estatístico consolidado dos modelos

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança LI	Intervalo de confiança LS	Precisão
%S1RG	668	9,7E-2	8,0E+2	-3,1E-3	1,5E+2	3,9E-1	-2,8E-1	-2,1E-1	1,8E-1	2,1E-1
%S2RG	668	1,1E-1	1,4E+2	-2,6E-2	-3,2E+1	8,0E-1	-3,0E-1	-2,1E-1	2,4E-1	2,2E-1
%S2	668	1,1E+0	4,4E+3	8,0E-1	-1,3E+3	2,8E+0	-1,3E-1	-5,5E-2	2,2E+0	2,1E+0
%S1	668	1,8E+0	2,8E+4	1,6E+0	9,2E+3	6,0E+0	-1,6E-2	3,5E-1	3,6E+0	3,2E+0

Como pode ser observado na Tabela 3.16, o DQM e a precisão dos modelos com parâmetros re-estimados são uma ordem de grandeza menor do que os valores dos modelos originais, passando a cerca de quatro vezes a reprodutibilidade do método experimental. Os dois modelos apresentam resultados muito próximos. Para todos os modelos com parâmetros re-estimados o DM em módulo é bem menor do que a reprodutibilidade média do método experimental, indicando que os desvios médios após re-estimação podem ser considerados nulos. Uma vez que os DQM são bem maiores que os DM em módulo, e os DQMR são bem maiores que os DRM em módulo, não parece haver oportunidade significativa para novo ajuste do modelo, indicando que o processo de re-estimação obteve êxito.

Visando avaliar o efeito da re-estimação de parâmetros, na Figura 3.19 são apresentados os gráficos de enxofre total calculado versus o valor experimental e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os dois modelos estudados, após re-estimação de parâmetros. Como pode ser observado, a re-estimação permitiu que a tendência dos modelos de superestimar o enxofre total fosse sanada, obtendo-se desvios com região de confiança aproximadamente simétrica em relação ao desvio zero. Entretanto, do pondo de vista qualitativo, os modelos re-estimados ainda não podem ser considerados promissores para estimar o teor de enxofre.

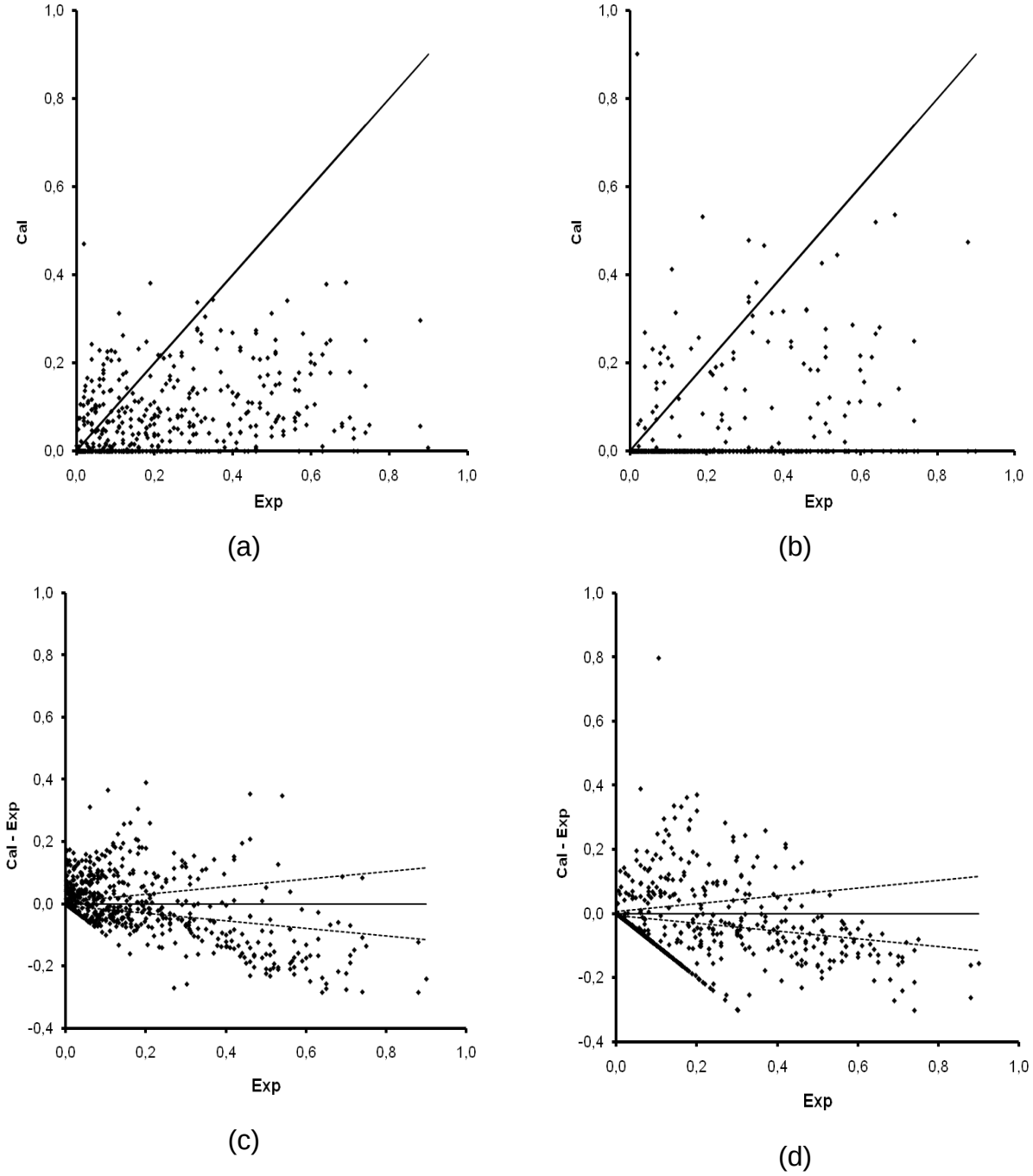


Figura 3.19. Comparação entre enxofre total calculado e experimental para as correlações %S1RG e %S2RG. a) Valores preditos versus observados para %S1RG. b) Valores preditos versus observados para %S2RG. c) Desvios entre valores preditos e observados para %S1RG. d) Desvios entre valores preditos e observados para %S2RG.

3.7 **Ponto de fulgor**

3.7.1 Análise estatística dos modelos originais

A partir da análise da Tabela 3.17, observam-se os indicadores estatísticos obtidos a partir da avaliação estatística dos modelos de 2ª ordem para previsão do ponto de fulgor de frações de petróleo, sendo os modelos ordenados em ordem decrescente de desempenho de previsão.

Tabela 3.17 Análise estatística dos modelos originais

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
FP1	433	1,2E+1	2,9E+0	-5,8E-1	1,6E-1	7,6E+1	-5,8E+1	-3,8E+1	1,5E+1	3,0E+1
FP2	433	1,3E+1	3,2E+0	1,7E+0	8,2E-1	7,8E+1	-5,7E+1	-3,8E+1	1,8E+1	3,0E+1
FP3	433	2,6E+1	5,5E+0	-5,2E+0	-6,4E-1	6,3E+1	-1,2E+2	-9,4E+1	1,8E+1	8,1E+1
FP6	433	2,7E+1	7,8E+0	1,9E+1	5,8E+0	8,0E+1	-4,2E+1	-1,8E+1	5,9E+1	5,6E+1
FP4	433	2,8E+1	7,7E+0	2,1E+1	5,9E+0	1,3E+2	-2,9E+1	-6,6E+0	6,1E+1	5,5E+1
FP5	433	2,9E+1	8,1E+0	2,3E+1	6,5E+0	1,3E+2	-2,7E+1	-4,8E+0	6,3E+1	5,7E+1

[a] Todos os valores expressos em K, a exceção do DQMR e DMR expressos em %.

O melhor resultado para a previsão do ponto de fulgor ocorreu com o modelo FP1 (Tabela 3.17). Para este modelo, o DM em módulo é aproximadamente trinta vezes inferior à reprodutibilidade média do método experimental (17,1 K), indicando que esses DM também são baixos. A precisão dos modelos FP1 e FP2 é inferior a duas vezes a reprodutibilidade experimental, o que é considerado um bom resultado para fins de engenharia. Os modelos de desempenho não promissores, FP4 e FP5, apresentam DM próximos do DQM, sugerindo oportunidade significativa para ajuste dos modelos pelo simples deslocamento dos valores calculados por uma constante.

Para todos os modelos originais, a região de confiabilidade dos desvios engloba valores positivos e negativos. No entanto, estes modelos apresentaram forte assimetria na distribuição dos desvios em relação à média DM, o que pode ser confirmado ao se comparar os valores relativos aos percentís 2,5% e 97,5% com o DM. Apenas o modelo FP6 apresentou desvios simétricos.

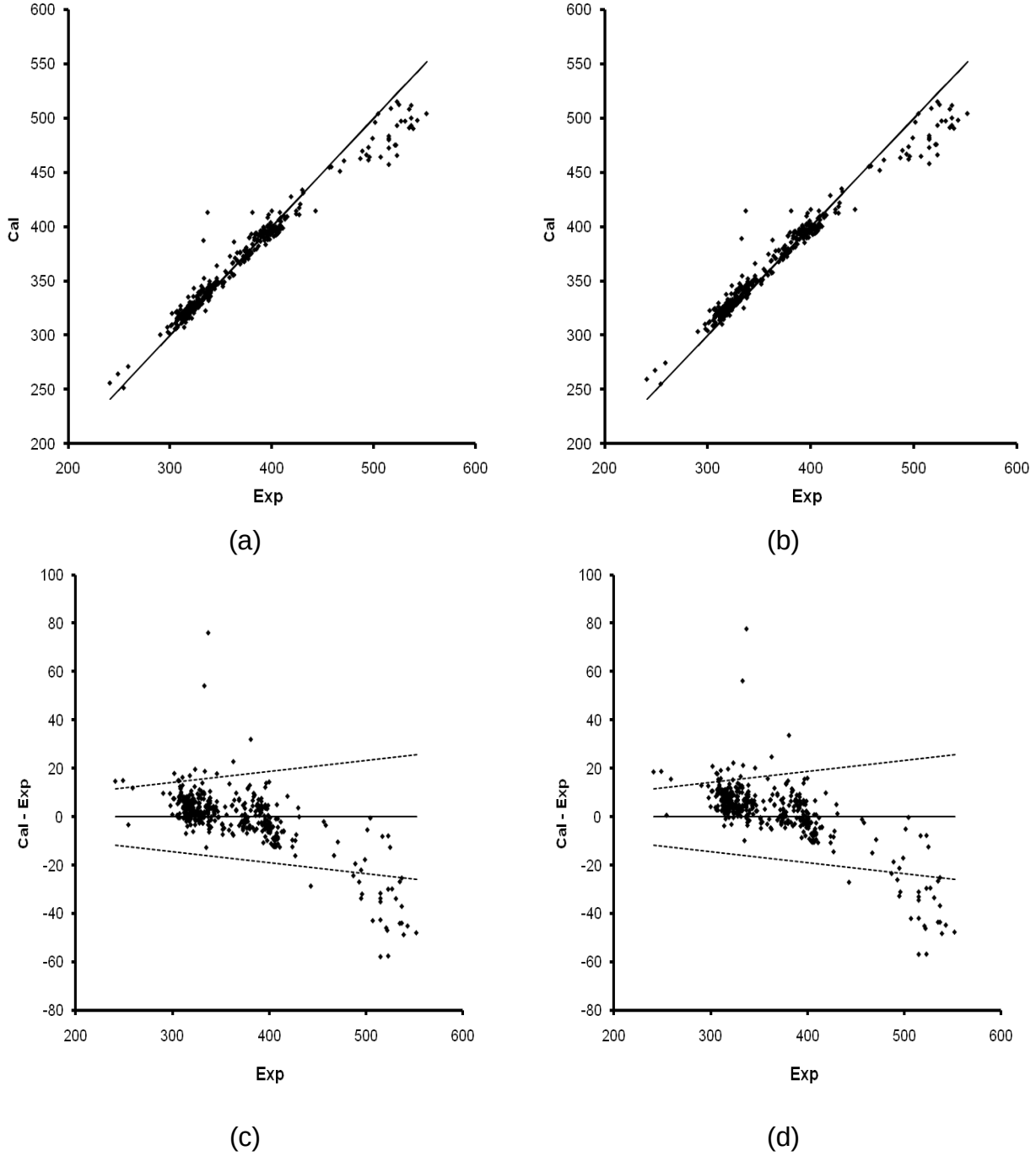


Figura 3.20. Comparação entre ponto de fulgor calculado e experimental para as correlações FP1 e FP2. a) Valores preditos versus observados para FP1. b) Valores preditos versus observados para FP2. c) Desvios entre valores preditos e observados para FP1. d) Desvios entre valores preditos e observados para FP2.

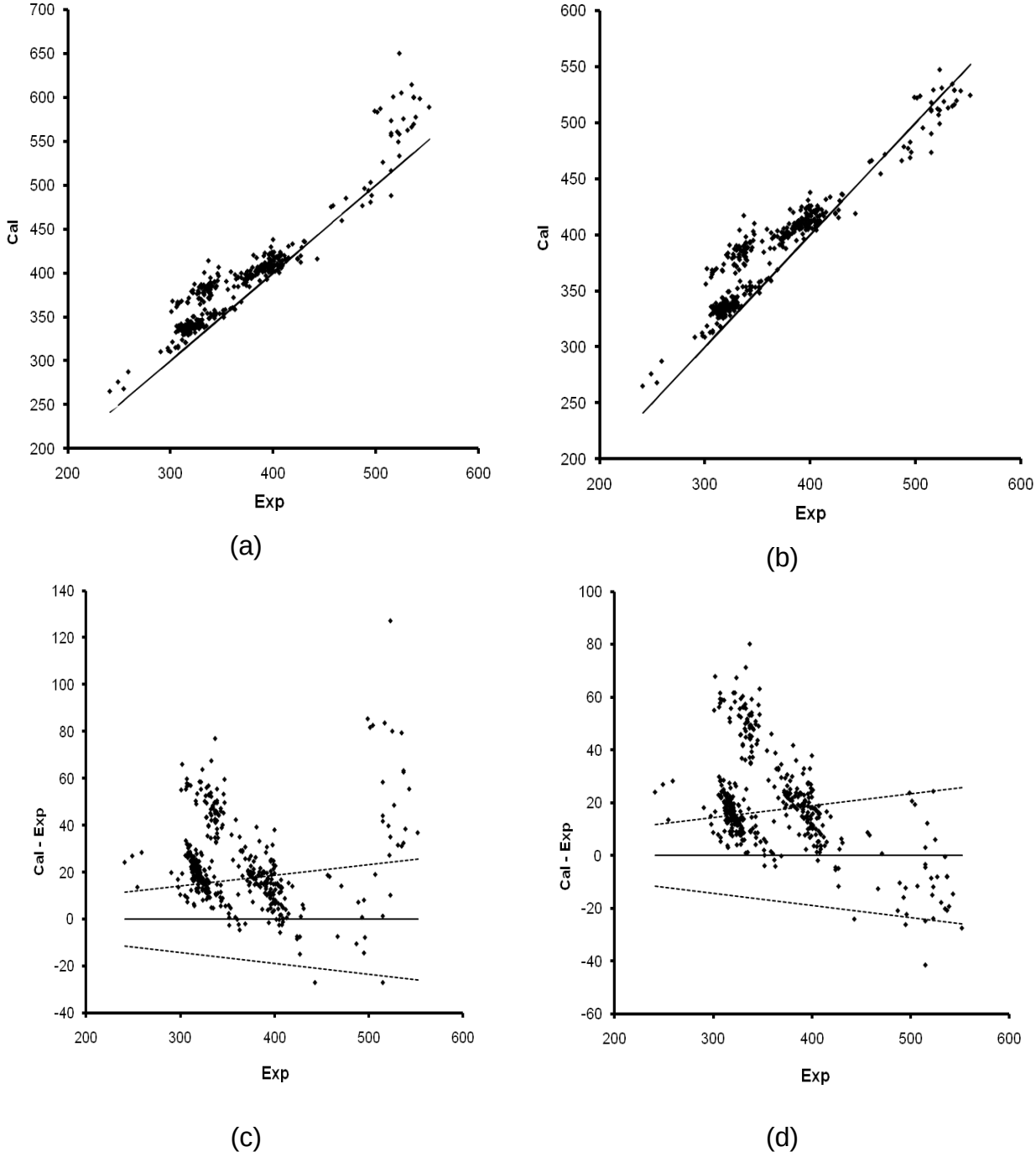


Figura 3.21. Comparação entre ponto de fulgor calculado e experimental para as correlações FP5 e FP6. a) Valores preditos versus observados para FP5. b) Valores preditos versus observados para FP6. c) Desvios entre valores preditos e observados para FP5. d) Desvios entre valores preditos e observados para FP6.

Na Figura 3.20, são apresentados os gráficos de ponto de fulgor predito versus observado e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os modelos FP1 e FP2. Em uma análise qualitativa, pode-se concluir que o desempenho de ambos os modelos é bom, por apresentar boa aderência aos dados experimentais. Por outro lado, ambos os modelos subestimam o ponto de fulgor experimental na região de valores mais elevados da propriedade, o que é confirmado pelas Figuras 3.20c e 3.20d.

Como comparações, na Figura 3.21 são apresentados os valores calculados versus experimentais para os modelos FP5 e FP6. Uma visão qualitativa indica que os valores previstos para os modelos FP5 e FP6 apresentam razoável aderência aos dados experimentais, embora, na maioria dos casos analisados, superestime o ponto de fulgor experimental.

3.7.2 Análise estatística dos modelos re-estimados

Os consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros dos modelos originais são apresentados na Tabela 3.18.

Tabela 3.18. Desempenho estatístico consolidado dos modelos[a]

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
FP3RG	433	9,5E+0	2,5E+0	-1,2E-1	-8,1E-3	8,3E+1	-4,2E+1	-1,8E+1	1,8E+1	1,8E+1
FP1RG	433	9,9E+0	2,6E+0	-5,0E-2	2,4E-2	8,4E+1	-4,3E+1	-2,1E+1	1,8E+1	1,9E+1
FP2RG	433	9,9E+0	2,6E+0	-5,0E-2	2,4E-2	8,4E+1	-4,3E+1	-2,1E+1	1,8E+1	1,9E+1
FP1	433	1,2E+1	2,9E+0	-5,8E-1	1,6E-1	7,6E+1	-5,8E+1	-3,8E+1	1,5E+1	3,0E+1
FP2	433	1,3E+1	3,2E+0	1,7E+0	8,2E-1	7,8E+1	-5,7E+1	-3,8E+1	1,8E+1	3,0E+1
FP4RG	433	1.4E+1	3.9E+0	-3.4E-1	8.9E-2	6.1E+1	-4.2E+1	-2.8E+1	2.7E+1	2.7E+1
FP5RG	433	1.4E+1	3.9E+0	-3.4E-1	8.9E-2	6.1E+1	-4.2E+1	-2.8E+1	2.7E+1	2.7E+1
FP6RG	433	1,8E+1	5,0E+0	-5,3E-2	1,7E-1	6,3E+1	-5,4E+1	-2,9E+1	3,9E+1	3,7E+1
FP3	433	2,6E+1	5,5E+0	-5,2E+0	-6,4E-1	6,3E+1	-1,2E+2	-9,4E+1	1,8E+1	8,1E+1
FP6	433	2,7E+1	7,8E+0	1,9E+1	5,8E+0	8,0E+1	-4,2E+1	-1,8E+1	5,9E+1	5,6E+1
FP4	433	2.8E+1	7.7E+0	2.1E+1	5.9E+0	1.3E+2	-2.9E+1	-6.6E+0	6.1E+1	5.5E+1
FP5	433	2.9E+1	8.1E+0	2.3E+1	6.5E+0	1.3E+2	-2.7E+1	-4.8E+0	6.3E+1	5.7E+1

[a] Todos os valores expressos em K, a exceção do DQMR e DMR expressos em %.

Uma análise da Tabela 3.18 indica que o processo de re-estimação de parâmetros diminui o DQM dos modelos re-estimados em uma ordem de grandeza. Para o modelo de melhor desempenho, FP3RG, a precisão melhorou de 81 K (FP3) para 18 K (FP3RG), ficando praticamente igual à reprodutibilidade do método experimental.

Exceto para os modelos FP1RG, FP2RG, FP3RG, é importante notar que mesmo a melhor precisão alcançada com os modelos estudados é aproximadamente duas vezes superior à reprodutibilidade do método.

Visando avaliar o efeito da re-estimação de parâmetros, na Figura 3.22 são apresentados os gráficos de ponto de fulgor calculado versus o valor experimental e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os modelos FP4 e FP4RG, após re-estimação de parâmetros. Neste caso, a tendência de superestimar o ponto de fulgor do modelo FP4 foi corrigido pela obtenção de novos parâmetros do modelo (FP4RG). Tal resultado pode ser verificado por uma comparação entre as Figuras 3.22c e 3.22d.

Como comparações, na Figura 3.23 são apresentados os gráficos de ponto de fulgor calculado versus o valor experimental e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os modelos FP3 e FP3RG, após re-estimação de parâmetros. Como pode ser observado, a re-estimação permitiu que a tendência do modelo FP3 de subestimar os pontos de fulgor fosse sanada, proporcionando um bom desempenho para a análise pragmática própria da indústria petroleira,

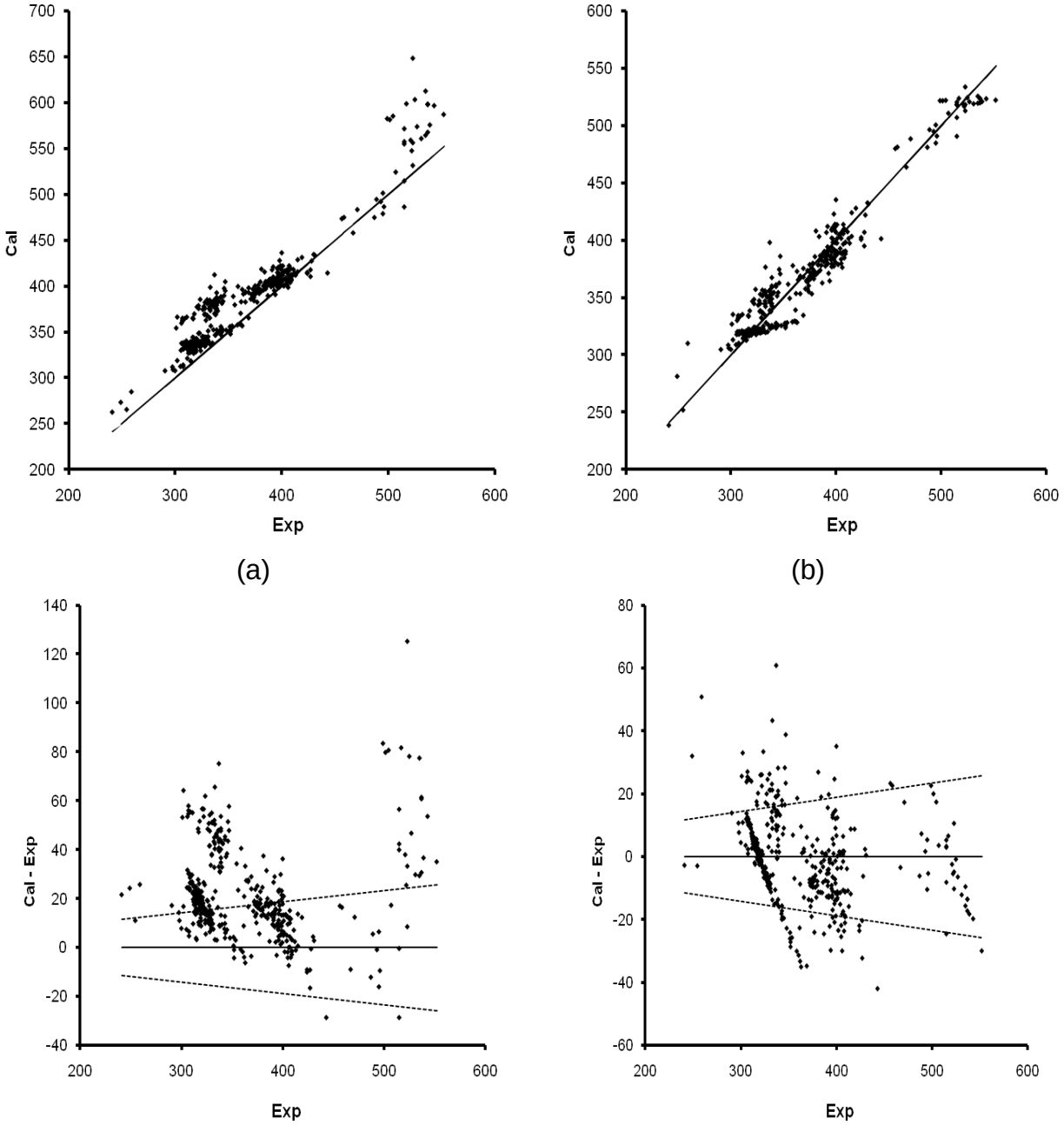


Figura 3.22. Comparação entre ponto de fulgor calculado e experimental para as correlações FP4 e FP4RG. a) Valores preditos versus observados para FP4. b) Valores preditos versus observados para FP4RG. c) Desvios entre valores preditos e observados para FP4. d) Desvios entre valores preditos e observados para FP4RG.

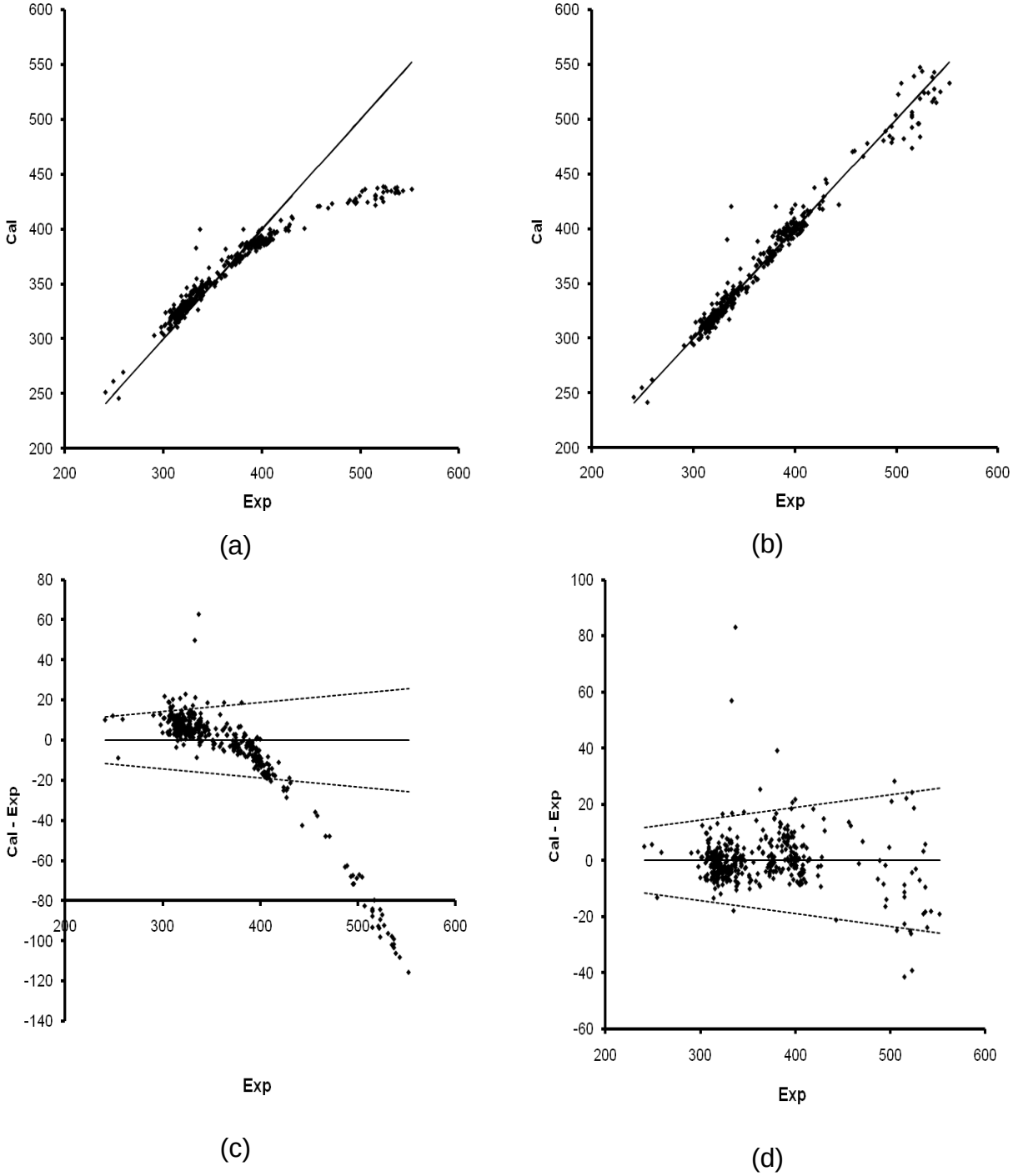


Figura 3.23. Comparação entre ponto de fulgor calculado e experimental para as correlações FP3 e FP3RG. a) Valores preditos versus observados para FP3. b) Valores preditos versus observados para FP3RG. c) Desvios entre valores preditos e observados para FP3. d) Desvios entre valores preditos e observados para FP3RG.

3.8 **Ponto de congelamento**

3.8.1 Análise estatística dos modelos originais

Na Tabela 3.19 encontram-se os indicadores estatísticos obtidos a partir da avaliação estatística do modelo de 2ª ordem para previsão do ponto de congelamento de frações de petróleo.

Tabela 3.19 Análise estatística do modelo original.

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
FRP1	258	8,6E+0	3,8E+0	2,8E+0	1,3E+0	4,4E+1	-2,2E+1	-1,2E+1	1,9E+1	1,7E+1

[a] Todos os valores expressos em K, a exceção do DQMR e DMR expressos em %.

Como pode ser observado na Tabela 3.19, o modelo estudado apresenta precisão mais de sete vezes maior do que a reprodutibilidade do método experimental (2,3 K). Os desvios são aproximadamente simétricos, e o DM é um pouco maior do que a reprodutibilidade.

3.8.2 Análise estatística do modelo re-estimado

A Tabela 3.20 lista os resultados consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros do modelos original.

Tabela 3.20. Desempenho estatístico consolidado do modelo[a]

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
FRP1RG	258	5,0E+0	2,2E+0	2,1E-1	1,6E-1	2,5E+1	-2,6E+1	-8,6E+0	1,0E+1	9,7E+0
FRP1	258	8,6E+0	3,8E+0	2,8E+0	1,3E+0	4,4E+1	-2,2E+1	-1,2E+1	1,9E+1	1,7E+1

[a] Todos os valores expressos em K, a exceção do DQMR e DMR expressos em %.

Observa-se uma melhora significativa do desempenho do modelo após a re-estimação dos parâmetros, o que denota uma elevada sensibilidade do funcional com relação às características das amostras do banco de dados utilizado para estimação dos parâmetros. O DM é bem menor do que a reprodutibilidade do método experimental (2,3 K), indicando que os desvios médios após re-estimação podem ser considerados nulos. Uma vez que o DQM é bem maior que o DM em módulo, e o DQMR é bem maior que o DRM em módulo, não parece haver oportunidade significativa para novo ajuste do modelo, indicando que o processo de re-estimação obteve êxito. A precisão do modelo é cerca de quatro vezes a reprodutibilidade experimental, indicando que mesmo após a re-estimação o modelo não foi capaz de representar os dados experimentais com desvios dentro da incerteza do método. Neste caso a precisão melhorou cerca de 40%, passando de 17 K (FRP1) para 9,7 K (FRP1RG).

Na Figura 3.24 são apresentados os gráficos de ponto de congelamento calculado versus o valor experimental e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para o modelo estudado. Pode-se perceber que a re-estimação levou a uma menor dispersão dos valores calculados em torno dos experimentais. Em especial, na Figura 3.24c é possível perceber que os desvios apresentam uma tendência global descendente, tendência essa não claramente presente na Figura 3.24(d).

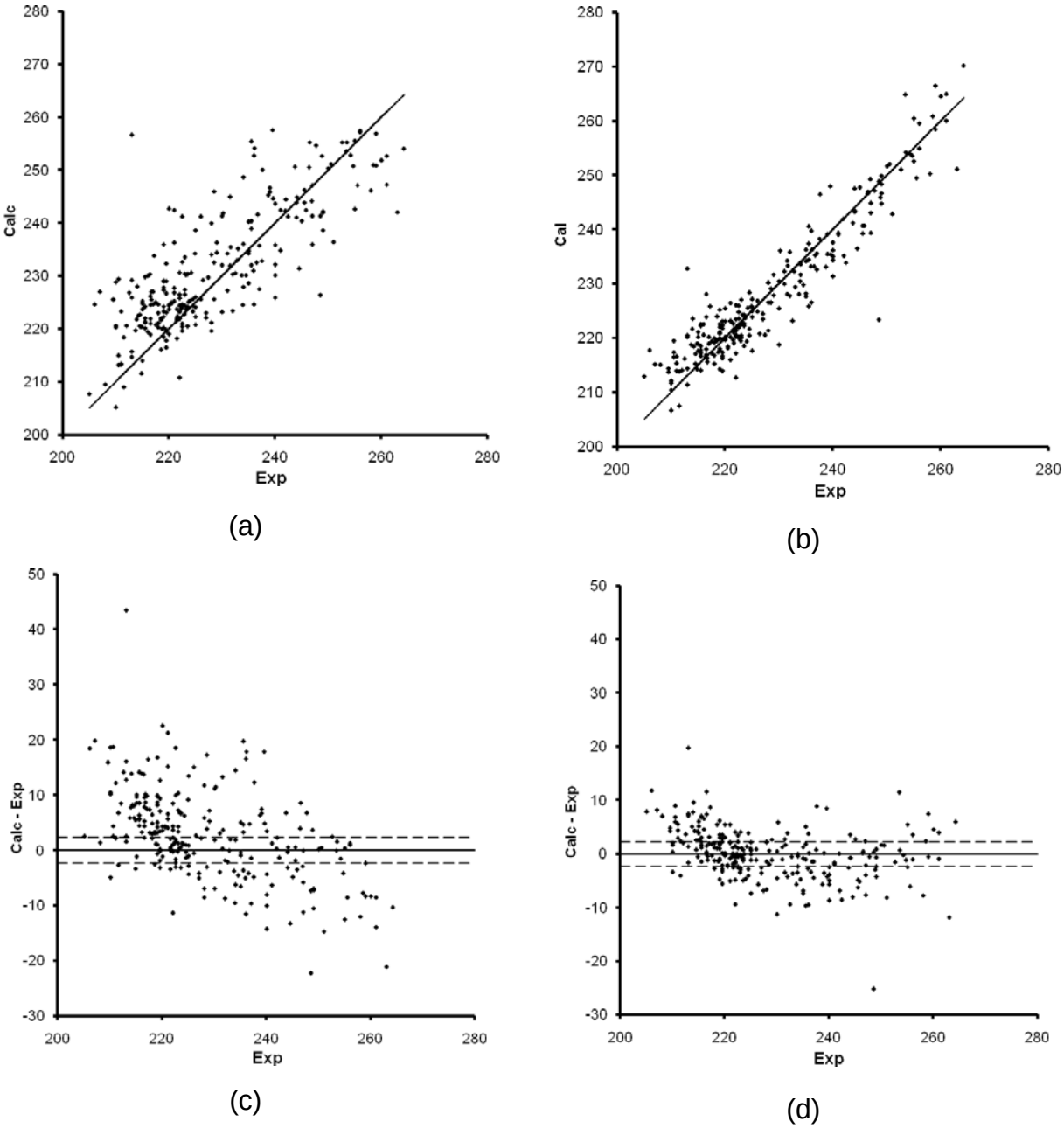


Figura 3.24. Comparação entre ponto de congelamento calculado e experimental para as correlações FRP1 e FRP1RG. a) Valores calculados versus experimentais para FRP1. b) Valores calculados versus experimentais para FRP1RG. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para FRP1. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para FRP1RG.

3.9 **Ponto de fluidez**

3.9.1 Análise estatística dos modelos originais

A Tabela 3.21 apresenta os indicadores estatísticos obtidos a partir da avaliação estatística dos modelos de 2ª ordem para previsão do ponto de fluidez de frações de petróleo, sendo os modelos ordenados em ordem decrescente de desempenho de previsão.

Tabela 3.21. Análise estatística dos modelos originais

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
PP3	372	5,5E+0	2,2E+0	1,5E+0	5,9E-1	5,1E+1	-8,0E+0	-4,1E+0	1,5E+1	1,1E+1
PP2	732	2,1E+1	8,4E+0	8,8E+0	3,6E+0	7,3E+1	-3,3E+1	-2,2E+1	5,6E+1	5,0E+1
PP4	555	2,1E+1	8,9E+0	8,1E+0	3,5E+0	7,1E+1	-5,2E+1	-2,4E+1	5,9E+1	4,9E+1
PP6	341	3,0E+1	1,1E+1	2,6E+1	9,6E+0	8,1E+1	2,5E-1	5,1E+0	6,3E+1	5,4E+1
PP5	341	3,3E+1	1,2E+1	2,9E+1	1,0E+1	9,6E+1	-1,1E+0	4,6E+0	7,2E+1	5,9E+1
PP1	556	5,0E+1	1,8E+1	1,8E+1	7,0E+0	7,4E+2	-2,5E+1	-1,4E+1	9,0E+1	6,3E+1

[a] Todos os valores expressos em K, a exceção do DQMR e DMR expressos em %.

O modelo que apresentou o melhor desempenho para a previsão do ponto de fluidez foi o PP3, o que pode ser confirmado analisando-se os valores de DQM, precisão, DM, DMR e DQMR. Para os modelos PP5 e PP1, os DMs em módulo são cerca de cinco e três vezes maior, respectivamente, do que a reprodutibilidade do método experimental (5,6 K), e logo esses DM são altos. Uma vez que o DQM do modelo PP5 é bem próximos ao DM em módulo, esse modelo proporciona oportunidade significativa para ajuste, pelo simples deslocamento dos valores calculados por uma constante.

Para os modelos PP1, PP2, PP3 e PP4 a região de confiabilidade dos desvios engloba valores positivos e negativos, enquanto para PP5 e PP6 os desvios são todos positivos. Ao se comparar os valores relativos aos percentís 2,5% e 97,5% com o DM, observa-se que todos os modelos estudados para ponto de fluidez apresentaram considerável assimetria na distribuição dos desvios em relação a DM, especialmente para PP1.

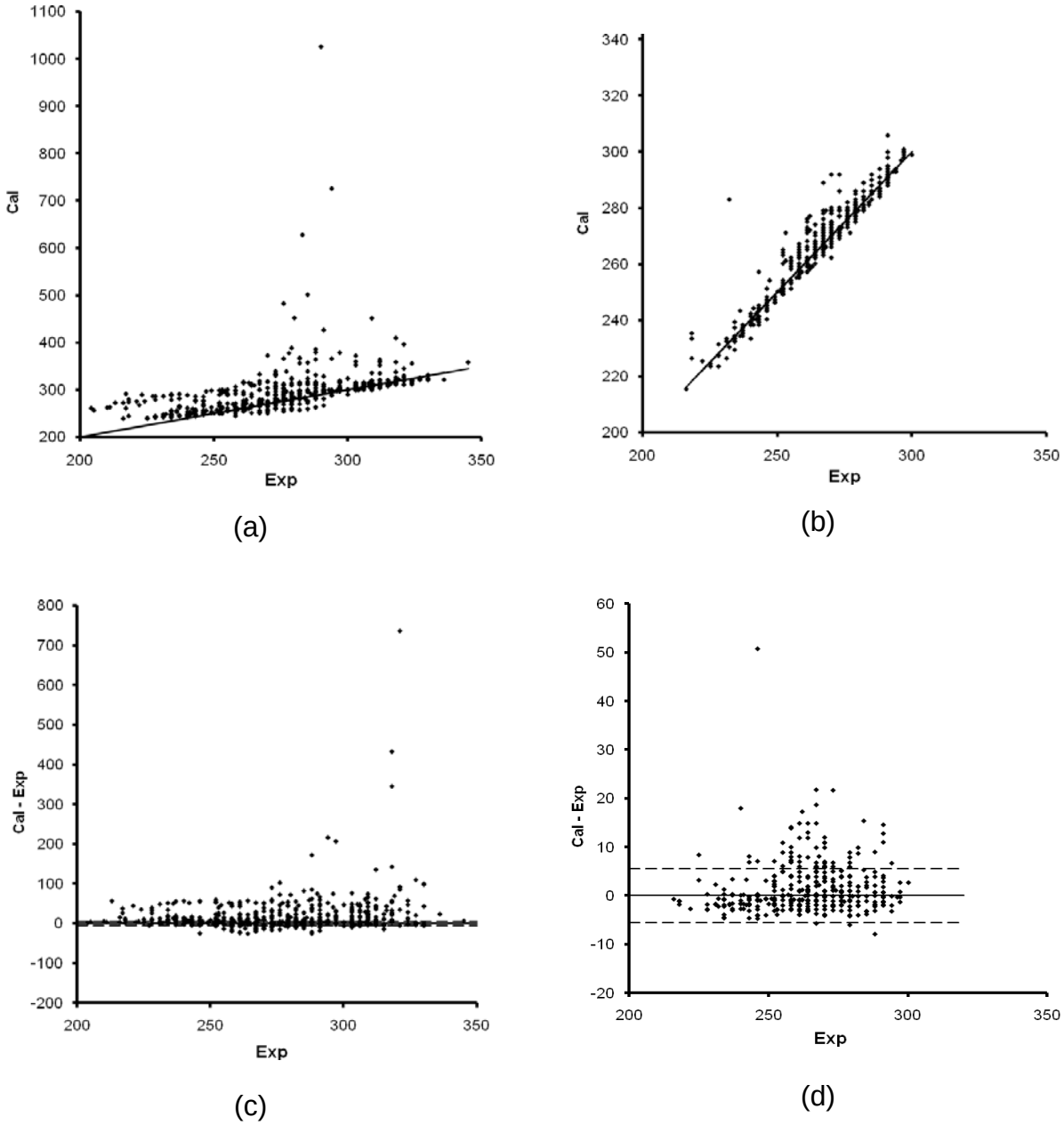


Figura 3.25. Comparação entre ponto de fluidez calculado e experimental para as correlações PP1 e PP3. a) Valores preditos versus observados para PP1. b) Valores preditos versus observados para PP3. c) Desvios entre valores preditos e observados para PP1. d) Desvios entre valores preditos e observados para PP3.

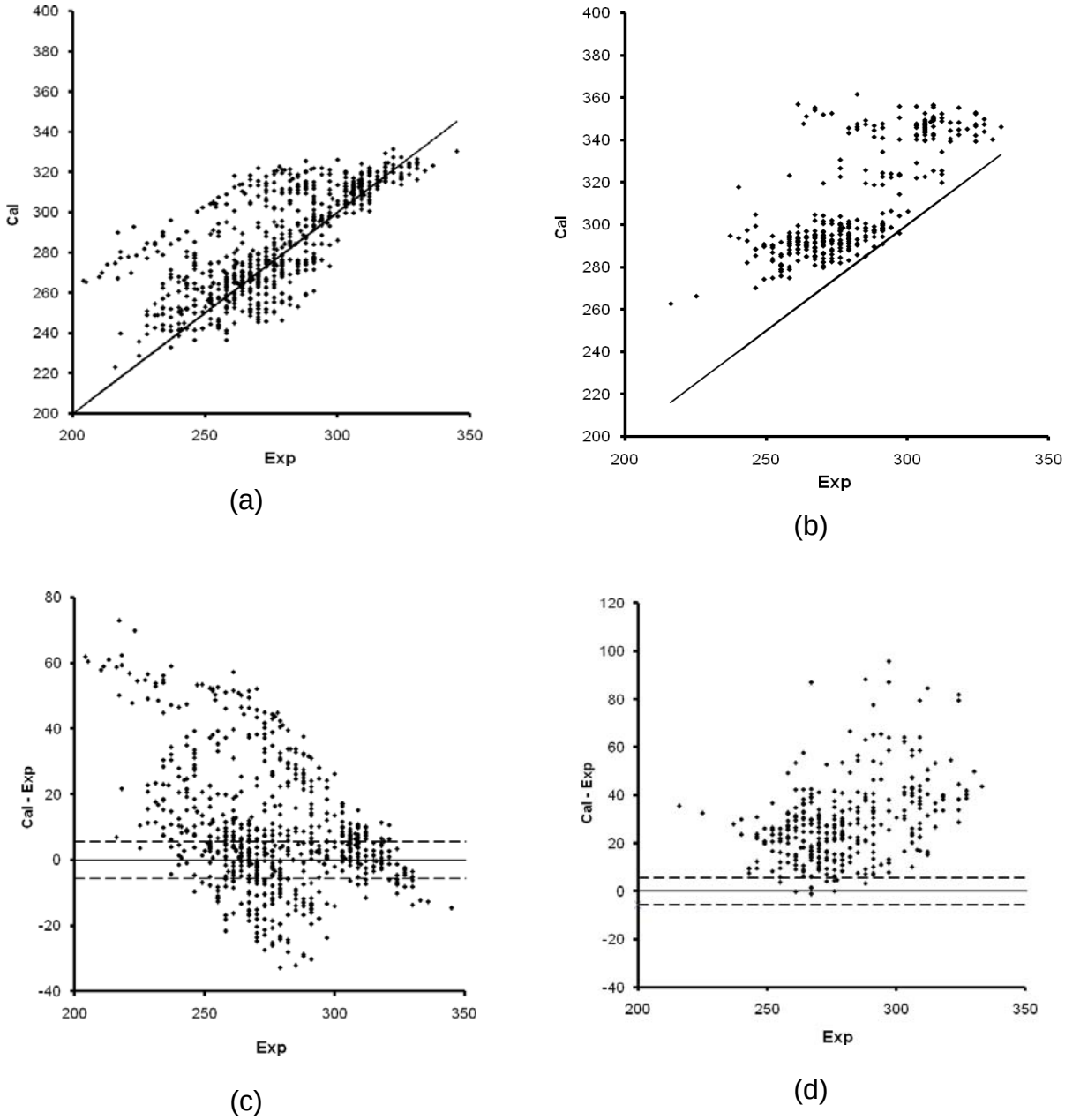


Figura 3.26. Valores previstos versus observados para ponto de fluidez. a) PP2. b) PP5. c) Desvios entre valores preditos e observados para PP2. d) Desvios entre valores preditos e observados para PP5.

Na Figura 3.25 são apresentados os gráficos de ponto de fluidez preditivo versus observado e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os modelos PP1 (com ponto de fluidez em K) e PP3 (com ponto de fluidez em K). Em uma visão qualitativa ressalta-se o bom desempenho do modelo PP3 (sendo confirmado

pelas informações da Tabela 3.22). A previsão do modelo PP1 é bem menos aderente em relação aos resultados experimentais, com alguns valores de desvio duas ordens de grandeza maior do que a reprodutibilidade (Figura 3.25d).

Já na Figura 3.26 são apresentados os gráficos com predições do ponto de fluidez (predito versus observado), bem como os gráficos de desvios entre valores calculados e experimentais, para os modelos PP2 e PP5. O modelo PP2 apresenta razoável aderência aos dados experimentais, embora superestime consideravelmente o ponto de fluidez em muitos pontos. Por outro lado, o modelo PP5 superestima os dados experimentais em toda a faixa de valores. Tal comportamento é claramente notado na Figura 3.26d.

3.9.2 Análise estatística dos modelos re-estimados

Os consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros dos modelos originais são apresentados na Tabela 3.22.

Uma análise da Tabela 3.22 indica que o módulo de DM de todos os modelos re-estimados é muito inferior à reprodutibilidade do método, e ainda que esses valores são bem inferiores aos DQM, assim como os DMR em módulo são muito inferiores aos DQMR, evidenciando o êxito da re-estimação de parâmetros.

O melhor resultado para a previsão do ponto de fluidez ocorreu com o modelo PP3RG, tanto pela análise do DQM quanto pela precisão e pela região de confiabilidade. Para todos os modelos re-estimados a região de confiabilidade dos desvios engloba valores positivos e negativos. Mesmo após re-estimação, apenas o melhor modelo, PP3RG, apresentou desvios simétricos em relação a DM.

Tabela 3.22. Desempenho estatístico consolidado dos modelos[a]

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
PP3RG	372	5,2E+0	2,1E+0	-6,6E-2	1,4E-2	4,8E+1	-9,3E+0	-6,0E+0	1,3E+0	9,4E+0
PP3	372	5,5E+0	2,2E+0	1,5E+0	5,9E-1	5,1E+1	-8,0E+0	-4,1E+0	1,5E+1	1,1E+1
PP6RG	341	1,4E+1	5,0E+0	1,5E-2	2,4E-1	4,8E+1	-3,0E+1	-2,2E+1	3,3E+1	2,7E+1
PP5RG	341	1,4E+1	5,1E+0	5,1E-4	2,5E-1	4,9E+1	-3,0E+1	-2,2E+1	3,4E+1	2,8E+1
PP1RG	556	1,4E+1	5,3E+0	-1,1E-3	2,8E-1	5,0E+1	-2,8E+1	-2,1E+1	3,1E+1	2,8E+1
PP2RG	732	1,8E+1	7,2E+0	1,5E-2	4,7E-1	6,3E+1	-3,4E+1	-2,6E+1	4,6E+1	3,7E+1
PP4RG	555	2,0E+1	7,9E+0	-9,1E-2	5,1E-1	6,3E+1	-6,1E+1	-3,1E+1	5,1E+1	4,4E+1
PP2	732	2,1E+1	8,4E+0	8,8E+0	3,6E+0	7,3E+1	-3,3E+1	-2,2E+1	5,6E+1	5,0E+1
PP4	555	2,1E+1	8,9E+0	8,1E+0	3,5E+0	7,1E+1	-5,2E+1	-2,4E+1	5,9E+1	4,9E+1
PP6	341	3,0E+1	1,1E+1	2,6E+1	9,6E+0	8,1E+1	2,5E-1	5,1E+0	6,3E+1	5,4E+1
PP5	341	3,3E+1	1,2E+1	2,9E+1	1,0E+1	9,6E+1	-1,1E+0	4,6E+0	7,2E+1	5,9E+1
PP1	556	5,0E+1	1,8E+1	1,8E+1	7,0E+0	7,4E+2	-2,5E+1	-1,4E+1	9,0E+1	6,3E+1

[a] Todos os valores expressos em K, a exceção do DQMR e DMR expressos em %.

Na Figura 3.27 são apresentados os gráficos de ponto de fluidez preditivo versus observado e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os modelos PP6 (com ponto de fluidez em K) e PP6RG, após re-estimação de parâmetros. Como pode ser observado, a re-estimação permitiu que a tendência do modelo PP6 de superestimar os pontos de fluidez fosse corrigida após a re-estimação.

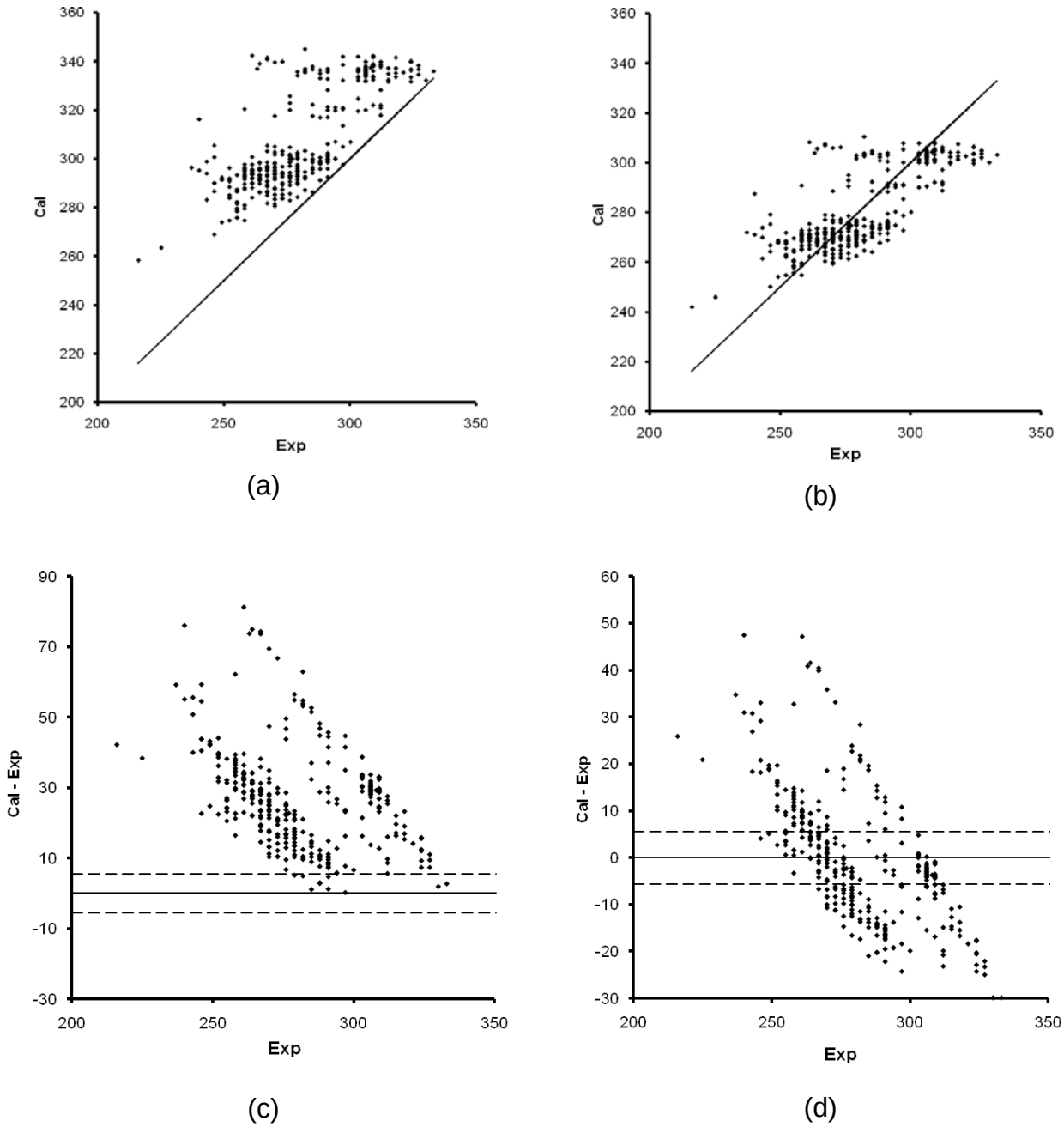


Figura 3.27. Comparação entre ponto de fluidez calculado e experimental para as correlações PP6 e PP6RG. a) Valores preditos versus observados para PP6. b) Valores preditos versus observados para PP6RG. c) Desvios entre valores preditos e observados para PP6. d) Desvios entre valores preditos e observados para PP6 PP6RG.

3.10 **Ponto de névoa**

3.10.1 Análise estatística dos modelos originais

A Tabela 3.23 dispõe os indicadores estatísticos obtidos a partir da avaliação estatística dos modelos de 2ª ordem para previsão do ponto de névoa de frações de petróleo.

Tabela 3.23. Análise estatística dos modelos originais [a]

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
CP2	372	5,6E+0	2,0E+0	-1,5E+0	-5,5E-1	8,1E+0	-5,1E+1	-1,5E+1	4,2E+0	1,1E+1
CP1	391	1,6E+1	6,2E+0	4,2E-1	4,4E-1	5,4E+1	-4,2E+1	-3,1E+1	3,6E+1	3,3E+1
CP3	260	3,0E+1	1,2E+1	2,6E+1	1,0E+1	6,7E+1	-4,2E+0	1,4E+0	5,9E+1	5,3E+1
CP4	260	3,0E+1	1,2E+1	2,6E+1	1,0E+1	6,7E+1	-3,0E+0	1,9E+0	5,8E+1	5,1E+1

[a] Todos os valores expressos em K, a exceção do DQMR e DMR expressos em %.

Como pode ser observado na Tabela 3.23, o melhor resultado para a previsão do ponto de névoa ocorreu com o modelo CP2, tanto pela análise do DQM quanto pela precisão, que foi cerca de três vezes a reprodutibilidade (4 K). Para os modelos CP2 e CP1, o DM em módulo é inferior à reprodutibilidade, enquanto para os modelos CP3 e CP4 é mais de seis vezes a reprodutibilidade, indicando que para esses dois últimos modelos há um desvio sistemático significativo. Essa observação pode ser confirmada pela proximidade entre DQM e DM, e entre DMQR e DMR. Ainda, para os modelos CP3 e CP4 o intervalo de confiança dos desvios só compreende valores positivos. O único modelo que apresentou desvios simétricos em relação ao DM foi o CP1, sendo alta a assimetria para os outros modelos.

Na Figura 3.28 são apresentados os gráficos de ponto de névoa calculado versus experimental e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os modelos CP1 e CP2. Em uma análise qualitativa, pode-se concluir que o desempenho do modelo CP2 é adequado para fins de engenharia, apesar de apresentar desvios majoritariamente negativos.

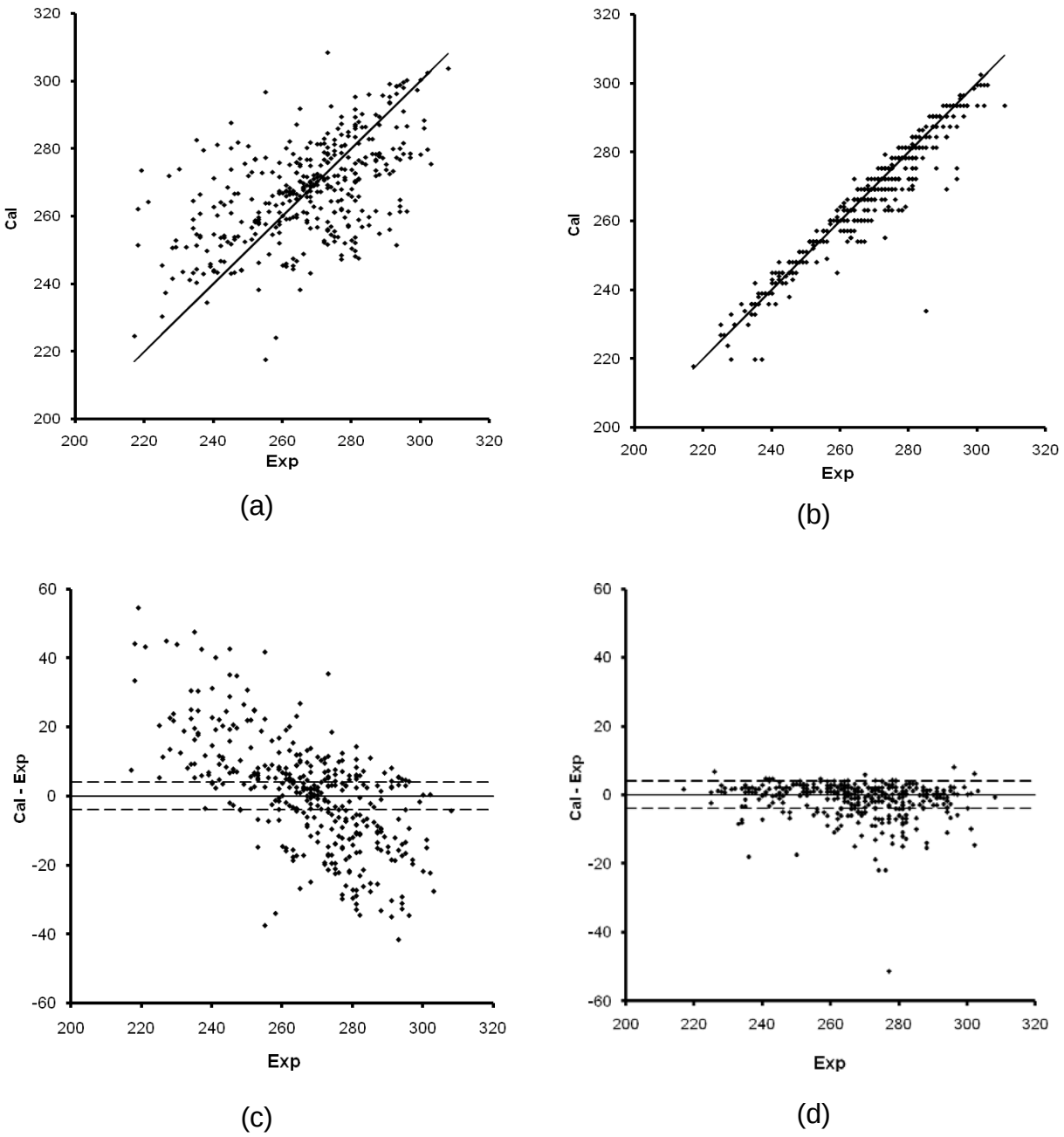
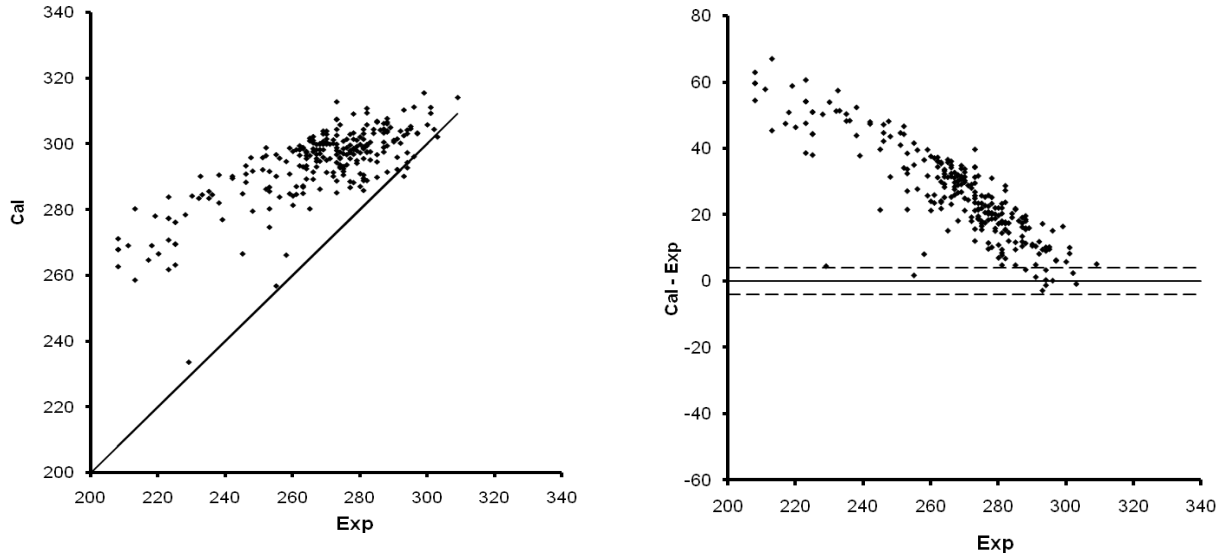


Figura 3.28. Comparação entre ponto de névoa calculado e experimental para as correlações CP1 e CP2. a) Valores calculados versus experimentais para CP1. b) Valores preditos versus observados para CP2. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para CP1. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para CP2.

Ainda a título de comparação, na Figura 3.29 são apresentados os valores calculados versus experimentais para o modelo com pior desempenho, CP4. Como pode ser observado, os valores calculados para CP4 são sistematicamente maiores

que os experimentais, especialmente para baixos valores de ponto de névoa.



(a) (b)

Figura 3.29. a) Valores calculados versus experimentais para CP4. b) Desvios entre valores calculados e experimentais para CP4.

3.10.2 Análise estatística dos modelos re-estimados

A Tabela 3.24 lista os resultados consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros dos modelos originais.

Tabela 3.24. Desempenho estatístico consolidado dos modelos[a]

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
CP2RG	372	5,4E+0	2,0E+0	-3,3E-3	4,0E-2	9,5E+0	-4,9E+1	-1,3E+1	5,6E+0	9,5E+0
CP2	372	5,6E+0	2,0E+0	-1,5E+0	-5,5E-1	8,1E+0	-5,1E+1	-1,5E+1	4,2E+0	1,1E+1
CP3RG	260	1,3E+1	5,1E+0	2,4E-3	2,6E-1	3,4E+1	-3,6E+1	-2,7E+1	2,3E+1	2,6E+1
CP4RG	260	1,3E+1	5,2E+0	3,9E-3	2,7E-1	3,5E+1	-4,7E+1	-2,5E+1	2,3E+1	2,5E+1
CP1RG	391	1,5E+1	5,9E+0	-5,1E-2	3,3E-1	5,1E+1	-3,7E+1	-2,6E+1	3,1E+1	2,9E+1
CP1	391	1,6E+1	6,2E+0	4,2E-1	4,4E-1	5,4E+1	-4,2E+1	-3,1E+1	3,6E+1	3,3E+1
CP3	260	3,0E+1	1,2E+1	2,6E+1	1,0E+1	6,7E+1	-4,2E+0	1,4E+0	5,9E+1	5,3E+1
CP4	260	3,0E+1	1,2E+1	2,6E+1	1,0E+1	6,7E+1	-3,0E+0	1,9E+0	5,8E+1	5,1E+1

[a] Todos os valores expressos em K, a exceção do DQMR e DMR expressos em %.

Após a re-estimação o melhor resultado para a previsão dos novos modelos do ponto de névoa ocorreu com o modelo CP2RG, que apresentou precisão pouco superior a duas vezes a reprodutibilidade do método experimental (4 K). O modelo CP1RG foi o que obteve a menor melhoria em relação ao modelo original. Cabe lembrar que o modelo CP1 foi o que apresentou desvio mais simétrico e menor módulo do DM, indicando que não havia oportunidade significativa de melhoria do modelo por re-estimação de seus parâmetros. Para todos os modelos com parâmetros re-estimados, o DM em módulo é bem menor do que a reprodutibilidade do método experimental, indicando que os desvios médios após re-estimação podem ser considerados nulos. Uma vez que os DQM são bem maiores que os DM em módulo, e os DQMR são bem maiores que os DRM em módulo, não parece haver oportunidade significativa para novo ajuste do modelo, indicando que o processo de re-estimação obteve êxito.

Observa-se uma melhora significativa do desempenho dos modelos CP3 e CP4 após a re-estimação dos parâmetros, o que denota uma elevada sensibilidade do funcional com relação às características das amostras do banco de dados utilizado para estimação dos parâmetros. Neste caso a precisão melhorou passando para cerca de 50% o valor original. Apenas para esses modelos re-estimados os desvios foram simétricos em relação a DM.

Na Figura 3.30 são apresentados os gráficos de ponto de névoa calculado versus experimental e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os modelos CP3 e CP3RG. Como pode ser observado, a re-estimação permitiu que a tendência do modelo CP3 de superestimar os pontos de névoa mais baixos fosse corrigida após a re-estimação.

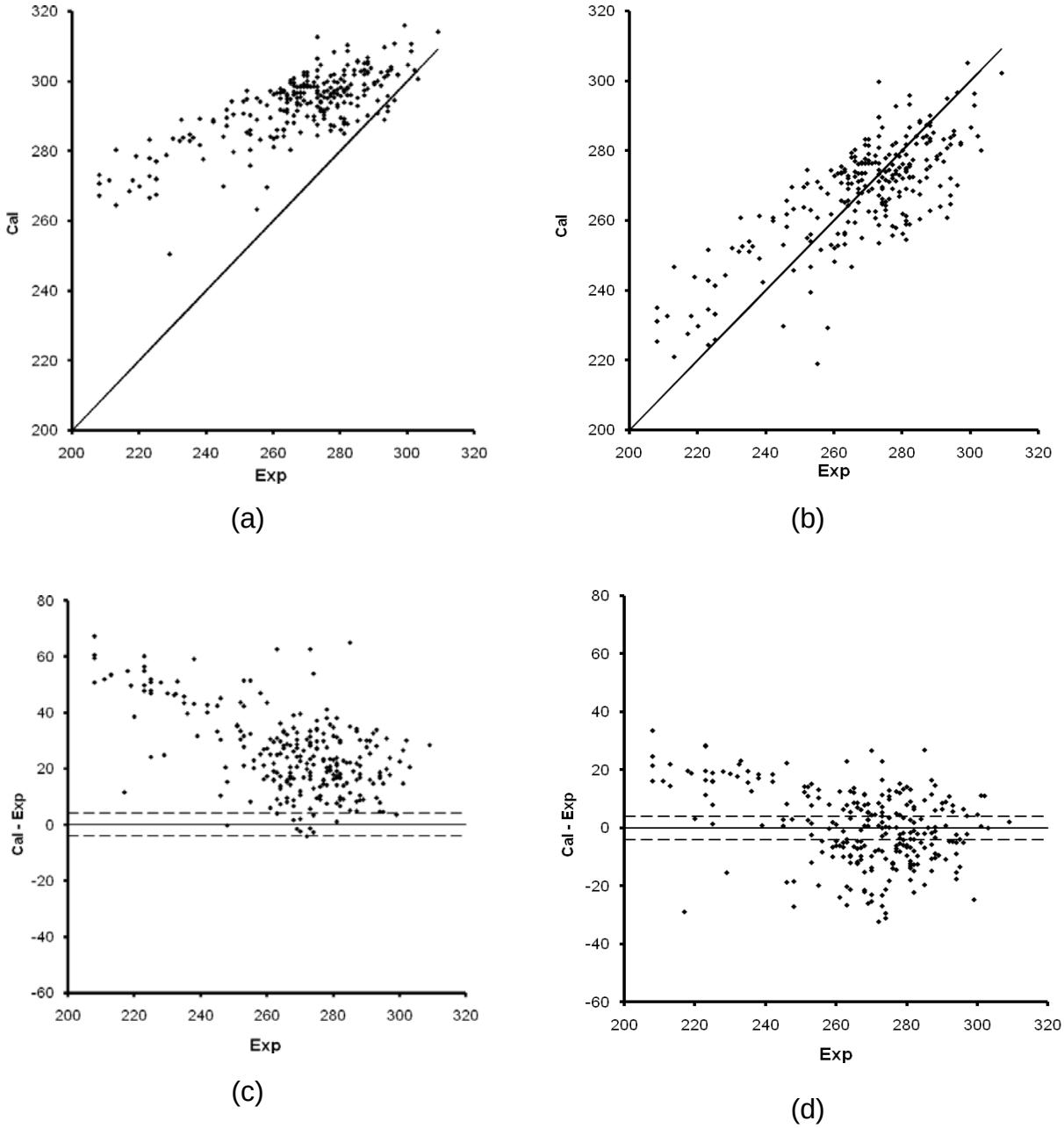


Figura 3.30. Comparação entre ponto de névoa calculado e experimental para as correlações CP3 e CP3RG. a) Valores calculados versus experimentais para CP3. b) calculados versus experimentais para CP3RG. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para CP3. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para CP3RG.

3.11 **Número de cetano**

3.11.1 Análise estatística dos modelos originais

A Tabela 3.25 apresenta os indicadores estatísticos obtidos a partir da avaliação estatística dos modelos de misturas de 2ª ordem para previsão do número de cetano de frações de petróleo.

Tabela 3.25. Análise estatística dos modelos originais

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança		Precisão
								LI	LS	
NC1	228	2,8E+0	6,6E+0	-2,5E-1	-5,7E-1	8,2E+0	-3,5E+1	-9,9E-1	1,8E+0	1,7E+0
NC7	228	4,6E+0	1,7E+1	-1,1E+0	-3,0E+0	2,2E+1	-1,7E+1	-1,2E+1	7,5E+0	1,0E+1
NC3	228	4,8E+0	1,3E+1	3,2E+0	6,9E+0	1,7E+1	-2,1E+1	-5,8E+0	9,5E+0	7,7E+0
NC4	228	5,2E+0	9,5E+0	2,1E-1	-3,3E-1	2,7E+1	-2,1E+1	-2,7E+0	1,8E+1	1,1E+1
NC18	228	5,4E+0	1,3E+1	-4,3E+0	-1,0E+1	4,4E+0	-3,9E+1	-6,3E+0	-1,8E+0	5,7E+0
NC2	228	5,6E+0	1,3E+1	1,6E+0	2,7E+0	3,0E+1	-3,0E+1	-6,7E+0	1,6E+1	1,3E+1
NC15	228	5,9E+0	2,2E+1	2,6E+0	6,9E+0	3,2E+1	-1,9E+1	-4,4E+0	1,5E+1	1,3E+1
NC9	228	6,9E+0	2,2E+1	-2,3E+0	-2,9E+0	2,3E+1	-9,4E+0	-9,0E+0	1,4E+1	1,2E+1
NC5	228	7,2E+0	2,3E+1	-3,7E+0	-9,8E+0	7,9E+0	-6,3E+1	-1,1E+1	5,0E+0	8,2E+0
NC12	228	9,3E+0	2,3E+1	-6,4E+0	-1,5E+1	1,9E+1	-2,1E+1	-1,3E+1	8,9E+0	1,3E+1
NC8	228	9,7E+0	2,4E+1	-7,0E+0	-1,6E+1	1,7E+1	-2,5E+1	-1,4E+1	8,5E+0	1,3E+1
NC14	228	1,1E+1	3,4E+1	9,3E+0	2,2E+1	4,3E+1	-1,8E+1	-3,1E+0	2,1E+1	1,8E+1
NC13	228	1,1E+1	3,6E+1	1,8E+0	7,3E+0	5,4E+1	-3,9E+1	-2,8E+1	1,5E+1	2,5E+1
NC6	228	1,2E+1	2,9E+1	-1,1E+1	-2,4E+1	1,3E+1	-2,4E+1	-1,7E+1	4,6E+0	1,7E+1
NC11	228	1,3E+1	3,1E+1	-9,2E+0	-2,2E+1	2,4E+1	-3,1E+1	-1,7E+1	1,2E+1	1,6E+1
NC16	228	1,3E+1	4,2E+1	7,3E+0	2,0E+1	5,9E+1	-2,6E+1	-2,2E+1	2,0E+1	2,1E+1
NC10	228	1,4E+1	3,2E+1	-8,3E+0	-2,1E+1	4,0E+1	-2,9E+1	-1,7E+1	2,3E+1	1,8E+1
NC17	228	1,5E+1	3,5E+1	3,2E+0	8,9E+0	2,8E+1	-2,0E+2	-8,0E+0	1,1E+1	1,1E+1
NC19	228	1,6E+1	4,4E+1	-1,2E+1	-3,0E+1	2,6E+1	-5,4E+1	-3,3E+1	1,4E+1	2,7E+1

Como pode ser observado na Tabela 3.25, o melhor resultado para a previsão do número de cetano ocorreu com o modelo NC1. Esse modelo obteve precisão inferior à reprodutibilidade média para o banco de dados utilizado, que é de 3,3, e logo na média apresenta desvios compatíveis com o erro experimental, apresentado desempenho de um “modelo perfeito”. A segunda melhor precisão (NC18) é pouco menor do que duas vezes a reprodutibilidade média do método, sendo o resultado do NC18 satisfatório para fins de engenharia, apesar de apresentar apenas desvios

negativos. Com exceção do modelo NC18, todos os outros modelos apresentaram intervalos de confiança com valores de negativos a positivos. Apenas os modelos NC1, NC3, NC5, NC7, NC14, NC17 e NC18 apresentaram desvios simétricos em relação ao DM.

Na Figura 3.31 são apresentados os gráficos de número de cetano calculado versus experimental e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os modelos NC17 e NC19. O modelo NC17 apresenta o valor calculado para um dos cortes muito distante do valor experimental. Esse resultado, que ocorre no banco de dados de Bowden (1994), é referente a um corte com teor de hidrogênio muito baixo. Para os outros valores, ocorre um desvio sistemático entre valores calculados e experimentais. Para o modelo NC19 percebe-se que há um grupo de cortes com número de cetano experimental próximo a 45, para o qual o modelo subestima a propriedade calculada em cerca de 20 unidades. O mesmo modelo também superestima o número de cetano de um grande número de cortes.

Como comparações, na Figura 3.32 são apresentados os valores calculados versus experimentais para NC3 e NC8. Os valores previstos para NC3 tendem a superestimar aos dados experimentais de número de cetano, enquanto a correlação NC8 tende a uma subestimação aos dados experimentais.

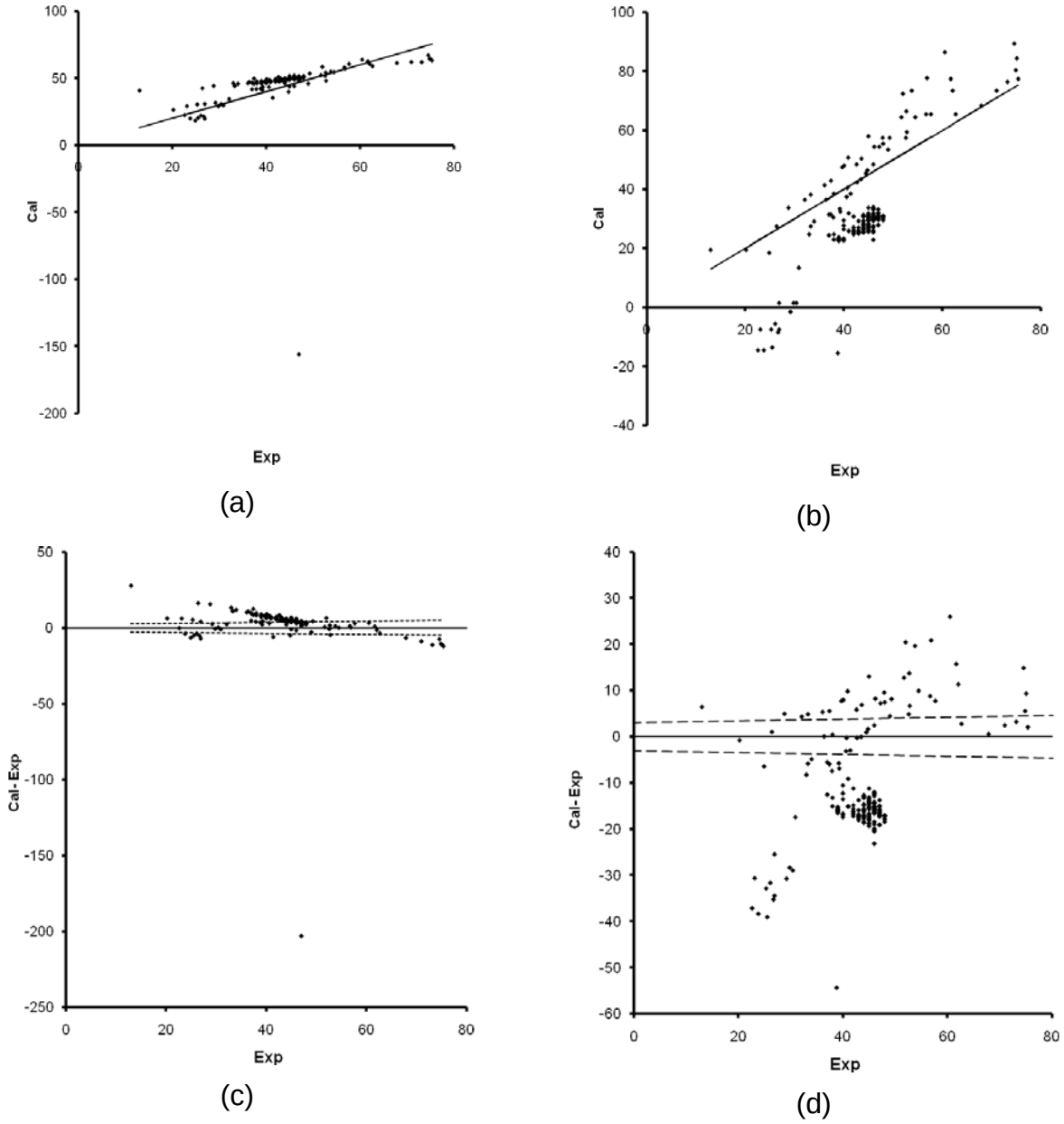


Figura 3.31. Comparação entre número de cetano calculado e experimental para os modelos NC17 e NC19. a) Valores calculados versus experimentais para NC17. b) Valores calculados versus experimentais para NC19. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para NC17. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para NC19.

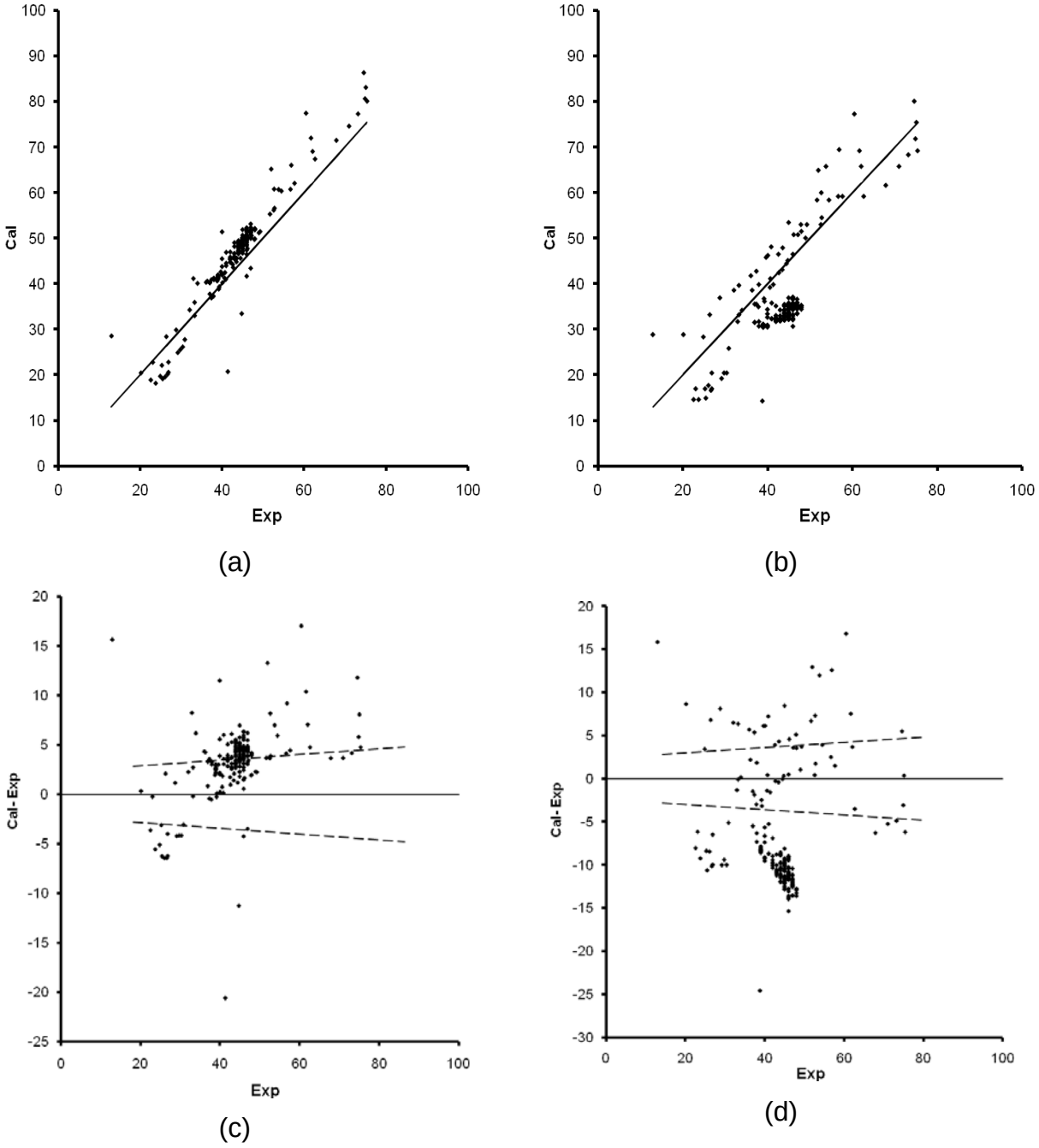


Figura 3.32. Comparação entre número de cetano calculado e experimental para os modelos NC3 e NC8. a) Valores calculados versus experimentais para NC3. b) Valores calculados versus experimentais para NC8. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para NC3. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para NC8.

3.11.2 Análise estatísticas dos modelos re-estimados

A Tabela 3.26 lista os resultados consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros dos modelos originais.

Tabela 3.26. Desempenho estatístico consolidado dos modelos

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança inferior		Precisão
								LI	LS	
NC1RG	228	2,4E+0	7,4E+0	-7,0E-3	4,2E-1	9,9E+0	-2,5E+1	-3,9E+0	2,5E+0	3,4E+0
NC3RG	228	2,5E+0	1,0E+1	-2,1E-4	6,5E-1	1,8E+1	-1,6E+1	-3,9E+0	4,7E+0	4,1E+0
NC2RG	228	2,8E+0	1,1E+1	2,5E-4	8,7E-1	1,7E+1	-1,8E+1	-3,0E+0	5,9E+0	5,6E+0
NC1	228	2,8E+0	6,6E+0	-2,5E-1	-5,7E-1	8,2E+0	-3,5E+1	-9,9E-1	1,8E+0	1,7E+0
NC18RG	228	3,1E+0	8,6E+0	-4,0E-3	6,3E-1	1,0E+1	-2,6E+1	-5,7E+0	3,0E+0	5,1E+0
NC7RG	228	3,1E+0	1,4E+1	8,1E-5	9,9E-1	2,4E+1	-9,6E+0	-6,6E+0	7,1E+0	7,0E+0
NC5CRG	228	3,1E+0	9,8E+0	-4,7E-3	6,0E-1	1,3E+1	-2,0E+1	-7,0E+0	4,7E+0	6,4E+0
NC17RG	228	3,4E+0	1,0E+1	2,2E-4	7,2E-1	1,4E+1	-2,7E+1	-9,4E+0	4,4E+0	7,3E+0
NC4RG	228	3,9E+0	1,3E+1	-4,5E-4	1,4E+0	1,3E+1	-2,2E+1	-3,7E+0	9,8E+0	9,2E+0
NC14RG	228	4,3E+0	2,0E+1	4,2E-4	1,7E+0	3,3E+1	-1,2E+1	-5,3E+0	9,7E+0	8,5E+0
NC15RG	228	4,3E+0	2,0E+1	4,2E-4	1,7E+0	3,3E+1	-1,2E+1	-5,3E+0	9,7E+0	8,5E+0
NC7	228	4,6E+0	1,7E+1	-1,1E+0	-3,0E+0	2,2E+1	-1,7E+1	-1,2E+1	7,5E+0	1,0E+1
NC3	228	4,8E+0	1,3E+1	3,2E+0	6,9E+0	1,7E+1	-2,1E+1	-5,8E+0	9,5E+0	7,7E+0
NC16RG	228	4,9E+0	1,9E+1	2,3E-3	2,1E+0	2,4E+1	-1,3E+1	-1,0E+1	1,4E+1	1,2E+1
NC8RG	228	5,2E+0	1,9E+1	1,1E-3	2,1E+0	2,6E+1	-1,3E+1	-9,2E+0	1,3E+1	1,1E+1
NC9RG	228	5,2E+0	1,9E+1	1,1E-3	2,1E+0	2,6E+1	-1,3E+1	-9,2E+0	1,3E+1	1,1E+1
NC10RG	228	5,2E+0	1,9E+1	2,4E-4	2,1E+0	2,6E+1	-1,3E+1	-9,2E+0	1,3E+1	1,1E+1
NC12RG	228	5,2E+0	1,9E+1	2,4E-4	2,1E+0	2,6E+1	-1,3E+1	-9,2E+0	1,3E+1	1,1E+1
NC4	228	5,2E+0	9,5E+0	2,1E-1	-3,3E-1	2,7E+1	-2,1E+1	-2,7E+0	1,8E+1	1,1E+1
NC6RG	228	5,3E+0	2,0E+1	4,7E-5	2,3E+0	2,6E+1	-1,1E+1	-6,3E+0	1,2E+1	9,5E+0
NC18	228	5,4E+0	1,3E+1	-4,3E+0	-1,0E+1	4,4E+0	-3,9E+1	-6,3E+0	-1,8E+0	5,7E+0
NC2	228	5,6E+0	1,3E+1	1,6E+0	2,7E+0	3,0E+1	-3,0E+1	-6,7E+0	1,6E+1	1,3E+1
NC15	228	5,9E+0	2,2E+1	2,6E+0	6,9E+0	3,2E+1	-1,9E+1	-4,4E+0	1,5E+1	1,3E+1
NC9	228	6,9E+0	2,2E+1	-2,3E+0	-2,9E+0	2,3E+1	-9,4E+0	-9,0E+0	1,4E+1	1,2E+1
NC5	228	7,2E+0	2,3E+1	-3,7E+0	-9,8E+0	7,9E+0	-6,3E+1	-1,1E+1	5,0E+0	8,2E+0
NC13RG	228	9,1E+0	3,0E+1	1,3E-3	4,5E+0	4,2E+1	-3,6E+1	-2,4E+1	1,5E+1	1,9E+1
NC12	228	9,3E+0	2,3E+1	-6,4E+0	-1,5E+1	1,9E+1	-2,1E+1	-1,3E+1	8,9E+0	1,3E+1
NC8	228	9,7E+0	2,4E+1	-7,0E+0	-1,6E+1	1,7E+1	-2,5E+1	-1,4E+1	8,5E+0	1,3E+1
NC11RG	228	1,1E+1	2,6E+1	-3,4E+0	-9,1E+0	3,8E+1	-3,0E+1	-1,4E+1	2,2E+1	1,8E+1
NC14	228	1,1E+1	3,4E+1	9,3E+0	2,2E+1	4,3E+1	-1,8E+1	-3,1E+0	2,1E+1	1,8E+1
NC13	228	1,1E+1	3,6E+1	1,8E+0	7,3E+0	5,4E+1	-3,9E+1	-2,8E+1	1,5E+1	2,5E+1
NC19RG	228	1,2E+1	3,1E+1	-1,6E-5	-1,9E+0	3,8E+1	-4,3E+1	-2,2E+1	2,6E+1	2,5E+1
NC6	228	1,2E+1	2,9E+1	-1,1E+1	-2,4E+1	1,3E+1	-2,4E+1	-1,7E+1	4,6E+0	1,7E+1

Tabela 3.26. Desempenho estatístico consolidado dos modelos (continuação)

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança inferior		Precisão
NC11	228	1,3E+1	3,1E+1	-9,2E+0	-2,2E+1	2,4E+1	-3,1E+1	-1,7E+1	1,2E+1	1,6E+1
NC16	228	1,3E+1	4,2E+1	7,3E+0	2,0E+1	5,9E+1	-2,6E+1	-2,2E+1	2,0E+1	2,1E+1
NC10	228	1,4E+1	3,2E+1	-8,3E+0	-2,1E+1	4,0E+1	-2,9E+1	-1,7E+1	2,3E+1	1,8E+1
NC17	228	1,5E+1	3,5E+1	3,2E+0	8,9E+0	2,8E+1	-2,0E+2	-8,0E+0	1,1E+1	1,1E+1
NC19	228	1,6E+1	4,4E+1	-1,2E+1	-3,0E+1	2,6E+1	-5,4E+1	-3,3E+1	1,4E+1	2,7E+1

A re-estimação de parâmetros para o modelo NC1 levou à diminuição do DQM, como esperado. Entretanto, essa re-estimação levou a um aumento significativo da precisão, o que não é desejado. Analisando a Tabela 3.26, percebe-se que o desvio mínimo após re-estimação melhorou de -35 para -25, esse ponto está associado aos dados de entrada fora da faixa recomendada pelos autores. Apesar desse inconveniente, a precisão do modelo re-estimado é compatível com a reprodutibilidade do método experimental.

Com exceção do modelo NC11RG, todos os DM em módulo são muito inferiores à reprodutibilidade média do método. Para o NC11RG, o DM em módulo é praticamente igual à reprodutibilidade. Como todos os DQM são bem maiores que os módulos dos DM, e os DQMR são bem maiores que os DRM em módulo, não parece haver oportunidade significativa para novo ajuste do modelo, indicando que o processo de re-estimação obteve êxito.

Após re-estimação, todos os intervalos de confiança englobam valores negativos e positivos, e os desvios são mais simétricos em relação aos DM. Além disso, a precisão melhorou em 47%, passando de 7,7 (NC3) para 4,1 (NC3RG). Os resultados mostram também que o funcional do modelo NC19 realmente apresenta um desempenho estatístico ruim na previsão do número de cetano, além de não apresentar uma melhoria significativa na precisão, sendo de 7,5 %, de 27 (NC19) para 25 (NC19RG).

Visando, assim, avaliar o efeito da re-estimação de parâmetros, na Figura 3.33 são apresentados os gráficos de número de cetano calculado versus o valor experimental e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os modelos NC1 e NC1RG, após re-estimação de parâmetros. Como pode ser observado a re-estimação permitiu que a tendência do modelo NC1 melhorou o ponto de -35 para

-25, o que indica que esse ponto teve grande influência nesse estudo.

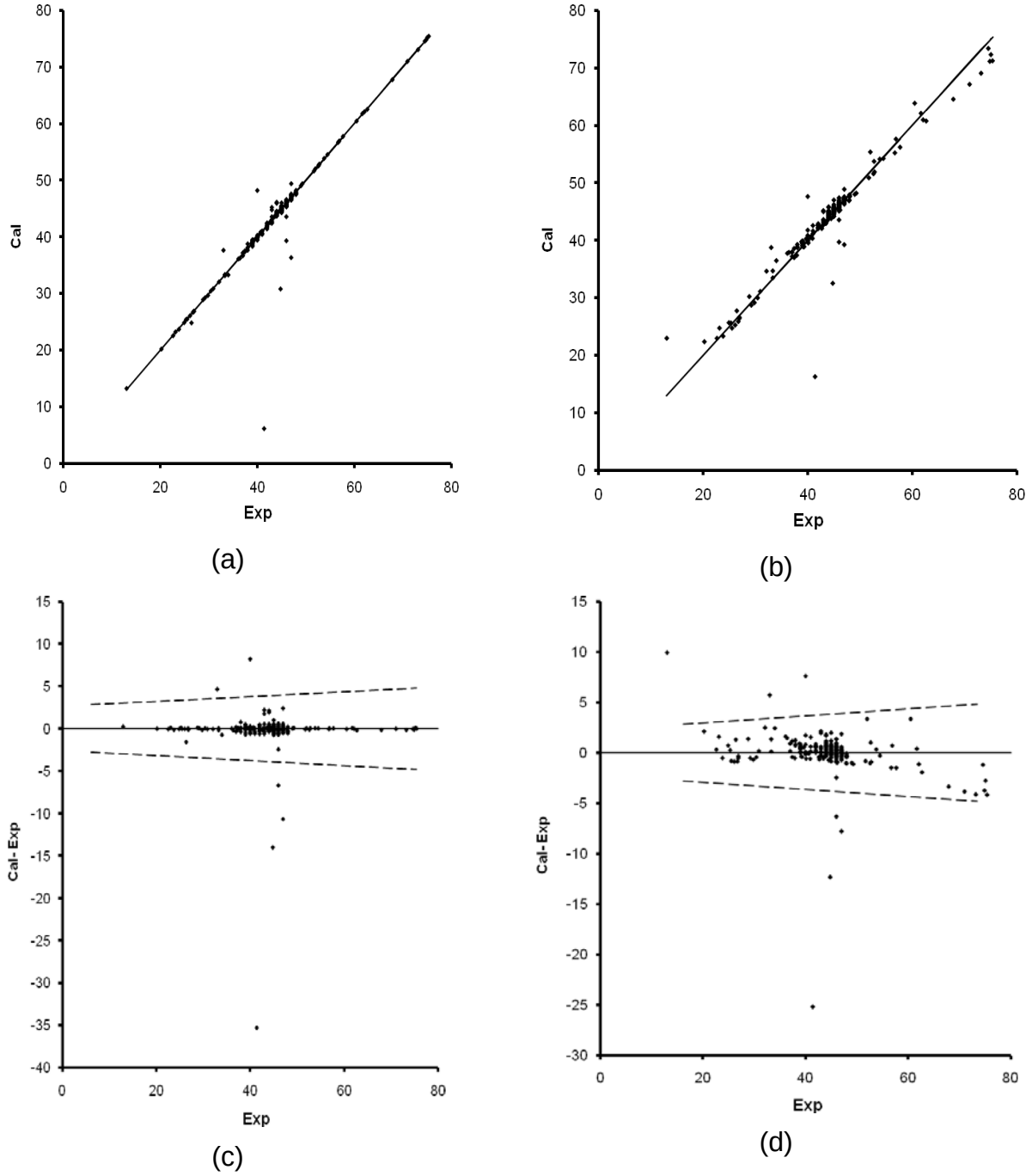


Figura 3.33. Comparação entre número de cetano calculado e experimental para as correlações NC1 e NC1RG. a) Valores calculados versus experimentais para NC1. b) Valores calculados versus experimentais para NC1RG. c) Desvios entre valores calculados e experimentais para NC1. d) Desvios entre valores calculados e experimentais para NC1RG.

3.12 **Índice de refração**

3.12.1 Análise estatística dos modelos originais

Na Tabela 3.27 são apresentados os indicadores estatísticos obtidos a partir da avaliação estatística dos modelos de mistura de 2ª ordem para previsão do índice de refração de frações de petróleo, sendo os modelos ordenados em ordem decrescente de desempenho de previsão.

Tabela 3.27 Análise estatística dos modelos originais

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança LI	Intervalo de confiança LS	Precisão
HF2	716	4,2E-3	2,9E-1	1,3E-3	9,0E-2	2,5E-2	-2,9E-2	-5,9E-3	9,9E-3	8,6E-3
HF1	716	5,5E-3	3,7E-1	3,8E-3	2,6E-1	2,7E-2	-2,9E-2	-3,7E-3	1,2E-2	1,0E-2
HF3	716	7,7E-3	5,2E-1	3,3E-3	2,2E-1	3,0E-2	-2,9E-2	-6,2E-3	1,9E-2	1,7E-2

Avaliando-se os resultados observados na Tabela 3.27, o modelo HF2 apresentou o melhor desempenho para previsão de índice de refração. O modelo HF2 apresenta DQM próximo ao DM, indicando que há oportunidade significativa para ajuste do modelo pelo simples deslocamento dos valores calculados por uma constante. A precisão do melhor modelo foi cerca de 17 vezes a reprodutibilidade do método experimental (0,0005).

Para todos os modelos originais, a região de confiabilidade dos desvios engloba valores positivos e negativos. Ainda assim, os modelos apresentaram considerável assimetria na distribuição dos desvios em relação à média DM, especialmente para HF3, o que pode ser confirmado ao se comparar os valores relativos aos percentís 2,5% e 97,5% com o DM.

3.13.2 Análise estatística dos modelos re-estimados

A Tabela 3.28 lista os resultados consolidados das avaliações incluindo a re-estimação dos parâmetros dos modelos originais.

Tabela 3.28. Desempenho estatístico consolidado dos modelos

Modelo	Nº de cortes	DQM	DQMR	DM	DMR	Dmax	Dmin	Intervalo de confiança LI	Intervalo de confiança LS	Precisão
HF2RG	716	2,7E-3	1,9E-1	2,8E-6	5,3E-4	2,0E-2	-2,4E-2	-3,8E-3	5,1E-3	4,5E-3
HF3RG	716	3,6E-3	2,5E-1	1,8E-3	1,3E-1	2,3E-2	-2,1E-2	-3,1E-3	9,1E-3	7,1E-3
HF1RG	716	3,7E-3	2,5E-1	-1,8E-3	-1,2E-1	1,7E-2	-2,5E-2	-8,1E-3	2,6E-3	7,4E-3
HF2	716	4,2E-3	2,9E-1	1,3E-3	9,0E-2	2,5E-2	-2,9E-2	-5,9E-3	9,9E-3	8,6E-3
HF1	716	5,5E-3	3,7E-1	3,8E-3	2,6E-1	2,7E-2	-2,9E-2	-3,7E-3	1,2E-2	1,0E-2
HF3	716	7,7E-3	5,2E-1	3,3E-3	2,2E-1	3,0E-2	-2,9E-2	-6,2E-3	1,9E-2	1,7E-2

O melhor modelo após a re-estimação foi o HF2RG, com DM muito menor que a reprodutibilidade do método, mas precisão uma ordem de grandeza superior à reprodutibilidade. Mesmo após re-estimação, o módulo de DM dos modelos HF1RG e HF3RG ainda é quase quatro vezes a reprodutibilidade, mostrando que persiste um desvio sistemático significativo. Para esses dois modelos não foi possível dizer que DQM e DQMR são muito maiores que DM e DMR em módulo. Ainda, para todos os modelo re-estimados os desvios não foram simétricos em relação a DM.

A Figura 3.34 apresenta os gráficos de índice de refração predita versus observada e os gráficos de desvios entre valores calculados e experimentais, visando avaliar o efeito da re-estimação de parâmetros para os modelos HF1 e HF1RG. Conclui-se pela Figura 3.34b uma melhor aderência do modelo re-estimado. Por outro lado, o modelo (HF1RG) apresenta uma subestimação a valores elevados do índice de refração.

Já na Figura 3.35 são apresentados os gráficos de índice de refração calculado versus o valor experimental e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental para os modelos HF2 e HF2RG, após re-estimação de parâmetros. Pode-se perceber que a re-estimação levou a tendência do modelo HF2 de superestimar os dados experimentais fosse sanada.

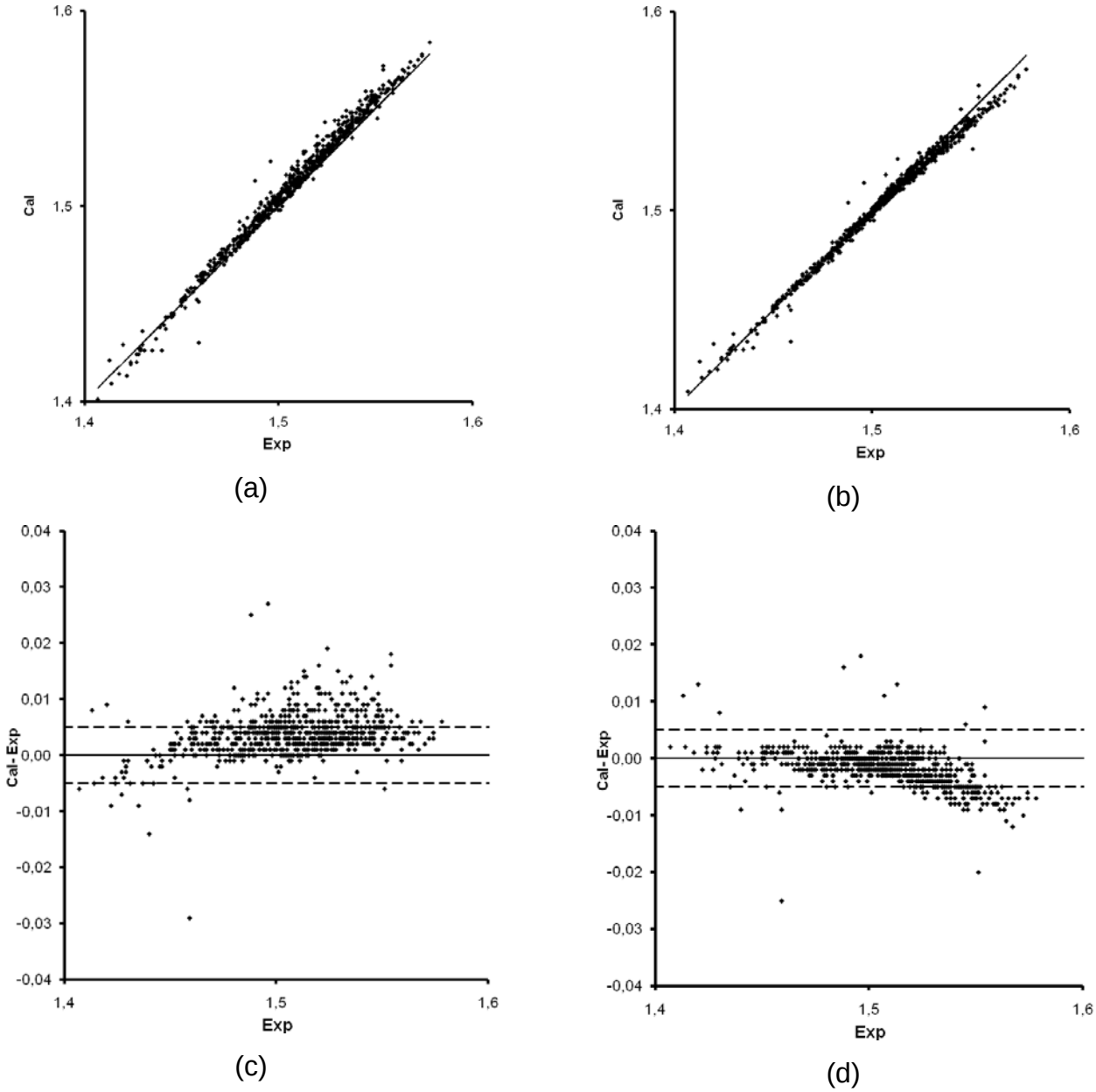


Figura 3.34. Comparação entre índice de refratividade calculado e experimental para as correlações HF1 e HF1RG. a) Valores preditos versus observados para HF1. b) Valores preditos versus observados para HF1RG. c) Desvios entre valores preditos e observados para HF1 d) Desvios entre valores preditos e observados para HF1RG.

Como comparação, na Figura 3.36 são apresentados os gráficos de índice de refração calculado versus o valor experimental e os gráficos de desvio entre valor calculado e experimental, visando avaliar o efeito da re-estimação de parâmetros para os modelos HF3 e HF3RG. Em uma análise qualitativa, pode-se concluir que o desempenho do modelo HF3RG é bom. No entanto, como pode ser observado na

Figura 3.36b, a re-estimação permitiu que a tendência do modelo de superestimar os dados experimentais fosse sanada.

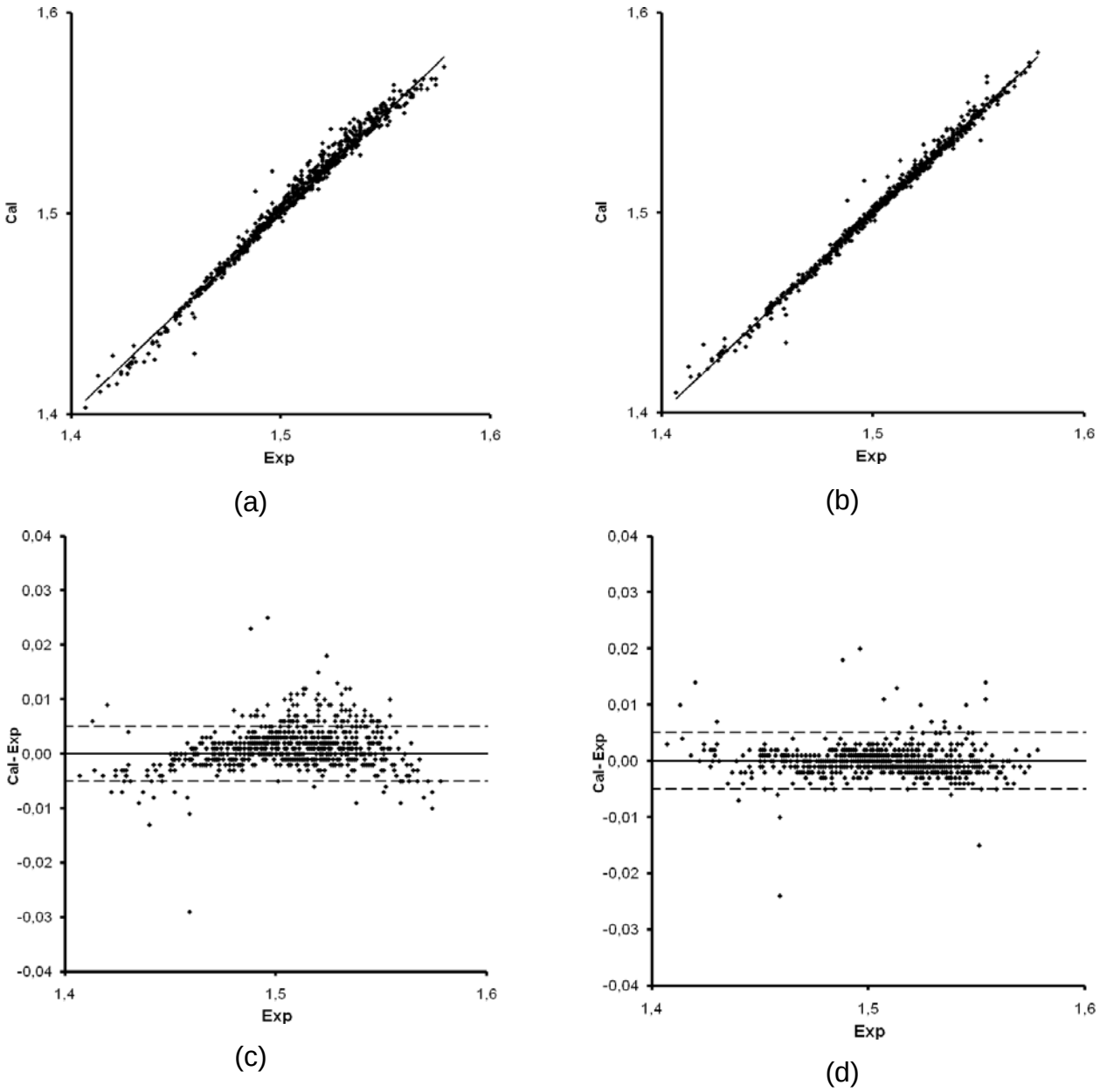


Figura 3.35. Comparação entre índice de refratividade calculado e experimental para as correlações HF2 e HF2RG. a) Valores preditos versus observados para HF2. b) Valores preditos versus observados para HF2RF. c) Desvios entre valores preditos e observados para HF2 d) Desvios entre valores preditos e observados para HF2RG.

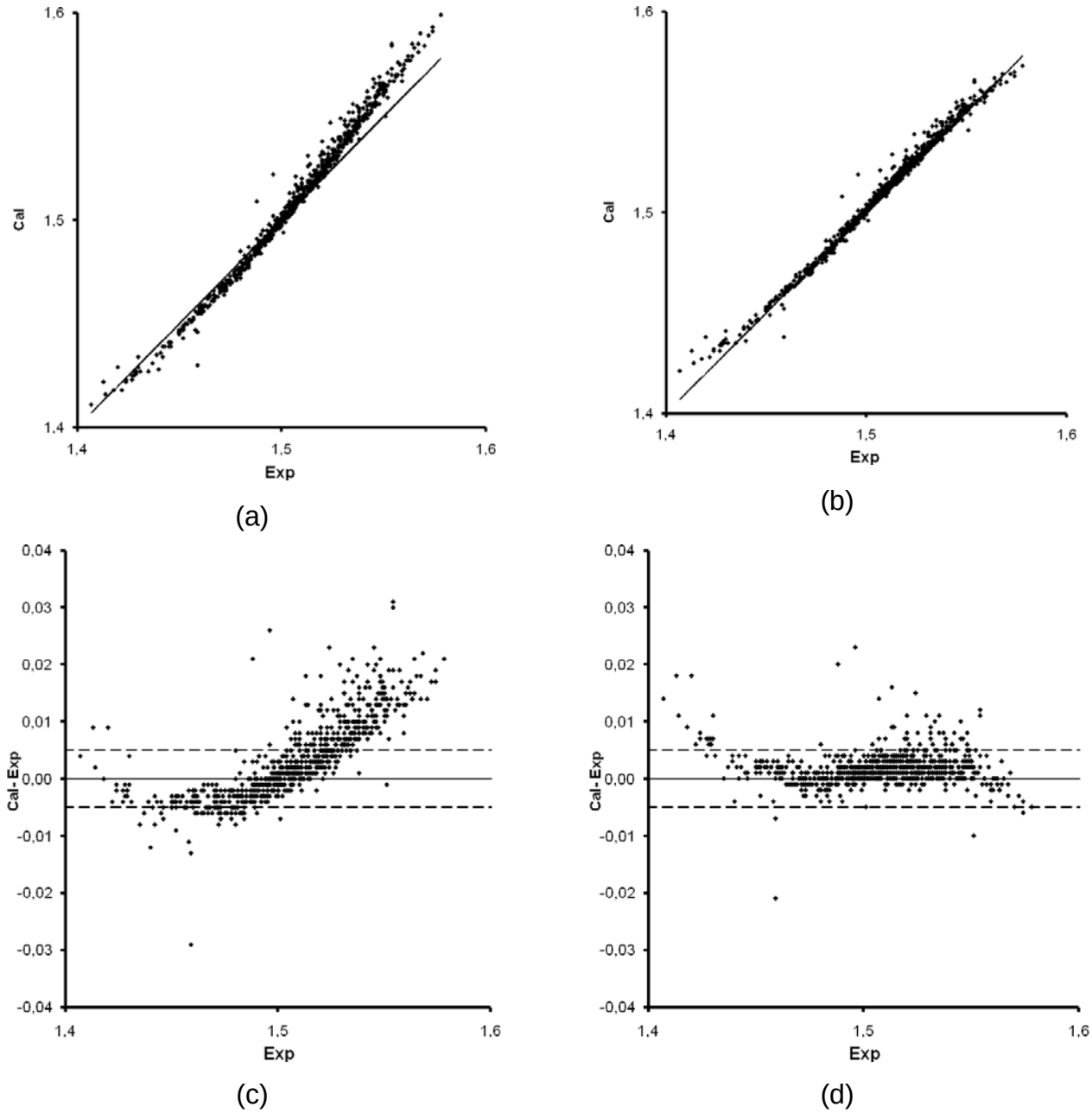


Figura 3.36. Comparação entre índice de refratividade calculado e experimental para as correlações HF3 e HF3RG. a) Valores preditos versus observados para HF3. b) Valores preditos versus observados para HF3RG. c) Desvios entre valores preditos e observados para HF3 d) Desvios entre valores preditos e observados para HF3RG.

4 CONCLUSÕES

Através das análises estatísticas realizadas nesse trabalho, mostrou-se o desempenho de 103 modelos de segunda ordem para o cálculo de propriedades de misturas de hidrocarbonetos. Com exceção de um modelo para número de cetano, a abordagem empregada pelos modelos estudados não é capaz de representar os dados experimentais disponíveis com desvios compatíveis com a reprodutibilidade do método experimental.

Em todos os casos avaliados, a re-estimatição melhora o desempenho estatístico dos modelos, sendo em geral muito significativa essa melhoria. Nesse sentido, observaram-se reduções sensíveis nos erros estatísticos e na dispersão dos dados.

Esse trabalho foi capaz de apontar o melhor modelo original para cada propriedade estudada, assim como apresentar o melhor modelo com parâmetros re-estimados.

Verificou-se para a propriedade ponto de anilina que o modelo original AP9 apresentou o melhor desempenho; sendo o modelo AP9RG o com melhor desempenho entre aqueles com parâmetros re-estimados. Uma vez que o autor da correlação (Farah, 2006) atua na Petrobrás, possivelmente o desenvolvimento dessa correlação utilizou um banco de dados semelhante ao deste trabalho, confirmando assim seu bom resultado.

Para a propriedade densidade, o melhor modelo original foi SG5, sendo este modelo responsável apenas por uma pequena correção do efeito de sua temperatura, já que utiliza para a previsão de densidade 60ºF/60ºF a própria densidade do fluido 20ºC/4ºC e 1 atm, indicando seu bom desempenho em sua análise. Após a re-estimação, o modelo SG3RG que calcula a densidade a partir da massa molar e do fator de Huang apresentou uma melhor precisão para fins de engenharia.

Dentre os modelos avaliados para a composição PNA, o modelo original que apresentou melhor resultado para os teores de parafinas foi o PF1, esta correlação é linear nos parâmetros e nas variáveis de enntrada e utiliza como variável de entrada a refratividade intercetada e VGF; no entanto, o melhor modelo com parâmetro re-

estimado foi PF4RG, que calcula os teores de parafinas a partir da densidade e da relação carbono/hidrogênio. Para os teores de naftênicos, o modelo NF3 apresentou o melhor desempenho, sendo esta correlação linear e que utiliza como variável de entrada a refratividade intercetada e VGC; e a melhor precisão para o modelo re-estimado para esta propriedade foi NF12RG, utilizando o ponto de ebulição mediano, o índice de refração, a masa específica a 20ºC e 1 atm e a relação carbono/hidrogênio como dados de entrada. Já para os teores de aromáticos, o modelo AR1 é linear e utiliza como variável de entrada a refratividade intercetada e VGF; e a correlação re-estimada com melhor desempenho é o AR12RG.

Conforme a análise para o teor de enxofre, o modelo original %S2 foi que apresentou uma melhor precisão e o modelo re-estimado de melhor desempenho foi %S1RG. Entretanto, esta propriedade não guarda relação clara com as outras propriedades macroscópica estudadas no presente trabalho.

A melhor precisão para o resultado do ponto de fulgor ocorreu com o modelo original FP1, esta correlação é linear e utiliza como variável de entrada apenas a temperatura de ebulição 10% ASTM D86. Após re-estimação, o modelo FP3RG apresentou o melhor desempenho.

Verificou-se para a propriedade ponto de fluidez que o modelo original e o modelo re-estimado que apresentaram melhor desempenho foram PP3 e PP3RG, sendo esta correlação linear e que utiliza apenas ponto de congelamento como variável de entrada.

O melhor resultado dentre os modelos avaliados para a precisão do ponto de névoa ocorreu com o modelo original CP2 e o modelo re-estimado CP2RG, esta correlação é linear e utiliza-se como variável de entrada apenas o ponto de fluidez.

Outra verificação foi para propriedade número de cetano, o melhor resultado ocorreu com o modelo original NC1 e o modelo re-estimado NC1RG; o cálculo desta correlação tem como dados de entrada a densidade API e a temperatura de ebulição 50% ASTM D86.

O modelo original HF2 e modelo re-estimado HF2RG apresentaram o melhor desempenho para a propriedade fator de Huang, diretamente associada ao índice de refração. Para a determinação desta correlação utiliza-se a densidade 60ºF/60ºF e o ponto de ebulição mediano como variáveis de entrada.

Somente um modelo foi analisado para estas propriedades: número de octano, pressão de vapor Reid e ponto de congelamento, portanto não foi possível realizar uma conclusão de comparação de desempenho.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALBAHRI, T.; RIAZI, M.; ALGATTAN, A. Octane Number and Aniline Point of Petroleum Fuels. *Fuel Chemistry Division Preprints,* v.47, n.2, *p.*710-711, 2002.

ALBAHRI, T.; RIAZI, M;R.; ALGATTAN, A. Analysis of quality of the petroleum fuels. *Journal of Energy and Fuels*, Columbus: ACS Publications, v.17, n.3, p.689-693, Maio 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Annual Book of ASTM Standards*, Pennsylvania: ASTM International, v.5, n.1, D976-80, p. 461-463, 1984.

ASTM, Annual Book of Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.

AYE, M.M.S.; ZHANG, N., A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information, *Chemical Engineering Science*, v. 60, p.6702-6717, 2005.

BRASIL, N.I. *Introdução à Engenharia Química*. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 361 p, 1999.

BOWDEN, J. N.; WESTBROOK, S. R. Belvoir Fuels and Lubricants Research Facility. *Southwest Research Institute*, San Antonio, Texas, 1988.

BURLEY, H.A.; ROSEBROCK, T.L. Automotive diesel engines – Fuel composition versus particulates. SAE 790923, 1979.

BUTLER, R.M.; COOKE, G.M.; LUKK, G.G.; JAMESON, B.G. Prediction of Flash Points of Middle Distillates. *Industrial and Engineering Chemistry*, Columbus: ACS Publications, v.48, n.4, p.808-812, Abril 1956.

CASTRO, C., MIGUEL, L.J., MEDIAVILLA, M. The Role of Non Conventional Oil in the Attenuation of Peak Oil. *Energy Policy*, v.*37*, n.5, p.1825–1833, 2009.

DAUBERT, T.E.; DANNER, R. P. (Ed.), API Technical Data Book – Petroleum Refining.

6th ed. Washington: American Petroleum Institute, 1333 p, 1997.

DEANESLY, R.M.; CARLETON, L.T. Type analysis of hydrocarbon oils. *Industrial and Engineering Chemistry*: Analytical Edition, Columbus: ACS Publications, v.14, n.3, p.220-226, 1942.

EL-HADI, D.; BEZZINA, M. Improved empirical correlation for petroleum fraction composition quantitative prediction. *Fuel*, Netherlands: Elsevier, v.84, n.5, p.611-617, Março 2005.

ERWIN, J.; RYAN, T. W.; MOULTON, D. S. Diesel Fuel Component Contribution to Engine Emissions and Performance. *Southwest Research Institute*, San Antonio, Texas, 1994.

FARAH, M.A. Cálculos fundamentais em engenharia de processamento. Apostila do programa de formação PETROBRAS – 2006, Rio de Janeiro: RH/UP, 222p, 2006.

HUANG, P. K.; DAUBERT, T. E. Prediction of the Enthalpy of Petroleum Fractions. The Pseudocompound Method. . *Industrial and Engineering Chemistry Process Des*. Dev., v.13, n.359, p.359-362, 1974.

ISENBERG, G. Assessment of automotive fuels. *J. Pow. Sourc*, v.84, n. 2, p.214-217, 1999.

JENKINS, G.I. Calculation of the motor octane number from the research octane number. *J. Inst. Pet*., London: Institute of Petroleum, v.54, n.529, p.14-18, 1968.

KBC Advanced Technologies plc, PETROFINE Physical Properties Manual. Surrey, 286 p, 1999.

KJÄRSTAD, J.; JOHNSSON, F. Resources and Future Supply of Oil. *Energy Policy*, v.37, n.2, p.441-464, 2009.

KRISHNA, R.; BHATTARCHARJEE, S.; JOSHI, G.C.; SINGH, H.; PUROHIT, R.C.; DILAWAR, S.V.K.; SINGH, K.K. Correlation of low temperature properties of diesel fuel with composition. Erdöl und Kohle erdgas, petrochemie vereinigt mit brennstoff chemie, Hamburg: *Industrieverlag von Hernhaussen*, v.42, n.2, p.72-75, Fevereiro 1989.

LADOMMATOS, N.; GOACHER, J. Equations for predicting the cetane number of diesel fuels from their physical properties. *Fuel*, Londres: Butterworth Scientific Publications, v.74, n.7, p.1083-1093, Julho 1995.

LINDEN, H.R. The relationship pf physical properties and ultimate analysis of liquid hydrocarbon. *Oil and Gas Journal*, Tulsa: Pennwell, v.48, n.9, p.60-65, 1949.

MANUAL DE ESTATÍSTICA DO NATIONAL INSTITUTE FOR STANDARDS AND TECHNOLOGY em http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/prc/section2/prc252.htm.

MANUAL DO PETROX. Simulador de Processos PETROBRAS, versão 2.8 rev. 7. Rio de Janeiro: PETROBRAS, Dezembro 2006.

MANUAL, A.M.; BELLOTE, A. C.; RECH, J. Manual para utilização do suplemento "CalcProc" para cálculos em engenharia de processamento. 3. ed. Rio de Janeiro: Universidade PETROBRAS, 2006.

NELSON, W.L. *Petroleum Refinery Engineering*, 4th. Ed, New York: McGraw Hill, 1958.

RIAZI, M.R. Prediction of thermophysical properties of petroleum fractions. Ph.D dissertation, *Department of Chemical Engineering*, The Pennsylvania State University, University Park, 1979.

RIAZI, M.R.; DAUBERT, T.E. Simplify property predictions. Hydrocarbon Processing, *Houston: Gulf Publishing Compan*y, v.59, n.3, p.115-116, Março 1980.

RIAZI, M.R.; DAUBERT, T.E. Prediction of the composition of petroleum fractions. *Industrial and Engineering Chemistry*, Process Design and Development, Columbus: ACS Publications, v.19, n.2, p.289-294, Abril 1980.

RIAZI, M.R.; DAUBERT, T.E. Analytical correlations interconvert distillation curve types. *Oil and Gas Journal*, Tulsa: PennWell Publishing, v.84, p. 50-57, Agosto 1986.

RIAZI, M.R.; DAUBERT, T.E. Prediction of molecular type analysis of petroleum fractions and coal liquids. *Industrial and Engineering Chemistry*, Process Design and Development, Columbus: ACS Publications, v.25, n.4, p.1009-1015, Outubro 1986.

RIAZI, M.R.; DAUBERT, T.E. Characterization parameters for petroleum fractions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Columbus: ACS Publications, v.26, n.4, p.755-759, Abril 1987.

RIAZI, M.R.; DAUBERT, T.E. Predicting flash and pour points. *Hydrocarbon Processing*, Houston: Gulf Publishing Company, v.66, n.99, p.81-83, Setembro 1987.

RIAZI, M.R.; DAUBERT, T.E. Molecular weight of heavy petroleum fractions from viscosity. *Oil and Gas Journal*, Tulsa: PennWell Publishing, v.58, n.52, p.110-113, Dezembro 1987.

RIAZI, M.R.; AL-SAHHAF, T.A. Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils. *Fluid Phase Equilibria*, Netherlands: Elsevier, v.117, n.1, p.217-224, Março 1996.

RIAZI, M.R.; NASIMI, N.; ROOMI, Y. Estimating sulfur content of petroleum products and crude oils. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Columbus: ACS Publications, v.38, n.11, p.4507-4512, Novembro 1999.

RIAZI,M.R.; ROOMI,Y. Use of refractive index in the estimation of the thermophysical properties of hydrocarbons and their mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Columbus: ACS Publications, v.40, n.8, p.1975-1984, Abril 2001.

RIAZI, M.R.; ALBAHRI, T.A., Alqattan, A. Prediction of Reid vapor pressure of petroleum fuels. *Petroleum Science and Technol*ogy, Abingdon:Taylor and Francis Group, v.23, n.1, p.1-12, Janeiro 2005.

RIAZI, M.R. Characterization and properties of petroleum fractions. 1st. ed., Philadelphia: ASTM International Standard Worldwide, 2005, 407 p.

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C.. *Análise de Dados Experimentais 1. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros.* Rio de Janeiro: E-Papers, 2007.

SPEIGHT, J.H. Handbook of Petroleum Analysis. New York: John Wiley & Sons, 2001.

UOP Method 375-86, Calculation of UOP Characterization Factor and Estimation of Molecular Weight of Petroleum Oils, 1986.

WALSH, R.P.; MORTIMER, J.V. New way to test product quality. *Hydrocarbon Processing*, Houston: Gulf Publishing, v.50, n.9, p.153-158, 1971.

WAUQUIER, J.P. Petroleum Refining, v.1: Crude oil, petroleum products, process flowsheets. Paris: Editions Technip, 1995.

WINN, F.W. Physical Properties by Nomogram. *Petroleum Refiner,* Houston: Gulf Publishing, v.36, n.2, p.157-159, Fevereiro 1957.

XAVIER, G. M.; PAREDES, M. L. L. Manutenção evolutiva da Biblioteca Petrobras de Modelos de Mistura, 2010.