

EMERSON VALT

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS POR ALGORITMO EVOLUCIONÁRIO PARA
OTIMIZAÇÃO DE UM MODELO TERMODINÂMICO PREDITIVO DE PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DA GASOLINA

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Mestre. Área de concentração:
Processos Químicos, Programa de Pós-Graduação
em Engenharia – PIPE – Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Jr.

CURITIBA

2006

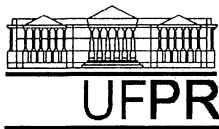
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
EMERSON VALT

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS POR ALGORITMO EVOLUCIONÁRIO PARA
OTIMIZAÇÃO DE UM MODELO TERMODINÂMICO PREDITIVO DE PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DA GASOLINA

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Mestre em Processos
Químicos, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade
Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Jr.

CURITIBA
2006



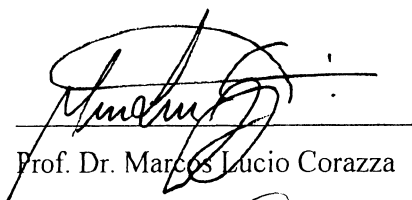
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

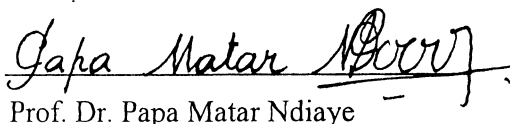
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

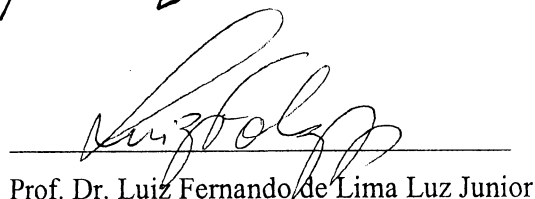
Aos vinte e oito dias do mês de julho de 2006, no auditório do Salão Nobre - Prédio da Administração - 2º andar, no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Fernando Wypych coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a centésima décima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia de Processos Térmicos e Químicos. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Marcos Lúcio Corazza (URI), Papa Matar Ndiaye (UFPR) e Luiz Fernando de Lima Luz Junior (UFPR) às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Emerson Valt** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“Estimação de Parâmetros por Algoritmos Evolucionários para Otimização de Um Modelo Preditivo de Propriedades Físico-Químicas da Gasolina”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes.

Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 28 de julho de 2006.


Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza


Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye


Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior

Dedico este trabalho aos meus pais, Eloy e Isis,
À minha esposa Renata e ao meu filho João Henrique.

Agradecimentos

A Deus, por todas as oportunidades e bênçãos da minha vida.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior, pela orientação, incentivo e apoio em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho e por sua amizade que vai muito além deste trabalho.

Aos Professores Dr. Luiz Augusto da Cruz Meleiro, Dr. Everton Fernando Zanoelo, Dr. Carlos Itsuo Yamamoto e Dr. Oscar Felipe von Mein, pela ajuda, apoio, sugestões e suas amizades.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia, PIPE, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos pela infra-estrutura oferecida para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos de pós-graduação, a convivência com vocês nestes anos de trabalho foi engrandecedora.

Em especial ao Bruno, aluno da graduação em engenharia química, pelas sugestões e empenho durante o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A gasolina é um combustível de ampla utilização, e é composta por aproximadamente quatrocentos compostos diferentes e desconhecidos em sua maioria. Devido ao grande número de compostos presentes, a previsão das propriedades físico-químicas torna-se um trabalho complexo, somente possível através do agrupamento dos compostos com mesmas características formando uma pseudocomposição.

Para a previsão das propriedades caracterizaram-se e agruparam-se os compostos da mistura, segundo o número de carbonos presentes nas moléculas formando uma série de doze pseudocomponentes. Neste trabalho, para melhorar o desempenho do modelo termodinâmico foi realizada uma otimização pela soma do quadrado dos desvios entre a curva de destilação da gasolina através de parâmetros agregados aos pseudocomponentes e os dados experimentais de destilação. O modelo heurístico evolutivo utilizado foi o algoritmo genético, que faz interface com o modelo termodinâmico de predição de propriedades.

Os resultados mostraram concordância com os valores experimentais, tanto para a gasolina sem álcool etílico quanto para a gasolina comercial; contudo, ambas apresentam um desvio na curva de destilação próximo aos 90% do destilado devido a alterações na composição química da gasolina que ocorrem a temperaturas elevadas. O modelo mostrou-se eficiente na parametrização da pseudocomposição, podendo ser aplicado como uma ferramenta alternativa na detecção da qualidade do combustível.

Palavras-chave: Algoritmo genético, gasolina, propriedades físico-químicas, curva de destilação, pseudocomponentes.

ABSTRACT

Gasoline is a widely used fuel, composed by approximately four hundred different compounds, most of them unknown. Due to the large number of compounds, calculating physical-chemical properties is a difficult task, only possible through grouping compounds with similar characteristics, forming a pseudocomposition. In order to evaluate the properties, the mixture has been analyzed with gas chromatography, and its compounds were characterized and grouped according to the number of carbons present in the molecules, forming a series of twelve pseudocomponents. In this paper, aiming a better performance for the thermodynamic model, a least-squares optimization has been realized between the gasoline's distillation curve (through pseudocomponent-related parameters) and experimental distillation data. Genetic algorithm was the heuristic evolutive method utilized, which interfaced to the thermodynamic model for property prevision. The results are in close accord to the experimental values, for both commercial and no-alcohol Brazilian gasoline; however, both of them show a deviation in the distillation curve after 90% of the distillate, because of chemical composition alterations which occur at high temperatures. The model has shown efficiency in parametrizing the pseudocomposition, being applicable as an alternative tool for detecting fuel quality.

Keywords: Genetic algorithm, physical-chemical properties, pseudocomponents, distillation curve.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – População de n indivíduos com m genes cada indivíduo.....	28
Figura 2.2 – Operador cruzamento.....	31
Figura 2.3 – Operador mutação.....	31
Figura 2.4 – Exemplo de algoritmo genético paralelo.....	33
Figura 2.5 – Cromatograma típico de uma gasolina comum.....	43
Figura 2.6 – Algoritmo da destilação.....	53
Figura 3.1 – Cromatógrafo gasoso – FID.....	58
Figura 3.2 – Destiladores automáticos.....	60
Figura 3.3 – Indivíduo inicial - codificação binária.....	68
Figura 3.4 – Indivíduo utilizado - codificação real.....	68
Figura 3.5 – Indivíduo padrão com parâmetros associados.....	68
Figura 3.6 – Algoritmo Genético implementado para a representação da curva de destilação da gasolina.....	75
Figura 4.1 – Comparação entre os dados experimentais de destilação e os dados parametrizados de modelagem – gasolina A.....	78
Figura 4.2 – Evolução da Soma do Quadrado dos Desvios através das gerações.....	79
Figura 4.3 – Variação de parâmetros agrupados três a três durante a evolução.....	82
Figura 4.4 – Comparação das curvas de destilação dos dados experimentais com o modelo PPR e o modelo PPR modificado.....	83
Figura 4.5 – Comparação entre os dados experimentais de destilação e os dados parametrizados de modelagem- gasolina C.....	86
Figura 4.6 – Evolução da Soma do Quadrado dos Desvios através das gerações.....	87
Figura 4.7 – Variação de parâmetros agrupados três a três durante a evolução.....	90
Figura 4.8 – Comparação gráfica dos parâmetros da gasolina A utilizados na gasolina C e dos parâmetros da gasolina C com dados experimentais.....	93
Figura 4.9 – Amostra de gasolina C típica para validação da estimação de parâmetros – amostra GC70.....	94
Figura 4.10 – Gasolina típica simulada no modelo PPR com os parâmetros agregados.....	95
Figura 4.11 – Modelo PPR para gasolina típica. a) gasolina comum – GC 70.....	96
Figura 4.12 – Amostra de gasolina C típica utilizada na validação do modelo PPR no ano de 2003.....	97
Figura 4.13 – Curva de Destilação de gasolinas C típicas ao longo do tempo.....	97

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Análises de combustíveis no Brasil.	41
Tabela 2.2 – Moléculas representantes para o UNIFAC – modelo PPR.	55
Tabela 3.1 – Quantidade de componentes que representam a faixa de carbonos da gasolina C.	62
Tabela 3.2– Comparação das frações volumétrica (%) dos componentes da gasolina C em diferentes anos.	63
Tabela 3.3 – Comparação em fração volumétrica da gasolina C de fevereiro de 2006	64
Tabela 3.4 – Representantes dos pseudocomponentes para amostras de gasolina típica em diferentes anos.	65
Tabela 3.5 – Representantes dos pseudocomponentes para amostras de gasolina típica de fevereiro de ano de 2006.	67
Tabela 3.6 – Exemplo de Soma do Quadrado dos Desvios utilizando um polinômio de sexto grau.	70
Tabela 4.1 – Comparação da porcentagem volumétrica de álcool etílico em amostras.	77
Tabela 4.2 – Comparação dos parâmetros dos pseudocomponentes através das gerações	61
Tabela 4.3 – Comparação do modelo PPR dos dados experimentais com a pseudocomposição alterada.	84
Tabela 4.4 – Comparação dos parâmetros dos pseudocomponentes através das gerações	68
Tabela 4.5 – Comparação dos parâmetros da gasolina A e da gasolina C.	92

Lista de Siglas e Abreviaturas

ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural
AG	- Algoritmo genético
ASTM	- American Society for Testing and Materials
CG	- Cromatografia Gasosa
DHA	- Detailed Hydrocarbon Analysis
GA18	- Amostra de gasolina aditivada
GA19	- Amostra de gasolina aditivada
GA20	- Amostra de gasolina aditivada
GC70	- Amostra de gasolina aditivada
GC71	- Amostra de gasolina aditivada
FCC	Craqueamento Catalítico Fluidizado
FID	- Flame Ionization Detector
HD	- Destilador automático Herzog
IAD	- Índice Antidetonante
LACAUT	- Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos
NBR	- Norma Brasileira
MHz	- Megahertz
MON	- Motor Octane Number
PFE	- Ponto Final de Ebulição
PIE	- Ponto Inicial de Ebulição
PONA	- Análise de Parafínicos, Olefínicos, Naftênicos e Aromáticos
PPR	- Equação Preditiva de Peng-Robinson
REPAR	- Refinaria Getúlio Vargas
RON	- Research Octane Number
SQD	- Soma do Quadrado dos Desvios
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
UNIFAC	- Universal Quasi-Chemical Functional-Group Activity Coefficient

Lista de Símbolos

a	- Parâmetro atrativo da equação de estado
a_{ij}	- Parâmetro atrativo da equação de estado para misturas
b	- Parâmetro repulsivo da equação de estado
b_{ij}	- Parâmetro repulsivo da equação de estado para misturas
C_i	- Componente representante da pseudocomposição
c_p^{GI}	- Capacidade calorífica do gás ideal
f_i^l	- Fugacidade do componente i na fase líquida
f_i^v	- Fugacidade do componente i na fase vapor
HF	- Entalpia da fase líquida, na corrente de alimentação do flash
HL	- Entalpia da fase líquida do flash
HLr	- Entalpia residual da fase líquida
HV	- Entalpia da fase vapor do flash
K	- Fator de Watson
k_{ij}	- Parâmetro binário de assimetria ($i \neq j$)
MW	- Peso molecular (g/mol)
nc	- Número de componentes na mistura
$n_{aleatório}^o$	- Número aleatório uniformemente distribuído
P	- Pressão
Pb	- Pressão atmosférica
Pc	- Pressão crítica
Pr	- Pressão reduzida
P_{total}	- Pressão de vapor da amostra saturada de ar a 37,8°C (kPa)
QC	- Carga térmica fornecida ao sistema
R	- Constante universal dos gases
SG	- Densidade relativa (15°C/15°C)
T	- Temperatura
T_{exp}	- Temperatura experimental
T_{mod}	- Temperatura de modelagem
T_{10}	- Temperatura em que 10% do volume inicial de gasolina foi destilado

T_{50}	- Temperatura em que 50% do volume inicial de gasolina foi destilado
T_{90}	- Temperatura em que 90% do volume inicial de gasolina foi destilado
T_b	- Temperatura normal de ebulição
T_c	- Temperatura crítica
T_r	- Temperatura reduzida
x_i	- Fração molar do componente puro i
x_i	- Resultado da medição de ordem $i = 1, 2, 3, \dots, n$
x_L	- Fração de líquido no flash
x_V	- Fração de vapor no flash
y_i	- Fração molar do componente i na fase vapor
z_i	- Fração molar do componente i na fase líquida

Símbolos Gregos

α	- Coeficiente de correção da capacidade calorífica com a temperatura
β	- Coeficiente de correção da capacidade calorífica com a temperatura
δ	- Coeficiente de correção da capacidade calorífica com a temperatura
γ_i	- Coeficiente de atividade da molécula i
μ_i^L	- Potencial químico do componente i da fase líquida
μ_i^V	- Potencial químico do componente i da fase vapor
$\sum_j$	- Somatório sobre todos os componentes, incluindo o componente i
$\sum_k$	- Somatório sobre todos os grupos k
ϕ_i	- Fração de volume do componente i
ϕ_i^L	- Coeficiente de fugacidade do componente i da fase líquida
ϕ_i^V	- Coeficiente de fugacidade do componente i da fase vapor
ω	- Fator acêntrico de Pitzer

Sumário

Agradecimentos

Resumo

Abstract

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Siglas e Abreviaturas

Lista de Símbolos

CAPÍTULO 1	16
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO	16
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO	18
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	19
CAPÍTULO 2	22
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 MÉTODOS MATEMÁTICOS DE OTIMIZAÇÃO	22
2.1.1 <i>Métodos Heurísticos</i>	23
2.1.2 <i>Métodos de Otimização Natural: analogias com a natureza</i>	24
2.2 ALGORITMO GENÉTICO	26
2.2.1 <i>Introdução a algoritmos genéticos</i>	26
2.2.2 <i>Codificação dos genes</i>	28
2.2.3 <i>Aptidão dos indivíduos</i>	29
2.2.4 <i>A seleção para a evolução</i>	30
2.2.5 <i>Os operadores para a evolução</i>	31
2.2.6 <i>Variação na técnica de Algoritmos Genéticos</i>	32
2.2.7 <i>Aplicação dos Algoritmos Genéticos na engenharia química</i>	34
2.3 PROPRIEDADES DA GASOLINA	35
2.3.1 <i>Destilação ASTM</i>	35
2.3.2 <i>Densidade</i>	37
2.3.3 <i>Pressão de vapor Reid</i>	38
2.4 NÃO CONFORMIDADES DE COMBUSTÍVEIS	38

2.5	MODELO TERMODINÂMICO PREDITIVO	42
2.5.1	<i>Pseudocomponentes</i>	43
2.5.2	<i>Equação de estado</i>	44
2.5.3	<i>Equilíbrio de fases</i>	45
2.5.4	<i>Correlações adicionais</i>	48
2.5.5	<i>Algoritmo de destilação</i>	50
2.5.6	<i>Modelo de Excesso de Energia Livre de Gibbs</i>	54
	CAPÍTULO 3	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.1	ANÁLISES.....	57
3.1.1	<i>Cromatografia Gasosa</i>	57
3.1.2	<i>Análise de Composição</i>	59
3.1.3	<i>Curva de Destilação</i>	59
3.2	AMOSTRAS DE COMBUSTÍVEIS	61
3.2.1	<i>Estudo da composição da gasolina C</i>	61
3.3	O ALGORITMO GENÉTICO	67
	CAPÍTULO 4	76
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1	ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA A GASOLINA A	77
4.2	ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA A GASOLINA C.....	85
4.3	UTILIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA GASOLINA A NA MODELAGEM DA GASOLINA C.	92
4.4	VALIDAÇÃO DO MODELO DE OTIMIZAÇÃO POR ALGORITMO GENÉTICO PARA A GASOLINA C.	94
5	CONCLUSÃO.....	99
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	100
7	REFERÊNCIAS	101
	ANEXO I.....	105
	ANEXO II.....	107

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

A gasolina é uma mistura de mais de quatrocentos hidrocarbonetos líquidos inflamáveis e voláteis, compreendendo a faixa de 3 a 15 átomos de carbono por molécula. Originalmente, a gasolina era um subproduto da indústria do refino de petróleo, onde o principal interesse era a obtenção do querosene. Com o advento dos motores de combustão, a gasolina foi logo eleita como a melhor opção para combustível devido às suas características de alta energia de combustão, alta volatilidade e resistência à compressão.

Inicialmente, a gasolina era obtida pela destilação do petróleo. Após algum tempo, outras técnicas surgiram, em uma tentativa de aumentar o rendimento desta extração. Uma destas é o craqueamento térmico, que consiste na quebra de moléculas grandes em outras menores, pertencentes à fração da gasolina. Posteriormente o craqueamento térmico foi substituído pelo craqueamento catalítico, método muito mais eficaz devido à seletividade dos catalisadores para determinadas reações químicas. Existem ainda outros métodos, tais como: polimerização, que é a conversão de olefinas gasosas, tais como propileno e butileno, em moléculas maiores, dentro da faixa da gasolina; alquilação, o qual é um processo que combina uma olefina e uma parafina; isomerização, é a conversão de hidrocarbonetos de cadeia normal em hidrocarbonetos de cadeia ramificada (LANZER, 2004); o hidrocrackeamento, é a quebra de moléculas grandes pela adição de oxigênio a

altas pressões e a reforma catalítica que consiste no rearranjo da estrutura molecular dos hidrocarbonetos (TAKESHITA, 2006).

Devido à complexidade da mistura, a gasolina é caracterizada segundo algumas propriedades físico-químicas, como por exemplo: densidade, volatilidade, curva de destilação e resistência à compressão (Motor Octane Number - MON, Research Octane Number – RON, que por média aritmética formam o Índice Antidetonante - IAD), entre outras. Estas propriedades também servem como indicadores da qualidade do combustível, para cada qual existem faixas pré-estabelecidas das propriedades. A partir destes valores, a gasolina pode ser avaliada por uma série de ensaios padrão.

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural (ANP) é o órgão responsável pela fiscalização e avaliação da qualidade dos combustíveis produzidos e vendidos no país. Para este propósito, no segundo semestre de 1999, foi iniciado o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos. Este programa visa avaliar permanentemente a qualidade dos combustíveis (gasolina, óleo diesel, biodiesel e álcool etílico) e dos lubrificantes comercializados no país, do produtor ao consumidor final, e mapear problemas de não-conformidades para direcionar as ações de fiscalização da ANP.

Em razão das dimensões nacionais, da impossibilidade logística de avaliar a qualidade dos combustíveis num único laboratório e da existência de um número expressivo de laboratórios em Universidades e Institutos de Pesquisa, a ANP estabeleceu convênios, envolvendo profissionais, que atuam no monitoramento da qualidade dos combustíveis brasileiros (LANZER, 2004). Este convênio permitiu a implantação de um laboratório com modernos equipamentos, realizando o monitoramento da qualidade dos combustíveis líquidos coletados em todo o Estado

do Paraná. Este laboratório abriu fronteiras em diversas linhas de pesquisa nesta área, com a publicação de trabalhos de alunos de graduação e pós-graduação, como as dissertações de mestrado apresentadas por Côcco (2003), Lanzer (2004) e Lopes (2004).

O Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos utiliza ensaios experimentais padrão American Society for Testing and Materials (ASTM) ou Norma Brasileira (NBR) baseados na portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001 da ANP e na Resolução ANP nº6, de 24 de fevereiro de 2005. Estas legislações estabelecem as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e definem obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto.

Dentre os ensaios realizados destaca-se a destilação. Na destilação da gasolina obtém-se um conjunto de pontos de ebulição que correspondem a frações da mistura e, quando visualizados em um gráfico, constituem a curva de destilação do produto em base volumétrica. O estudo da curva de destilação da gasolina é importante, pois fornece indicativos sobre a qualidade da gasolina. Além disso, ela pode fornecer uma idéia da composição da mesma e alterações nesta curva podem indicar adulterações do combustível.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

O modelo termodinâmico de previsão de propriedades da gasolina (modelo PPR) implementado por Lanzer (2004) prevê a curva de destilação, entre outras propriedades da gasolina, utilizando uma técnica de agrupar os diversos componentes da gasolina em um grupo com doze pseudocomponentes caracterizados pelo número de carbonos presentes na molécula. Diferenças

significativas foram apresentadas na revisão de seu trabalho, observou-se, então, a necessidade de melhorar as respostas deste modelo.

O principal objetivo deste trabalho é melhorar previsão da curva de destilação através de parâmetros agregados à pseudocomposição da gasolina, detectando-se com maior agilidade a conformidade dos combustíveis. Os parâmetros (k_i) são estabelecidos por constantes multiplicadoras da composição (x_i) para cada pseudocomponente, conforme Equação 02.

$$\text{Modelo PPR} = f(x_i), i = 1, 2, \dots, 12 \quad (01)$$

$$\text{Otimização do Modelo PPR} = f(x_i * k_i), i = 1, 2, \dots, 12 \quad (02)$$

A metodologia empregada na otimização dos parâmetros foi implantada seguindo a técnica de algoritmos genéticos (AG's) que têm seus fundamentos baseados em leis evolucionárias.

Paralelamente objetiva-se avaliar o desempenho do modelo PPR (LANZER, 2004), analisando os resultados da modelagem da curva de destilação para comprovar a agilidade da detecção da conformidade dos combustíveis; bem como um estudo da composição da gasolina no Estado do Paraná.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividido da seguinte forma:

Capítulo 2 – Revisão de literatura

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão sobre os métodos de otimização. Revisão das equações de estado e regras de mistura comumente utilizadas na modelagem do equilíbrio líquido-vapor. É apresentada também uma

revisão das propriedades da gasolina obtidas através da utilização de modelos termodinâmicos, e revisão dos trabalhos publicados referentes à não conformidades da gasolina. Por fim, é apresentada uma revisão dos trabalhos publicados com referência à utilização de algoritmo evolutivo na previsão de propriedades termodinâmicas.

Capítulo 3 – Materiais e métodos

Neste capítulo, inicialmente é apresentada a descrição dos equipamentos utilizados para obtenção da pseudocomposição e na obtenção dos dados experimentais da curva de destilação. Posteriormente, está descrito como foi implementado o algoritmo genético utilizado para a estimação dos parâmetros agregados à pseudocomposição.

Capítulo 4 – Resultados e discussão

No capítulo 4 apresentam-se inicialmente os resultados obtidos na parametrização da gasolina A (gasolina pura) e da gasolina C (gasolina acrescida de álcool etílico), com posterior discussão destes resultados. Em seguida, é analisada também a utilização dos parâmetros da gasolina A na modelagem da gasolina C.

Posteriormente é realizada a validação da estimação de parâmetros da gasolina C com uma amostra atual de gasolina típica, a discussão destes resultados é feita em um item específico devido a natureza das informações.

Capítulo 5 – Conclusões

É apresentada uma análise crítica dos resultados obtidos pelo modelo proposto.

Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros

Neste capítulo são sugeridas direções a serem seguidas para os próximos estudos relativos a este tema, segundo a experiência obtida no desenvolvimento do presente trabalho.

Capítulo 2

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são citados alguns métodos para resolução de problemas de otimização, entre eles o método de otimização por algoritmo genético, além das características físico-químicas da gasolina e os tipos de não conformidade deste combustível e o modelo termodinamico implementado no modelo PPR.

2.1 MÉTODOS MATEMÁTICOS DE OTIMIZAÇÃO

Otimização matemática é uma área da ciência computacional que busca os melhores pontos de trabalho onde a qualidade ou posição de uma resposta pode ser especificada. Estes problemas aparecem em todas as áreas da ciência: engenharia, física, química, economia, administração entre outros. Diversos métodos de otimização são criados para auxiliar nestes casos (SAID, 2005).

Inicialmente, para realizar a otimização é necessário representar o problema com o auxílio de uma equação matemática, chamada de função objetivo. De uma maneira genérica, a qualidade de cada ponto do espaço de soluções é avaliada pela função objetivo.

A etapa seguinte é avaliar qual é o objetivo da otimização, em que, no caso de um problema de minimização, quanto menor o valor da função objetivo melhor a resposta, enquanto que no problema de maximização ocorre o inverso. A partir da

avaliação da função objetivo pode-se alterar o ponto do espaço de soluções para melhorar o valor da função.

Os métodos são chamados de determinísticos quando a partir de uma estimativa inicial fixa chega-se ao mesmo resultado quantas vezes forem realizadas as otimizações da função objetivo. Neste métodos de otimização é possível prever os pontos seguintes a partir de um ponto de partida pelo uso de derivadas da função.

Os métodos de otimização em que existe um caráter aleatório durante o processo são chamados de estocásticos. Nestes métodos a cada execução as respostas diferem, mesmo para o mesmo valor inicial. O algoritmo segue seu próprio caminho e possivelmente leva a resultados diferentes, devido ao comportamento aleatório. No entanto a função objetivo é obtida com o uso de uma função de densidade de probabilidade.

Em uma função onde nada se conhece do espaço de soluções primeiramente deve-se fazer uma otimização global. Quando se conhece o espaço em que se deseja trabalhar pode-se fazer diretamente uma otimização local. Os métodos que empregam derivadas são conhecidos como otimizadores locais da função.

2.1.1 Métodos Heurísticos

Pode-se definir a heurística como uma regra prática derivada da experiência, já que não existe prova conclusiva de sua validade, mas a experiência leva muitas vezes a soluções que funcionam e a outras que não funcionam.

Os métodos heurísticos podem ser tanto determinísticos quanto estocásticos, a depender ou não do uso de números aleatórios na execução do algoritmo. Os casos utilizados para otimização com bases heurísticas e estocásticas são inspirados nos fenômenos naturais, estes métodos de otimização vem sendo

amplamente utilizados com bons resultados e suas técnicas são muito utilizadas na engenharia (MICHALEWICZ; FOGEL, 2000).

A otimização global busca encontrar uma solução entre todos os valores da região de busca em que minimizam-se os valores da função. Este é um problema particularmente difícil por não se ter experiência suficiente para delimitar a região de busca, e/ou pela dificuldade de fornecer um bom valor de partida para o algoritmo. Os chamados métodos híbridos têm ajudado a solucionar este problema, primeiro delimitando a região de busca com um algoritmo heurístico e então utilizando um algoritmo de busca local para definir o mínimo local (BISCAIA; VIEIRA, 2000).

2.1.2 Métodos de Otimização Natural: analogias com a natureza

A partir da década de 50, foram desenvolvidos vários tipos de algoritmos heurísticos na tentativa de simular fenômenos naturais. Estes algoritmos, que são na verdade algoritmos de otimização, possuem alguns aspectos em comum. O mais marcante é seu caráter probabilísticos, na tentativa de simular o acaso que parece governar processos distintos na natureza, desde a evolução das espécies até o comportamento social dos animais (ZUBEN, 2004).

Na década de 80, com a explosão da computação, tornou-se viável empregar estes algoritmos para a otimização de funções e processos nos problemas em que os métodos mais tradicionais não tinham sucesso: problemas de otimização combinatória, problemas onde a função objetivo não pode ser expressa matematicamente e problemas que possuem mínimos locais.

Surgiram técnicas que simulam fenômenos naturais como o Recozimento Simulado, que simula o processo do metal ser aquecido acima de seu ponto de fusão e resfriado lentamente, de forma a se organizarem em estruturas cristalinas de mínima energia (KIRKPATRICK et al., 1983).

Também surgiram técnicas que simulam fenômenos biológicos, entre as quais: o Algoritmo Genético, o Método do Enxame de Partículas e a Otimização por Colônia de Formigas, entre outros.

Os Algoritmos Genéticos simulam o processo de seleção natural e evolução das espécies, onde o primeiro considera principalmente o paradigma de sobrevivência dos mais aptos e o segundo considera a evolução da população, principalmente a respeito de combinação de genes (COELHO; COELHO, 1999).

O Método de Enxame de Partículas explora a analogia do comportamento social de animais, como enxames de abelhas, cardumes de peixes ou bandos de pássaros. Nestes casos cada indivíduo do grupo toma suas próprias decisões, mas sempre de alguma forma baseado na experiência do líder do grupo (FALCO et al., 2006).

A Técnica de Otimização por Colônia de Formigas baseiam-se no comportamento das formigas que apresentam a formidável capacidade de conseguirem estabelecer o menor caminho entre o formigueiro e a fonte de alimento e retornar da mesma forma, apesar de serem insetos praticamente cegos (DORIGO et al., 1996).

Os métodos puramente heurísticos incorporam pouca informação do sistema de equações, e conseqüentemente não são os mais eficientes do ponto de vista computacional. Com o intuito de melhorar a resposta e diminuir o tempo computacional cada vez mais estão sendo utilizados métodos heurísticos e determinísticos em conjunto, são os chamados métodos híbridos. Frequentemente se reporta na literatura a capacidade destes métodos híbridos de escapar de regiões fortemente atrativas de mínimos locais ainda retendo boa eficiência computacional (ZUBEN, 2004).

O tipo de método híbrido mais freqüentemente conhecido é aquele em que um método heurístico é utilizado para gerar um certo número de boas soluções, candidatas à solução ótima. Então, um método de busca local é utilizado para transformar estas soluções em um conjunto de mínimos locais. Esta população melhorada é realimentada no algoritmo heurístico até que o critério de terminação do algoritmo seja satisfeito (ZUBEN, 2004).

Sempre que for possível empregar um método tipo gradiente para resolver o problema sem dúvida será o algoritmo mais eficiente, já que ele incorpora muito mais informação sobre o comportamento das equações e nas restrições. Porém em algumas vezes o cálculo diferencial para a execução do método torna-se uma barreira.

Os métodos heurísticos são via de regra lentos. Com o avanço da capacidade dos computadores e das linguagens de programação o custo computacional associado a estes métodos tornou-se menor e mesmo computadores simples conseguem resolver problemas poucos minutos.

2.2 ALGORITMO GENÉTICO

2.2.1 Introdução a algoritmos genéticos

Anteriormente aos estudos de Carolus Linnaeus e Jean Baptiste Lamarck, que propuseram a teoria evolucionária do “uso e desuso” de órgãos, os naturalistas acreditavam que cada espécie havia sido criada separadamente por um ser supremo ou através de geração espontânea. Anos mais tarde, Charles Darwin propôs a teoria da evolução através de seleção natural, simultaneamente com Alfred Russel Wallace (ZUBEN, 2004).

Por volta da década de 50 e 70 do século XX, foram desenvolvidos os primeiros estudos de programação evolutiva por A.S. Fraser, H.J. Bremermann, J. Reed e J.H. Holland utilizando a moderna teoria da evolução que combina os princípios básicos de herança genética e as idéias de Darwin e Wallace sobre a seleção natural.

As simulações computacionais de sistemas genéticos começaram a ser desenvolvidas por John Holland, que iniciou gradualmente as pesquisas no tema e teve seu ápice em 1975 com a publicação do livro: *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. Desde então estes algoritmos vêm sendo aplicados com sucesso nos mais diversos problemas de otimização (ZUBEN, 2004).

O refinamento do método foi posteriormente realizado por D. Whitley, D.E. Goldberg, K. De Jong e J. Grefenstette que adicionaram, com grande influência sobre os futuros trabalhos relacionados à evolução, os princípios básicos de genética populacional, produzida pela mutação e pela recombinação genética (COELHO; COELHO, 1999).

O processo de seleção natural utilizado como método de solução para um problema matemático deve obrigatoriamente gravar as características do indivíduo nos seus genes. Deste modo a próxima geração guarda as características da geração anterior, sendo que os indivíduos mais aptos terão maiores probabilidades de se perpetuar, e quaisquer indivíduos menos aptos terão a mesma probabilidade de sofrer mutação. Sendo assim, cada indivíduo será uma solução da função objetivo caracterizando sua aptidão.

A cada passo, ou a cada iteração, os operadores matemáticos simulam os fenômenos de seleção natural. Da mesma forma que os indivíduos são evoluídos para melhorar a população, a função objetivo vai sendo otimizada, tornando os

operadores matemáticos bastante eficazes apesar de serem computacionalmente muito simples (SHMITT, 2001).

Apesar de não se poder provar matematicamente a convergência do algoritmo, esta técnica está sendo cada vez mais utilizada por se observar algumas vantagens deste algoritmo frente a outros métodos computacionais. As descontinuidades de algumas funções objetivo e a presença de mínimos locais não se tornam um problema para este tipo de algoritmo. Uma grande vantagem deste método é não requerer o cálculo de derivadas da função objetivo. Também pode ser utilizada a convergência por algoritmo genético para os casos em que a função objetivo não pode ser representada por uma função matemática.

2.2.2 Codificação dos genes

Nos Algoritmo Genético a população é formada por um grupo de n indivíduos e cada um destes indivíduos são formados por m genes, como ilustrado na Figura 2.1, e cada gene é representado por um número (por exemplo, na Figura 2.1, o gene $m-2$ do indivíduo 3 é representado pelo nº 2).

1	1	0	1	1		1	0	1
2	1	1	0	1		0	1	1
3	0	2	0	1		2	1	0
4	1	1	2	1		0	1	2
...	...	...	...	...	...	...	...	...
n-2	11,0	18,55	1007	0,15		6,58	451	1,2
n-1	0,23	27	0,5	1,74		12,3	229	102
n	161	89	0,007	6,2		110,1	98	6,78
	1	2	3	4		m-2	m-1	m

Figura 2.1 - População de n indivíduos com m genes cada indivíduo.

O indivíduo pode ser codificado de várias maneiras, tradicionalmente é utilizado codificação binária, onde cada elemento do vetor pode ser preenchido de 2 maneiras apenas: 1 ou 0 (por exemplo, indivíduos 1 e 2 da Figura 2.1). Na codificação ternária o indivíduo pode ser representado de três maneiras: 2, 1 ou 0 (por exemplo, os indivíduos 3 e 4 da Figura 2.1).

Na codificação binária, por exemplo, se há duas maneiras de preencher um dígito, há quatro maneiras de preencher uma sequência de dois dígitos (00, 01, 10 e 11), em indivíduos com dois genes. Generalizando, há 2^m maneiras de preencher uma sequência de m genes. A grande vantagem desta representação é o fato de ela ser independente do problema. Uma vez encontrada a representação em vetores binários de um conjunto de indivíduos, os operadores genéticos padrão podem ser utilizados, o que facilita a utilização dos algoritmos genéticos em diferentes classes de problemas (SHMITT, 2001).

O indivíduo também pode ser codificado de maneira real, onde cada gene é uma incógnita ou uma parte da resposta da função objetivo (por exemplo, indivíduos: $n-2$, $n-1$ e n da Figura 2.1). Nestes casos a implementação ocorre de forma específica restringindo a aplicação ao problema em discussão (SHMITT, 2001).

2.2.3 Aptidão dos indivíduos

Avaliar um indivíduo significa determinar o seu nível de aptidão e de sobrevivência, ou seja, sobrevivem prioritariamente os indivíduos mais aptos. Em problemas de otimização, o critério de sobrevivência do indivíduo é determinado pelo valor da função objetivo (SHMITT, 2004).

Quando os indivíduos formados têm a aptidão melhor que a aptidão de seus geradores, eles assumem o lugar de seus geradores na próxima geração. Existem casos em que o número de indivíduos da população não é fixo, e para estes casos,

o filho com melhor aptidão que seu gerador é incorporado a população para a próxima geração.

Durante a execução do método ocorre, em alguns momentos, a criação de indivíduos espúrios, ou seja, indivíduos que pioram a geração futura. Após estes indivíduos serem criados e caracterizados como espúrios, pode-se excluí-los ou atribuir um valor muito ruim às suas aptidões. Assim, eles não conseguirão se reproduzir e estes indivíduos “defeituosos” serão eventualmente eliminados da população pelo processo de seleção natural (SHMITT, 2001).

Após o cálculo da aptidão, são selecionados pares de indivíduos para o processo de recombinação.

2.2.4 A seleção para a evolução

A seleção de indivíduos para a recombinação procura garantir que os melhores indivíduos possuam as maiores probabilidades de serem selecionados. Em geral são escolhidos pares de indivíduos para reprodução.

O método tradicional de seleção é a roleta, que confere a cada indivíduo um peso relativo à qualidade da solução que ele contém, ou seja, o melhor indivíduo possui o maior peso e ocupa, desta forma, a maior fatia da roleta, aumentando sua probabilidade de ser escolhido para ser re combinado e ser mantido na próxima geração (COELHO; COELHO, 1999).

Existe também o método do torneio, onde o primeiro indivíduo é selecionado comparando-se a aptidão de um par de indivíduos e o segundo indivíduo é selecionado de outro par de indivíduos. Este método de seleção não busca sempre o melhor indivíduo dentro da população como o método da roleta pois os dois pares de indivíduos são selecionados aleatoriamente dentro da população (McCALL, 2005).

2.2.5 Os operadores para a evolução

São definidos originalmente dois operadores: o operador responsável pelo cruzamento, e o operador responsável pela mutação.

O operador cruzamento consiste em gerar um ou dois cromossomos filhos a partir das informações dos dois cromossomos pais, Figura 2.2. No cruzamento os indivíduos podem ser cortados em diversos pontos, mas desta maneira os descendentes podem empobrecer as informações de seus geradores, podendo-se assim dizer que indivíduos com menos cortes possuem mais características de seus geradores.

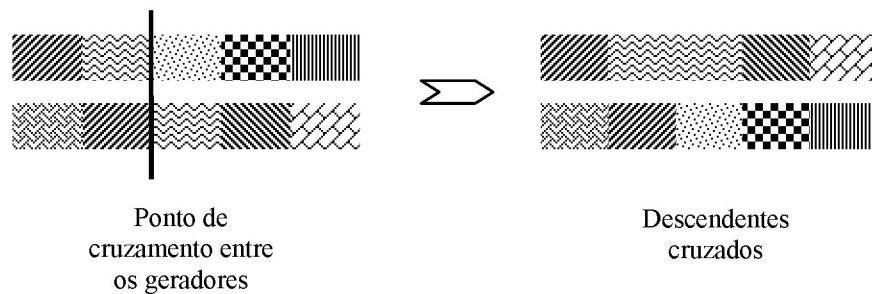


Figura 2.2 – Operador cruzamento.

O operador mutação, Figura 2.3, altera um indivíduo aleatoriamente nos genes, podendo ser mutado apenas um ou mais genes do mesmo indivíduo. Quanto maior o número de mutações, na mesma operação), menos informações do gerador são mantidas.

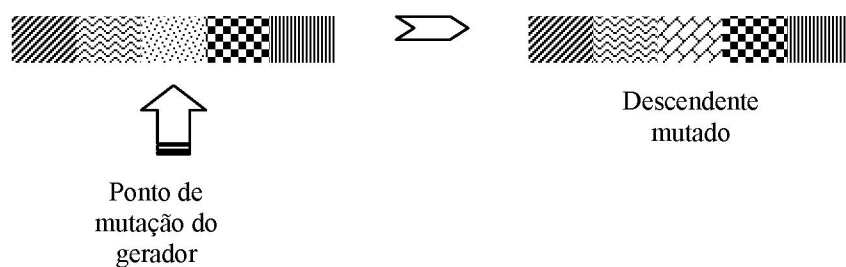


Figura 2.3 – Operador mutação.

A finalidade do operador mutação é melhorar o indivíduo conservando as características do gerador. Há pesquisadores que defendem a tese de que este é o verdadeiro operador genético, o responsável por toda a evolução, e também há os que dizem que este operador ajuda a população a não se prender a mínimos locais (SHMITT, 2001).

Pode-se encontrar ainda outros operadores, como o operador elitismo que consiste em replicar o melhor indivíduo de uma população sem alterá-lo para a próxima geração. A reinicialização periódica é considerada um operador que evita a estagnação do algoritmo genético, pois após um certo número de gerações, a população converge para uma região do espaço e o valor da função objetivo é pouco melhorado ao longo de várias gerações (DJURISIÉ, 1998).

Eventualmente, o operador mutação levará um dos indivíduos para uma região melhor do espaço de soluções, e este indivíduo mais evoluído irá disseminar seus genes na população. No entanto, esta evolução poderia necessitar um número muito grande de gerações, tornando o custo computacional do algoritmo proibitivo. Recomenda-se nestes casos a utilização da reinicialização periódica da população (SHMITT, 2001).

2.2.6 Variação na técnica de Algoritmos Genéticos

Existem ainda algumas variantes dos algoritmos genéticos, utilizados principalmente para reduzir o tempo computacional.

O Micro Algoritmo Genético, em que a população é pequena e são utilizadas altas taxas de mutação. A Reinicialização (operador genético que inicia com a mesma população mais de uma vez) e o Elitismo (operador genético que enfatiza os

melhores indivíduos) são importantes para a convergência deste algoritmo (PEREIRA, 2004).

Pode-se também encontrar o Algoritmo Genético Paralelo (Figura 2.4) que divide-se em duas etapas distintas. Na etapa inicial, n indivíduos da população inicial formam o grupo n , paralelamente m indivíduos da população inicial formam o grupo m ; estes grupos evoluem isoladas e passadas algumas gerações, na etapa final, os melhores indivíduos dos grupos n e m formam uma nova geração que, através do processo de evolução, responde com o melhor indivíduo (CEDEÑO; VEMURI, 1999).

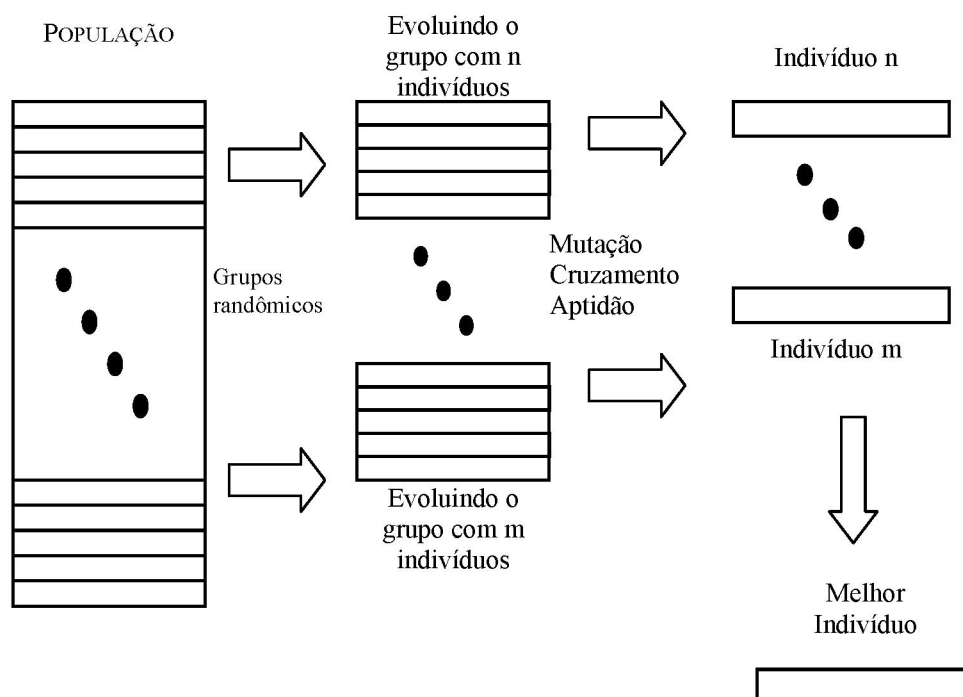


Figura 2.4 – Exemplo de algoritmo genético paralelo.

Fonte: CEDEÑO, VEMURI, 1999

Particularmente no Algoritmo Genético Paralelo emprega-se o processo natural de migração, onde na etapa inicial indivíduos de um grupo migram para outro

grupo aleatoriamente, definido-se assim o operador migração (CEDEÑO; VEMURI, 1999).

2.2.7 Aplicação dos Algoritmos Genéticos na engenharia química

Os algoritmos genéticos vêm sendo utilizados com muita frequência como ferramenta de otimização, e cada vez mais se estuda a aplicação destes métodos à engenharia química.

Friese et al. (1998), aplicaram os algoritmos genéticos para prever a (propriedade termodinâmica) entalpia de misturas baseada em modelo de grupos de contribuição. Geralmente são problemas de otimização de parâmetros múltiplos. Os algoritmos evolucionários possibilitaram a solução destes problemas produzindo resultados satisfatórios.

Em outro estudo, Geyer et al (1999), do mesmo grupo de pesquisadores, utilizaram as estratégias evolucionárias com o propósito de resolver problemas de regressão não linear para prever propriedades termodinâmicas de misturas. Neste trabalho foram utilizadas estratégias de ação diferenciadas, os chamados micro algoritmos genéticos. Os resultados foram considerados bons, apesar de requererem um grande esforço computacional.

Gross e Roosen (2000) utilizaram os algoritmos genéticos na otimização de processos, fazendo interface com ASPEN PLUS[®], para avaliar os indivíduos. Os AG's se mostraram capazes de solucionar estes exemplos de problemas de otimização, obtendo resultados satisfatórios.

Rubini (2006) desenvolveu modelos matemáticos fenomenológicos e aplicou os métodos heurísticos de Algoritmos Genéticos e Recozimento Simulado na simulação de uma planta de deslignificação de polpa celulósica com oxigênio.

Segundo a autora, o Algoritmo Genético apresentou melhores resultados entre os métodos heurísticos.

Silva (2006) identificou o processo de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) utilizando um modelo neural com a finalidade de implementá-lo em uma estratégia de otimização de um controlador preditivo do sistema. No mesmo trabalho, o processo também foi otimizado com os Algoritmos Genéticos e o método de Enxame de Partículas e, de acordo com a autora, a convergência do algoritmo genético permitiu concluir que os AG's são uma alternativa viável para otimização do processo de FCC.

Neste trabalho, é utilizado um AG para otimizar parâmetros agregados à pseudocomposição da gasolina, a fim de prever propriedades termodinâmicas deste combustível.

2.3 PROPRIEDADES DA GASOLINA

As propriedades mais importantes que podem ser obtidas através da utilização de um modelo termodinâmico são: a curva de destilação, a densidade e a pressão de vapor Reid.

2.3.1 Destilação ASTM

A destilação ASTM é o método de análise utilizado para gasolina, diesel, nafta e querosene, atendendo à norma ASTM D 86 (NELSON, 1958).

Neste tipo de ensaio, 100 ml de gasolina são evaporados e condensados sob condições padronizadas. A taxa de destilação da amostra deve estar entre 4 a 5 ml/min, proporcionando uma destilação uniforme ao longo do tempo. O condensado é recolhido em uma proveta graduada calibrada, permitindo a leitura do volume de

destilado. São feitas observações sistemáticas de temperatura a cada volume especificado de condensado, possibilitando o levantamento da curva de destilação do produto. O tempo de análise para destilar uma amostra de gasolina comum é de 40 minutos, em média. Este é um teste básico de determinação das características de volatilidade do combustível, sendo utilizado para verificar se as proporções leves, médias e pesadas do combustível produzido estão adequadas, visando obter um bom desempenho na combustão. É utilizado também para detecção de contaminação com outros produtos leves ou pesados.

No Brasil a destilação ASTM atende às normas ASTM D 86 e NBR 9619. A especificação define valores máximos de temperatura para os pontos 10%, 50% e 90% evaporados ou recuperados, além do ponto final de ebulição (PFE) e o resíduo da destilação.

Ao se destilar a gasolina C, que consiste em uma mistura complexa de hidrocarbonetos, obtêm-se dados a respeito de seu desempenho em um motor. Os dados mais importantes são:

PIE → Ponto Inicial de Ebulição. É o ponto de bolha da gasolina, relacionado diretamente com o teor de voláteis desta. É importante para a partida do motor a frio, pois, nesta situação, deve existir uma quantidade suficiente de combustível misturado ao ar, formando uma mistura explosiva;

T10→ temperatura na qual 10% (em volume) do líquido foi destilado. Está relacionada com a partida do motor a frio de modo semelhante ao PIE;

T50→ temperatura na qual 50% do líquido foi destilado. Está relacionada com o aquecimento do motor (temperatura ótima de operação). Os hidrocarbonetos médios possuem maior poder calorífico do que os leves, com volatilidade suficientemente alta para gerar uma mistura explosiva;

T90→ temperatura na qual 90% do líquido foi destilado. Relaciona-se com o desempenho e economia do motor, além da temperatura ótima de operação do mesmo. Hidrocarbonetos pesados possuem grande poder calorífico e quando estão em excesso podem causar combustão irregular, já que não volatilizam tão facilmente; podendo permanecer mais tempo dentro do motor, desta forma causando a diluição do lubrificante;

PFE→ Ponto Final de Ebulição. Relacionado com o teor de hidrocarbonetos pesados.

Na utilização do combustível as especificações significam que: a temperatura de 10% de evaporados deve ser suficientemente baixa para fornecer uma fácil partida do motor a frio, mas alta o bastante para minimizar problemas de dirigibilidade e bloqueio de evaporativo; a temperatura de 50% de evaporados deve ser necessariamente baixa de modo a resultar em um adequado aquecimento do combustível (temperatura ótima de evaporação) e boa dirigibilidade em climas frios, mas também, ser alta o suficiente para evitar os problemas de dirigibilidade e bloqueio; e a temperatura de 90% de evaporados e o ponto final de ebulição devem ser suficientemente baixos, de modo a minimizar depósitos na câmara de combustão e no carter do motor, bem como a diluição do óleo no motor, problemas de combustão e mesmo, maior quantidade de emissões evaporativas. Estas mesmas faixa de temperatura 10, 50 e 90% de evaporados podem variar em desempenho do motor e economia de combustível (BUARQUE, 2006).

2.3.2 Densidade

No Brasil, o ensaio de densidade deve atender às normas ASTM D 4052 e NBR 14065. A densidade da gasolina está relacionada a características de

estocagem e também pode indicar presença de contaminantes no combustível (CÔCCO, 2003).

2.3.3 Pressão de vapor Reid

A pressão de vapor Reid é a medida da pressão total de 1 ml de amostra com ar saturado a 37,8°C (100°F) dentro de uma câmara de 5 ml, atendendo a norma ASTM D 5191. Ela indica a volatilidade da gasolina.

O controle da pressão de vapor está ligado à segurança no transporte e armazenamento da gasolina, além de limitar possíveis perdas por evaporação. Também está diretamente relacionado com o problema de “vapour lock” no motor, que é o crescimento de minúsculas bolhas na linha de abastecimento de combustível, comprometendo a eficiência da bomba de combustível, já que a mesma puxa vapor ao invés de líquido (KAWAKAMI et al., 2000). A presença de hidrocarbonetos leves, contudo, é necessária, pois auxilia a partida a frio do motor, conforme explicado anteriormente.

2.4 NÃO CONFORMIDADES DE COMBUSTÍVEIS

Conforme a ANP, a adulteração é uma adição ao combustível de qualquer substância diferente ou fora das especificações permitidas, originando um produto de qualidade inferior. As irregularidades mais comuns são a adição de etanol, além da quantidade especificada e/ou a adição de solventes.

Segundo a ANP, solvente é “um produto líquido derivado das frações resultantes do processamento de petróleo, frações de refinarias e de indústrias petroquímicas, capazes de serem utilizados como dissolventes de substâncias sólidas e/ou líquidas, puras ou em mistura, cuja faixa de destilação tenha inicial

superior a 25°C e ponto final inferior a 280°C, com exceção de qualquer tipo de gasolina, GLP, querosene ou diesel especificados pela ANP”.

A caracterização de não conformidade por solventes é difícil por causa das semelhanças entre a composição da gasolina e dos solventes. Muitos constituintes dos solventes também fazem parte da composição original da gasolina. O produto adulterado irá se diferenciar do normal pela quantidade excessiva de alguns componentes e não pela diferença na composição (LOPES, 2004).

Moreira, et al (2003) estudaram o perfil cromatográfico de várias amostras de gasolinas coletadas no estado do Rio de Janeiro, analisando os solventes utilizados. Eles concluíram que a detecção de hidrocarbonetos alifáticos pesados é facilmente percebida, uma vez que estes compostos não são constituintes originais da gasolina. Por fim, afirmam que a detecção de hidrocarbonetos alifáticos leves, apesar da dificuldade de detecção, é possível quando estes se encontram em concentrações acima de 28%.

Em outro estudo, D’avila et al. (2003) realizaram um planejamento experimental com amostras de gasolina A, etanol e três solventes comerciais, do tipo alifático leve, aromático e alifático pesado, constatando que as gasolinas adulteradas com até 39% de misturas ternárias e binárias destes solventes, permanecem dentro das especificações de octanagem (MON e IAD) e da curva de destilação estabelecidas pela legislação brasileira.

Teixeira et al. (2003) avaliaram as características físico-químicas da gasolina automotiva através da adição de diferentes quantidades de aguarrás. Os resultados evidenciaram que, apesar de haver marcada modificação no perfil de destilação da gasolina, a adição de 19,5% do solvente não foi suficiente para tirar as amostras das especificações estabelecidas pela ANP, no que se refere aos 10%, 50%, 90%

evaporados e ao ponto final de ebulição. Observaram também que, quanto maior a quantidade do solvente aguarrás nas amostras de gasolina, menor é o IAD apresentado pelo combustível, embora ainda dentro das especificações, demonstrando que é possível haver não conformidade do combustível sem que os métodos de análise estabelecidos pela ANP identifiquem a presença de adulterações.

Lopes (2004) em seu trabalho, concluiu que a gasolina pode ser adicionada de solventes industriais e mesmo assim manter-se dentro da especificação da ANP. A tolerância quanto à quantidade adicionada depende do tipo de solvente utilizado. Solventes com composição química variada e faixas de ebulição semelhantes à da gasolina apresentam maior tolerância. Os solventes aromáticos apresentam composição com pequena variação, são constituídos de três, dois ou até um composto. Este tipo de solvente causa alterações significativas na composição da gasolina mesmo se forem adicionados em pequenas quantidades, e a alteração é facilmente percebida nos ensaios.

Wiedemann et al. (2005) relataram que a adição de solventes orgânicos na gasolina brasileira é muito frequente e que esta prática ilícita prejudica a qualidade dos combustíveis. Em seu trabalho, de análise estatística hierárquica multivariada para a caracterização e comparação de amostras, concluiu que os parâmetros físico-químicos são ineficientes para detectar todos os tipos de não conformidade e particularmente a adição de hidrocarbonetos alifáticos leves e mistura dos mesmos com hidrocarbonetos aromáticos. Concluiu ainda que a Cromatografia Gasosa deve ser usada para melhorar a detecção da gasolina adulterada, e que o uso das propriedades físico-químicas de amostras de gasolina na análise estatística multivariada

juntamente com os perfis cromatográficos é um método eficiente e viável para a detecção da não conformidade.

Segundo dados publicados no boletim de controle de qualidade de combustíveis da ANP, desde 1999, a ocorrência de casos de não conformidade nos postos brasileiros tem diminuído ao longo dos anos. No ano 2000, foram detectadas irregularidades nos combustíveis de 12,5% dos postos brasileiros. Em 2003, esse número diminuiu para 6,8%, e em 2005, 3,8% dos postos vendiam gasolina fora das especificações (ANP, 2006). Estes dados são oriundos da Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Análises de combustíveis no Brasil.

Ano	Período		Gasolina	Óleo Diesel	Álcool Etílico Hidratado
2000	Set - Dez	NT	16.671	4.972	2.812
		NC	2.078	331	204
2001	Jan - Dez	NT	77.472	23.820	13.439
		NC	7.098	1.553	1.383
2002	Jan - Dez	NT	88.188	27.270	14.382
		NC	6.404	1.609	1.815
2003	Jan - Dez	NT	90.437	28.323	15.240
		NC	6.149	1.388	1.458
2004	Jan - Dez	NT	90.236	27.926	14.822
		NC	4.434	1.059	1.100
2005	Jan - Dez	NT	96.146	31.300	20.782
		NC	3.442	1.050	1.354
2006	Janeiro	NT	6.663	3.369	5.853
		NC	250	176	283
2006	Fevereiro	NT	6.386	3.285	5.789
		NC	243	130	309

NT – números totais de amostras, NC – amostras não-conformes

Fonte: ANP, 2006

O mesmo boletim aponta que foram analisadas 15.459 amostras de combustíveis no mês de fevereiro de 2006, tendo sido encontradas 682 não conformidades. Com relação à gasolina, no mesmo período, foram analisadas 6.836 amostras e foram detectadas 243 não conformidades. Estes dados estão destacados na Tabela 2.1.

A curva de destilação é o método que acusa a maior parte das adulterações - 62% no mês de fevereiro de 2006, enquanto o teste de teor de álcool etílico em proveta definiu a não-conformidade de 27% das gasolinas adulteradas no mesmo mês, aponta o boletim de qualidade de combustíveis (ANP, 2006).

Na maioria dos casos a não conformidade ocasiona problemas no desempenho do carro e danifica peças no sistema de combustão. Mesmo que a não conformidade não cause problemas no motor, existe o prejuízo para os cofres públicos por causa da sonegação fiscal. Isto mostra a importância direta deste trabalho para o cidadão brasileiro.

2.5 MODELO TERMODINÂMICO PREDITIVO

Lanzer (2004) propôs a utilização de pseudocomponentes para representar a gasolina. Na avaliação das formas de se representar em grupos a mistura, foi estudada a distribuição de grupos por pesos moleculares (distribuição semicontínua de propriedades macroscópicas - fração molar, fração mássica) e pseudocomponentes onde um pseudocomponente representa toda a quantidade de componentes com o mesmo número de carbonos.

2.5.1 Pseudocomponentes

Leibovici (1993) propôs a utilização do relatório dos componentes agrupados pelo número de carbonos, fornecidos pelo software DHA (Detailed Hydrocarbon Analysis), para estimar as propriedades associadas a sistemas contendo os pseudocomponentes.

O programa DHA identifica a grande maioria dos compostos mais significativos, porém não estão catalogados em sua biblioteca os compostos nitrogenados e sulfurados, bem como algumas substâncias olefínicas e aromáticas. Normalmente são detectados entre 500 a 600 picos em uma amostra de gasolina típica, porém são identificados aproximadamente 250. Um exemplo de cromatograma de uma gasolina típica está apresentado na Figura 2.5.

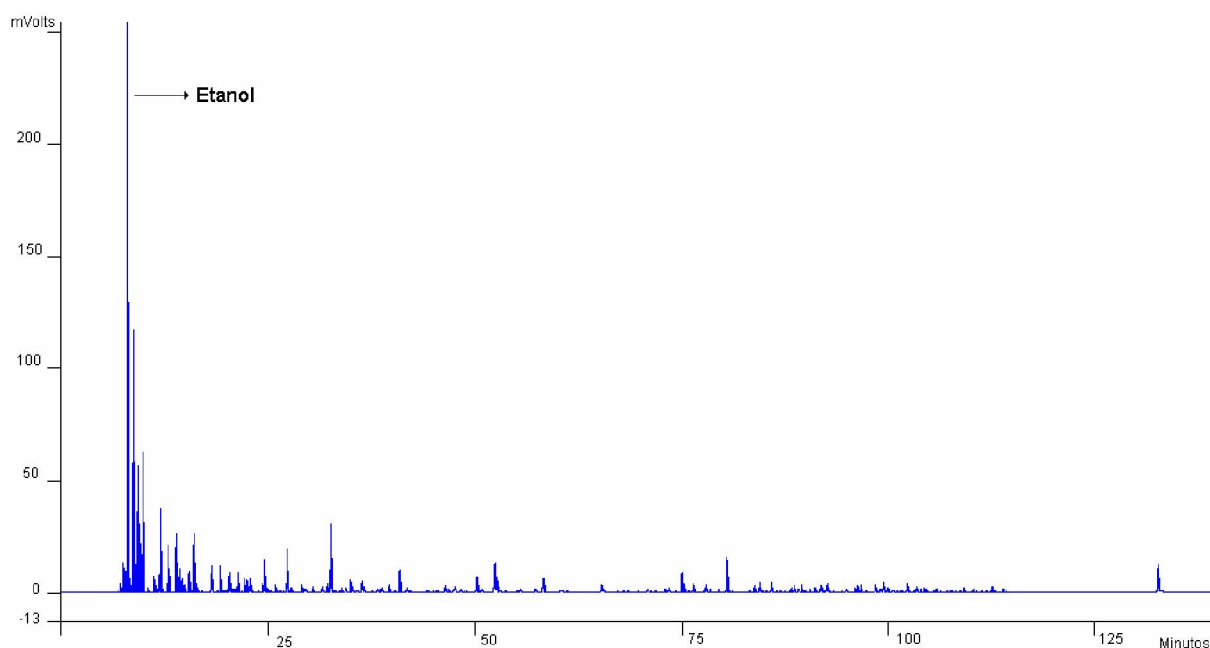


Figura 2.5 - Cromatograma típico de uma gasolina comum.

Fonte: LACAUT / UFPR

A quantidade de desconhecidos em uma amostra com características normais atinge aproximadamente 8%, apesar disto, o relatório fornecido pelo DHA para totais por número de carbonos classifica todos os compostos. Os compostos que não estão catalogados em sua biblioteca são classificados quanto ao número de carbonos na molécula pela comparação entre o tempo de retenção do composto e os tempos de retenção dos compostos adjacentes conhecidos.

2.5.2 Equação de estado

Uma vez escolhidos os pseudocomponentes é preciso selecionar uma equação de estado para o cálculo do equilíbrio de fases. Foram utilizadas equações estado de Soave-Redlich-Kwong (Equação 03), por ser largamente utilizada nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor e por apresentar bons resultados para o cálculo das propriedades da fase vapor (WEI; SADUS, 2000) e de Peng-Robinson (Equação 04).

$$\left. \begin{aligned} a(T, \omega) &= 0,4274 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \\ m &= 0,480 + 1,57\omega - 0,176\omega^2 \\ b &= 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \end{aligned} \right\} \quad (03)$$

$$\left. \begin{aligned} a(T, \omega) &= 0,42724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \\ m &= 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26922\omega^2 \\ b &= 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \end{aligned} \right\} \quad (04)$$

A regra de mistura escolhida foi a de van der Waals (Equações 05 e 06), por ser a regra de mistura mais utilizada e por ser capaz de representar o equilíbrio

líquido-vapor com a maioria das equações de estado, sendo também adequada para calcular o comportamento de fases para misturas apolares e pouco polares (PENG; ROBINSON, 1976; HAN et al., 1988).

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ij} \quad (05)$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j b_{ij} \quad (06)$$

Os valores de a_{ij} e b_{ij} pode ser obtidos pelas regras de combinação (Equações 07 e 08):

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \therefore i, j = 1, 2, 3, \dots, nc \quad (07)$$

Onde:

a_{ii} = constante da equação para o componente puro i

k_{ij} = parâmetro binário de assimetria ($i \neq j$)

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \therefore i, j = 1, 2, 3, \dots, nc \quad (08)$$

Os valores do parâmetro de assimetria (k_{ij}) foram definidos como zero devido à falta de dados referentes a estes parâmetros e por se tratar de uma mistura praticamente apolar.

2.5.3 Equilíbrio de fases

O embasamento termodinâmico para a solução de problemas do equilíbrio líquido-vapor é condicionado a um critério de equilíbrio, baseado na igualdade dos potenciais químicos (Equação 09) no equilíbrio entre as fases. Pode-se expressar o mesmo critério em termos das fugacidades, equação (10).

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (09)$$

para: $i = 1, \dots, nc$

$$f_i^L = f_i^V \quad (10)$$

para: $i = 1, \dots, nc$

A fugacidade da fase líquida é função da temperatura, da pressão, e das frações molares independentes na fase líquida x_i , e a fugacidade da fase vapor é função da temperatura, da pressão, e das frações molares independentes na fase vapor y_i . Na solução destes problemas as nc variáveis são especificadas fixando a temperatura ou a pressão e as composições da fase líquida ou vapor, recaindo a maior parte dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor em uma das quatro seguintes categorias:

- a) dados P e x_i , calcular T e y_i
- c) dados P e y_i , calcular T e x_i
- b) dados T e x_i , calcular P e y_i
- d) dados T e y_i , calcular P e x_i

São duas formas diferentes para o cálculo da fugacidade da fase líquida, um dos procedimentos é representando a fugacidade da fase líquida utilizando o coeficiente de atividade e uma fugacidade de referência (Equação 11) no outro procedimento representa-se a fugacidade da fase líquida utilizando o coeficiente de fugacidade, equação (12).

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (11)$$

$$f_i^L = \phi_i^L x_i P \quad (12)$$

para: $i = 1, \dots, nc$

Esta diferenciação na abordagem da fugacidade da fase líquida cria duas formas para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor a primeira chamada de abordagem "gamma-phi" no primeiro caso (Equação 13) e abordagem "phi-phi" no segundo caso (Equação 04). Para a fugacidade da fase vapor se utiliza o coeficiente de fugacidade na abordagem "gamma-phi" e na abordagem "phi-phi", equação (05).

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (13)$$

para: $i = 1, \dots, nc$

Na abordagem "gamma-phi", uma equação de estado, através do coeficiente de fugacidade, é utilizada para prever o comportamento e as não idealidades da fase vapor, enquanto um modelo de energia livre de Gibbs em excesso, através do coeficiente de atividade, é utilizado para prever o comportamento e as não idealidades da fase líquida. Enquanto que na abordagem "phi-phi", uma equação de estado é usada para representar o comportamento e as não idealidades de ambas as fases em equilíbrio, através dos respectivos coeficientes de fugacidade.

Na destilação da gasolina A e da gasolina C, Lanzer (2004), utilizou a abordagem tradicional "gamma-phi", que pode ser aplicada a uma ampla variedade de misturas, sendo adequada em sistemas a pressões baixas e ao modelo da energia livre de Gibbs em excesso.

2.5.4 Correlações adicionais

Para utilizar as equações de estado cúbicas são necessários os valores da temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico de Pitzer (ω). Estas informações podem ser obtidas por correlações a partir dos valores do peso molecular (MW) e da densidade relativa (SG), conforme demonstrado por Pedersen et al. (1984). Foram utilizadas as correlações de Winn (WINN, 1957; SIM; Daubert, 1980), equações 14, 15 e 16, para o cálculo da temperatura normal de ebulição (a partir da densidade média e do peso molecular médio), e da temperatura e pressão críticas. As correlações de Lee-Kesler (KESLER; LEE, 1976), equações 17 a 21, para o cálculo do fator acêntrico e as equações (22) a (27) para o cálculo da capacidade calorífica do gás ideal. Para o etanol foram utilizadas as propriedades de literatura (REID et al. 1987).

$$MW = 5,805 \cdot 10^{-5} \left(\frac{Tb^{2,3776}}{SG^{0,9371}} \right) \quad (14)$$

onde:

MW = peso molecular (g/mol)

Tb = temperatura normal de ebulição (K)

SG = densidade relativa (15°C/15°C)

$$T_c = \frac{\exp(4,2009 Tb^{0,08615} SG^{0,04614})}{1,8} \quad (15)$$

onde:

Tc = temperatura crítica (K)

$$P_c = 6,1483 \cdot 10^{12} Tb^{-2,3177} SG^{2,4853} \quad (16)$$

onde:

Pc = pressão crítica (Pa)

$$\omega = \frac{\ln Pr - 5,92714 + \frac{6,09648}{Tr} + 1,28862 \cdot \ln Tr - 0,169347 Tr^6}{15,2518 - \frac{15,6875}{Tr} - 13,4721 \cdot \ln Tr + 0,43577 Tr^6} \quad (17)$$

para $Tr < 0,8$

onde:

ω = fator acêntrico de Pitzer

Pr = pressão reduzida

Tr = temperatura reduzida

$$\omega = -7,904 + 0,1352K - 0,007465K^2 + 8,359Tr + \frac{1,408 - 0,01063K}{Tr} \quad (18)$$

para $Tr > 0,8$

onde:

K = fator de Watson

$$Pr = \frac{Pb}{Pc} \quad (19)$$

onde:

Pb = pressão atmosférica (psia)

Pc = pressão crítica (psia)

$$Tr = \frac{Tb}{Tc} \quad (20)$$

onde:

Tb = temperatura normal de ebulição (R)

Tc = temperatura crítica (R)

$$K = \frac{Tb^{\frac{1}{3}}}{SG} \quad (21)$$

$$c_p^{GI} = a + bT + cT^2 \quad (22)$$

onde:

c_p^{GI} em BTU/(lb.R)

T = temperatura (R)

$$a = -0,32646 + 0,02678K - CF(0,084773 - 0,080809SG) \quad (23)$$

$$b = -[1,3892 - 1,2122K + 0,0383K^2 - CF(2,1773 - 2,0826SG)]10^{-4} \quad (24)$$

$$c = -[1,5393 + CF(0,78649 - 0,70423SG)]10^{-7} \quad (25)$$

$$CF = \left[\left(\frac{12,8}{K} - 1 \right) \left(\frac{10,0}{K} - 1 \right) \cdot 100 \right]^2 \quad (26)$$

para $10,0 \leq K \leq 12,8$

$$CF = 0 \quad (27)$$

para $K < 10,0$ e para $K > 12,8$

Após a escolha das equações, a etapa seguinte é a elaboração do algoritmo para simular a destilação a partir de sucessivos “flashes”. Este algoritmo foi validado através da comparação entre a curva de destilação obtida e a curva de destilação experimental de uma amostra de gasolina C (LANZER, 2004).

2.5.5 Algoritmo de destilação

A destilação foi modelada como uma seqüência de “flashes” não isotérmicos, onde cada um recebe uma pequena quantidade de calor, dependendo do volume de vapor gerado (LANZER, 2004).

O algoritmo do “flash” consiste em um balanço de massa por componentes, equação (28), um balanço de energia, equação (29), e o equilíbrio de fases (líquido-vapor), equação (30). As frações molares foram deixadas livres nas equações de balanço, sendo necessárias, portanto, as restrições adicionais de que o somatório das frações molares deve ser igual a um, conforme as equações (31) e (32).

$$z_i - (xL.x_i + xV.y_i) = 0 \quad (28)$$

para $i = 1, 2, 3, \dots, nc$

onde:

y_i = fração molar do componente i na fase vapor

z_i = fração molar do componente i na fase líquida, na corrente de alimentação do “flash”

xL = fração de líquido no “flash”

xV = fração de vapor no “flash”

$$HF + QC - xL.HL - xV.HV = 0 \quad (29)$$

onde:

HF = entalpia da fase líquida, na corrente de alimentação do “flash”

HL = entalpia da fase líquida do “flash”

HV = entalpia da fase vapor do “flash”

QC = carga térmica fornecida ao sistema

$$f_i^v - f_i^l = 0 \quad (30)$$

para $i = 1, 2, 3, \dots, nc$

onde:

f_i^l = fugacidade do componente i na fase líquida

f_i^v = fugacidade do componente i na fase vapor

$$1 - \sum_{i=1}^{nc} x_i = 0 \quad (31)$$

$$1 - \sum_{i=1}^{nc} y_i = 0 \quad (32)$$

O algoritmo utilizado na destilação realiza sucessivos "flashes", até que a fração volumétrica do destilado atinja um valor pré-determinado. Ele calcula também a densidade da gasolina a 20°C, a qual pode ser comparada com a densidade obtida pelo densímetro digital. Este algoritmo pode ser visualizado na Figura 2.6.

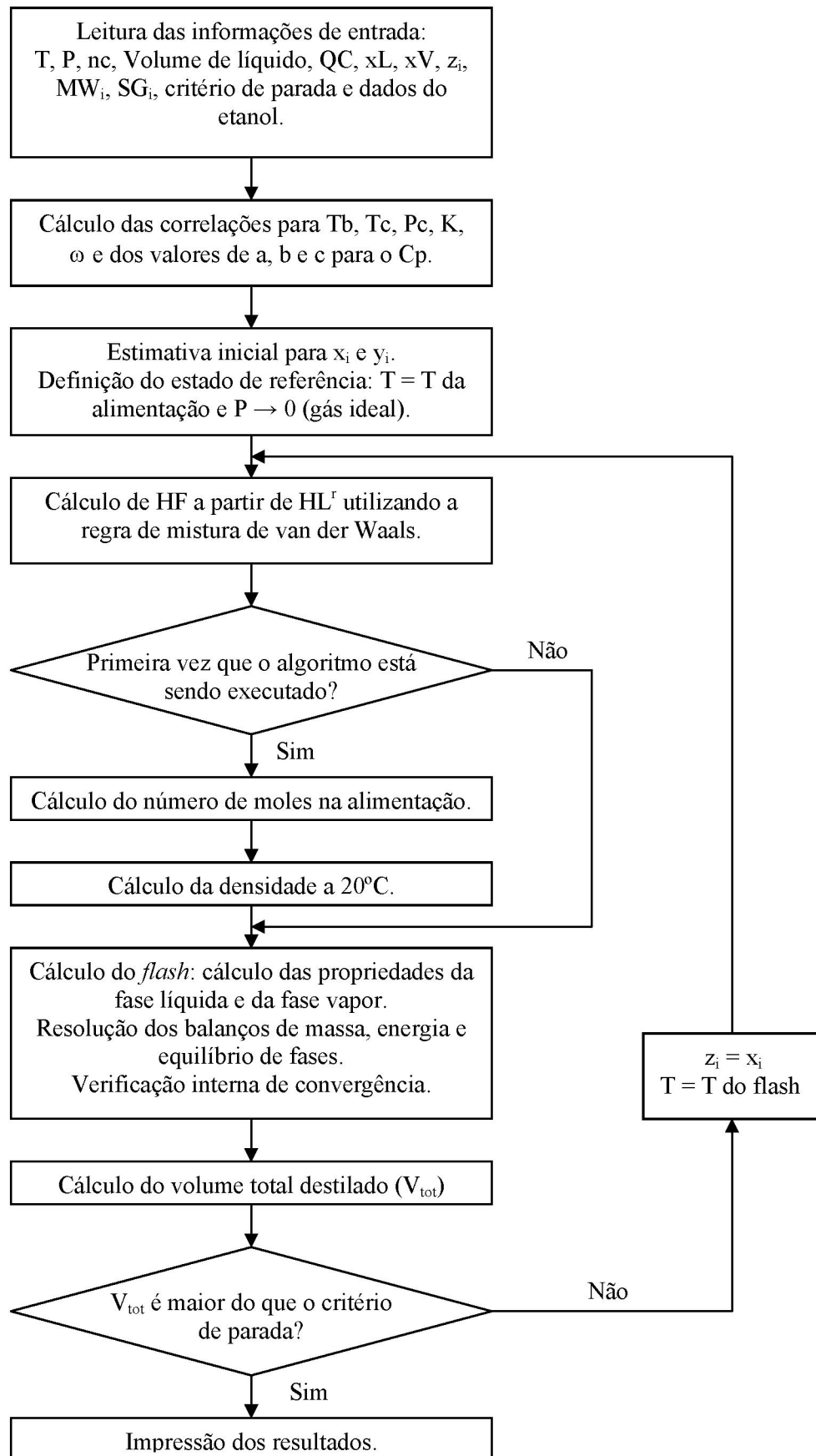


Figura 2.6 – Algoritmo da destilação.

2.5.6 Modelo de Excesso de Energia Livre de Gibbs

Lanzer (2004) em seu estudo escolheu, devido ao fato de a gasolina conter etanol (composto polar), o modelo preditivo UNIFAC. Este fornece uma boa representação do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor para misturas binárias e multicomponentes contendo uma variedade de não eletrólitos como hidrocarbonetos, cetonas, ésteres, água, aminas, álcoois, nitrilas, etc. (REID et al., 1987).

No mesmo trabalho foi observado que a implementação do modelo UNIFAC, apesar de trabalhosa devido aos diversos somatórios envolvidos (todos indexados por moléculas e por grupos funcionais), simplifica a obtenção das informações tabeladas. Estas informações, em outros métodos, seriam específicas para cada pseudocomponente, mas no UNIFAC estão relacionadas a subgrupos comuns entre eles.

Devido à utilização de um modelo de contribuição de grupos, foi necessário saber quantos e quais são os grupos presentes em cada um dos pseudocomponentes, assim foi escolhido um representante para cada grupo de pseudocomponentes.

Para escolher um representante, foi necessário, portanto, escolher uma molécula para representar cada um dos pseudocomponentes utilizados. Esta escolha foi realizada manualmente, através da análise do banco de dados do software ASPEN PLUS®. Desta maneira, foram escolhidos componentes com peso molecular e temperaturas de ebulição semelhantes aos pseudocomponentes fornecidos pelo DHA, assim constitui-se a Tabela 2.2, onde os componente com 4 carbonos estão represenados pela sigla C4's, os componente com 5 carbonos estão represenados pela siglat C5's e assim sucessivamente.

Tabela 2.2 - Moléculas representantes para o UNIFAC – modelo PPR.

Pseudo- componente	Densidade	DHA		ASPEN®	
		Temperatura de Bolha (K)	Molécula Representante	Densidade	Temperatura de Bolha (K)
C4's	56,988	270,858	n-butano	58,123	272,650
C5's	71,088	306,033	2-metil-1-butenos	70,134	304,305
C6's	83,541	337,680	2-etil-1-butenos	84,161	337,820
C7's	98,066	370,041	2-heptenos	98,188	371,100
C8's	111,069	395,873	4-octenos	112,215	395,690
C9's	124,248	419,617	1-nonenos	126,242	420,018
C10's	137,679	441,162	2-metil-1-nonenos	140,269	441,550
C11's	152,135	458,279	1-undecenos	154,296	465,822
C12's	167,535	473,695	m- diisopropilbenzeno	162,275	476,330
C13's	183,956	486,695	1-tridecenos	182,349	505,930
C14's	198,400	503,197	n-tetradecanos	198,392	526,727
C15's	212,420	519,193	1-pentadecenos	210,403	541,61

A curva calculada com o modelo UNIFAC apresentou uma excelente concordância com os valores experimentais, contudo, o modelo não foi capaz de calcular a destilação além de 70% do volume destilado.

A temperatura de destilação em 70% do volume destilado é de aproximadamente 152°C e a temperatura crítica do pseudocomponente mais leve (C4's – Tabela 2.2) é de 155°C. Quando o modelo atinge a temperatura crítica do pseudocomponente mais leve, o valor calculado para a pressão de saturação, necessária na abordagem $\gamma - \phi$.

Após diversas simulações no ASPEN PLUS® com modelos preditivos e como o modelo de PR prevê melhor as propriedades da fase líquida (WEI; SADUS, 2000), Lanzer sugeriu utilizar a equação de Peng-Robinson no lugar da equação de Soave-Redlich-Kwong do modelo PSRK, a partir dos 70% de destilado, criando então o modelo PPR. O PPR combina a equação de Peng-Robinson com a regra de mistura utilizada por Holderbaum e Gmehling (1991) e por Fischer e Gmehling (1995).

Capítulo 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A estimação de parâmetros, propósito deste trabalho, foi implementada respeitando-se os métodos que se apresentam neste capítulo. As ferramentas e materiais utilizados estão também descritos a seguir.

- a implementação do algoritmo genético foi feita na linguagem Fortran 90 num computador Pentium III 600 MHz localizado no Laboratório de Modelagem Simulação e Controle em Engenharia de Petróleo, deste programa de pós-graduação;
- os dados de pseudocomposição foram obtidos a partir de Cromatografia Gasosa e foram identificados no software DHA. Tais estão descritos no item 3.1.1 e disponíveis no LCAUT;
- os dados experimentais para a curva de destilação foram obtidos no Destilador descrito no item 3.1.3 e disponível no LCAUT.

3.1 ANÁLISES

3.1.1 Cromatografia Gasosa

O cromatógrafo utilizado para a análise detalhada da composição química da gasolina é um CG-FID Varian CP-3800, apresentado na Figura 3.1. A análise da curva cromatográfica no DHA permite o reconhecimento das substâncias da gasolina

através de um procedimento de calibração interna; sendo assim, as condições cromatográficas que fornecem a melhor resolução para este tipo de análise são:

- gás de arraste na coluna: hélio, velocidade linear = 30,0 a 30,2 cm/s a 35°C;
- detector: FID ("Flame Ionization Detector"), temperatura: 300°C, sensibilidade: 32×10^{-12} , alimentação: hidrogênio, ar e nitrogênio;
- injetor: temperatura 250°C;
- razão de *split*: 200:1;
- coluna: 100 m x 0,25 mm de sílica fundida com 0,5 micron de metil silicone, especificada como CP-SIL PONA CB FS 100X.25 (0,5) da Chrompack Capillary Column;
- programa de temperatura: 35°C por 15 minutos, rampa de 1°C /min até 60°C, patamar de 20 minutos, rampa de 2°C /min até 200°C;
- tempo total de análise: 140 minutos.



Figura 3.1 – Cromatógrafo gasoso – FID.

Fonte: LACAUT / UFPR

3.1.2 Análise de Composição

Análise detalhada de hidrocarbonetos ou “Detailed Hydrocarbon Analysis” (software DHA) é um método de análise utilizado para caracterizar várias frações do petróleo. As amostras são analisadas por cromatografia gasosa, com temperatura programada, em uma coluna capilar de 100m de alta precisão que separa os hidrocarbonetos de acordo com sua volatilidade relativa.

As frações mássicas, volumétricas e molares são computadas e reportadas para cada composto. Também são agrupadas e reportadas em parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftênicos, olefínicos, oxigenados e compostos com eluição maior que o C14. Os dados também podem ser agrupados por número de átomos de carbono por molécula.

O software DHA possui uma grande vantagem em relação às análises clássicas de cromatografia, pois consegue identificar e classificar a maioria dos compostos da gasolina rapidamente através do método de calibração interna. Escolheu-se a calibração interna porque a mesma ajusta-se a qualquer tipo de amostra a ser analisada.

Na calibração interna, os picos de referência da amostra são fornecidos para que a identificação se processe. Ou seja, para cada amostra é montada uma tabela de picos de referência sem que haja necessidade de padrão externo.

3.1.3 Curva de Destilação

O Método de Destilação Atmosférica atende às normas ASTM D 86 e NBR 9619. Os equipamentos disponíveis em laboratório para este estudo são:

- Destilador automático Herzog (máquinas 1 e 3);

- Destilador automático Herzog (máquinas 2 e 4).

Os resultados do ensaio são normalmente expressos como porcentagem recuperada versus temperatura correspondente, em uma tabela ou graficamente. A Figura 3.2 mostra os equipamentos de destilação disponíveis no laboratório para realização dos ensaios de curva de destilação.



Figura 3.2 – Destiladores automáticos.

Fonte: LCAUT / UFPR

Os destiladores são calibrados sistematicamente e os erros associados as medidas de temperatura são de $0,10^{\circ}\text{C}$ para baixas e média temperaturas e de $0,30^{\circ}\text{C}$ para altas temperaturas. Por serem pequenos, estes erros não foram citados em nenhuma figura.

3.2 AMOSTRAS DE COMBUSTÍVEIS

Para a implementação e validação do modelo PPR, Lanzer (2004) utilizou amostras típicas de combustíveis, que foram submetidas a análises físico-químicas no LCAUT, para o controle de qualidade de combustíveis da ANP. Em seu estudo também foram utilizadas amostras que foram classificadas, segundo a ANP, não conformes.

A amostra de gasolina A utilizada na implementação do método de algoritmo genético, por ser isenta de álcool etílico, foi requerida diretamente na Refinaria Getúlio Vargas (REPAR) e analisada no LCAUT.

Para implementar o algoritmo genético na otimização da gasolina C, adicionou-se 25% em volume de etílico na gasolina A, originária da REPAR, formando a amostra de gasolina C. Foi utilizado álcool etílico PA com pureza de 99,9% fabricado pela MERCK®, por ser necessário utilizar álcool etílico anidro.

Neste trabalho, uma amostra é chamada de típica quando os dados da curva de destilação estão dentro de um limite máximo e mínimo de tolerância de 2,5%, inferior ao limite da legislação da ANP.

Outras amostras que se encontram presentes neste trabalho são amostras típicas, que são submetidos a análises físico-químicas no LCAUT, para o controle de qualidade de combustíveis da ANP.

3.2.1 Estudo da composição da gasolina C

Este estudo foi realizado com amostras de gasolina C típicas de cada período desde o ano de 2002 até fevereiro de 2006. Não foi utilizado neste estudo amostras

a partir de março de 2006 porque nestas amostras são adicionados à gasolina A apenas 20% em volume de álcool etílico anidro para formar a gasolina C.

A Tabela 3.1 compara o número de moléculas que estão presentes em cada pseudocomponente. Confrontando as amostras observa-se a diversidade de componentes presentes na gasolina e as diferenças num pseudocomponente nos diferentes anos. Por exemplo, em destaque observa-se a variação de 41 para 58 componentes diversos presentes no pseudocomponente C9 para o anos de 2006 e 2005, respectivamente. O relatório DHA completo especificando cada componente presente nestas amostras, por se tratar de um relatório extenso, esta apresentado no Anexo II deste trabalho.

Tabela 3.1 – Quantidade de componentes que representam a faixa de carbonos da gasolina C.

	2002	2003	2004	2005	2006
C2	1	1	1	1	1
C3	2	2	2	3	4
C4	7	11	7	7	5
C5	19	15	19	19	18
C6	46	41	46	50	47
C7	54	51	55	60	54
C8	69	61	69	72	49
C9	56	46	57	58	41
C10	49	37	45	48	31
C11	43	39	40	40	31
C12	42	38	42	36	34
C13	16	7	12	27	2
C14	—//—	—//—	—//—	26	1
C15	—//—	—//—	—//—	18	—//—
C16	—//—	—//—	—//—	6	—//—
Total	404	349	395	471	318

C2 representa o álcool etílico

Comparando, na Tabela 3.1, o valor total de componentes presentes em cada amostra, em destaque, verifica-se grande diversidade do combustível em questão. Por exemplo, a amostra do ano de 2003 contém 349 componentes e a amostra do ano de 2005 contém 471 componentes, representando em 2005 cerca de 35% mais componentes do que em 2003.

Uma outra forma conveniente de se conhecer a diversidade das amostras de gasolina típicas foi apresentar as mesmas amostras de gasolina C típicas, considerando a fração volumétrica de cada pseudocomponente presente, em porcentagem. Na Tabela 3.2 estes valores são visualizados.

Tabela 3.2– Comparação das frações volumétrica (%) dos componentes da gasolina C, em diferentes anos.

	2002	2003	2004	2005	2006
C2	21,469	23,789	24,191	23,004	25,823
C3	0,311	0,628	0,590	0,035	2,660
C4	6,301	13,276	8,384	7,245	14,702
C5	12,228	9,476	14,482	13,481	22,815
C6	14,506	13,099	14,122	16,215	17,167
C7	14,467	11,610	11,933	15,597	6,914
C8	10,632	9,219	9,137	9,525	3,603
C9	7,291	6,261	6,067	5,581	2,796
C10	4,802	4,407	4,093	3,336	1,863
C11	4,510	4,781	4,173	3,184	1,030
C12	2,962	2,922	2,474	1,469	0,438
C13	0,515	0,307	0,292	0,337	0,016
C14	—//—	—//—	—//—	0,349	0,004
C15	—//—	—//—	—//—	0,229	—//—
C16	—//—	—//—	—//—	0,035	—//—
Total	100	100	100	100	100

C2 representa o álcool etílico

Comparando-se os valores em destaque da Tabela 3.2, os pseudocomponentes representando a série dos pentanos variam de 9,476% (2003) a 22,815% (2006) em volume evidenciando a grande variação e diversidade das amostras de gasolina.

A Tabela 3.3 é representada apenas por amostras de gasolina coletadas em fevereiro do ano de 2006. Analisando-se os valores das frações volumétricas para a série de hexanos (em destaque) observamos uma constância nos valores, e apenas a amostra de gasolina GA18 diverge das demais.

Tabela 3.3 – Comparação em fração volumétrica da gasolina C de fevereiro de 2006

	GA18	GA19	GA20	GC70	GC71
C3	0,570	0,181	0,184	0,128	0,141
C4	1,561	1,442	1,466	1,263	1,421
C5	23,332	21,880	21,764	19,765	20,922
C6	16,860	19,392	19,523	19,921	19,144
C7	15,489	18,082	18,497	18,918	18,356
C8	13,075	17,045	15,848	16,247	16,109
C9	8,634	7,464	8,452	9,090	9,097
C10	12,517	9,114	8,943	8,589	8,735
C11	6,130	3,897	3,955	4,291	4,348
C12	1,669	1,429	1,288	1,683	1,677
C13	0,137	0,052	0,054	0,083	0,051
C14	0,027	0,023	0,025	0,024	0,000

Na Tabela 3.3 relacionam-se amostras de gasolina C típicas sem a presença do álcool etílico. O álcool etílico foi retirado na comparação das amostras por variar ano a ano conforme a legislação. A amostra de gasolina do ano de 2006

Sendo o C2 um componente conhecido da gasolina C, ele é sempre representado pelo peso molecular e densidade relativa do etanol. Entretanto, com o aumento do peso molecular aumenta também a diferença entre os pesos moleculares e as densidades relativas dos pseudocomponentes. Este fato pode ser observado tanto na Tabela 3.4 quanto na Tabela 3.5.

Ainda Tabela 3.4 observa-se, em destaque, que o representante do pseudocomponente da série dos heptanos difere com o tempo e, para as mesmas amostras na Tabela 3.2, observa-se, em *itálico*, que também a quantidade do pseudocomponente difere no tempo, ou seja as amostras de gasolina C estão em conformidade segundo os parâmetros físico-químicos da legislação ainda que com composições completamente diferentes.

A observação da Tabela 3.3 comprova que não há muitas divergências entre a quantidade de hidrocarbonetos presentes em amostras da mesma época. Por outro lado, a observação da Tabela 3.5 fornece informações que indicam que os representantes dos pseudocomponentes são diferentes. Como exemplo os hexanos, dados em **negrito**, na Tabela 3.3 revelam que a quantidade volumétrica dos hexanos é relativamente constante e na Tabela 3.5, em **negrito**, os representantes são diferentes.

No estudo das amostras de gasolinas C observa-se e comprova-se divergências entre as quantidades volumétricas dos componentes ao longo do tempo, e ainda que os representantes dos pseudocomponentes no modelo PPR variam para diferentes amostras, sendo necessário calibrar o modelo PPR para um determinado período para a simulação adequada do modelo PPR para a curva de destilação.

Tabela 3.5 - Representantes dos pseudocomponentes para amostras de gasolina típica de fevereiro de ano de 2006.

	2006		2006		2006		2006	
	Amostra GA18		Amostra GA20		Amostra GC70		Amostra GC71	
	Peso Molecular	Densidade	Peso Molecular	Densidade	Peso Molecular	Densidade	Peso Molecular	Densidade
Etanol	46,070	0,789	46,070	0,789	46,070	0,789	46,070	0,789
Propano	40,747	0,645	44,100	0,579	44,100	0,579	44,100	0,579
Butanos	57,548	0,574	57,436	0,579	57,629	0,577	57,636	0,576
Pentanos	70,989	0,654	71,380	0,643	71,123	0,646	71,676	0,650
Hexanos	84,028	0,699	84,122	0,703	83,902	0,702	83,421	0,705
Heptanos	97,330	0,757	97,915	0,746	97,871	0,749	97,857	0,747
Octanos	110,754	0,776	110,797	0,773	110,569	0,780	110,549	0,780
Nonanos	124,250	0,789	126,378	0,755	127,257	0,740	127,246	0,741
Decanos	137,731	0,805	139,204	0,779	139,433	0,775	139,379	0,776
C11's	154,162	0,771	152,419	0,795	152,500	0,794	152,502	0,794
C12's	167,469	0,785	167,876	0,781	167,857	0,781	167,915	0,781
C13's	184,113	0,758	184,370	0,756	184,370	0,756	184,370	0,756
C14's	198,400	0,763	198,400	0,763	—//—	—//—	—//—	—//—
C15's	204,350	0,858	—//—	—//—	226,440	0,771	—//—	—//—
C16's	—//—	—//—	—//—	—//—	—//—	—//—	—//—	—//—

A solução para as dificuldades encontradas na validação do modelo proposto são partes integrantes da conclusão deste trabalho e estão descritas como sugestão para trabalhos futuros.

3.3 O ALGORITMO GENÉTICO

Inicialmente, o algoritmo genético foi implementado para três pseudocomponentes utilizando codificação binária, Figura 3.3, para cada

pseudocomponente foram utilizados 7 genes do indivíduo, compondo 128 possibilidades (item 2.2.2) com uma precisão de 0,78 % (1/128), desta forma cada indivíduo possui 21 genes. Os resultados se mostraram promissores.

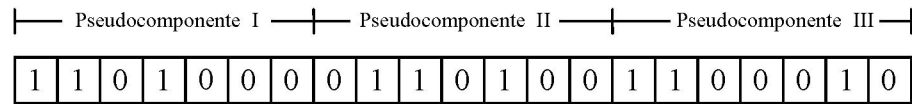


Figura 3.3 – Indivíduo inicial - codificação binária.

Ao se utilizar 12 pseudocomponentes e a mesma precisão, cada indivíduo teria 84 genes. Por resultar em um indivíduo grande e de precisão baixa verifica-se então a necessidade de mudar a codificação, e utilizar parâmetros reais para cada pseudocomponente do indivíduo, Figura 3.4, tornando os cálculos muito mais simplificados.

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_{11}	x_{12}
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	----------	----------	----------

Figura 3.4 – Indivíduo utilizado - codificação real.

Desta forma cada pseudocomponente é representado por apenas um gene, e agregado a este pseudocomponente (Figura 3.5) tem-se o parâmetro a ser otimizado, logo serão doze genes para cada indivíduo.

$x_1 * k_1$	$x_2 * k_2$	$x_3 * k_3$	$x_4 * k_4$	$x_5 * k_5$	$x_6 * k_6$	$x_7 * k_7$	$x_8 * k_8$	$x_9 * k_9$	$x_{10} * k_{10}$	$x_{11} * k_{11}$	$x_{12} * k_{12}$
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------------	-------------------	-------------------

Figura 3.5 – Indivíduo padrão com parâmetros associados.

A maneira escolhida para se otimizar os parâmetros para melhorar a previsão da curva de destilação foi utilizar o método da Soma do Quadrado dos Desvios, equação (33), onde o mínimo é representado pelo quadrado da soma da diferenças entre os valores experimentais de temperatura e a temperatura modelada na mesma fração de destilado, como demonstra a relação abaixo:

$$SQD = \sum_{i=13}^n (T_{\text{exp}_i} - T_{\text{mod}_i})^2 \quad \therefore i = \%_{\text{de_volume_destilado}} \quad (33)$$

onde: T_{exp_i} = Temperatura experimental

T_{mod_i} = Temperatura de simulação

Os valores de resposta do modelo PPR em fração volumétrica divergem em relação aos valores de frações volumétricas experimentais (conforme Tabela 3.6), por isso para o cálculo da temperatura modelada correspondente à mesma fração volumétrica experimental utilizou-se um polinômio de sexta ordem, equação (34). Foram testados polinômios até a nona ordem, a partir da sexta ordem a elevação do grau do polinômio não apresenta melhora expressiva. Desta maneira foi proposta a utilização do polinômio de sexto grau.

$$T_{\text{mod}_i} = ax_i + bx_i^2 + cx_i^3 + dx_i^4 + ex_i^5 + fx_i^6 \quad (34)$$

onde: a, b, c, d, e, f = coeficientes do polinômio

x_i = fração de destilado (%)

A partir deste polinômio com a fração volumétrica experimental tem-se a temperatura modelada para o cálculo da soma dos desvios. Este cálculo está exemplificado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Exemplo de Soma do Quadrado dos Desvios utilizando um polinômio de sexto grau.

Dados Experimentais		Resposta do Modelo PPR		Regressão Polinômial		Desvio Quadrado do polinômio com experimentos
Fração Volumétrica (%)	Temperatura (°C)	Fração Volumétrica (%)	Temperatura (°C)	Fração Volumétrica (%)	Temperatura (°C)	
0,05	54,00	0,05055	54,51	0,05	55,04	1,07
0,10	57,70	0,10097	56,34	0,10	55,47	4,98
0,15	60,50	0,15004	58,00	0,15	57,51	8,94
0,20	62,70	0,20127	59,62	0,20	59,88	7,93
0,30	66,90	0,25008	61,12	0,30	63,39	12,28
0,40	70,10	0,30189	62,70	0,40	65,47	21,40
0,50	72,80	0,35235	64,37	0,50	69,38	11,70
0,60	74,80	0,40071	66,11	0,60	79,11	18,54
0,70	86,30	0,45005	68,14	0,70	97,07	115,93
0,80	131,80	0,50014	70,44	0,80	122,52	86,13
0,85	146,60	0,55366	73,61	0,85	136,74	97,27
0,90	165,90	0,60177	77,99	0,90	150,72	230,40
0,95	187,60	0,65103	85,34	0,95	163,24	593,61
—//—	—//—	0,70170	97,11	—//—	—//—	—//—
—//—	—//—	0,75138	110,25	—//—	—//—	—//—
—//—	—//—	0,80878	128,32	Soma do Quadrado dos Desvios		1.210,19
—//—	—//—	0,85980	138,48			
—//—	—//—	0,90933	150,86	—//—	—//—	—//—
—//—	—//—	0,95912	166,39	—//—	—//—	—//—

O parâmetro agregado à pseudocomposição é caracterizado por ter origem em um número aleatório entre 0 e 1 uniformemente distribuído. Foi apenas permitido ao parâmetro a variação máxima de $\pm 10\%$ como se mostram as equações (35), (36) e (37) a seguir:

$$\text{parâmetro}_j = \text{Limite}_{\text{menor}} + (\text{Limite}_{\text{maior}} - \text{Limite}_{\text{menor}}) * n^{\circ}_{\text{aleatório}} \quad (35)$$

para:

$$\text{Limite}_{\text{menor}} = \text{fração}_{\text{volumétrica}} * -10\% \text{ fração}_{\text{volumétrica}} \quad (36)$$

$$\text{Limite}_{\text{maior}} = \text{fração}_{\text{volumétrica}} * +10\% \text{ fração}_{\text{volumétrica}} \quad (37)$$

Para respeitar a condição da somatória das frações molares ser igual a unidade ou a soma da porcentagem de todos os pseudocomponentes ser igual a um. Após a alteração da população pela evolução, as frações molares são normalizadas.

O algoritmo forma uma geração inicial aleatória e a aptidão de cada indivíduo é avaliada executando-se o modelo PPR. Aplica-se a função objetivo (Soma do Quadrado dos Desvios) comparando a resposta do modelo PPR ajustada pelo polinômio, com os dados experimentais de temperatura e fração volumétrica obtidos do destilador automático.

A geração inicial é chamada de população e desta selecionam-se pares de indivíduos para a evolução. Para que não ocorram vícios de serem selecionados os melhores indivíduos, foram implementados dois tipos de seleção: seleção tipo roleta e seleção tipo torneio. O modo de selecionar cada par de indivíduos é realizado conforme um número aleatório entre 0 e 1 distribuído uniformemente; se o número aleatório for menor que 0,5, a seleção se dá tipo roleta e se este for maior que 0,5, a seleção será tipo torneio.

Para cada par de indivíduos selecionado pode ocorrer a evolução por reprodução. Se o par de indivíduos selecionado é ou não reproduzido fica a cargo de um número aleatório. Foi definido que se o número aleatório é menor que 0,8 então tem-se a reprodução. A cada evolução realizada por reprodução obtêm-se dois pares de descendentes.

Para que não se percam informações valiosas dos descendentes foi definido para o cruzamento apenas um corte no indivíduo. Assim, cada par de indivíduos pode ser cortado em apenas uma das doze posições de genes que representam a fração molar. Um dos descendentes recebe a primeira parte do primeiro gerador e a

outra parte do segundo gerador, o outro descendente fica com a outra combinação, conforme mostrado na Figura 2.2.

Para cada indivíduo selecionado dá-se a probabilidade de sofrer mutação, assim se um número aleatório for menor que 0,08 ocorrerá a mutação. A fim de manter as características do indivíduo, um baixo grau de mutação foi permitido, sofrendo mutação somente um gene do indivíduo selecionado. Mesmo realizando apenas mutação em um gene, os outros genes são normalizados para preservar a soma das frações molares igual a um.

Aos indivíduos que sofrerão algum tipo de evolução, tanto mutação quanto reprodução, serão avaliados pelo modelo PPR com a pseudocomposição parametrizada. Se o descendente for mais apto que o gerador deste indivíduo, ou a Soma do Quadrado dos Desvios entre a temperatura modelada e a temperatura experimental for menor, o descendente tomará o lugar do seu gerador na próxima geração.

O número de descendentes pode variar, sendo que quanto maior o número de descendentes maior a probabilidade de ocorrer a otimização até o patamar requerido, e menor a quantidade de gerações necessárias até a evolução. Por outro lado, se o número de descendentes for menor, poderão ser analisados descendentes de um número maior de gerações e mais evoluídos. (SHMITT, 2001).

O modelo PPR é executado diversas vezes durante a evolução. Na estimação de parâmetros da gasolina A, gasolina sem álcool etílico, o programa de modelagem determinística é chamado uma vez e responde com a curva de destilação com a qual se calcula a aptidão do indivíduo.

Para a gasolina C, no cálculo da aptidão, o modelo PPR é executado até aproximadamente 70% da fração volumétrica, que é quando o álcool etílico começa

a ser destilado, e responde com a curva de destilação até aproximadamente 70% da fração volumétrica e gera um novo arquivo contendo as informações de composição da gasolina 70% destilada. Em seguida o modelo PPR é novamente executado com este novo arquivo até o final da destilação, respondendo com a curva de destilação dos últimos 30% de destilado. Com os dois arquivos de resposta é calculada a aptidão do indivíduo.

A execução do modelo PPR se faz em duas etapas devido a presença do álcool etílico a mistura, pois na primeira etapa, até aproximadamente 70% de destilado, é utilizado a equação de Soave-Redlich-Kwong porque o álcool etílico não apresenta influência na destilação dos hidrocarbonetos leves que são destilados. Enquanto que na segunda etapa, quando o álcool etílico começa a ser destilado, utiliza-se a equação de Peng-Robinson, como discutido no item 2.5.5.

O ponto de término da primeira etapa, em aproximadamente 70%, é um atributo de uma gasolina C que possui 25% de álcool etílico em sua composição. À medida que a porcentagem de álcool etílico torna-se menor, o volume de destilado em que o álcool etílico influencia a destilação é menor e diminui a influência na mistura (LANZER, 2004).

No caso da Gasolina A, a duração da execução do modelo PPR fica entre 5 e 7 segundos; no caso da gasolina C, a primeira etapa demora entre 4 e 6 segundos, e a segunda etapa é executada entre outros 3 a 5 segundos. Em média em uma otimização da gasolina A em que são chamados 50 vezes o modelo PPR são gastos aproximadamente 4 minutos. Em uma otimização da gasolina C em que são chamados 50 vezes o programa do modelo PPR são gastos aproximadamente 6 minutos.

A implementação do algoritmo foi realizada conforme o diagrama de blocos apresentado na Figura 3.6, utilizado na otimização da gasolina A e na otimização da gasolina C.

No capítulo seguinte serão apresentados e discutidos os resultados da aplicação do algoritmo genético para a estimação de parâmetros de amostras de gasolina .

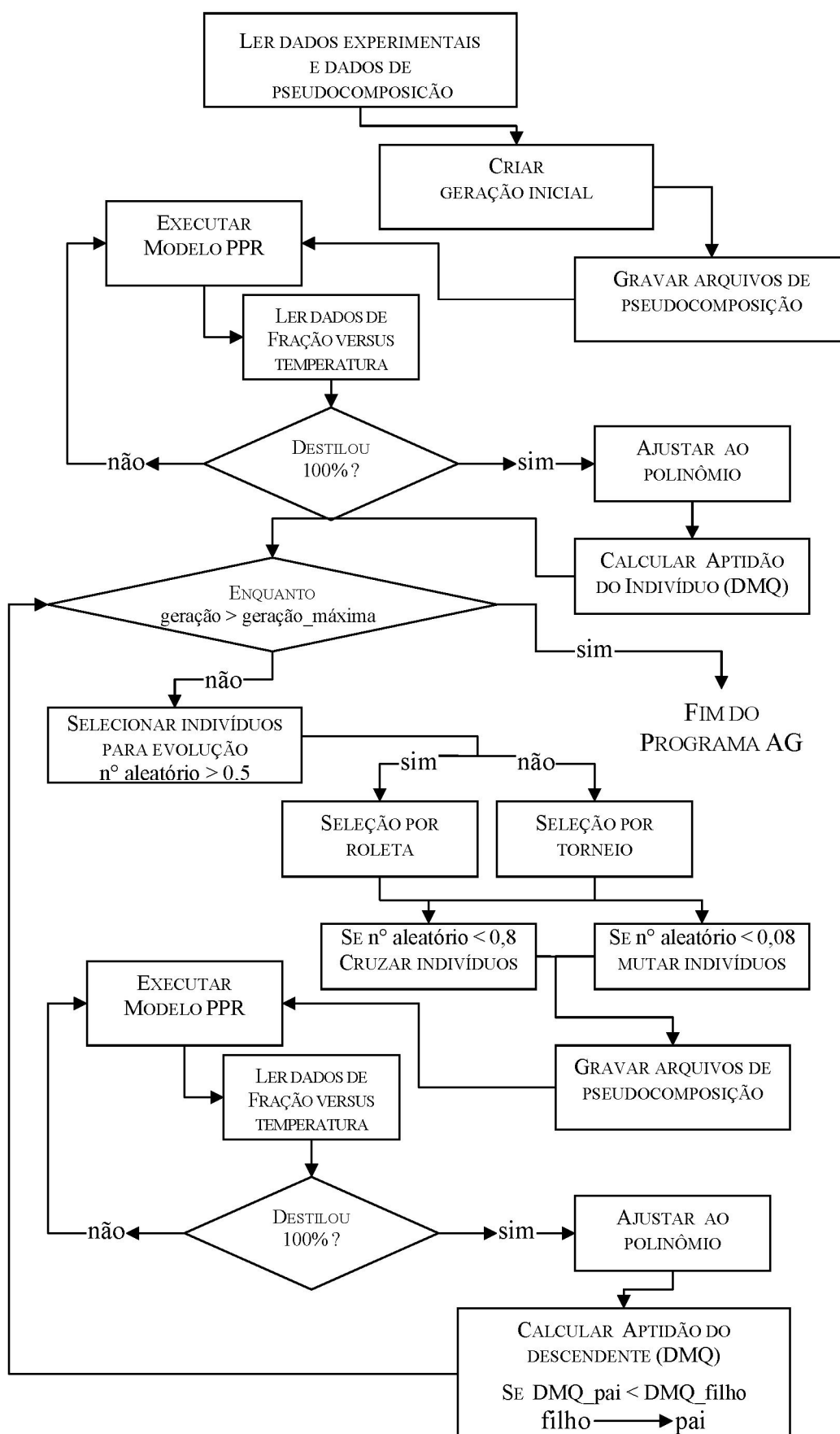


Figura 3.6 – Algoritmo Genético implementado para a representação da curva de destilação da gasolina.

Capítulo 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nas otimizações dos parâmetros para a correção da pseudocomposição por algoritmos genéticos, para a gasolina A e gasolina C. À amostra de gasolina A em questão foram adicionados 25% de álcool etílico para formar a amostra de gasolina C.

Uma observação que deve ser exposta é que há uma significativa e constante mudança na composição da gasolina desde que começaram os estudos dos combustíveis no LACAUT, como comprovado no item 3.2.1, há uma variação significativa ao longo dos anos, e mesmo em curtos períodos os pseudocomponentes são alterados. Os motivos podem ser entendidos pela constante mudança da quantidade de petróleo nacional adicionado ao petróleo importado que está sendo destilado e refinado na REPAR.

Lanzer (2004) em seu estudo, para o cálculo das propriedades termodinâmicas dos pseudocomponentes, representou cada pseudocomponente por um hidrocarboneto com mesmo número de carbono. A escolha do representante foi realizada comparando o seu peso molecular e densidade com o peso molecular e densidade do pseudocomponente, utilizando para isto o banco de dados do ASPEN PLUS[®]. Devido às mudanças nos combustíveis, há a necessidade de calibrar o modelo PPR, para representar o combustível a pseudocomposição de forma apropriada.

Outra importante observação é que na época da implementação do modelo de algoritmos genéticos adicionavam-se $25\pm 1\%$ em fração volumétrica de álcool etílico na gasolina, e nos dias atuais por efeitos econômicos é adicionado $20\pm 1\%$ em fração volumétrica de álcool etílico, e anteriormente, quando implementado o modelo PPR (LANZER, 2004) adicionavam-se $23\pm 1\%$ em fração volumétrica de álcool etílico. Esta diferenças estão demonstradas na Tabela 4.1, nas amostras de gasolina C em diferentes anos.

Tabela 4.1 – Comparação da porcentagem volumétrica de álcool etílico em amostras.

Pseudocomponente	2002	2003	2004	2005	2006
Etanol	0,21469	0,23789	0,24191	0,23004	0,25823
Hidrocarbonetos	0,78531	0,76211	0,75809	0,76996	0,74177

4.1 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA A GASOLINA A

A otimização por evolução através algoritmos genéticos busca o mínimo da função objetivo a cada geração, sendo um método heurístico não considera nenhum conceito termodinâmico. Desta maneira, os pseudocomponentes variam de caráter inteiramente aleatória buscando o mínimo global. Com a evolução das gerações os conceitos teóricos serão simulados, a degradação que ocorre na gasolina com o incremento da temperatura durante a curva de destilação ilustra este fato.

Atualmente os doze pseudocomponentes são caracterizados do componente mais leve com uma cadeia com 3 carbonos, ao componente mais pesado com uma cadeia com 14 carbonos. Quando o modelo PPR foi implementado os doze pseudocomponentes eram caracterizados do componente mais leve, com uma

cadeia de 4 carbonos ao componente mais pesado com uma cadeia com 15 carbonos. Esta mudança se deve ao fato já mencionado no início deste capítulo.

Para uma ilustração do que ocorre durante a evolução do algoritmo genético, foram comparados: os dados experimentais de destilação aos dados de modelagem PPR (LANZER, 2004) e aos dados de modelagem e parametrização da pseudocomposição com o algoritmo genético truncado em 50, 100 e 200 gerações.

Observa-se que o algoritmo genético durante a evolução das gerações mostrou-se poderoso na tentativa de buscar um conjunto de parâmetros que corrigisse a pseudocomposição inicial com a finalidade de obter as temperaturas de destilação mais próximas às temperaturas experimentais. Esta observação pode ser vista na Figura 4.1.

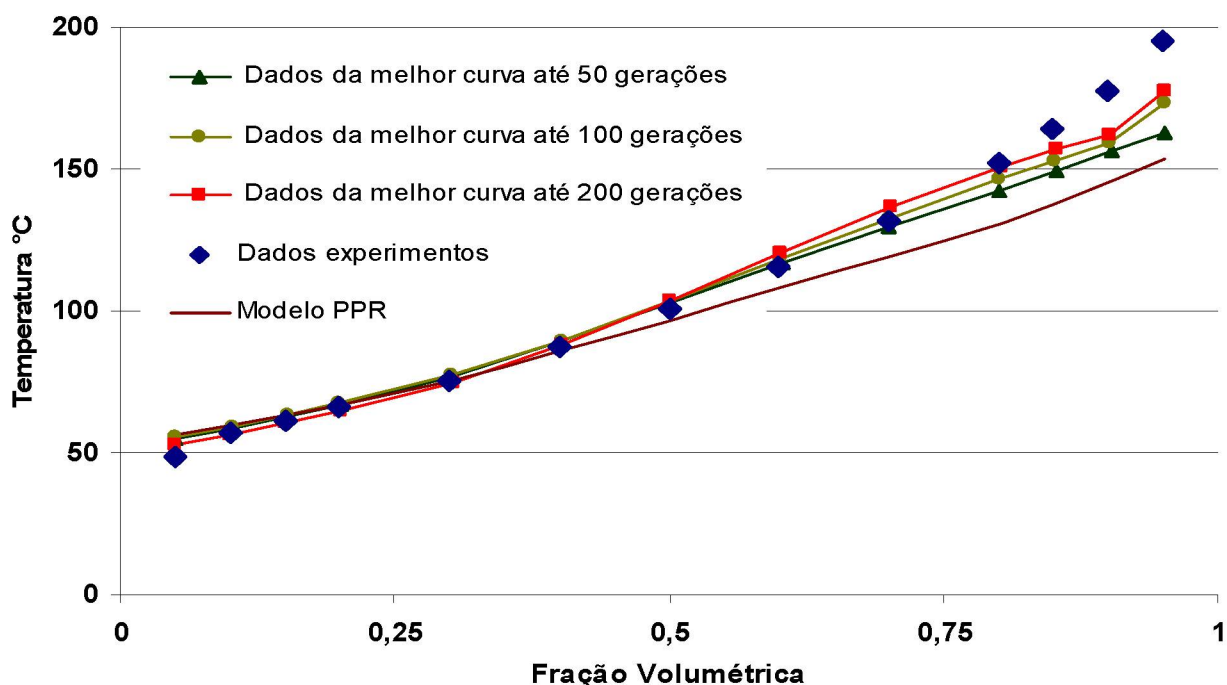


Figura 4.1 – Comparação entre os dados experimentais de destilação e os dados parametrizados de modelagem – gasolina A.

A otimização pelo método heurístico através de algoritmos genéticos representa melhor o fenômeno da degradação causada pelo aumento da temperatura, e isto pode ser observado na Figura 4.1. No início do algoritmo evolutivo a Soma do Quadrado dos Desvios diminuem bruscamente pois mesmo poucas mudanças na pseudocomposição levam a mudanças significativas na temperatura da curva de destilação, o que conseqüentemente terá grande influência na Soma do Quadrado dos Desvios, como se observa na Figura 4.2.

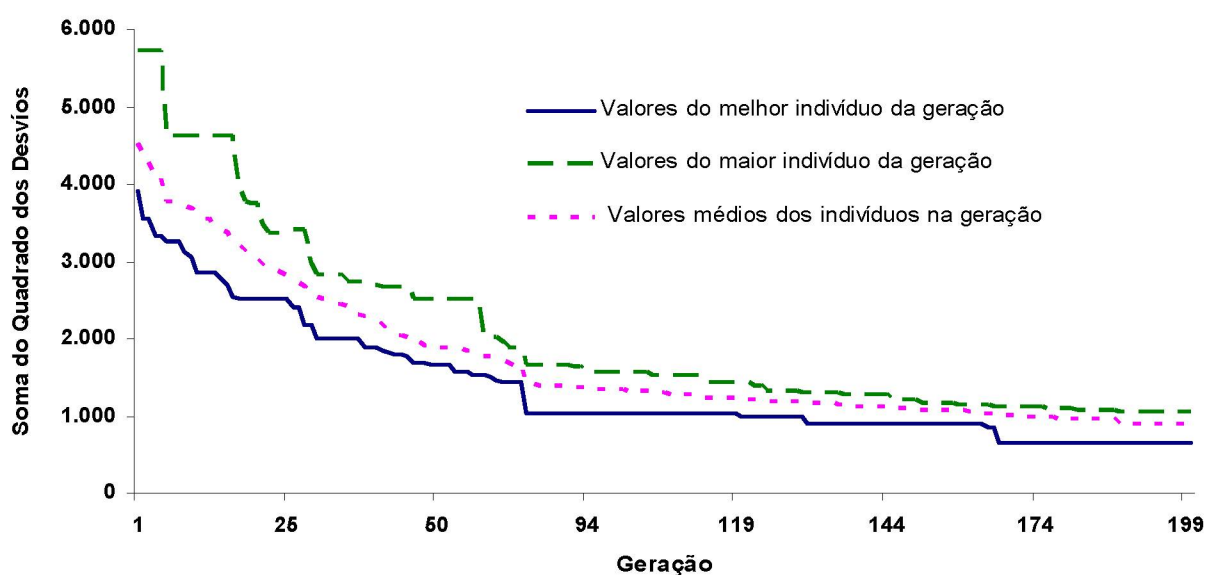


Figura 4.2 – Evolução da Soma do Quadrado dos Desvios através das gerações.

Após um certo momento da evolução, somente mudanças na pseudocomposição que simulam a degradação da amostra (causada pelo acréscimo da temperatura) influenciam significativamente a soma dos Soma do Quadrado dos Desvios. Isto pode ser observado na Figura 4.2, onde os Soma do Quadrado dos Desvios mudam com menos intensidade.

O fenômeno também pode ser observado na Tabela 4.2, em que mudanças aleatórias em quaisquer parâmetros da pseudocomposição minimizam a soma das diferenças de temperaturas, e após um certo momento na evolução somente mudanças que tendem a simular fundamentos teóricos (a degradação aumenta a percentagem de componentes mais pesados) melhorarão a Soma do Quadrado dos Desvios.

Os valores em destaque na Tabela 4.2 comprovam a tendência dos pseudocomponentes mais pesados aumentar suas frações frente aos componentes mais leves.

Tabela 4.2 - Comparação dos parâmetros dos pseudocomponentes através das gerações

Componentes		C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14
Pseudocomposição inicial		0,01851	0,24327	0,23208	0,19031	0,14935	0,06471	0,05780	0,03093	0,01195	0,00095	0,00012	0,00001
geração 04	Componente*	0,01950	0,24780	0,16630	0,22704	0,14891	0,07140	0,06791	0,03229	0,01745	0,00126	0,00013	0,00001
indivíduo 09	Parâmetro**	1,05347	1,01861	0,71658	1,19298	0,99708	1,10335	1,17484	1,04399	1,46010	1,32548	1,11059	1,29046
geração 09	Componente*	0,01971	0,24715	0,22387	0,16178	0,15480	0,07165	0,07212	0,03451	0,01300	0,00125	0,00015	0,00001
indivíduo 05	Parâmetro**	1,06490	1,01595	0,96463	0,85007	1,03650	1,10725	1,24767	1,11575	1,08776	1,31712	1,26061	1,14840
geração 24	Componente*	0,11875	0,07642	0,07554	0,03426	0,01389	0,26290	0,20558	0,19581	0,01559	0,00113	0,00012	0,00001
indivíduo 1	Parâmetro**	0,79508	1,18095	1,30691	1,10768	0,75041	1,08070	0,88582	1,02890	1,30502	1,18469	0,99263	1,15339
geração 34	Componente*	0,02050	0,25704	0,23283	0,16825	0,10560	0,07546	0,08521	0,03633	0,01757	0,00104	0,00016	0,00001
indivíduo 23	Parâmetro**	1,10753	1,05662	1,00324	0,88410	0,70709	1,16608	1,47415	1,17457	1,47018	1,09192	1,29344	1,19406
geração 43	Componente*	0,02052	0,29835	0,19058	0,15555	0,10380	0,08710	0,08595	0,03898	0,01774	0,00128	0,00014	0,00001
indivíduo 23	Parâmetro**	1,10882	1,22641	0,82119	0,81734	0,69503	1,34594	1,48697	1,26029	1,48481	1,34791	1,12939	1,31229
geração 50	Componente*	0,01772	0,25314	0,24179	0,13797	0,11310	0,08263	0,09331	0,03978	0,01924	0,00114	0,00017	0,00001
indivíduo 02	Parâmetro**	0,95751	1,04056	1,04184	0,72495	0,75730	1,27696	1,61431	1,28625	1,60997	1,19574	1,41642	1,30760
geração 87	Componente*	0,02156	0,24614	0,22165	0,16789	0,10344	0,07331	0,10103	0,04283	0,02071	0,00122	0,00018	0,00001
indivíduo 18	Parâmetro**	1,16482	1,01182	0,95507	0,88222	0,69258	1,13296	1,74795	1,38482	1,73335	1,28737	1,52497	1,40780
geração 105	Componente*	0,02129	0,26692	0,24178	0,15137	0,07213	0,06411	0,11121	0,04650	0,02310	0,00136	0,00020	0,00002
indivíduo 04	Parâmetro**	1,15008	1,09722	1,04179	0,79539	0,48296	0,99074	1,92411	1,50353	1,93308	1,43571	1,70069	1,57002
geração 143	Componente*	0,01816	0,28850	0,18904	0,15944	0,09197	0,07033	0,11170	0,04671	0,02259	0,00133	0,00020	0,00002
indivíduo 24	Parâmetro**	0,98135	1,18594	0,81453	0,83778	0,61582	1,08690	1,93260	1,51017	1,89025	1,40390	1,66301	1,53524
geração 199	Componente*	0,01840	0,28428	0,20829	0,15013	0,08509	0,07126	0,11170	0,04671	0,02259	0,00133	0,00020	0,00002
indivíduo 25	Parâmetro**	0,99402	1,16859	0,89751	0,78886	0,56974	1,10120	1,93255	1,51013	1,89020	1,40387	1,66296	1,53520

* fração molar ** adimensional

Para ilustrar esta comparação, se forem formados dois grupos com o mesmo número de pseudocomponentes (o primeiro com os mais leves e o segundo com os mais pesados) e somados seus valores, na geração 09 o primeiro grupo contribui com 87,90% e o segundo grupo contribui com 12,10% da fração molar; nas gerações 50, 105 e 199 os valores são respectivamente para o primeiro grupo 84,64%, 81,76%, 81,74% e para o segundo grupo 15,36%; 18,24% e 18,26%, comprovando desta maneira a tendência durante a otimização, de diminuir a fração dos pseudocomponentes leves e aumentar a fração dos componentes pesados.

Foi separado ainda, para uma melhor compreensão e conclusão do que ocorre com os indivíduos e com os pseudocomponentes durante a evolução, em quatro grupos com três pseudocomponentes por grupo e calcularam-se as frações médias destes grupos. Na Figura 4.3 estão expostos estes resultados.

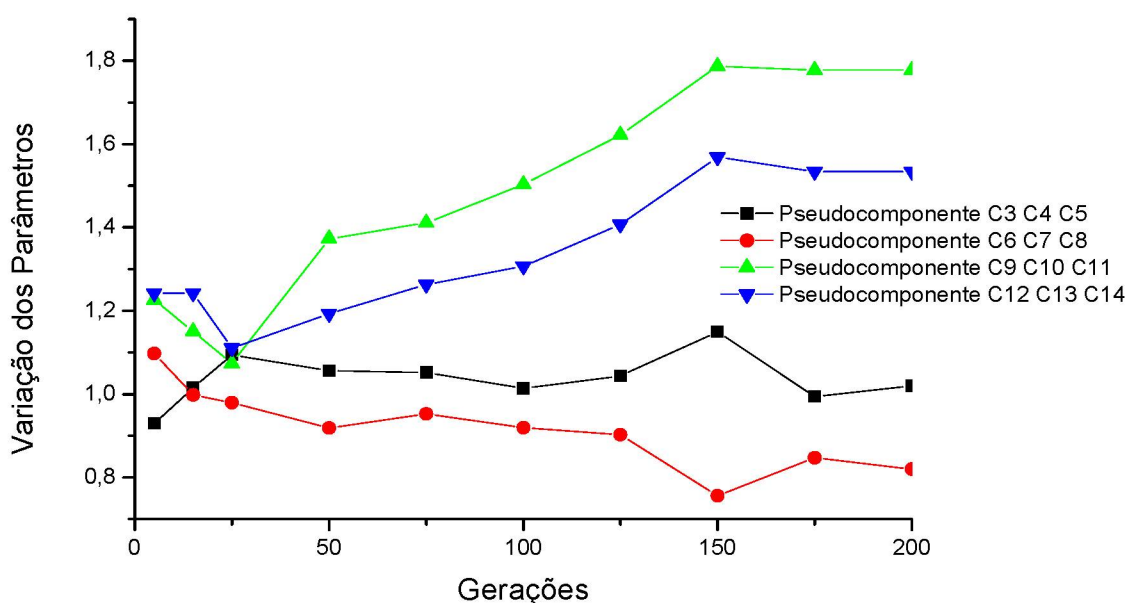


Figura 4.3 – Variação de parâmetros agrupados três a três durante a evolução.

A avaliação da Figura 4.3 caracteriza a menor influência dos pseudocomponentes mais leves e dos mais pesados, por possuírem frações molares médias significativamente menores do que dos outros pseudocomponentes, motivo pelo qual mudanças expressivas nestes parâmetros não contribuem com a minimização da soma do quadrado dos desvios.

Conclusões sobre o fenômeno mencionado também podem ser observadas pela experiência realizada durante este estudo, utilizando somente o modelo PPR (LANZER, 2004). Foi adulterada a pseudocomposição somente no pseudocomponente mais pesado normalizando-se os outros pseudocomponentes. Uma melhora significativa na soma do quadrado dos desvios foi observada somente quando o modelo PPR foi calculado com a fração volumétrica de 3,5% no pseudocomponente mais pesado estes resultados são exibidos numericamente na Tabela 4.3 e ilustrados graficamente na Figura 4.4.

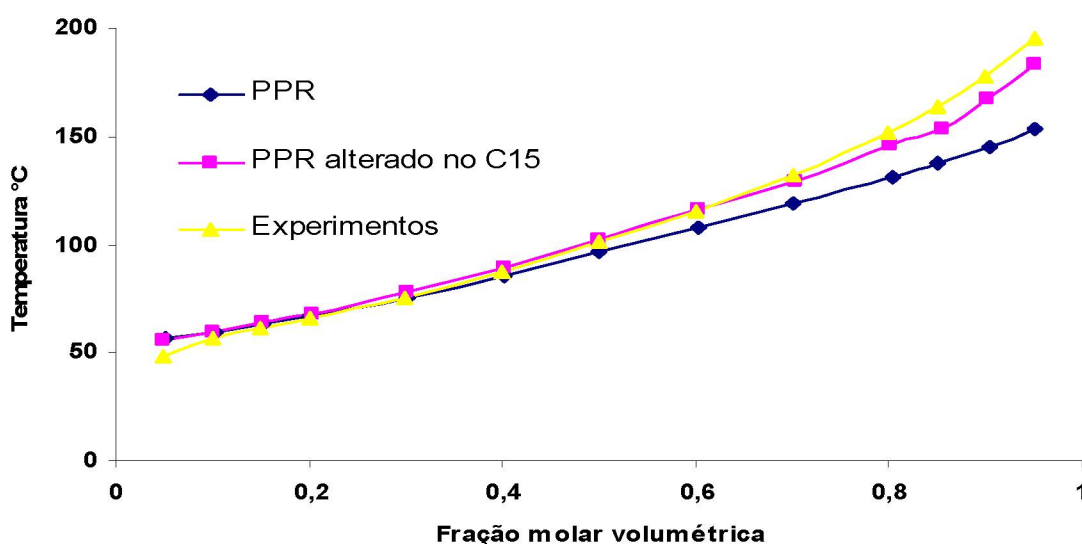


Figura 4.4 – Comparação das curvas de destilação dos dados experimentais com o modelo PPR e o modelo PPR modificado.

Tabela 4.3 – Comparação do modelo PPR dos dados experimentais com a pseudocomposição alterada.

Experimentos		modelo PPR		modelo PPR com C15 alterado	
Volumétrica Destilada (%)	Temperatura (°C)	% Volumétrica Destilada (%)	Temperatura (°C)	% Volumétrica Destilada (%)	Temperatura (°C)
0,05	48,70	0,05041	56,28	0,05010	56,12
0,10	56,70	0,10186	59,82	0,10141	59,97
0,15	61,40	0,15223	63,42	0,15215	63,97
0,20	65,90	0,20179	67,16	0,2024	68,23
0,30	75,60	0,30193	75,65	0,30076	77,81
0,40	87,20	0,40115	85,59	0,40184	89,71
0,50	101,00	0,50042	96,66	0,50034	102,48
0,60	115,30	0,60290	108,22	0,60266	115,86
0,70	132,00	0,70009	119,09	0,70355	129,51
0,80	152,00	0,80394	131,22	0,80229	145,78
0,85	163,90	0,85004	137,28	0,85456	153,90
0,90	177,30	0,90359	145,4	0,90228	167,74
0,95	195,00	0,95076	153,77	0,95219	183,4

A Soma do Quadrado dos Desvios comparando aos dados experimentais de destilação com os dados de destilação do modelo PPR (LANZER, 2004) resulta num valor de 4.169,0 e comparando os dados de destilação experimentais com os dados do modelo PPR (LANZER, 2004) modificado no componente mais pesado resultou em 462,3, esta é uma diferença significativa. Pode-se também comparar o melhor mínimo em 50 gerações da otimização do algoritmo genético, que é 1.661,0. O melhor mínimo em 200 gerações é de 665,7.

As observações acima ilustram e comprovam a degradação que ocorre na gasolina, porém provavelmente o método de otimização heurístico de evolução através de algoritmo genético não poderá demonstrar isto pela restrição imposta a mudanças bruscas nos pseudocomponentes limitando a variação aleatória máxima em $\pm 10\%$ a cada geração e pelo seu caráter aleatório. Na gasolina C o

pseudocomponente mais pesado está presente com 0,001% e na Tabela 4.3 e na Figura 4.4 tem uma porcentagem de 3,5% isto é um aumento de 3.500%, e para tal seriam necessárias 31.800 mudanças no fator máximo de +10% e somente neste pseudocomponente.

Sobre a implementação do Algoritmo Genético pode-se dizer que conceberam-se 25 indivíduos com 12 genes e 200 gerações. Durante a estimação dos parâmetros obtiveram-se 33 mudanças de indivíduos, que a cada geração tinham os melhores desvios, 24 vezes mudaram os indivíduos que tinham os melhores mínimos e foram 16 indivíduos que em algum momento tinham a menor soma do quadrado dos desvios.

Quanto ao tempo computacional o programa de parametrização da pseudocomposição por algoritmos genéticos chamou o modelo PPR por 5.866 vezes, sendo que cada utilização do modelo PPR leva em média 6,7 segundos e o tempo da recombinações e mutações leva em média 8,4 segundos a cada geração tem-se um total de 11 horas de esforço computacional.

4.2 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA A GASOLINA C

A otimização por evolução através algoritmos genéticos em busca da Soma do Quadrado dos Desvios para a parametrização da gasolina C torna-se mais complicada do que a otimização de parâmetros da gasolina A, pois além dos pseudocomponentes representados por doze hidrocarbonetos, está presente ainda 38,74% em fração molar de álcool etílico nesta amostra, uma vez que à gasolina C é adicionado em média $25 \pm 1\%$ em fração volumétrica de álcool etílico.

A diferença da quantidade de álcool etílico na gasolina apesar de variar significativamente por motivos sócio econômicos não causa problemas nem na

otimização de parâmetros nem na modelagem fenomenológica, modelo PPR. Deve-se compreender que a cada época novos parâmetros para a gasolina C devem ser estimados, o que poder-se-ia chamar de calibração da curva de destilação.

A mesma consideração da otimização que foi feita para a gasolina A também deve ser feita aqui, em que cada geração do método heurístico não considera nenhum conceito termodinâmico. Desta maneira os pseudocomponentes variam de maneira inteiramente aleatória buscando o mínimo global. Com a evolução da minimização os conceitos teóricos são simulados, como a degradação que ocorre na gasolina com o incremento da temperatura na curva de destilação.

Para a compreensão do que ocorre durante a evolução do algoritmo genético foram comparados os dados experimentais da curva de destilação da gasolina C aos dados de modelagem PPR (LANZER, 2004) e aos dados de modelagem e parametrização da pseudocomposição com o algoritmo genético truncado em 50, 100 e 200 gerações.

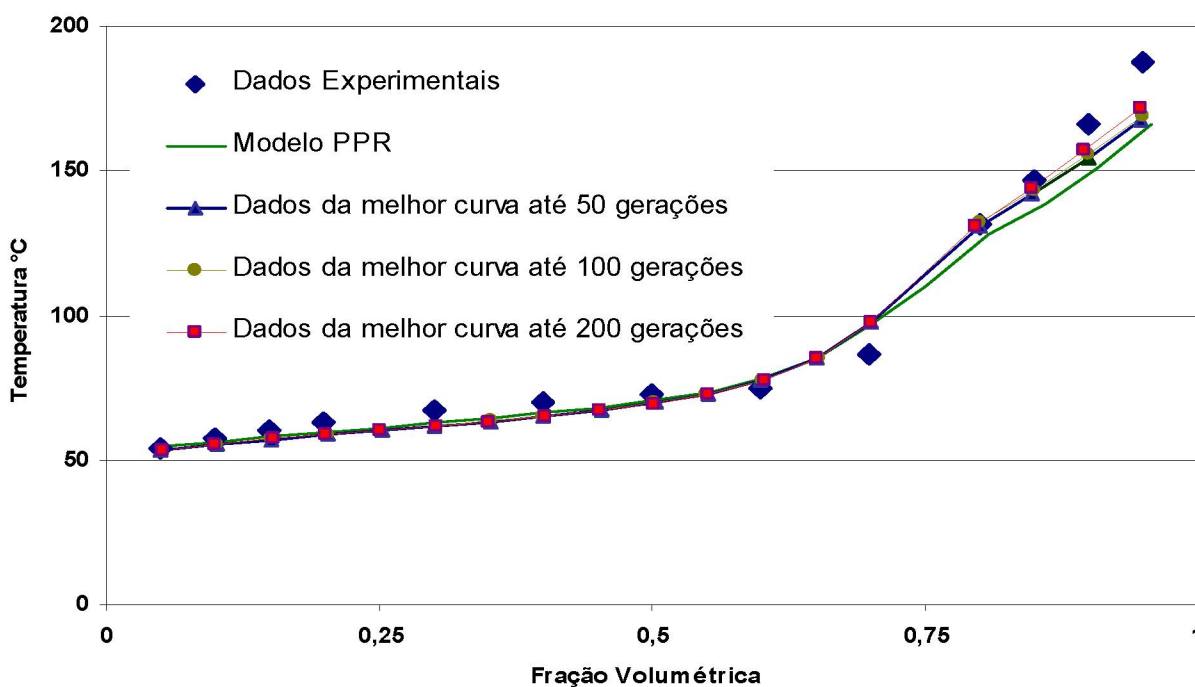


Figura 4.5 – Comparação entre os dados experimentais de destilação e os dados parametrizados de modelagem- gasolina C.

A Figura 4.5 acima ilustra a evolução do algoritmo genético durante as gerações sugerindo ser um método poderoso na busca um conjunto de parâmetros que corrige a pseudocomposição também para a gasolina C.

Da mesma maneira que na otimização da gasolina A, o método heurístico através de algoritmos genéticos simula o fenômeno da degradação como pode observado na Figura 4.6. A evolução através das gerações, inicialmente diminui a Soma do Quadrado dos Desvios bruscamente, pois mesmo com poucas mudanças na pseudocomposição ocorrerão significativas mudanças na temperatura da curva de destilação o que consequentemente terá grande influência na Soma do Quadrado dos Desvios.

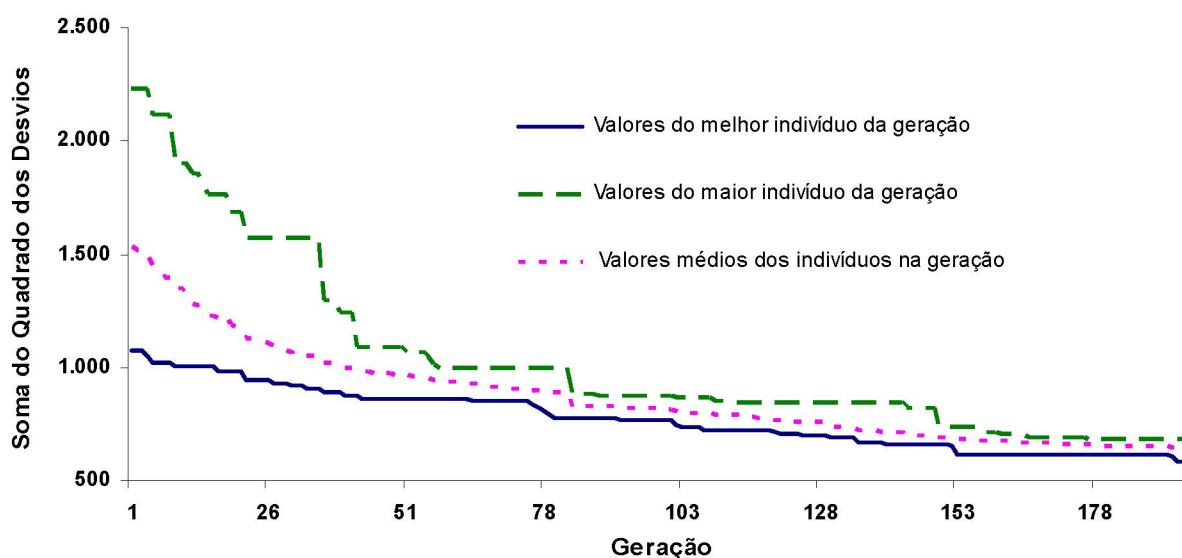


Figura 4.6 – Evolução da Soma do Quadrado dos Desvios através das gerações.

Após um certo momento da evolução somente mudanças que simulam conceitos teóricos apresentarão significativas influências na Soma do Quadrado dos Desvios. Tendência que pode ser observada tanto na Figura 4.6 (aproximadamente a partir da geração 80), quanto na Tabela 4.4.

Os valores em destaque na Tabela 4.4 comprovam a tendência dos pseudocomponente mais pesados aumentar suas frações frente aos componentes mais leves com menor intensidade do que avaliou-se na parametrização da gasolina A.

Tabela 4.4 – Comparação dos parâmetros dos pseudocomponentes através das gerações

Componentes		C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14
Pseudocomposição inicial		0,01442	0,14069	0,14155	0,11964	0,09148	0,04228	0,03483	0,01958	0,00740	0,00680	0,00008	0,00001
geração 04	componente	0,01592	0,14544	0,14240	0,11220	0,08588	0,04324	0,03843	0,02270	0,00830	0,00070	0,00008	0,00001
indivíduo 17	parâmetro	1,10379	1,03378	1,00601	0,93783	0,93876	1,02273	1,10348	1,15936	1,12193	1,02424	0,99680	0,97149
geração 20	componente	0,01374	0,14521	0,14746	0,11042	0,08452	0,04256	0,03782	0,02382	0,00849	0,00070	0,00008	0,00001
indivíduo 22	parâmetro	0,95276	1,03211	1,04175	0,92296	0,92387	1,00651	1,08598	1,21675	1,14778	1,03459	1,00687	0,98131
geração 31	componente	0,01382	0,14606	0,14833	0,10914	0,07993	0,04281	0,03805	0,02396	0,00854	0,00071	0,00008	0,00001
indivíduo 22	parâmetro	0,95836	1,03817	1,04787	0,91221	0,87377	1,01243	1,09236	1,22391	1,15453	1,04067	1,01279	0,98708
geração 50	componente	0,01585	0,14486	0,15173	0,11176	0,07340	0,04289	0,03812	0,02436	0,00856	0,00071	0,00008	0,00001
indivíduo 17	parâmetro	1,09939	1,02966	1,07191	0,93410	0,80235	1,01434	1,09443	1,24410	1,15672	1,04264	1,01009	0,99407
geração 76	componente	0,01584	0,14473	0,15159	0,11165	0,07333	0,04285	0,03808	0,02490	0,00907	0,00072	0,00008	0,00001
indivíduo 17	parâmetro	1,09841	1,02874	1,07095	0,93326	0,80163	1,01343	1,09345	1,27186	1,22544	1,05277	1,02457	0,99855
geração 99	componente	0,01596	0,14756	0,15013	0,10171	0,07779	0,04335	0,03994	0,02547	0,00972	0,00070	0,00009	0,00001
indivíduo 01	parâmetro	1,10714	1,04886	1,06064	0,85014	0,85033	1,02530	1,14677	1,30080	1,31292	1,03646	1,07383	1,05119
geração 125	componente	0,01566	0,15038	0,15337	0,10390	0,07198	0,03866	0,03955	0,02912	0,00937	0,00073	0,00008	0,00001
indivíduo 09	parâmetro	1,08619	1,06886	1,08349	0,86846	0,78680	0,91448	1,13562	1,48717	1,26566	1,07586	1,04704	1,03749
geração 150	componente	0,01398	0,14779	0,14443	0,11837	0,06546	0,04054	0,03944	0,02916	0,00985	0,00071	0,00009	0,00001
indivíduo 07	parâmetro	0,96938	1,05045	1,02031	0,98936	0,71556	0,95883	1,13230	1,48936	1,33127	1,05094	1,08657	1,06588
geração 175	componente	0,01381	0,14744	0,15075	0,11852	0,06510	0,03856	0,03859	0,02904	0,00966	0,00072	0,00008	0,00001
indivíduo 19	parâmetro	0,95791	1,04798	1,06497	0,99063	0,71163	0,91197	1,10793	1,48308	1,30532	1,06264	1,04416	1,04448
geração 200	componente	0,01575	0,13881	0,15713	0,11955	0,06395	0,03803	0,03893	0,02954	0,01004	0,00072	0,00009	0,00001
indivíduo 09	parâmetro	1,09236	0,98664	1,11009	0,99924	0,69902	0,89948	1,11767	1,50862	1,35721	1,05831	1,06880	1,01603

* fração molar

** adimensional

Uma análise semelhante ao que foi feito na Tabela 4.2, para a otimização gasolina A, é feita na Tabela 4.4 para a gasolina C. Neste caso o primeiro grupo (de pseudocomponentes mais leves) para 20, 50, 99 e 200 gerações são respectivamente 54,39%, 54,05%, 53,65% e 53,32%; e para o segundo grupo (pseudocomponentes mais pesados) para as mesmas gerações são respectivamente 7,09%, 7,18%, 7,59% e 7,93%. Estes números apresentam a tendência de diminuir a quantidade dos componentes mais leves e aumentar a quantidade dos componentes mais pesados, apesar da presença do álcool etílico na gasolina C encobrir este fato.

Para uma melhor compreensão e conclusão do que ocorre com os indivíduos e com os pseudocomponentes durante a evolução, estes foram separados em grupos de três a três e calculou-se as frações médias destes grupos. Na Figura 4.7 estão expostos estes resultados.

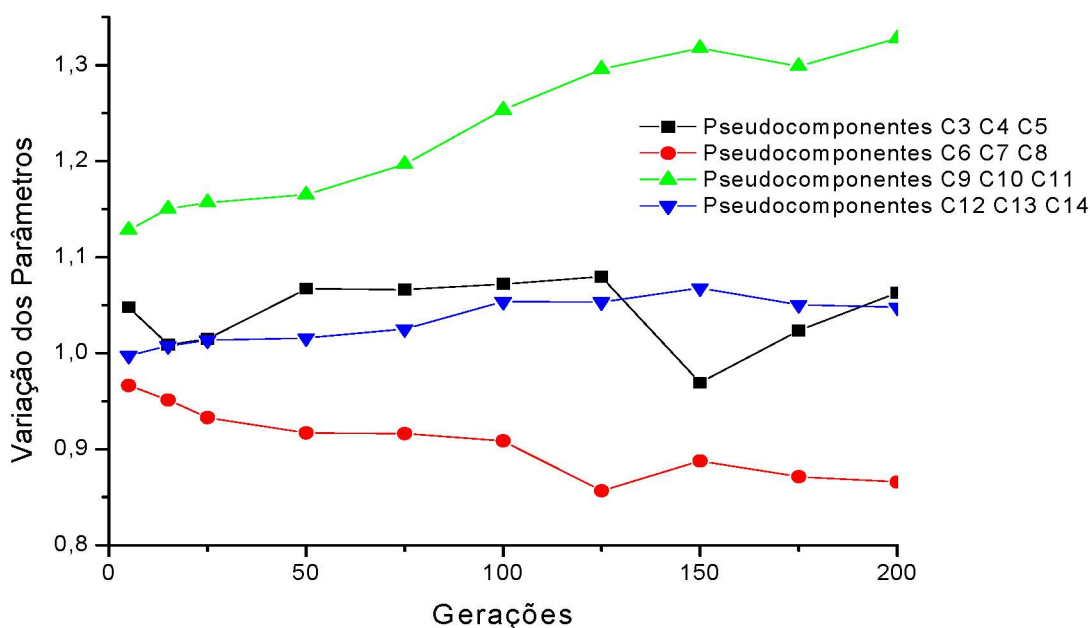


Figura 4.7 – Variação de parâmetros agrupados três a três durante a evolução.

Com esta representação (Figura 4.7) é notória a pequena influência dos pseudocomponentes mais leves e dos mais pesados frente aos componentes intermediários durante a evolução, por aqueles se apresentarem em pequenas frações.

A Soma do Quadrado dos Desvios diminuem consideravelmente com o passar das gerações, se comparados os dados de destilação experimentais com os dados de destilação do modelo PPR tem-se o valor de 936,7. Na geração 50 este valor diminui para 862,2 e para as gerações 100 e 200 a Soma do Quadrado dos Desvios são respectivamente 779,9 e 583,6.

Percebe-se para 200 gerações que o algoritmo genético indica o fenômeno da degradação, mas diferentemente do que ocorre na gasolina A, elevando-se o número de gerações, não chegaríamos em valores de Soma do Quadrado dos Desvios significativamente menores, pois neste caso, a presença do álcool etílico (por ser um componente com características muito diferentes dos hidrocarbonetos presentes) causa um efeito que não é simulado no algoritmo da destilação.

Sobre a implementação do Algoritmo Genético, para comparar a otimização da gasolina C com a gasolina A, foram utilizados os mesmos números de indivíduos, genes e gerações. Durante a estimação dos parâmetros obtiveram-se 33 mudanças de indivíduos com as melhores Soma do Quadrado dos Desvios, 24 vezes mudaram os indivíduos com os melhores valores da Soma do Quadrado dos Desvios e foram 16 indivíduos que em algum momento da otimização foi o melhor mínimo da geração.

Quanto ao tempo computacional o programa de parametrização da pseudocomposição por algoritmos genéticos para chamou o modelo PPR 7.985 vezes, sendo que cada utilização do modelo PPR leva em média 6,1 segundos para

rodar até 70% de destilado e 3,8 segundos para finalizar a destilação e o tempo da evolução a cada geração leva em média 4,6 segundos, totalizando 22 horas de esforço computacional.

4.3 UTILIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA GASOLINA A NA MODELAGEM DA GASOLINA C.

Uma experiência realizada durante este trabalho foi utilizar os parâmetros dos pseudocomponentes estimados na otimização da gasolina A nos pseudocomponentes da gasolina C e modelar as temperaturas de destilação.

A Tabela 4.5 compara a pseudocomposição com os parâmetros ajustados para a gasolina A e com os parâmetros ajustados para a gasolina C.

Tabela 4.5 – Comparação dos parâmetros da gasolina A e da gasolina C.

Pseudocomponente	Pseudocomposição Inicial da Gasolina A	Pseudocomposição da Gasolina A após 200 gerações	Pseudocomposição da Gasolina C após 200 gerações
C3	0,01851	0,01840	0,02572
C4	0,24327	0,28428	0,22661
C5	0,23208	0,20829	0,25653
C6	0,19031	0,15013	0,19517
C7	0,14935	0,08509	0,10439
C8	0,06471	0,07126	0,06209
C9	0,05870	0,11170	0,06355
C10	0,03093	0,04671	0,04822
C11	0,01195	0,02259	0,01640
C12	0,00095	0,00133	0,00117
C13	0,00012	0,00020	0,00014
C14	0,00001	0,00002	0,00002

Observa-se grande divergência entre os valores, a variação do componente em maior quantidade na amostra (C4) varia diferentemente do valor dos outros três componentes (C5, C6, C7) em seguida mais representativos.

Pode-se relacionar a divergência dos valores da Tabela 4.5 entre as pseudocomposições das gasolinas parametrizadas pela presença do álcool etílico na gasolina C, onde é adicionado álcool etílico a 38,74% em fração molar. A presença do C4 representa, na gasolina A parametrizada 28,43%, e na gasolina C parametrizada 13,88%. O fato do álcool etílico começar a ser destilado aproximadamente a 70% do volume de destilado encobre a participação da degradação dos hidrocarbonetos no modelo PPR (LANZER, 2004).

A Figura 4.8 ilustra as curvas de destilação modeladas pelos pseudocomponentes apresentados na Tabela 4.5 e os compara aos dados experimentais.

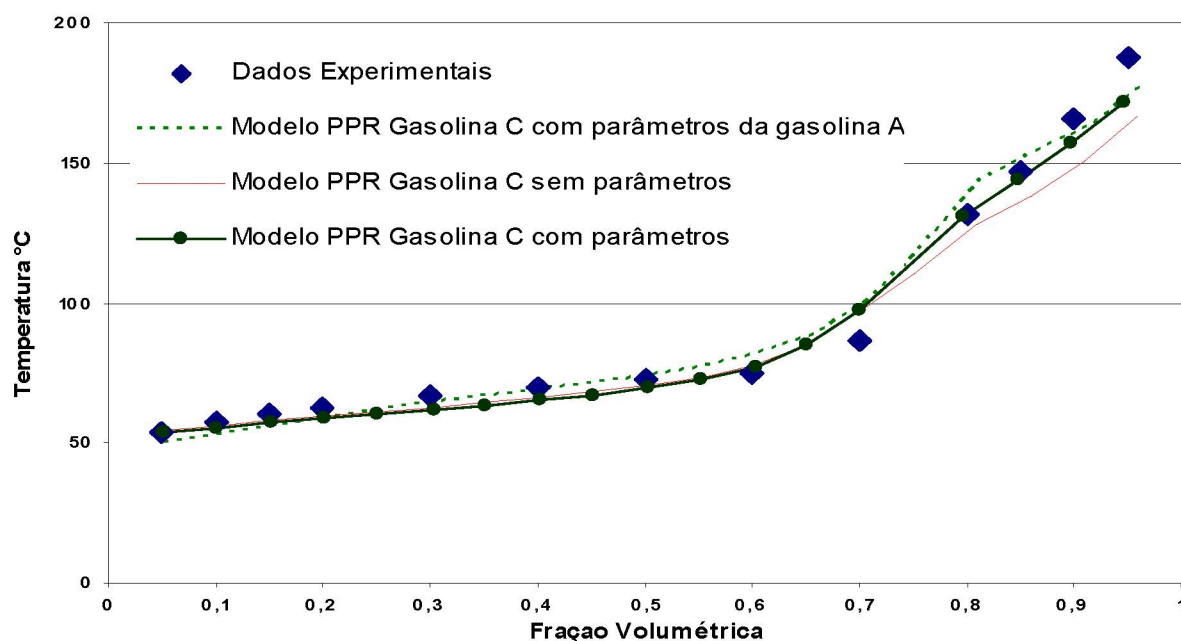


Figura 4.8 – Comparação gráfica dos parâmetros da gasolina A utilizados na gasolina C e dos parâmetros da gasolina C com dados experimentais.

Nota-se que as divergências apresentadas na Tabela 4.5 possuem a mesma causa, a presença do álcool etílico. Em aproximadamente 70% de volume destilado da curva de destilação, modelada pelo PPR para a gasolina C com os parâmetros da gasolina A, diverge da curva modelada para a gasolina C com seu próprios parâmetros.

Concluí-se, a partir destas divergências apresentadas, não se pode utilizar os parâmetros da gasolina A na modelagem da gasolina C.

4.4 VALIDAÇÃO DO MODELO DE OTIMIZAÇÃO POR ALGORITMO GENÉTICO PARA A GASOLINA C.

Para a validação do modelo de estimação de parâmetros utilizando o método evolucionário de algoritmo genético da gasolina C, foi utilizada a amostra de gasolina C típica GC70, ilustrada na Figura 4.9.

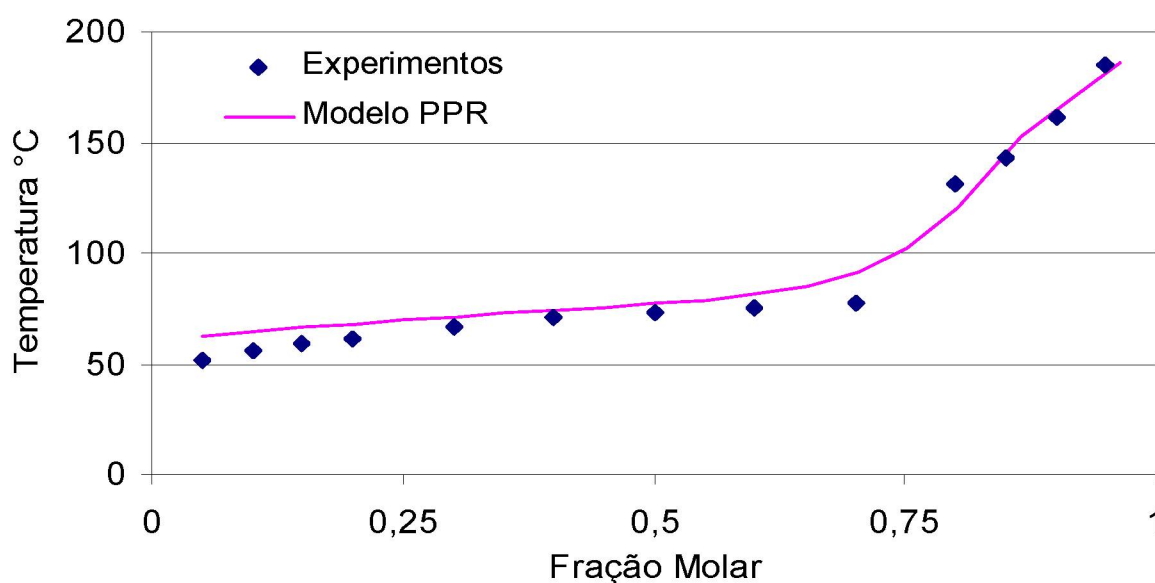


Figura 4.9 – Amostra de gasolina C típica para validação da estimação da estimação de parâmetros – amostra GC70.

A validação da amostra GC70 adicionada dos parâmetros é representada na Figura 4.10. Esta validação não apresentou bons resultados, pois mesmo antes da parametrização Figura 4.9, os dados de temperatura experimentais são inferiores aos dados de modelagem fenomenológica. O inverso da amostra de implementação do algoritmo genético, onde os dados experimentais de temperatura são superiores aos de modelagem fenomenológica.

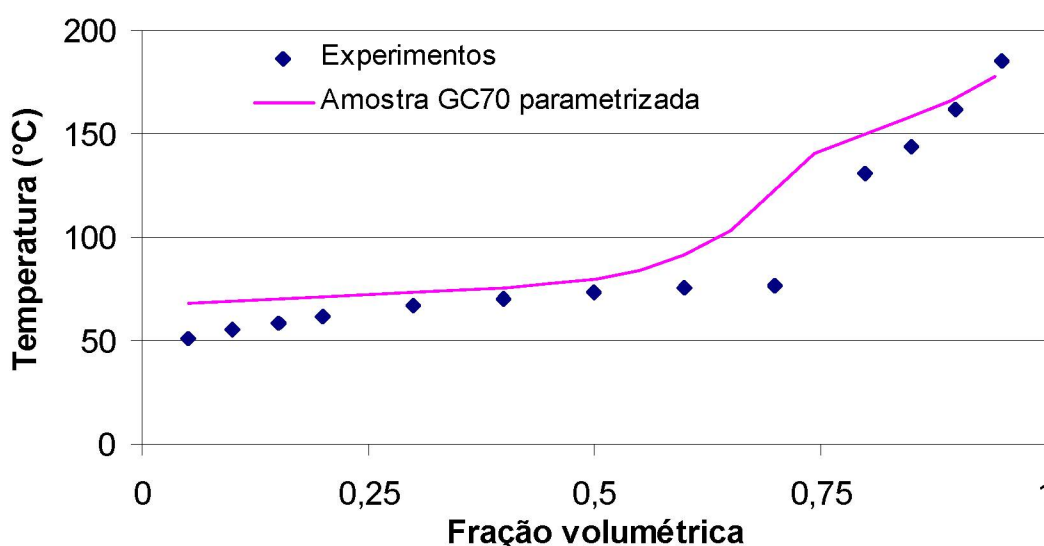


Figura 4.10 – Gasolina típica simulada no modelo PPR com os parâmetros agregados.

A observação da Figura 4.9, amostra GC70, onde os dados modelados temperatura são superiores às temperaturas de destilação experimental, para a mesma fração de destilado, demonstra que já era de se esperar que a modelagem parametrizada resultasse em resultados ruins, desta maneira buscou-se novas amostras de validação do modelo.

Foram então realizados outros três novos experimentos, além da amostra GC70, Figura 4.11 a). Com as outras amostras de gasolinas C típicas, plotou-se os dados experimentais de curva de destilação versus temperatura apenas do modelo

PPR, Figura 4.11 b), c), d). Observou-se assim que o mesmo resultado ocorre com todas as amostras.

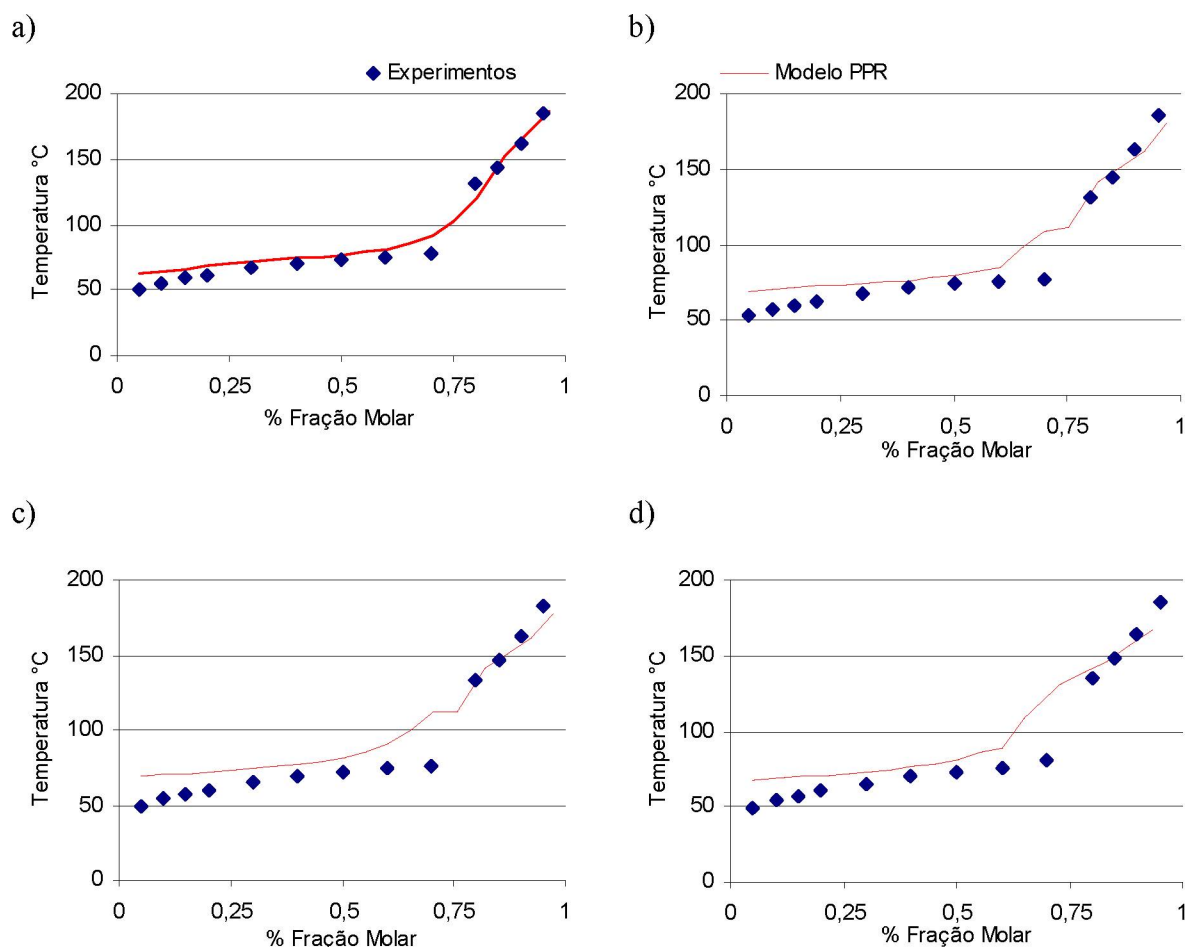


Figura 4.11 – Modelo PPR para gasolina típica. a) gasolina comum – GC 70, b) gasolina comum – GC 71, c) gasolina aditivada – GA 19, d) gasolina aditivada – GA 20.

Com a intenção de encontrar o motivo, ou os motivos, da diferença apresentada da modelagem com a amostras de gasolina C atuais e as amostras de gasolina C anteriores, compar-se então a amostra utilizada por Lanzer (2004) em seu trabalho, Figura 4.12. Temos neste caso as temperaturas de modelagem abaixo das temperaturas experimentais, contrariando a resposta do modelo PPR realizada com a amostras atuais.

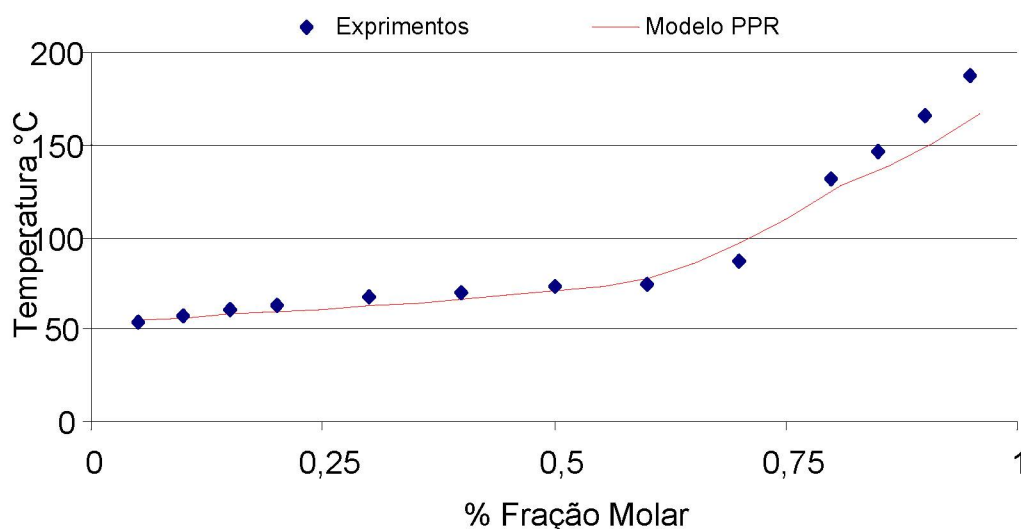


Figura 4.12 – Amostra de gasolina C típica utilizada na validação do modelo PPR no ano de 2003.

Para a investigação de motivos da diferenças ocorridas, constrói-se a Figura 4.13, onde são comparadas as temperaturas experimentais das amostras atuais, da amostra utilizada por Lanzer (2004) para validar seu modelo e a amostra utilizada para implementar o AG. Observando estes dados, constata-se diferenças entre as curvas de destilação de gasolinas típicas em diferentes épocas.

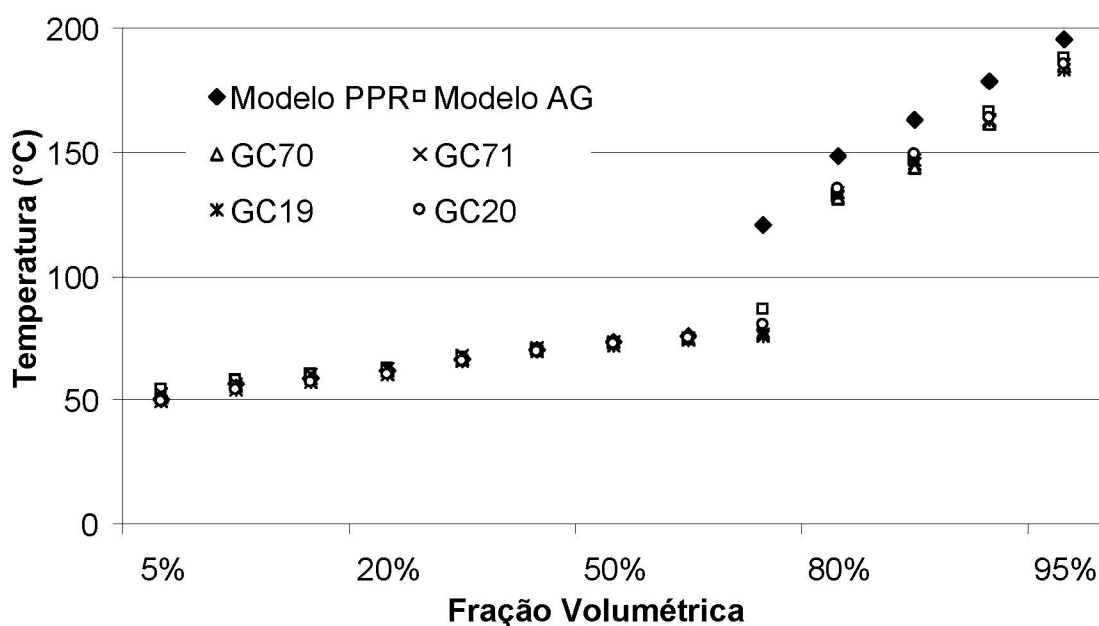


Figura 4.13 – Curva de Destilação de gasolinas C típicas ao longo do tempo.

Na Figura 4.13, observa-se que, para a mesma fração volumétrica de destilado os valores de temperatura das amostras atuais têm pouca diferença entre si, mas se comparadas com a amostra de meados de 2003, as diferenças se tornam mais acentuadas. Esta constatação não se deve somente ao fato da diferença na fração volumétrica de álcool etílico (em meados de 2003 era de $23\pm 1\%$ e na implementação do AG era $25\pm 1\%$), mas também devido a diferenças na composição da gasolina.

Uma outra hipótese aceitável, de demonstrar a diferença de modelagem da gasolina comercializada em 2003 e a de 2006, é que por estar havendo continuamente uma mudança dos componentes presentes na gasolina, devido até ao aumento da presença do petróleo nacional na mistura da REPAR, já apresentado, e o fato de que os representantes dos pseudocomponentes são utilizados no modelo PPR para o cálculo das correções de mistura de ambas amostras serem os mesmos.

Devido ao fato de que foi apresentado nestes resultados e nesta discussão e ao que foi apresentado no capítulo 3.2.1. não foi possível validar o modelo de parametrização em questão.

A solução para as dificuldades encontradas na validação do modelo proposto é parte integrante da conclusão deste trabalho e estão descritas como sugestão para trabalhos futuros.

5 CONCLUSÃO

O trabalho visou o desenvolvimento de um modelo, através de algoritmo genético, capaz de estimar parâmetros para a pseudocomposição da gasolina C de modo que a curva de destilação simulada represente melhor os dados experimentais de temperatura *versus* porcentagem volumétrica.

Foi proposta inicialmente uma otimização pelo método heurístico evolutivo através dos algoritmos genéticos por se tratar de simulação de propriedades físico-químicas de misturas representadas por pseudocomponentes.

A otimização proposta para a gasolina A, foi realizada com sucesso e mostrou-se eficiente, pois a estimação de parâmetros agregados a pseudocomposição visando a melhor representação dos dados experimentais de destilação foi atingida.

Outra etapa deste trabalho foi realizar a mesma otimização para a gasolina C, cuja pseudocomposição é semelhante à da gasolina A, acrescida do álcool etílico. Este objetivo também foi alcançado, porém com maior dificuldade por apresentar alguns problemas matemáticos durante a execução computacional do modelo PPR.

Os estudos de validação deste trabalho, mostraram que os mesmos resultados obtidos por Lanzer (2004) só foram válidos para amostras em que os pseudocomponentes fossem representados pelos componentes escolhidos.

Assim sendo, conclui-se que o algoritmo genético gerou os resultados esperados na estimação de parâmetros com interface ao modelo termodinâmico e que o modelo termodinâmico preditivo PPR não possui robustez e deve ser calibrado para produzir resultados satisfatórios.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Primeiramente é necessário modificar o algoritmo de destilação pois este não se mostrou robusto quando necessário, para diferentes amostras de gasolinas. Desta maneira deve-se adicionar um banco de dados de representantes mais utilizados, pois atualmente partes dos dados do UNIFAC estão no interior do algoritmo e parte está como arquivo de entrada de dados.
- Outra proposta interessante é otimizar a interação entre os grupos do UNIFAC, com relação as interações que ocorrem entre o álcool etílico e os outros grupos presentes na mistura. Foi feito alguns estudos neste sentido durante este trabalho e houve indícios que a interação entre o grupo do álcool etílico e os outros grupos provoca melhoras no momento em que se começa a destilar o álcool etílico.
- Uma outra análise interessante seria estudar o comportamento de mudança de composição devido a degradação, que ocorre pelo aumento da temperatura, para se conhecer intimamente os fenômenos que ocorrem nas moléculas e representa-lo no modelo PPR.

7 Referências

- ANP. **Boletim mensal de qualidade dos combustíveis brasileiros.** < http://www.anp.gov.br/doc/conheca/boletim_qualidade/b_completo.pdf >. Acesso em 29 de março de 2006.
- BISCAIA JUNIOR, E.C.; VIEIRA, R.C.. **Heuristic optimization for consistent initialization of DAEs.** Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2000.
- BUARQUE, H.L.B.. **Predição de propriedades de gasolinas a partir de suas composições.** Tese (Doutor em Física) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2006.
- CEDEÑO, V.; VEMURI, V.R.. **Analysis of speciation and niching in the multi-niche crowding Ga.** Universidade da Califórnia, 1999. Califórnia, USA
- CÔCCO, L.C.. **Aplicação de redes neuronais artificiais para previsão de propriedades da gasolina a partir de sua composição química.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, 2003. Curitiba, Brasil.
- COELHO, L.S.; COELHO, A.A.R.. **Algoritmos evolutivos em identificação e controle de processos: Uma visão integrada e perspectivas.** Universidade Federal de Santa Catarina, 1999. Florianópolis, Brasil.
- D'AVILA, L.A.; CHRISMAN, E.C.A.N.; MIRANDA, A.C.; SILVA, C.L.; LAGE, D.H.M.; NEVES, F.R.; SILVA, F.R.; GERSZT, R.; ROCHA, R.M.. **Influência da adição de solventes na qualidade de gasolinas brasileiras através de técnicas quimiométricas.** Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, p. 403, 2003.
- DJURISIĆ, A.B.. **Elite genetic algorithms with adaptive mutations for solving continuous optimization problems – application to modeling of the optical constants of solids.** Universidade de Hong Kong, 1998. Hong Kong, China.
- DORIGO, M.; MANIEZZO, V.; COLORNI, A.; MAFFIOLI, F.; RIGHINI, G.; TRUBIAN, M.. **Heuristics from nature for hard combinatorial optimization problems.** Politécnico de Milano, 1996. Milano, Itália
- FALCO, I.; CIOPPA, A.D.; TARANTINO, E.. **Facing Classification Problems with Particle Swarm Optimization.** Applied Soft Computing. Fisciano, Italia, 2006.
- FISCHER, K.; GMEHLING, J.. **Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities.** Fluid Phase Equilibria, v. 112, p. 1-22, 1995.
- FRIESE, T; ULBIG, P; SHULTZ, S.. **Use of evolutionary algorithms for the calculation of group contribution parameters in order to predict thermodynamic properties. Part 1: Genetic algorithms.** Universidade de Dortmund, 1998. Dortmund, Alemanha.

GEYER, H.; ULBIG, P.; SHULTZ, S.. **Use of evolutionary algorithms for the calculation of group contribution parameters in order to predict thermodynamic properties. Part 2: Encapsulated evolution strategies.** Universidade de Dortmund, 1999. Dortmund, Alemanha.

GROSS, B.; ROOSEN, P.. **Total process optimization in chemical engineering with evolutionary algorithms.** Universidade de Tecnologia de Aachen, 2000. Aachen, USA.

HAN, S. J.; LIN, H. M.; CHAO, K. C.. Vapour-liquid equilibrium of molecular fluid mixtures by equation of state. **Chem. Eng. Sci.**, v. 43, p. 2327, 1988.

HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J.. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 70, p. 251-265, 1991.

LANZER, T.. **Utilização de um modelo termodinâmico preditivo para a obtenção de propriedades físico-químicas da gasolina.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, 2004. Curitiba, Brasil.

LEIBOVICI, C. F.. **A consistent procedure for the estimation of properties associated to lumped systems.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 87, p. 189-197, 1993.

LOPES, A. R.. **Avaliação do efeito da adição de solventes sobre as propriedades da gasolina automotiva comercializado no estado do Paraná.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004

KAWAKAMI, A.; SHIKADA, A.; MIYAO, K.. Control Method for Brake Vapor Lock in Automobiles. **JSAE Review**, v. 21, p. 73- 78, 2000.

KESLER, M.G.; LEE, B. I.. **Improve prediction of enthalpy of fractions.** *Hydrocarbon Process*, v. 55, p. 153-158, 1976.

KIRKPATRICK, S.; GELATT JUNIOR, C.D.; VECCHI, M.P. *Optimization by simulated annealing.* **Science**, v.. 220, n. 4598, p. 671 – 680, maio 1983.

McCALL, John. *Genetic algorithms for modeling and optimization.* **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 184, p. 205 – 222, 2005.

MICHALEWICZ, Z.; FOGEL, D.B.. **How to solve it: Modern Heuristics.** , The University of North Carolina at Charlotte. 2000 Charlotte, USA.

MOREIRA, L.S.; D'AVILA, L. A.; AZEVEDO, D. A... **Qualidade da gasolina: Influência da adição de solventes hidrocarbônicos nos perfis cromatográficos.** Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, p. 392, 2003.

NELSON, W. L.. **Petroleum Refinery Engineering.** New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958.

OLIVEIRA, F.S.; TEIXEIRA, L.S.G.; ARAUJO, M.C.U., KORN, M.. **Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves.** Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2003. Bahia, Brasil.

PEDERSEN, K.S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A.. **Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., v. 23, p. 163-170, 1984.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B.. **A new two-constant equation of state.** Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 15, p. 59, 1976.

PEREIRA, C.N.M.A.. **Evolutionary multicriteria optimization in core designs: basic investigations and case study.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004. Rio de Janeiro, Brasil.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E.. **The Properties of Gases and Liquids.** McGraw-Hill Book Co, 4^a ed., 1987.

RUBINI, B.R.. **Desenvolvimento de Modelos Matemáticos para uma Planta de Polpa Celulósica com Oxigênio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, 2006. Curitiba, Brasil.

SAID, Y.H.. **On Genetic Algorithms and their Applications.** Handbock of Estatistics. Volume 24, 2005, Pages 359-390

SHMITT, L.M.. **Theory of Genetic Algorithms.** Handbock of Estatistics. The University of Aizu, 2001. Aizu-Wakamatsu , Japão.

SHMITT, L.M.. **Theory of Genetic Algorithms II: Models for Genetic Operators over the String-tensor Representation Of populations and Convergence to Global Optima for Arbitrary Fitness Function Under Scaling.** Handbock of Estatistics. The University of Aizu, 2004. Aizu-Wakamatsu , Japão.

SILVA, E.S.R.L.. **Investigação do comportamento dinâmico e avaliação de estratégias de identificação, controle e otimização de um reator FCC.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, 2006. Curitiba, Brasil.

SIM, W. J.; DAUBERT, T. E.. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v.19, p. 386, 1980.

TAKESHITA, E.V.; **Adulteração de gasolina por adição de solventes: Análise dos parâmetros físico-químicos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. Florianópolis, Brasil.

TEIXEIRA, L.S.G.; ALMEIDA, S.Q.; PONTES, L.A.M.; SOBRINHO, E.V.; GUIMARÃES, P.R.B.; VIANNA, R.F.. **Adição de aguarrás à gasolina automotiva: impactos na qualidade do combustível.** Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, p. 395, 2003.

WEI, Y.S.; SADUS, R.J.. **Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria.** AIChE Journal, v. 46, p. 169-196, 2000.

WIEDEMANN, L.S.M.; D'AVILA, L.A.; AZEVEDO, D.A.. **Journal of Brazilian Chemical Society.** Universidade do Rio de Janeiro, 2005. Rio de Janeiro, Brasil.

WINN, F. W.. **Pet. Refiner**, v. 36, p. 157, 1957.

ZUBEN, F.J.von. **Computação evolutiva: uma abordagem pragmática.** Apostila. Campinas: Unicamp, 2004.

ANEXO I

RELATÓRIO DO SOFTWARE DHA REPRESENTADO
POR PSEUDOCOMPONENTES POR NÚMERO DE CARBONOS
PARA A AMOSTRA UTILIZADA NA IMPLEMENTAÇÃO DO
ALGORITMO GENÉTICO

Varian Detailed Hydrocarbon Analysis * Version 5.5*** S/N 00133**

Analysis File: C:\Star\data\lili\BRUNO\gas a_25_14-12-05_19;34;18.run
 Calibration File C:\Star\data\Lili\BRUNO\gas a_25_14-12-05_19;34;18.run Channel: Front
 Operator: Andre Instrument: Varian Star #1
 Sample Name: GasA_25 InjectTime: 14/12/0519:34:18
 AutoSampler Report: Sample Notes:

Totals by Carbon Number

Group	Wt%	Vo»%	Mol%	Ave. Mw.	Ave. Sp. Gr.
Ethane	26,620	25,036	43,122	46,070	0,789
Propane	0,267	0,297	0,499	39,896	0,666
Butanes:	0,646	0,825	0,840	57,360	0,581
Pentanes:	12,443	14,278	13,062	71,092	0,647
Hexanes:	14,768	15,685	13,142	83,865	0,699
Heptanes:	14,615	14,675	11,108	98,192	0,739
Octanes:	12,633	12,174	8,493	111,009	0,770
Nonanes:	6,597	6,369	3,925	125,445	0,769
Decanes;	5,958	5,479	3,234	137,503	0,807
C11's:	3,734	3,545	1,818	153,300	0,782
C12's:	1,545	1,469	0,687	167,833	0,781
C13's:	0,154	0,151	0,062	184,143	0,757
C14's:	0,019	0,016	0,007	190,330	0,856
Total:	100,00	100,00	100,00	74,629	0,742

ANEXO II

AMOSTRAS DE GASOLINAS EM DIFERENTES ANOS
CONTENDO O ÍNDICE QUE REPRESENTA OS
COMPONENTES PRESENTES

Como entender a tabela: cada coluna representa uma amostra do referente ao ano de análise e o número refere-se a um índice do banco de dados do DHA, onde a centena representa o número de carbonos presentes na molécula. Por exemplo: número em negrito 543,95 refere-se a um mesmo composto com cinco átomos de carbono presente nas amostras de 2003, 2004 e 2005.

PERÍODO DAS AMOSTRAS (ano)					PERÍODO DAS AMOSTRAS (ano)				
2002	2003	2004	2005	2006	2002	2003	2004	2005	2006
353,72	353,72	353,72	353,72	303,09	972,60	1030,89	971,47	946,95	1050,06
384,59	384,62	384,62	358,96	336,99	974,12	1031,92	972,61	947,83	1051,10
400,00	400,00	400,00	384,69	353,72	975,31	1033,81	974,11	948,90	1056,34
405,64	405,69	405,65	400,00	371,11	976,89	1035,58	975,32	950,73	1059,31
415,03	415,16	415,06	405,64	400,00	978,52	1037,32	976,89	952,74	1060,41
429,18	429,18	429,18	415,01	429,18	979,48	1040,07	978,57	954,57	1061,99
442,96	438,56	443,00	429,18	441,36	980,49	1043,82	979,64	957,64	1066,38
463,76	452,44	463,79	442,90	462,74	981,87	1044,82	980,54	960,42	1067,75
482,65	465,07	482,69	463,71	482,20	983,46	1047,26	981,92	961,82	1073,10
492,46	471,63	492,48	482,64	492,31	985,53	1049,03	983,46	963,14	1079,02
500,00	476,66	500,00	492,47	500,00	986,49	1051,30	985,51	964,35	1084,79
502,81	481,74	502,81	500,00	502,84	987,88	1053,50	986,56	966,12	1085,85
504,36	484,55	504,36	502,82	504,39	988,45	1055,23	987,85	967,45	1090,34
509,54	493,89	509,53	504,37	509,56	989,77	1057,98	988,41	968,83	1094,48
512,92	500,00	512,92	509,54	512,95	990,44	1058,99	989,74	971,47	1094,48
514,60	502,45	514,59	512,91	514,65	992,74	1061,60	990,42	972,65	1100,00
523,58	515,52	523,55	514,61	523,60	993,78	1064,59	992,70	974,17	1108,82
525,43	518,22	525,40	523,56	525,37	995,31	1065,61	993,02	975,40	1123,62
540,94	540,94	540,94	525,37	540,94	996,16	1067,18	993,75	976,91	1132,37
544,00	543,95	543,95	540,94	543,97	1000,00	1071,64	994,10	978,52	1133,79
545,66	545,62	545,61	543,95	545,63	1004,62	1072,98	995,22	979,77	1137,68
552,16	552,16	552,16	545,61	552,16	1007,89	1078,40	1000,00	980,66	1140,53
553,88	553,88	553,88	552,16	553,88	1009,48	1083,24	1001,77	981,98	1144,12
556,03	556,00	556,00	553,88	556,06	1011,30	1084,42	1004,78	983,50	1146,46
558,28	558,25	558,24	556,05	558,30	1013,54	1085,85	1007,97	985,52	1149,25
575,72	575,72	575,72	558,28	575,72	1016,47	1088,30	1009,47	986,48	1149,91
582,13	582,13	582,13	575,72	582,13	1018,23	1090,21	1011,42	987,88	1150,59
583,41	583,41	583,41	582,13	583,41	1022,79	1091,23	1013,58	988,45	1152,93
598,16	598,23	598,21	583,41	600,00	1023,80	1095,80	1016,64	989,78	1153,45
600,00	600,00	600,00	598,21	601,13	1025,50	1098,09	1018,32	990,36	1156,08
601,11	601,15	601,13	600,00	601,92	1026,95	1100,00	1023,12	992,72	1157,37
601,90	601,94	601,93	601,12	602,95	1030,81	1103,04	1025,59	993,82	1158,58
602,93	602,98	602,96	601,91	604,52	1032,65	1106,69	1026,97	995,23	1161,31
604,48	604,54	604,51	602,95	606,12	1035,53	1113,26	1030,88	996,16	1162,94
606,08	606,14	606,12	604,51	606,83	1037,22	1119,26	1031,79	998,37	1164,89

PERÍODO DAS AMOSTRAS					PERÍODO DAS AMOSTRAS				
2002	2003	2004	2005	2006	2002	2003	2004	2005	2006
606,78	606,84	606,82	606,12	608,29	1039,95	1120,39	1032,49	1000,00	1168,08
608,26	608,31	608,30	606,82	609,49	1043,68	1124,06	1035,55	1002,88	1170,00
609,44	609,50	609,47	608,30	614,12	1044,70	1130,49	1037,32	1004,98	1171,64
614,03	614,10	614,06	609,48	617,44	1047,13	1131,44	1040,07	1008,10	1174,40
617,48	619,33	617,47	611,19	619,33	1048,88	1134,39	1043,81	1009,69	1176,03
619,33	622,78	619,33	614,09	622,72	1051,22	1136,84	1044,80	1011,57	1180,38
622,72	625,59	622,77	617,45	623,88	1053,90	1139,11	1047,25	1013,65	1184,24
623,82	626,88	623,84	619,33	625,64	1055,10	1140,85	1048,97	1016,83	1186,28
625,55	628,97	625,59	622,69	627,01	1056,14	1143,06	1051,28	1018,33	1187,93
626,87	634,36	626,86	623,84	629,03	1057,99	1144,62	1053,48	1020,22	1191,76
628,93	637,51	628,97	625,59	633,14	1058,85	1145,53	1055,21	1023,40	1196,88
633,11	638,57	633,12	626,95	634,35	1061,57	1146,46	1058,02	1025,74	1200,00
634,39	639,80	634,37	628,97	637,50	1062,58	1149,60	1061,59	1026,97	1201,53
637,55	640,17	637,50	633,10	638,55	1064,56	1150,29	1062,57	1028,45	1206,56
638,57	645,74	638,58	634,34	639,80	1065,49	1152,50	1064,59	1030,97	1213,99
639,80	649,31	639,80	637,49	640,17	1067,06	1153,84	1065,59	1032,17	1215,36
640,17	651,57	640,17	638,56	641,57	1067,98	1155,54	1067,16	1034,46	1216,26
641,72	652,83	641,66	639,80	642,96	1070,08	1157,28	1071,62	1035,62	1219,68
645,81	653,98	643,02	640,17	645,72	1071,52	1159,39	1072,98	1037,44	1221,49
647,58	655,09	645,72	641,59	647,54	1072,87	1160,92	1078,40	1040,18	1222,70
649,31	657,83	647,54	642,96	649,31	1073,85	1162,94	1080,64	1043,95	1225,74
651,55	659,58	649,31	643,89	651,56	1076,45	1165,09	1082,27	1044,90	1227,66
652,70	661,27	651,55	645,73	652,76	1078,30	1168,08	1083,24	1047,37	1229,34
653,95	664,17	652,80	647,51	653,95	1081,03	1170,06	1084,42	1049,10	1233,70
655,07	666,50	655,06	649,31	655,06	1083,21	1171,79	1085,85	1050,28	1238,26
657,79	669,47	657,79	651,53	657,79	1084,41	1174,45	1088,30	1051,43	1240,79
659,57	673,45	659,55	652,70	659,55	1085,80	1176,08	1090,18	1053,54	1242,76
661,24	676,59	661,24	653,93	661,21	1088,20	1180,40	1091,23	1055,36	1245,01
664,10	679,92	664,14	655,05	664,06	1090,07	1184,25	1095,25	1058,04	1246,78
666,40	681,64	666,47	657,77	666,44	1091,13	1186,25	1095,75	1059,28	1249,25
669,42	683,23	669,41	659,54	669,41	1093,15	1187,90	1098,04	1061,59	1251,78
673,37	685,03	673,39	661,22	673,37	1095,26	1191,77	1100,00	1064,61	1255,62
676,49	685,93	676,54	664,10	676,49	1098,07	1194,79	1103,02	1065,73	1259,60
679,82	692,86	679,86	666,46	679,81	1100,00	1196,78	1106,67	1067,29	1262,58
681,55	697,54	681,57	669,42	681,56	1102,84	1200,00	1113,26	1070,10	1264,11
683,10	700,00	683,16	673,37	683,11	1106,45	1201,42	1116,24	1071,80	1265,07
684,91	701,69	684,95	676,53	684,93	1107,79	1206,51	1119,27	1073,12	1266,52
685,80	702,55	685,84	679,85	685,81	1110,04	1210,29	1120,41	1076,67	1267,46
692,71	704,09	692,77	681,56	692,72	1112,98	1213,97	1124,06	1078,57	1270,07
697,36	705,39	697,46	683,16	697,40	1115,96	1215,28	1130,50	1080,71	1276,01
700,00	708,03	700,00	684,95	700,00	1119,03	1216,31	1131,46	1083,23	1277,95
701,53	711,58	701,56	685,79	701,54	1120,15	1219,62	1134,39	1084,54	1282,55
702,35	714,35	702,39	690,50	702,36	1123,64	1221,45	1136,92	1085,97	1285,00
703,83	715,05	703,87	692,73	703,84	1124,50	1222,62	1139,11	1088,36	1291,37
705,07	715,98	705,12	697,39	705,08	1130,04	1225,73	1140,87	1090,27	1293,43

PERÍODO DAS AMOSTRAS					PERÍODO DAS AMOSTRAS				
2002	2003	2004	2005	2006	2002	2003	2004	2005	2006
707,60	716,62	707,67	700,00	707,62	1130,91	1227,64	1143,04	1091,42	1300,00
710,66	719,58	711,09	701,52	710,69	1133,86	1229,34	1144,61	1095,90	1315,18
711,00	722,93	713,77	702,34	711,01	1136,33	1233,72	1145,53	1098,15	1450,09
713,70	724,83	714,44	703,82	713,70	1138,53	1236,37	1146,46	1100,00	
714,39	727,19	716,33	705,06	714,40	1140,32	1238,25	1149,62	1103,36	
715,98	729,05	715,98	706,43	715,98	1142,50	1240,80	1150,30	1107,13	
718,97	729,93	719,03	707,61	718,94	1143,99	1242,78	1151,86	1110,75	
722,46	730,64	722,49	710,64	722,47	1144,98	1245,00	1153,86	1113,98	
724,43	732,72	724,46	710,98	724,42	1145,86	1246,75	1155,55	1116,92	
726,86	735,47	726,91	713,69	726,86	1149,14	1249,28	1157,31	1120,00	
728,78	737,91	728,84	714,39	728,75	1149,84	1251,81	1159,42	1121,07	
729,67	742,52	729,74	715,98	729,78	1153,56	1255,66	1160,96	1125,19	
730,47	745,91	730,46	718,95	730,43	1155,32	1259,65	1162,94	1131,73	
732,57	747,23	732,64	722,39	732,69	1157,26	1262,65	1165,10	1132,90	
735,47	748,64	735,47	723,36	735,47	1159,45	1264,24	1168,13	1135,82	
736,98	751,49	737,91	724,39	736,95	1161,12	1265,10	1170,07	1138,10	
737,86	752,59	740,54	726,87	737,97	1162,94	1266,62	1171,81	1140,70	
742,52	754,95	742,52	728,72	742,52	1165,32	1267,55	1174,46	1142,45	
745,60	756,92	745,92	729,74	745,60	1168,05	1270,02	1176,07	1144,49	
747,06	757,89	747,24	730,42	746,99	1170,13	1274,91	1180,40	1146,46	
748,54	758,88	748,64	732,63	748,64	1171,97	1276,05	1184,25	1148,01	
751,09	760,62	751,50	735,47	750,99	1174,49	1277,95	1186,25	1151,01	
752,02	763,92	752,60	736,94	751,98	1176,09	1282,64	1187,90	1151,30	
754,09	765,28	754,95	737,92	754,07	1180,41	1285,06	1191,75	1152,76	
755,79	767,99	756,92	740,54	755,82	1184,21	1289,99	1194,75	1154,65	
756,92	768,80	757,89	742,52	756,92	1186,20	1291,44	1196,78	1156,18	
758,03	771,06	758,92	744,20	758,04	1187,84	1293,43	1200,00	1157,58	
759,78	771,61	760,63	744,86	759,85	1189,00	1300,00	1201,40	1159,61	
760,86	773,43	761,66	745,60	760,98	1191,69	1303,42	1206,52	1160,85	
763,37	778,94	763,93	749,39	763,38	1194,68	1314,61	1210,27	1162,94	
764,79	782,16	765,28	750,94	764,79	1196,66	1319,49	1213,97	1164,73	
766,11	783,07	766,53	753,18	766,11	1200,00	1324,75	1215,27	1168,16	
767,61	784,33	767,98	754,15	767,81	1201,21	1327,79	1216,30	1170,02	
768,56	785,30	768,81	756,92	768,48	1206,42	1340,81	1219,61	1171,54	
771,51	786,62	771,06	757,88	771,53	1210,14		1221,45	1174,42	
773,43	787,69	771,62	758,92	773,43	1211,57		1222,60	1176,04	
778,91	789,68	772,34	760,63	778,89	1213,89		1224,24	1180,43	
782,18	791,51	773,43	761,66	782,20	1215,21		1225,74	1184,32	
783,06	793,65	778,94	763,91	783,05	1216,37		1227,64	1186,31	
784,38	797,59	782,15	765,25	784,41	1219,51		1229,33	1187,97	
785,31	798,77	783,07	766,51	785,31	1221,35		1232,45	1191,85	
786,62	800,00	784,34	768,20	786,61	1222,53		1233,69	1194,91	
787,72	802,71	785,31	768,77	787,72	1224,34		1236,37	1196,93	
788,67	803,66	786,61	771,07	788,63	1225,69		1238,24	1200,00	
789,70	804,82	787,68	771,65	789,71	1227,57		1240,79	1201,74	

PERÍODO DAS AMOSTRAS					PERÍODO DAS AMOSTRAS				
2002	2003	2004	2005	2006	2002	2003	2004	2005	2006
791,51	806,31	789,67	773,43	791,51	1229,26		1242,73	1206,63	
793,73	808,26	791,51	775,89	793,68	1233,62		1245,02	1210,43	
797,59	809,03	793,68	777,24	797,59	1236,40		1246,75	1214,07	
798,76	810,09	797,59	778,92	798,73	1238,18		1249,30	1215,42	
800,00	812,57	798,77	782,13	800,00	1240,87		1251,83	1219,77	
802,64	812,94	800,00	783,05	802,61	1242,64		1255,64	1221,60	
803,61	813,70	802,70	785,30	803,64	1244,99		1258,31	1224,08	
804,78	814,46	803,65	786,60	804,79	1246,62		1259,68	1225,77	
806,27	815,61	804,80	787,65	806,30	1247,67		1262,64	1227,77	
808,24	816,98	806,30	788,64	808,27	1249,50		1264,26	1229,35	
809,01	818,32	808,25	789,64	809,04	1251,81		1265,10	1233,70	
809,53	820,69	809,03	791,51	809,50	1253,47		1266,62	1236,28	
810,06	821,56	810,08	793,60	812,54	1255,60		1267,53	1238,32	
811,56	823,43	811,54	797,59	813,72	1259,76		1270,00	1240,77	
812,57	824,57	812,57	798,76	815,64	1262,70		1274,93	1242,72	
812,92	825,50	812,95	800,00	816,98	1264,44		1276,07	1245,07	
813,68	826,22	813,70	802,60	818,32	1266,67		1277,95	1246,92	
814,46	829,12	814,46	803,64	821,56	1267,63		1279,93	1249,24	
815,60	831,03	815,61	804,79	823,43	1270,02		1282,62	1251,83	
816,98	832,06	816,98	806,29	824,52	1275,13		1285,05	1255,66	
818,32	833,10	818,32	806,84	825,50	1276,09		1289,95	1259,56	
819,38	833,49	819,34	807,34	826,20	1277,95		1291,41	1262,60	
820,66	835,41	820,70	808,22	829,01	1282,69		1293,43	1264,06	
821,56	836,26	821,56	809,02	830,92	1285,13		1300,00	1266,55	
823,46	837,35	823,43	809,53	831,97	1287,94		1303,40	1267,37	
824,56	838,54	824,56	810,07	833,39	1290,12		1312,72	1270,10	
825,49	839,90	825,50	811,55	837,35	1291,55		1314,53	1274,66	
826,23	841,66	826,23	812,55	838,44	1293,43		1319,43	1276,01	
828,28	843,70	829,12	813,70	839,83	1300,00		1324,64	1277,95	
829,13	845,86	831,02	814,40	841,53	1303,03		1327,69	1282,49	
830,20	846,83	832,06	815,61	845,89	1311,73		1334,14	1284,97	
831,04	848,43	833,10	816,98	846,83	1313,59		1340,69	1289,65	
832,10	850,96	833,47	818,32	848,28	1318,23		1349,35	1291,32	
833,10	852,75	835,40	819,40	850,86	1323,07		1350,86	1293,43	
833,55	853,60	836,23	819,95	852,67	1326,04		1353,50	1300,00	
835,46	857,14	837,35	820,70	853,60	1330,74			1302,78	
836,34	858,37	838,53	821,56	857,12	1332,21			1311,12	
837,35	859,68	839,90	823,38	858,37	1338,26			1314,67	
838,60	860,30	841,65	824,52	859,63	1347,92			1318,76	
839,99	863,04	843,71	825,47	860,31	1353,11			1320,88	
841,73	863,95	844,36	826,21	863,03	1355,68			1325,55	
843,79	865,67	845,84	828,23	863,98	1360,67			1330,75	
844,44	866,58	846,83	829,01	865,67	1370,76			1338,23	
845,86	868,39	848,43	830,95	867,64	1383,28			1340,37	
846,83	868,99	850,98	832,01	868,99				1344,20	

PERÍODO DAS AMOSTRAS					PERÍODO DAS AMOSTRAS				
2002	2003	2004	2005	2006	2002	2003	2004	2005	2006
848,48	871,14	852,75	833,44	877,57					1348,16
850,95	877,80	853,60	835,34	878,59					1352,73
852,76	878,87	855,65	836,21	881,51					1355,74
853,61	879,70	857,14	837,35	887,11					1356,79
855,61	881,80	858,37	838,51	892,43					1360,82
857,13	886,17	859,70	839,92	895,95					1362,84
858,37	887,27	860,33	841,65	896,80					1366,82
859,58	892,56	861,95	843,66	898,83					1369,04
860,25	894,71	863,08	844,29	900,00					1372,47
862,96	896,05	863,97	845,86	901,20					1374,54
863,89	896,87	865,67	846,83	904,06					1380,41
865,60	898,89	866,59	848,36	905,35					1382,52
868,39	900,00	868,39	850,97	911,13					1384,47
868,99	901,43	868,99	852,75	914,33					1386,34
871,20	904,09	871,11	853,64	917,55					1393,96
877,89	905,38	877,75	855,57	921,67					1395,85
878,90	906,42	878,77	857,14	924,63					1400,00
880,83	911,06	879,60	858,37	927,98					1402,55
881,78	914,37	881,72	859,67	930,84					1408,35
884,81	917,58	884,70	860,37	932,97					1411,91
886,17	921,56	886,10	862,03	936,10					1414,83
887,28	923,47	887,19	863,10	937,88					1422,50
892,53	924,63	890,90	863,99	942,68					1425,59
893,96	928,01	892,48	865,67	943,65					1427,76
894,70	930,84	894,02	868,39	944,55					1429,90
895,98	932,98	894,65	868,99	946,93					1433,96
896,79	936,09	896,02	871,09	947,82					1441,68
898,79	937,85	896,84	877,96	948,89					1443,39
900,00	940,53	898,85	878,98	950,64					1445,81
901,09	942,68	900,00	880,91	952,82					1447,75
903,99	943,69	901,29	881,84	954,60					1450,54
905,28	944,55	904,08	884,73	957,50					1455,59
906,30	947,02	905,36	886,13	960,46					1460,64
910,91	947,91	906,40	887,33	961,79					1467,03
914,26	948,96	911,07	890,96	968,81					1471,34
917,47	950,83	914,37	892,55	971,47					1473,93
921,64	952,74	917,59	894,01	972,50					1476,08
922,08	954,54	921,06	894,73	973,79					1480,63
923,41	957,59	922,36	896,17	974,86					1486,09
924,55	960,37	923,47	896,83	976,29					1489,41
926,04	961,80	924,65	898,08	980,84					1493,74
927,93	968,73	926,06	898,91	982,07					1498,21
930,78	971,47	928,02	900,00	983,87					1507,55
932,94	972,61	930,85	901,33	984,78					1508,95
936,05	974,12	933,00	904,09	990,23					1511,61

PERÍODO DAS AMOSTRAS					PERÍODO DAS AMOSTRAS				
2002	2003	2004	2005	2006	2002	2003	2004	2005	2006
937,85	975,33	936,11	905,39	991,13				1514,08	
940,54	976,90	937,88	906,42	991,51				1519,96	
942,68	979,62	940,54	911,12	993,29				1521,51	
943,69	981,94	942,68	914,42	996,16				1528,11	
944,55	983,47	943,68	917,61	1000,00				1532,46	
947,07	985,51	944,55	919,18	1003,12				1539,53	
948,03	986,61	947,00	921,50	1006,52				1544,37	
949,06	987,85	947,93	922,33	1011,74				1549,55	
950,85	989,75	948,95	923,53	1018,22				1556,50	
952,71	992,68	950,84	924,63	1021,92				1564,99	
954,50	993,79	952,72	926,23	1025,76				1569,89	
957,59	994,13	954,53	928,06	1027,34				1577,03	
960,28	996,16	957,57	930,89	1030,38				1583,13	
961,81	1000,00	960,36	932,96	1032,29				1587,26	
963,22	1004,81	961,79	936,14	1035,03				1596,44	
964,24	1007,98	963,23	937,86	1038,76				1609,69	
966,07	1011,42	964,25	940,63	1039,72				1612,52	
967,46	1016,64	966,12	942,68	1042,20				1621,38	
968,63	1023,11	967,48	943,67	1043,86				1631,40	
971,47	1026,98	968,72	944,55	1046,05				1638,53	