

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**USO DE MODELOS MULTIVARIADOS PARA A
AVALIAÇÃO DO VALOR DE DIENOS EM AMOSTRAS
DE GASOLINA DE PIRÓLISE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Maurício Hilgemann

**Santa Maria, RS, Brasil
2005**

**USO DE MODELOS MULTIVARIADOS PARA A AVALIAÇÃO
DO VALOR DE DIENOS EM AMOSTRAS DE GASOLINA DE
PIRÓLISE.**

por

Maurício Hilgemann

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de
Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em
Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),
como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS, Brasil

2005

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**USO DE MODELOS MULTIVARIADOS PARA A AVALIAÇÃO DO
VALOR DE DIENOS EM AMOSTRAS DE GASOLINA DE PIRÓLISE.**

elaborada por
Maurício Hilgemann

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Paulo Cícero do Nascimento, Dr.
(Presidente/Orientador)

Leandro Machado de Carvalho, Dr. (UFSM)

Solange Garcia Pomblum, Dr^a. (UFSM)

Santa Maria, 19 de Dezembro de 2005.

DEDICO

A minha família

*Ao meu pai **Werner Kurt Hilgemann** e a
minha mãe **Clarice Marlene Hilgemann**,
pelo amor, incentivo e conselhos ao longo
de minha vida e por sempre acreditarem em
mim.*

Obrigado por tudo! Amo vocês.

*A minha tia **Márcia** e minha avó **Helly**,
pelo carinho, amor, incentivo e por sempre
acreditarem em mim. Amo vocês!*

A **Rodrigo**, meu irmão e amigo, pela amizade
e por me apoiar de todas as formas.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento, pelo apoio, confiança, paciência e estímulo demonstrados no decorrer deste trabalho. Agradeço também por sua amizade e pelo exemplo de pessoa e profissional que é.

Aos professores Dr. Leandro Machado de Carvalho e Dr^a. Denise Bohrer agradeço imensamente pela oportunidade e pela ajuda que deram no decorrer do curso.

Ao professor Hugo Braibante Schmidt, pelo esclarecimento de dúvidas surgidas durante o trabalho e pelo empréstimo de acessórios necessários para a realização do mesmo.

Ao amigo Marcos Guterres, pelo apoio e pelas explicações a respeito da Calibração Multivariada.

Aos colegas e amigos Adrian Ramirez , Eduardo Pilau, Marieli Marques, Sabrina Schirmer, Cristiane Jost, Emilene Becker, Joselito Trevisan, Luciana Del'Fabro, Denise Bertagnolli, Sandra Ribeiro, Raquel Stefanello, Raquel Facco, Mareni Pauletto, e Michele Sauer, pela amizade, conselhos, incentivo, apoio e pelos momentos alegres vividos durante o curso.

Aos amigos e familiares que não conviveram comigo durante esta etapa de minha vida, mas que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

A todos os funcionários e professores que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade oferecida de realizar os cursos de graduação e mestrado.

À COPESUL, e em especial ao engenheiro químico Flávio Aloísio Michel, pelo envio das amostras e pelo esclarecimento das dúvidas surgidas durante o trabalho.

À Metrohm AG (Herisau, Suíça), pela doação de equipamentos e acessórios.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

USO DE MODELOS MULTIVARIADOS PARA A AVALIAÇÃO DO VALOR DE DIENOS EM AMOSTRAS DE GASOLINA DE PIRÓLISE

Autor: Maurício Hilgemann

Orientador: Paulo Cícero do Nascimento

Local e Data da Defesa: Santa Maria, 19 de dezembro de 2005.

A qualidade da gasolina é afetada pela presença de diversos compostos. Entre eles, os dienos conjugados possuem um importante papel devido ao fato de estarem associados à formação de goma, que forma depósitos no injetor de combustível de automóveis e diminui a qualidade dos produtos petrolíferos.

O método comumente utilizado para a determinação de dienos conjugados totais é o método UOP-326. Contudo, ele apresenta como principal desvantagem o longo tempo de análise (de 5 a 6 horas).

As metodologias já investigadas que visam substituir o método UOP-326 na quantificação de dienos conjugados em gasolina não resolvem adequadamente o problema. Dessa forma, o presente trabalho aborda o uso de modelos multivariados para a avaliação do valor de dienos (DV) em amostras de gasolina de pirólise a partir de dados voltamétricos e espectrofotométricos, utilizando o método UOP-326 para a calibração do sistema.

No modelo voltamétrico, de um grupo de 24 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada, utilizou-se o método PLS (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais) para a predição do DV em um grupo independente de 7 amostras, obtendo-se desvios inferiores a 12,2% quando comparado ao método UOP-326. E em 24 amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada, um grupo independente de 7 amostras foi utilizado para a predição do DV, obtendo desvios inferiores a 4,1%.

No modelo espectrofotométrico, utilizou-se o método PLS para a predição do DV em um grupo independente de 5 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada (n=21), obtendo-se desvios inferiores a 11% quando comparado ao método UOP-326. E em 26 amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada, um grupo independente de 10 amostras foi utilizado para a predição do DV, obtendo-se desvios inferiores a 5,7%.

Na comparação entre os métodos voltamétrico e espectrofotométrico, o primeiro mostrou-se mais confiável, apresentando valores de RMSEP (erro médio dos resíduos quadráticos de predição) inferiores para ambas as amostras.

Palavras-chave: Gasolina de pirólise, Valor de dienos, Método PLS

ABSTRACT

Master Dissertation in Chemistry
Post-Graduate in Chemistry
Federal University of Santa Maria

CHEMOMETRIC APPROACH TO ASSESS THE DIENE VALUE IN PYROLYSIS GASOLINE

Author: Maurício Hilgemann

Advisor: Paulo Cícero do Nascimento
Santa Maria, December 19, 2005.

The quality of gasoline may be affected by the presence of several compounds. Among them, the conjugated dienes play an important role due to the fact that their presence is strongly associated with gum formation, which may clog the injector of automobiles and may causes damages in the petroleum derivates.

The main used method for the determination of total conjugated dienes is the UOP-326 method. However, the long analysis time (from 5 to 6 hours) is the main disadvantages.

The available methodologies investigated as alternative to the UOP-326 method do not solve the problem properly. The present work reports the use of multivariate models to assess the diene value (DV) in pyrolysis gasoline samples starting from voltammetric and spectrophotometric data. The calibrations were carried out using the UOP-326 method instead of diene standards.

In the voltammetric model, starting from a group of 24 hydrogenated pyrolysis gasoline, the PLS (Partial Least Squares) method was used to predict the DV in an independent group of 7 samples. The deviations observed were lower than 12,2% comparing to the UOP-326 method. In a group of 24 non-hydrogenated pyrolysis gasoline samples, an independent group of 7 samples was also used to predict the DV. The deviations observed were lower than 4,1%.

In the spectrophotometric approach, the PLS method was used to predict the DV in an independent group of 5 samples of hydrogenated pyrolysis gasoline (n=21). The deviations observed were lower than 11% by comparing to the UOP-326 method. In a group of 26 non-hydrogenated pyrolysis gasoline samples, an independent group of 10 samples was used to predict the DV. The deviations observed were lower than 5,7%.

Comparing the voltammetric and spectrophotometric methods, the former showed more reliable results with lower RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) values.

Keywords: Pyrolysis gasoline, Diene value, PLS method

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Voltamogramas sobrepostos de 24 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada após a subtração da linha base.....	29
FIGURA 2 - Gráfico dos “scores” das 24 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada e o perfil voltamétrico dos 3 grupos observados	32
FIGURA 3 - Gráfico da variância residual de Y na validação do modelo voltamétrico	34
FIGURA 4 - Porcentagem do desvio dos métodos multivariado e univariados em relação ao método oficial UOP-326 (linha tracejada)	35
FIGURA 5 - Espectros de absorção sobrepostos de 21 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada na faixa de 190 a 1100 nm. Em destaque, os espectros sobrepostos na faixa de 400 a 1100 nm, após normalização da linha base	37
FIGURA 6 - Espectro de absorção de uma amostra de gasolina de pirólisehidrogenada sobreposto aos espectros dos padrões de estireno (99%) e 1,3-pentadieno (90%)	38
FIGURA 7 - Gráfico dos “scores” das 21 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada e o perfil dos espectros de absorção dos 4 grupos observados.....	39
FIGURA 8 - Gráfico da variância residual de Y na validação do modelo espectrofotométrico.....	41
FIGURA 9 - Voltamogramas sobrepostos de 24 amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada após a subtração da linha base.....	43

FIGURA 10 - Gráfico dos “scores” das 24 amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada	45
FIGURA 11 - Gráfico da variância residual de Y na validação do modelo voltamétrico	47
FIGURA 12 - Espectros de absorção sobrepostos de 26 amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada na faixa de 800 a 1100 nm, após normalização da linha base	49
FIGURA 13 - Gráfico dos “scores” das 26 amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada	50
FIGURA 14 - Gráfico da variância residual de Y na validação do modelo espectrofotométrico	52
FIGURA 15 – Curva de calibração obtida para o estireno	58
FIGURA 16 – Curva de calibração obtida para o 1,3-pentadieno	59

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Resultados das análises de dienos conjugados totais pelo método UOP-326 em amostras de gasolina de pirólise hidrogenada	28
TABELA 2 - Resultados da média dos valores de dieno encontrados pelo método UOP-326 e seus respectivos desvios.....	28
TABELA 3 - Grupos de calibração e predição para o modelo multivariado voltamétrico e seus respectivos valores de dieno	33
TABELA 4 - Valores de dieno obtidos pelo método UOP-326, pelo método multivariado e o desvio entre ambos.....	34
TABELA 5 - Grupos de calibração e predição para o modelo multivariado espectrofotométrico e seus respectivos valores de dieno	40
TABELA 6 - Valores de dieno obtidos pelo método UOP-326, pelo método multivariado e o desvio entre ambos.....	41
TABELA 7 - Resultados das análises de dienos conjugados totais pelo método UOP-326 em amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada	42
TABELA 8 - Grupos de calibração e predição para o modelo multivariado voltamétrico e seus respectivos valores de dieno	46
TABELA 9 - Valores de dieno obtidos pelo método UOP-326, pelo método multivariado e o desvio entre ambos.....	47
TABELA 10 - Grupos de calibração e predição para o modelo multivariado espectrofotométrico e seus respectivos valores de dieno	51

TABELA 11 - Valores de dieno obtidos pelo método UOP-326, pelo método multivariado e o desvio entre ambos.....	52
--	----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ANP	Agência Nacional do Petróleo
CENPES	Centro de Pesquisa Leopoldo Miguez de Mello
CFS	Cromatografia por Fluido Supercrítico
CGAR	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
COPEL	Companhia Petroquímica do Sul
DME	Eletrodo gotejante de mercúrio
DMF	N, N – Dimetilformamida
DPP	Polarografia de Pulso Diferencial
DV	Valor de dienos
HMDE	Eletrodo de mercúrio de gota pendente
ITBA	Iodeto de tetrabutylamônio
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
PC	Componentes Principais
PCA	Análise de Componentes Principais
PLS	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMSEC	Erro médio dos resíduos quadráticos de calibração
RMSEP	Erro médio dos resíduos quadráticos de predição
SVD	Decomposição em Valores Singulares
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	xvi
LISTA DE APÊNDICES	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Do petróleo à gasolina de pirólise	3
2.2 Formação da goma e suas conseqüências	5
2.3 Determinação de dienos conjugados em produtos petrolíferos	7
2.3.1 Método UOP-326	7
2.3.2 Método espectrofotométrico	8
2.3.3 Método cromatográfico	8
2.3.4 Método voltamétrico	9
2.4 Calibração multivariada	13
2.4.1 Análise de Componentes Principais (PCA)	15
2.4.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Instrumentação	19
3.2 Reagentes e soluções	20
3.3 Troca de dados entre programas	20
3.4 Determinação de dienos conjugados totais em amostras de gasolina de pirólise hidrogenada	21

3.4.1	Método UOP-326.....	21
3.4.1.1	Procedimento experimental.....	21
3.4.1.2	Avaliação da reprodutibilidade do método.....	22
3.4.2	Método voltamétrico.....	23
3.4.2.1	Condições voltamétricas.....	23
3.4.2.2	Procedimento experimental.....	23
3.4.3	Método espectrofotométrico.....	24
3.4.3.1	Condições espectrofotométricas.....	24
3.4.3.2	Procedimento experimental.....	24
3.5	Determinação de dienos conjugados totais em amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada.....	24
3.5.1	Método UOP-326.....	24
3.5.2	Método voltamétrico.....	25
3.5.2.1	Condições voltamétricas.....	25
3.5.2.2	Procedimento experimental.....	25
3.5.3	Método espectrofotométrico.....	26
3.5.3.1	Condições espectrofotométricas.....	26
3.5.3.2	Procedimento experimental.....	26
4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	27
4.1	Amostras de gasolina de pirólise hidrogenada.....	27
4.1.1	Método UOP-326.....	27
4.1.1.1	Avaliação da reprodutibilidade do método.....	27
4.1.2	Método voltamétrico.....	29
4.1.2.1	Modelo multivariado de calibração.....	30
4.1.2.2	Análise de Componentes Principais (PCA).....	30
4.1.2.3	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	31
4.1.2.4	Calibração univariada.....	34
4.1.3	Método espectrofotométrico.....	36
4.1.3.1	Modelo multivariado de calibração.....	36
4.1.3.2	Análise de Componentes Principais.....	38
4.1.3.3	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais.....	40
4.2	Amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada.....	42
4.2.1	Método UOP-326.....	42
4.2.2	Método voltamétrico.....	43

4.2.2.1	Modelo multivariado de calibração	44
4.2.2.2	Análise de Componentes Principais	44
4.2.2.3	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais	45
4.2.3	Método espectrofotométrico	48
4.2.3.1	Modelo multivariado de calibração	48
4.2.3.2	Análise de Componentes Principais	49
4.2.3.3	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais	50
5	CONCLUSÕES	53
5.1	Trabalhos futuros	53
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
	APÊNDICES	58

1 INTRODUÇÃO

A qualidade da gasolina de pirólise e de suas frações de destilação e hidrogenação nas frações de petróleo é afetada pela presença de dienos conjugados [1]. Esses compostos diminuem a qualidade dos produtos petrolíferos devido à sua fácil polimerização, já que as suas ligações duplas conjugadas apresentam alta reatividade. Devido à conjugação da ligação dupla com o sistema aromático, o estireno e seus derivados são incluídos no grupo de dienos conjugados, que também exibem forte tendência à polimerização. Já foi evidenciado que existe uma forte correlação entre os depósitos formados nos injetores de automóveis e o teor de dienos conjugados presente nos combustíveis utilizados [1]. Para atingir combustíveis estáveis, as condições de craqueamento devem ser otimizadas para minimizar a formação de dienos conjugados. Para tanto, eles devem ser removidos, usualmente por hidrogenação. Para apoiar a investigação dos parâmetros operacionais de craqueamento e hidrogenação, são necessários métodos analíticos rápidos e precisos para a quantificação de dienos conjugados.

O método UOP-326 [2], baseado na reatividade do anidrido maleico com combustíveis, apesar de ser reconhecidamente um método trabalhoso, ainda é largamente utilizado na determinação de dienos conjugados em produtos petrolíferos. Como a determinação do valor de dienos por definição é em princípio impossível, a aplicação da reação de Diels-Alder dos dienos conjugados com um excesso de anidrido maleico é usualmente recomendada. O produto dessa reação com dienos conjugados simples é um aduto 1:1, enquanto o estireno e seus derivados produzem um copolímero (1:1). Ao final da reação, o anidrido maleico que não reagiu é então hidrolisado a ácido maleico e quantificado por titulação com uma base forte. O anidrido maleico consumido é tomado como a medida do conteúdo de dienos conjugados presente no combustível. O teor de dienos conjugados é expresso em valor de dienos (DV), sendo este definido como o número de gramas de iodo necessários à adição a uma dupla ligação do dieno conjugado presente em 100 gramas de amostra. Dentre as desvantagens do emprego deste método, estão o longo tempo de análise (5-6 horas) e a interferência de alguns compostos, como etanol e metanol (álcoois primários), que reagem com o anidrido maleico, tornando

impossível a determinação do DV em amostras de gasolinas comerciais. Em função disso, tornam-se necessários métodos analíticos fáceis e mais rápidos a fim de se obter o DV em produtos petrolíferos.

Métodos alternativos ao UOP-326 utilizam determinações espectrofotométricas [3], cromatográficas [4, 5] e voltamétricas/polarográficas [1, 5, 6, 7]. Entretanto, em todos estes casos, padrões de dienos conjugados são necessários para a calibração. Esta é uma desvantagem considerável considerando-se o custo dos padrões, sua baixa estabilidade, alta reatividade e a variedade de dienos formados durante o craqueamento térmico ou catalítico das frações de petróleo.

Dentre as metodologias já investigadas para a quantificação de dienos conjugados em gasolina, medidas voltamétricas e espectrofotométricas são muito atrativas, considerando-se a boa sensibilidade, o curto tempo de análise e seu baixo custo. Entretanto, entre os métodos voltamétricos disponíveis, a calibração é feita a partir do uso de muitos padrões de dienos [1, 5, 6, 7] ou a partir da hipótese de que alguns dienos predominantes podem ser usados como estimativas seguras do valor de dienos em amostras reais [1, 6, 7]. Porém, ambas as alternativas não resolvem adequadamente o problema. Já o método espectrofotométrico [3] baseia-se na reação entre os dienos conjugados e o ácido molibdofosfórico. Entretanto, há a necessidade do constante ajuste da curva de calibração, uma vez que vários fatores, como a cor da gasolina e reações paralelas influenciam a reação principal (que exibe cor), tornando este método muito pouco confiável.

Desta forma, este trabalho teve por objetivo desenvolver novas metodologias para a quantificação de dienos conjugados em gasolinas de pirólise, aliando-se técnicas voltamétricas e espectrofotométricas à quimiometria, usando-se para a calibração, em vez de padrões de dienos conjugados, o método de referência UOP-326, que ainda é largamente utilizado na indústria petrolífera nos dias atuais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Do petróleo à gasolina de pirólise

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e sua cor varia entre o negro e o castanho-escuro. Embora tenha sido objeto de muitas discussões no passado, hoje tem-se como certa a sua origem orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio. Admite-se que esta origem esteja ligada à decomposição dos seres que compõem o plâncton – organismos tais como protozoários e celenterados - causada pela pouca oxigenação e pela ação das bactérias. Estes seres decompostos foram, ao longo de milhões de anos, se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre, e transformaram-se na substância oleosa que é o petróleo. Ao contrário do que se pensa, o petróleo não permanece na rocha em que foi gerado - a rocha matriz - mas desloca-se até encontrar um terreno apropriado para se concentrar. Estes terrenos são denominados bacias sedimentares, formadas por camadas ou lençóis porosos de areia, arenitos ou calcários. O petróleo aloja-se ali, ocupando os poros rochosos como forma de "lagos". Ele acumula-se, formando jazidas. Na parte mais alta dessas jazidas, é encontrado o gás natural e, nas mais baixas, o petróleo e água [8].

Antes de o petróleo ser utilizado sob a forma de seus mais diversos derivados, ele precisa ser refinado. O refino do petróleo é o conjunto de processos destinados à transformação do petróleo em seus derivados. A princípio, o refino envolvia a separação por destilação, que, por sua vez, compreende as operações unitárias de escoamento de fluidos, de transferência de calor e de destilação. Estas separações puramente físicas foram, desde muito cedo, suplementadas pelas conversões químicas no refino dos produtos do petróleo. O grande estímulo ao emprego das modificações químicas na fabricação dos produtos petrolíferos veio do crescente consumo de gasolina, que superou a oferta proveniente da destilação separativa. Esta situação, que se desenvolveu depois de 1912, tornou obrigatória a pirolisação dos produtos do petróleo, na qual, no processo conhecido industrial-

mente como craqueamento (ou pirólise), as moléculas longas são quebradas em moléculas mais curtas, convenientes para a gasolina [9].

Antes do processo de pirólise, há a separação do corte C1-C4 (compostos que contêm de 1 a 4 átomos de carbono em sua estrutura) da nafta petroquímica, utilizada principalmente na cadeia de produção de resinas plásticas [8]. O craqueamento da nafta é realizado em fornos de pirólise a uma temperatura em torno de 850 °C. Ao subproduto deste processo dá-se o nome de gasolina de pirólise [10].

Esta gasolina possui alta concentração de aromáticos e olefinas e excelentes características antidetonantes além de ser valiosa como fonte de aromáticos na constituição do *pool* da gasolina. Entretanto, ela também contém altos níveis de constituintes reativos, como dienos conjugados e estireno; portanto, é muito instável, exigindo que seja processada antes de sua utilização [11 - 13].

A estabilização da gasolina de pirólise é feita através do hidrotratamento. A gasolina de pirólise é submetida a um processo de hidrogenação em condições brandas (temperaturas abaixo de 300 °C) e com a utilização de um catalisador seletivo. O objetivo deste estágio é hidrogenar os dienos conjugados e o estireno com um mínimo de hidrogenação das mono-olefinas. Esta seletividade é desejável para evitar a redução da octanagem da gasolina final e para evitar o consumo desnecessário de hidrogênio. Estas reações devem ser realizadas a baixas temperaturas devido à grande instabilidade dos compostos diolefinicos e alquil-aromáticos presentes na carga, os quais, com temperaturas mais elevadas, formariam polímeros (gomas), que iriam se depositar no catalisador, reduzindo sua vida útil e provocando rápida desativação. Esta etapa visa, fundamentalmente, converter os compostos mais instáveis em compostos mais estáveis: durante a hidrogenação, uma das duplas ligações é eliminada pela injeção de H₂, transformando uma diolefina em olefina, a qual não irá polimerizar-se no segundo estágio de hidrogenação [10].

A gasolina de pirólise também é utilizada na recuperação de benzeno e tolueno. Neste processo, após o primeiro estágio de hidrogenação, as frações C5 e C9 (compostos que tenham 5 ou 9 átomos de carbono em sua estrutura) são separadas e adicionadas ao *pool* da gasolina. A fração C10 (compostos com 10 átomos de carbono) é utilizada como óleo combustível. Já a fração C6-C8 (compostos

que possuem de 6 a 8 átomos de carbono) é enviada para um segundo estágio de hidrogenação, e o efluente deste processo é usado na extração de aromáticos [10].

2.2 Formação da goma e suas conseqüências

A estabilidade de uma gasolina é determinada pela capacidade em resistir a modificações em sua composição ao longo do tempo. A gasolina automotiva, desde a sua produção até a queima nos motores, pode ficar estocada por algum tempo, seja no tanque da refinaria, da distribuidora, do posto de serviço ou no próprio tanque de combustível do automóvel. Neste período, a gasolina sofre uma degradação natural, denominada oxidação, cuja velocidade é influenciada por fatores como a composição química (a quantidade e o tipo de hidrocarbonetos insaturados presentes), a presença de oxigênio e luz, a temperatura e o reservatório onde o produto fica armazenado. Conseqüentemente, os testes e critérios utilizados para o controle de qualidade do produto visam tanto retratar a qualidade atual como garantir seu futuro comportamento [14].

A formação de produtos indesejáveis, tais como a goma e os peróxidos, é um fator que compromete a estabilidade da gasolina. A goma, embora seja solúvel na gasolina, aparece como um resíduo viscoso e aderente após a evaporação da gasolina. Este resíduo pode causar sérios danos ao motor do veículo através de depósitos nas bombas, no sistema de alimentação e nas válvulas, entupimento do bico injetor e acúmulo nos filtros, restringindo o fluxo de combustível e diminuindo o rendimento do motor. Os peróxidos também são solúveis no combustível e são agressivos às borrachas presentes no sistema de combustível do veículo [7, 15].

A formação da goma é resultado de uma reação em cadeia iniciada pela formação de peróxidos e catalisada pela presença de certos metais pesados, especialmente o cobre. O mecanismo deste processo sugere que o oxigênio do ar “ataca” a dupla ligação do hidrocarboneto insaturado formando um composto radical, que por sua vez reage com outros hidrocarbonetos, dando início a um processo em cadeia que culmina na formação de um composto polimérico (goma). A especificação da Agência Nacional do Petróleo (ANP) determina que a concentração máxima de goma permitida é de 5 mg/100 mL [7, 14, 15, 16].

Vários estudos têm sido conduzidos no sentido de se avaliar o comportamento de gasolinas quanto à estabilidade em condições e períodos de estocagem variados. Estes estudos visam, principalmente, ao estabelecimento de métodos laboratoriais rápidos, cujo objetivo é elucidar o mecanismo e a cinética das reações de degradação da gasolina, bem como verificar a eficácia de aditivos antioxidantes e a influência do tipo de reservatório onde a gasolina é armazenada [7, 14].

O método ASTM D525 (período de indução) é utilizado para avaliar a estabilidade à oxidação, ou resistência à degradação, da gasolina produzida no país. Este método é realizado colocando-se 50 mL de gasolina em um recipiente de aço, que é inicialmente enchido com oxigênio, à pressão de 100 psi e, em seguida, é mantido aquecido a 100 °C. Durante o teste, a pressão é registrada até que se observe uma queda de pressão - chamada *breakpoint* - especificada pelo método. O tempo para a amostra atingir este ponto, desde o início do aquecimento, é o período de indução [14]. Contudo, alguns trabalhos [17 - 19] já demonstraram a baixa confiabilidade deste método para previsão da estabilidade à oxidação de gasolinas automotivas, em termos de goma formada durante a estocagem. Estes métodos são utilizados para acelerar o envelhecimento da gasolina, na tentativa de simular o comportamento da mesma quando submetida a um longo período de estocagem.

Em um estudo realizado pelo Centro de Pesquisa Leopoldo Miguez de Mello (CENPES) para avaliar a formação da goma na gasolina, o método adotado foi o ASTM D873 (resíduo potencial) modificado, por ser mais confiável que o ASTM D525. O método modificado passa pelo mesmo período de indução, e os produtos de degradação no combustível oxidado, tais como goma solúvel e precipitado, são quantificados juntos ou separadamente, enquanto a goma insolúvel não é quantificada, daí o termo modificado. Os resultados mostraram que há uma forte correlação entre a concentração de dienos conjugados e o fator goma potencial. O valor de dienos conjugados foi a propriedade mais fortemente correlacionada à formação de goma durante a estocagem [7, 14].

2.3 Determinação de dienos conjugados em produtos petrolíferos

2.3.1 Método UOP-326

O método UOP-326 foi um dos primeiros métodos de quantificação de dienos conjugados na gasolina. Adotado pela Universal Oil Products Company dos Estados Unidos, logo tornou-se utilizado pelas indústrias petrolíferas em todo o mundo [20]. Esse método baseia-se na reação de Diels–Alder entre os dienos conjugados e o anidrido maleico. Ao final da reação, o anidrido maleico que não reagiu é hidrolisado e determinado por titulação com uma solução de hidróxido de sódio. O valor de dienos é definido como o número de gramas de iodo necessário à adição a uma dupla ligação do dieno conjugado presente em 100 gramas de amostra [2].

Este método continua sendo empregado pela indústria nacional de petróleo apesar de possuir várias desvantagens, entre as quais pode-se citar o longo tempo de análise (5 a 6 horas), a possibilidade de haver a reação incompleta entre o anidrido maleico e os dienos conjugados, e a reação entre o anidrido e álcoois primários (impossibilitando o emprego deste método em amostras de gasolina comercial) [1, 6].

Em 1998, *Velasco-Arjona e Castro* [20] construíram uma estação robô na tentativa de automatizar o método UOP-326. Apesar de o uso dessa estação robô ser bem sucedido, o robô apenas elimina os problemas rotineiros de um laboratório e possui as mesmas desvantagens apresentadas pelo método UOP-326.

Na tentativa de otimizar o método UOP-326, *Pereira et al.* [21] testaram variações de solvente (diclorometano, benzeno e tolueno) e do tempo de reação (10 a 180 minutos) na reação de Diels-Alder entre o anidrido maleico e padrões de dienos conjugados (1,3-butadieno e 1,3-ciclopentadieno). O efeito destas variações foi verificado mediante as técnicas de Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para caracterizar os adutos formados na reação. Os autores verificaram que os melhores resultados são obtidos usando-se solventes aromáticos, com tempos de reação bem inferiores às 3 horas de refluxo empregadas no método UOP-326. Porém, utilizam

como amostras apenas padrões de dienos conjugados, não realizando qualquer ensaio em amostras de combustíveis. Conseqüentemente, problemas relacionados à complexidade da matriz não foram estudados.

2.3.2 Método espectrofotométrico

Em 1983 *Peng et al.* [3] apresentaram um método espectrofotométrico na determinação de dienos conjugados baseado na reação entre os dienos conjugados e o ácido molibdofosfórico. Este método é muito mais sensível do que o método UOP-326, sendo conveniente na determinação de amostras cujo valor obtido pelo método UOP-326 seja menor que “um”. O método espectrofotométrico caracteriza-se pela rapidez, simplicidade e alta sensibilidade. Porém, há a necessidade do constante ajuste da curva de calibração, uma vez que vários fatores, como a cor da gasolina e reações paralelas, influenciam a reação principal (que exibe cor), tornando este método muito pouco confiável.

2.3.3 Método cromatográfico

Em 2003, *Albuquerque* [4] propôs um método para a determinação de dienos conjugados nas frações obtidas de craqueamento catalítico ou térmico utilizando a Cromatografia por Fluido Supercrítico (CFS) e detecção ultravioleta (UV). Neste estudo, a separação foi obtida utilizando-se uma ou duas colunas de sílica empregando-se CO₂ como fase móvel. As condições de análise utilizadas foram as seguintes: pressão de 216 bar, temperatura de 35 °C e a detecção foi feita a 240 nm. A grande vantagem apresentada pelo método proposto é a redução no tempo de análise (inferior a 10 minutos), que é bem inferior ao do método UOP-326. É importante ressaltar que o método proposto necessita ser validado e necessita de uma análise criteriosa a respeito dos possíveis interferentes neste tipo de análise. Vale lembrar, também, que a calibração do método é feita a partir de um único padrão de dieno conjugado (1,3-pentadieno) e, para a quantificação, parte-se da hipótese de que todos os dienos conjugados eluem na forma de um único pico. Esta

hipótese é questionável, uma vez que diferentes padrões de dienos conjugados possuem diferentes tempos de retenção, fato que é mostrado no próprio trabalho.

Andrade [5, 14] determinou a concentração de dienos conjugados em amostras de nafta por três diferentes métodos (UOP-326, voltametria e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa). No método cromatográfico, a separação foi realizada em uma coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária DB-5, a programação de temperatura foi de 40 °C a 220 °C a uma taxa de aquecimento de 4 °C.min⁻¹ com a temperatura do detector e do injetor a 270 °C. O valor de dienos determinado pelo método cromatográfico foi calculado a partir das porcentagens em massa dos compostos identificados. Sabendo-se a massa molar dos compostos, é possível calcular o número de mols de dienos conjugados e, conseqüentemente, obter-se o valor de dienos em g I₂/100 g de amostra. Este método, porém, apresenta sérias desvantagens, como o tempo de análise (em torno de 4 horas) e o custo, uma vez que necessita de uma grande variedade de padrões de dienos conjugados, além da necessidade do equipamento (cromatógrafo a gás e detector seletivo de massas), que tem um custo extremamente elevado. O método voltamétrico proposto será discutido posteriormente.

2.3.4 Método voltamétrico

Os dienos conjugados sofrem redução no eletrodo de mercúrio na presença de doadores de prótons [6]. Duplas ligações isoladas e dienos não conjugados são eletroquimicamente inativos. Na prática, indiferentemente à estrutura do dieno, 1 mol de ligação dupla conjugada sempre consome 2 mols de elétrons na redução voltamétrica. Na voltametria de pulso diferencial, os picos de redução variam de -2,3 a -2,9 V (vs eletrodo de referência Ag/AgCl/LiCl saturado em metanol) [1].

A seleção de um eletrodo de referência apropriado é vital na voltametria, especialmente quando dados exatos e precisos dos potenciais formais de pares redox sob investigação são necessários. Eletrodos tradicionais baseados em Hg e Ag (Hg/HgCl, Hg/Hg₂SO₄, Ag/AgCl) podem sempre ser usados; entretanto, seus

eletrólitos devem ser bem separados da solução analisada. Ou seja, deve-se evitar o vazamento da solução do eletrodo de referência para a célula, e vice-versa. Conseqüentemente, uma boa ponte eletrolítica preenchida com a solução analisada e bem selada deve ser usada. Tal ponte deve proteger a solução na célula contra o vazamento de íons não desejados, mas não o eletrodo de referência. Também é bom usar o mesmo solvente na célula e no compartimento do eletrodo de referência [29].

Em geral, os eletrodos de referência são eletrodos de 2ª classe, isto é, eletrodos de metal colocados em equilíbrio com o sal deste metal e a solução do eletrólito contendo uma concentração fixa do ânion do sal do metal solúvel. O ideal seria se o eletrodo de referência pudesse ser colocado na mesma solução do eletrólito que é usado no sistema eletroquímico. O eletrodo de referência pode ser ou um eletrodo de 2ª classe ou um fio do metal (por exemplo, platina). Neste último caso, o potencial do fio de metal pode ser razoavelmente constante durante o experimento; entretanto, isto não é calculável e nem sequer segue os critérios de um eletrodo de referência real. Por esta razão, tal eletrodo é conhecido como pseudo-eletrodo de referência. Na voltametria, tais eletrodos são empregados quando o uso de um potenciostato de 3 eletrodos é necessário. Neste caso, e também quando um eletrodo de referência normal é usado, mas separado do eletrólito da célula voltamétrica de modo que um potencial de junção-líquida desconhecido surja (quando um eletrodo de referência aquoso é separado por uma ponte salina de um eletrólito não aquoso na célula voltamétrica). Por razões de interferência, é sempre recomendado separar o eletrodo de referência com a solução do eletrólito da célula eletroquímica. Isto pode ser feito com o uso de um diafragma. O diafragma de um eletrodo de referência deve satisfazer dois pontos contraditórios: fornecer a condutividade eletrolítica entre os eletrodos, e evitar a mistura dos eletrólitos. Ele perde esta função quando impurezas aderem a ele, e quando os poros do diafragma são muito grandes [29].

O potencial de junção-líquida é causado por: (a) diferenças nas concentrações dos eletrólitos dos dois lados da junção, (b) diferença na solvatação dos íons nos dois lados da junção, e (c) devido a interações solvente-solvente na junção.

As propriedades dos álcoois são similares às da água, mas estes são melhores solventes para compostos orgânicos. Excetuando-se sais inorgânicos e bases (NaClO_4 , LiCl , NH_4Cl e KOH), eletrólitos suportes úteis são sais tetraalquilamônio, dentre eles iodeto de tetrabutylamônio. Neste meio, o eletrodo de mercúrio é polarizado acima de -2 V versus Hg em LiCl . O eletrodo de referência recomendado é $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{LiCl}$ saturado em etanol ($E = 0,143 \text{ V}$ vs Eletrodo Padrão de Hidrogênio) [29].

Em 1986, *Polak et al.* [1] foram os primeiros pesquisadores a publicarem sobre a análise polarográfica de dienos conjugados em produtos de hidrogenação e destilação de gasolina de pirólise. Nesse estudo utilizou-se o eletrodo gotejante de mercúrio (DME) como eletrodo de trabalho, platina como eletrodo auxiliar e o sistema $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{LiCl}$ saturado em metanol como eletrodo de referência. O eletrólito utilizado foi uma solução $0,02 \text{ mol/L}$ de iodeto de tetrabutylamônio (ITBA) em dimetilformamida (DMF). Nesse método, os autores utilizaram a polarografia clássica pelo fato de as amostras apresentarem uma alta concentração de dienos conjugados, não sendo necessária a aplicação de técnicas mais sensíveis, como a polarografia de pulso diferencial (DPP). A fim de investigar a aplicação do método na determinação de dienos conjugados em amostras de gasolina, foram utilizadas soluções de padrões de estireno e isopreno. A partir da comparação dos polarogramas destes padrões, foi possível correlacionar a corrente limite e a concentração dos padrões de dienos conjugados. Os resultados obtidos, quando comparados ao método UOP-326, apresentaram sempre valores superiores. Deve-se enfatizar, todavia, que o estudo foi realizado com apenas quatro amostras de gasolina, sendo necessário um estudo mais detalhado com um número maior de amostras. Mesmo assim, o método apresenta vantagens em relação ao método UOP-326, como o reduzido tempo de análise (em torno de 15 minutos), a boa reprodutibilidade e o fato de diferenciar dienos conjugados aromáticos dos dienos conjugados alifáticos.

Swarin e Perry [6] utilizaram a DPP para a determinação de dienos conjugados em gasolina. O sistema polarográfico foi o mesmo utilizado por *Polak* [1]. Nesse estudo os autores utilizaram 25 padrões de dienos (11 dienos conjugados e 14 dienos não-conjugados), observando que os dienos não-conjugados são eletricamente inativos na faixa de potencial de $-1,5$ a $-2,8 \text{ V}$ (vs eletrodo de referência

Ag/AgCl/LiCl saturado em metanol). Além disso, os autores compararam os resultados obtidos pelo método DPP e UOP-326 em 37 amostras de gasolina. Os resultados mostraram boa correlação ($R^2 = 0,947$) entre a corrente de pico obtida a $-2,7$ V e o valor de dienos obtido pelo método UOP-326. No mesmo trabalho, *Swarin e Perry* estudaram o comportamento eletroquímico de uma única amostra de gasolina antes e após a adição de compostos oxigenados (metanol, etanol e metil-terc-butil-éter). Os resultados mostraram que a presença de metanol e etanol nas amostras de gasolina aumentaram significativamente o valor de dienos obtido pelo método UOP-326. Este aumento no valor de dienos é causado pela reação de esterificação entre o anidrido maleico e álcoois primários. Entretanto, verificou-se que a presença destes compostos não interfere na corrente medida pelo método DPP, demonstrando assim mais uma vantagem da DPP sobre o método UOP-326. Conseqüentemente, amostras de gasolina comercializadas podem ser analisadas diretamente através da DPP, uma vez que possuem etanol em sua composição. Entretanto, a grande desvantagem desse método é que ele faz uso de muitos padrões de dienos conjugados (11) para a calibração, o que encarece consideravelmente o custo da análise.

Figueiredo [7] desenvolveu em sua dissertação de mestrado um método para a quantificação de dienos conjugados utilizando o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e o sistema $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ como eletrodo de referência. Nesse trabalho foi realizado um estudo estatístico com a finalidade de validar o método voltamétrico. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método proposto foram determinados a partir de 45 repetições do branco, chegando-se aos valores de 0,39 e 0,73 g $\text{I}_2/100$ g de amostra, respectivamente. Quando se comparam os resultados obtidos pelo método proposto com os resultados obtidos pelo método UOP-326 em 12 amostras de naftas, observa-se que os resultados do método voltamétrico são superiores, menos em uma das amostras, o que sugere que ocorrem reações incompletas entre o anidrido maleico e alguns dienos conjugados presentes nas amostras. Vale ressaltar que as curvas de calibração foram obtidas a partir de um único padrão de dieno conjugado (estireno), o que pode explicar a discrepância entre os resultados dos dois métodos.

Andrade [5, 14] determinou a concentração de dienos conjugados em amostras de nafta por três diferentes métodos (UOP-326, voltametria e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa). O método voltamétrico utiliza HMDE como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e o sistema $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ como eletrodo de referência. A exemplo do trabalho de *Figueiredo* [7], os resultados obtidos pelo método proposto apresentaram valores de dienos sempre superiores aos valores obtidos pelo método UOP-326, sugerindo que ocorrem reações incompletas entre o anidrido maleico e alguns dienos conjugados presentes nas amostras de nafta. No entanto, a calibração também é realizada a partir de um único padrão de dieno conjugado (2-metil-1,3-pentadieno), o que contribui para a diferença dos resultados entre os dois métodos.

2.4 Calibração multivariada [22]

Calibração é um procedimento comum a todo processo analítico que visa encontrar um modelo que relacione a variável medida em um instrumento com a propriedade que se deseja investigar. Este modelo é usado posteriormente para fazer previsões da propriedade investigada. Em química analítica, a propriedade investigada é geralmente a concentração de uma espécie.

O modelo de calibração mais utilizado pelos químicos é o modelo univariado, assim denominado porque utiliza a resposta medida em uma única variável para construir o modelo. Modelos lineares são preferidos e a equação geral para estes modelos é expressa por:

$$\mathbf{y} = \boldsymbol{\beta}\mathbf{x} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (1)$$

Onde \mathbf{y} é o vetor contendo as respostas medidas em m amostras de calibração, $\boldsymbol{\beta}$ é o vetor contendo os coeficientes de regressão b_0 e b_1 do modelo, \mathbf{x} é a matriz contendo a concentração da espécie em m amostras e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é o erro associado à determinação de \mathbf{y} .

O modelo de calibração é obtido medindo a resposta da variável em um grupo de amostras de calibração com a concentração do analito conhecida. O método do ajuste dos mínimos quadrados é geralmente usado para estimar os coeficientes de regressão b_0 e b_1 admitindo-se a hipótese de que os únicos erros nas medidas são devidos a flutuações nas variáveis y , ou que os erros em x são desprezíveis em relação aos erros em y ; os erros ϵ são variáveis aleatórias com média zero e variância constante σ^2 e não são correlacionados.

Através deste modelo, predições em outras amostras podem ser feitas de tal maneira que a resposta obtida deve ser dependente somente da espécie que está sob investigação. Na presença de interferentes, o analito deve ser separado dos outros constituintes que interferem com o sinal.

A sofisticação das técnicas instrumentais de análise química, impulsionadas pelo interfaceamento de instrumentos aos computadores, produzem uma enorme quantidade de informação, muitas vezes complexa e variada. Métodos de calibração multivariada [23] têm sido cada vez mais utilizados em química analítica, principalmente quando a informação analítica disponível não apresenta seletividade, isto é, quando em uma amostra não é possível identificar e quantificar os componentes individuais, a partir da resposta instrumental.

A calibração multivariada utiliza as respostas medidas em um conjunto de variáveis para construir um modelo que relaciona estas respostas a uma ou mais propriedades que se deseja quantificar. Um espectro de absorção molecular, por exemplo, é formado por medidas de absorvância a vários comprimentos de onda, de tal forma que este constitui um sinal multivariado e, se for incluído no processo de calibração, pode-se fazer quantificações multicomponentes ou determinar um único componente na presença de seus interferentes, contrariamente à calibração univariada, em que isto não é possível.

Os dados experimentais originais podem não ter uma distribuição adequada para a análise, dificultando a extração de informações úteis e interpretação desses dados. Nestes casos, um pré-processamento nos dados originais pode ser de grande valia. Medidas em diferentes unidades e variáveis com diferentes variâncias são algumas das razões que levam a estes problemas. Os métodos de pré-processamento mais utilizados consistem basicamente em centrar na média ou auto-escalar os dados. No primeiro caso, a média de cada variável é subtraída de cada

valor que compõe a média. Isso faz com que a origem dos eixos que representam as variáveis seja deslocada para uma posição central em relação aos dados obtidos, ou seja, centrada na média. Auto-escalar significa centrar os dados na média e dividi-los pelo respectivo desvio padrão, sendo um para cada comprimento de onda [24].

2.4.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

A PCA é uma poderosa ferramenta de visualização e encontra grande aplicação na análise exploratória de dados. Ela representa graficamente as relações entre amostras e entre variáveis, constituindo-se numa ferramenta capaz de reduzir a dimensionalidade dos dados [25].

A PCA consiste num método matemático que reduz o número de variáveis originais, gerando uma nova representação destas variáveis através de variáveis latentes, chamadas componentes principais, que são ortogonais entre si e, normalmente, apresentam uma forma mais simplificada para a visualização dos dados [26, 27].

Apesar de nos últimos anos ter sido apresentada na literatura uma grande variedade de novas ferramentas quimiométricas, a PCA continua sendo cada vez mais empregada pelos químicos.

Em termos matemáticos, a PCA corresponde à decomposição da matriz de dados \mathbf{X} , de dimensões $n \times m$, no produto de duas outras matrizes: a matriz de “scores” \mathbf{T} e a transposta da matriz dos “loadings” \mathbf{L}^T , como mostra a equação:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{L}^T \quad (2)$$

Os vetores linha da matriz dos “scores” \mathbf{T} correspondem às projeções das n -amostras da matriz original \mathbf{X} nos novos eixos formados pelas m -combinações lineares das variáveis originais. Com isso, cada vetor coluna da matriz dos “scores” corresponde às coordenadas das amostras em cada componente principal gerada. O número de linhas da matriz de “scores” é igual ao número de linhas da matriz

original e o número de componentes geradas é igual ao número de colunas [26, 27]. Analisando-se o gráfico dos “scores”, é possível a identificação de tendências e amostras atípicas, o que não é possível a partir da visualização do conjunto de dados originais [25].

A matriz de “loadings” L contém m linhas (variáveis originais) e R colunas (as componentes geradas), sendo que o número de colunas é igual ao número de PCs geradas e o número de linhas é igual ao número de colunas da matriz original [26, 27]. Os “loadings” são capazes de mostrar quais variáveis têm maior importância na combinação linear de cada componente principal [25].

As componentes principais são definidas de maneira a descrever o máximo de variância dos dados e, normalmente, com poucas componentes principais pode-se visualizar grande parte das informações do conjunto original dos dados [25].

Existem várias formas de calcular o modelo PCA. Na área química, os métodos mais usados são a decomposição em valores singulares (SVD) e o algoritmo NIPALS.

2.4.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A regressão é uma das mais importantes ferramentas empregadas na análise quantitativa, em particular na análise instrumental. O fundamento desse método é o de estabelecer uma relação entre duas matrizes de dados, quando existir uma correlação entre as propriedades que descrevem cada uma delas [26, 27].

No método PLS, a informação dos valores de concentração é utilizada para extrair componentes principais. Este processo torna a informação das concentrações mais relevante para o modelo de calibração e resulta em um modelo com melhor desempenho, sendo o método mais usado em calibração multivariada [28]. PLS é um modelo linear usado para resolver a relação:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{B}^T \quad (3)$$

Onde:

\mathbf{y} = concentração medida

\mathbf{X} = matriz de dados

\mathbf{B} = vetor de regressão

As matrizes \mathbf{X} e \mathbf{y} são decompostas simultaneamente, como nas equações:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad (4)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{U} \mathbf{Q}^T + \mathbf{F} \quad (5)$$

Onde \mathbf{T} e \mathbf{U} são as matrizes de “scores” das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{y} , respectivamente; \mathbf{P} e \mathbf{Q} são as matrizes de “loadings” das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{y} , respectivamente; e \mathbf{E} e \mathbf{F} são os resíduos. Essa decomposição é feita pelo algoritmo NIPALS [26].

Existe ainda a diferenciação entre PLS-1, em que a regressão é feita para uma propriedade dependente de cada vez (a matriz \mathbf{y} é um vetor coluna), e PLS-2, em que mais de uma propriedade é calculada simultaneamente [28].

O processo geral de calibração consiste de duas etapas [24]:

- Modelagem ou calibração, que estabelece uma relação matemática entre \mathbf{X} e \mathbf{y} no conjunto de calibração;
- Validação ou teste, que otimiza a relação para melhor descrever o analito de interesse.

Uma vez concluída a calibração, o sistema está apto a ser utilizado para previsão em outras amostras.

Normalmente, um grupo de amostras do conjunto de dados originais é separado para compor o conjunto de validação externa. O restante dos dados

originais, chamado de conjunto de modelagem, é utilizado para a construção dos modelos. Pode-se fazer a validação utilizando o método de validação externa ou o de validação cruzada. No primeiro, retira-se um grupo de amostras aleatoriamente do conjunto de dados original, constrói-se um modelo com as amostras restantes e faz-se a predição para o conjunto de amostras retiradas. Se os valores das diferenças entre as propriedades previstas e medidas forem pequenos, os modelos são considerados bons e podem ser utilizados com segurança para prever as propriedades de amostras desconhecidas utilizando-se as propriedades medidas. Na validação cruzada, retira-se um pequeno conjunto de amostras (que pode ser uma, duas ou mais, dependendo do caso) do conjunto de dados original, constrói-se um modelo com as amostras restantes e faz-se a predição para o conjunto de amostras retiradas. A seguir, outras amostras são retiradas do conjunto de dados original inicial e repete-se o processo anterior até que todas as amostras do conjunto de dados originais tenham sido testadas [26].

A equação 10 apresenta o cálculo para o erro de previsão, sendo que a soma dos quadrados dos erros de previsão (RMSEP – erro médio dos resíduos quadráticos de predição) indica a eficiência do modelo, isto é, se o modelo é capaz de prever satisfatoriamente amostras que não foram incluídas no modelo de calibração [27].

$$e_i = \hat{y}_i - y_i \quad (6)$$

Onde:

e = erro entre o valor previsto e o valor medido para a amostra i ;

\hat{y}_i = valor previsto para a amostra i ;

y_i = valor medido para a amostra i .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentação

Polarógrafo:

- 693 VA Processor (Metrohm);
- 694 VA Stand (Metrohm);
- Eletrodo de referência (dupla junção líquida): Ag/AgCl/LiCl saturado em etanol (eletrólito interno) e ITBA 0,02 mol/L em DMF - eletrólito externo;
- Contra eletrodo – Platina;
- Eletrodo de trabalho – HMDE (eletrodo de mercúrio de gota pendente);

Espectrofotômetro UV-visível (Hewlett Packard 8453) com arranjo de diodos;

Balança Analítica Sartorius com quatro casas de precisão;

Purificador de água Milli-Q (Millipore);

Programas de computador:

- VA Database 2.10 (Metrohm);
- UV-visible ChemStations;
- JDCAMP – DX (Hewlett Packard);
- Excel XP (Microsoft);
- OriginPro 7.5 (OriginLab);
- The Unscrambler 6.11 (Camo);

3.2 Reagentes e soluções

No preparo das soluções, foram utilizados água purificada em sistema Milli-Q (resistividade de $18,2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) e reagentes de grau analítico.

A solução de anidrido maleico saturado em tolueno foi preparada dissolvendo-se 60 g de anidrido maleico (P. F. 52-54 °C) em aproximadamente 1 L de tolueno quente. Resfriou-se a solução e completou-se o volume com tolueno. Deixou-se a solução em repouso por um dia e filtrou-se em papel de filtro.

A solução aproximadamente 1 mol/L de NaOH foi preparada dissolvendo-se aproximadamente 40 g de NaOH em 1 L de água. A sua padronização foi realizada com uma solução padrão de ácido oxálico 1 mol/L.

O eletrólito suporte foi preparado dissolvendo-se 0,7388 g de ITBA em 100 mL de DMF.

Os padrões de dienos conjugados, aromático e alifático, utilizados foram estireno (Sigma, 99%) e 1,3-pentadieno (Sigma, 90%), respectivamente.

As amostras de gasolina de pirólise foram cedidas pela COPESUL - Companhia Petroquímica do Sul - (Triunfo/RS). As amostras de gasolina de pirólise hidrogenada (n = 24) foram adquiridas no período entre janeiro e junho de 2005, provenientes de dois diferentes reatores de hidrogenação (21sc09 e 121sc760). Já as amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada (n = 26) foram adquiridas no mês de outubro de 2005, provenientes de dois diferentes fornos de pirólise (21sc01 e 121sc750).

3.3 Troca de dados entre programas

Os dados voltamétricos foram transportados do polarógrafo para o computador e, em seguida, convertidos para a extensão "dat" através do programa *VA Database 2.10*. Posteriormente, estes dados foram abertos no programa *Excel* e gravados como arquivos do tipo texto separados por tabulações. Estes arquivos

foram transferidos para o *The Unscrambler 6.11*, onde a aplicação de métodos multivariados foi realizada.

Os dados espectrofotométricos foram gravados no programa *UV-visible ChemStations*, que controla o espectrofotômetro, e, a seguir, convertidos para um padrão ASCII mediante o programa *JDCAMP - DX* da Hewlett Packard. Posteriormente, estes arquivos foram transferidos para o *The Unscrambler 6.11*, onde a aplicação de métodos multivariados foi realizada.

3.4 Determinação de dienos conjugados totais em amostras de gasolina de pirólise hidrogenada

3.4.1 Método UOP-326 [2]

3.4.1.1 Procedimento experimental

Cerca de 20 g da amostra a ser analisada foi refluxada com 20 mL da solução de anidrido maleico saturado em tolueno. Após 3 horas de refluxo, realizou-se a hidrólise do anidrido maleico que não reagiu, através da adição de 5 mL de água ao meio reacional pelo topo do condensador e o posterior refluxo por mais 15 minutos. Após a etapa de hidrólise, esperou-se o meio reacional alcançar a temperatura ambiente e, em seguida, adicionou-se 5 mL de éter e 20 mL de água através do topo do condensador. Removeu-se o condensador e o conteúdo do balão reacional foi transferido para um funil de separação de 250 mL. Após isso, lavou-se o balão com 20 mL de éter e 25 mL de água, adicionados em três porções, transferindo-se todas as lavagens ao funil de separação. Esse funil, então, foi agitado durante 5 minutos, sendo depois deixado em repouso até a separação das fases. A fase aquosa é transferida a um erlenmeyer de 250 mL e adiciona-se à fase orgânica porções de 25, 10 e 10 mL de água. Todos os extratos são coletados no erlenmeyer de 250 mL.

Após a extração, cada extrato foi titulado com uma solução padrão de NaOH aproximadamente 1 mol/L, usando-se como indicador uma solução de fenolftaleína.

Fez-se um branco com a solução de anidrido maleico saturado de modo idêntico ao da amostra.

O valor de dienos presente nas amostras foi determinado pela seguinte equação:

$$VD = [(B - A) \times M \times 25,38] / (2 \times P) = \text{g I}_2/100 \text{ g de amostra} \quad (7)$$

Onde:

B = volume da solução titulante gasto na titulação do branco

A = volume da solução titulante gasto na titulação da amostra

M = concentração (mol/L) da solução padronizada de NaOH

P = massa da amostra em gramas

Obs.: Segundo o procedimento realizado pelo CENPES/Petrobrás, se o valor calculado for menor que 0,4, então, o resultado é emitido como sendo <0,4 g I₂/100 g de amostra [7, 14].

3.4.1.2 Avaliação da reprodutibilidade do método

A reprodutibilidade do método UOP-326 foi avaliada mediante a análise em duplicata de sete amostras de gasolina de pirólise hidrogenada, tomadas aleatoriamente do grupo de amostras.

3.4.2 Método voltamétrico

3.4.2.1 Condições voltamétricas

Todos os voltamogramas foram coletados com os seguintes parâmetros instrumentais:

Modo de varredura: Voltametria de pulso diferencial.

Faixa de varredura: -2,25 a -2,95 V, totalizando 117 medidas por amostra.

Tamanho de gota: 0,34 mm².

Amplitude de pulso: -10 mV.

Velocidade de varredura: 20 mV/s.

Volume de célula: 10 mL.

3.4.2.2 Procedimento experimental

Dez mililitros de uma solução de ITBA 0,02 mol/L em DMF (eletrólito suporte) foram adicionados à célula polarográfica, e o sistema foi purgado com nitrogênio por 300 s. Realizou-se a medida do branco e esta ficou gravada na memória do processador; então, 100 µL da amostra foram adicionados ao eletrólito suporte, a solução foi purgada por mais 10 s, e realizou-se a varredura dos potenciais. A medida do branco foi subtraída da medida da amostra, e os dados foram transferidos para o computador.

3.4.3 Método espectrofotométrico

3.4.3.1 Condições espectrofotométricas

Todos os espectros foram coletados com os seguintes parâmetros instrumentais:

Faixa de varredura: 190 a 1100 nm, totalizando 911 medidas por amostra.

Intervalo: 1 nm.

Percurso ótico: 1 cm.

3.4.3.2 Procedimento experimental

Devido à impossibilidade de se obter uma amostra de gasolina de pirólise hidrogenada sem a presença de dienos conjugados para que fosse usada como branco, optou-se por fazer a leitura das amostras usando-se apenas a cubeta como branco.

3.5 Determinação de dienos conjugados totais em amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada

3.5.1 Método UOP-326 [2]

Cerca de 20 g da amostra a ser analisada foi refluxada com 20 mL da solução de anidrido maleico saturado em tolueno. Após 3 horas de refluxo, realizou-se a hidrólise do anidrido maleico que não reagiu, através da adição de 5 mL de água ao meio reacional pelo topo do condensador e o posterior refluxo por mais 15 minutos. Após a etapa de hidrólise, esperou-se o meio reacional alcançar a temperatura ambiente e, em seguida, adicionou-se 5 mL de éter e 20 mL de água através do topo do condensador. Removeu-se o condensador e o conteúdo do balão reacional foi

transferido para um funil de separação de 250 mL. Após isso, lavou-se o balão com 20 mL de éter e 25 mL de água, adicionados em três porções, transferindo-se todas as lavagens ao funil de separação. Esse funil, então, foi agitado durante 5 minutos, sendo depois deixado em repouso até a separação das fases. A fase aquosa é transferida a um erlenmeyer de 250 mL e adiciona-se à fase orgânica porções de 25, 10 e 10 mL de água. Todos os extratos são coletados no erlenmeyer de 250 mL.

Após a extração, cada extrato foi titulado com uma solução padrão de NaOH aproximadamente 1 mol/L, usando-se como indicador uma solução de fenolftaleína. Fez-se um branco com a solução de anidrido maleico saturado de modo idêntico ao da amostra.

3.5.2 Método voltamétrico

3.5.2.1 Condições voltamétricas

Todos os voltamogramas foram coletados com os seguintes parâmetros instrumentais:

Modo de varredura: Voltametria de pulso diferencial.

Faixa de varredura: -2,25 a -2,95 V, totalizando 117 medidas por amostra.

Tamanho de gota: 0,34 mm².

Amplitude de pulso: -10 mV.

Velocidade de varredura: 20 mV/s.

Volume de célula: 10 mL.

3.5.2.2 Procedimento experimental

Dez mililitros de uma solução de ITBA 0,02 mol/L (eletrólito suporte) em DMF foram adicionados à célula polarográfica, e o sistema foi purgado com nitrogênio por

300 s. Realizou-se a medida do branco e esta ficou gravada na memória do processador; então, 10 μL da amostra foram adicionados ao eletrólito suporte, a solução foi purgada por mais 10 s, e realizou-se a varredura dos potenciais. A medida do branco foi subtraída da medida da amostra, e os dados foram transferidos para o computador.

3.5.3 Método espectrofotométrico

3.5.3.1 Condições espectrofotométricas

Todos os espectros foram coletados com os seguintes parâmetros instrumentais:

Faixa de varredura: 190 a 1100 nm, totalizando 911 medidas por amostra.

Intervalo: 1 nm.

Percurso ótico: 1 cm.

3.5.3.2 Procedimento experimental

Os espectros de 26 amostras foram obtidos nas condições descritas anteriormente. Devido à impossibilidade de se obter uma amostra de gasolina de pirólise hidrogenada sem a presença de dienos conjugados para que fosse usada como branco, optou-se por fazer a leitura das amostras usando-se apenas a cubeta como branco.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Amostras de gasolina de pirólise hidrogenada

4.1.1 Método UOP-326

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos na determinação do DV pelo método UOP-326. Os valores apresentados foram escalados por um valor constante arbitrário para a proteção dos dados.

4.1.1.1 Avaliação da reprodutibilidade do método

A reprodutibilidade do método UOP-326 foi avaliada mediante a análise em duplicata de 7 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada. A tabela 2 apresenta os resultados da média dos DV obtidos, assim como o desvio das medidas. Pela tabela, pode-se ver que o desvio entre as medidas não é superior a 10,6%, o que corrobora resultados encontrados na literatura [6, 7, 14]. Este desvio foi calculado pela diferença, em %, entre as medidas.

TABELA 1 - Resultados das análises de dienos conjugados totais pelo método UOP-326 em amostras de gasolina de pirólise hidrogenada.

Amostras	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)	Identificação do reator
01	2,20	21sc09
02	2,92	21sc09
03	5,58	121sc760
04	5,03	121sc760
05	2,96	21sc09
06	2,86	21sc09
07	2,64	21sc09
08	3,00	21sc09
09	2,12	21sc09
10	8,04	121sc760
11	7,09	121sc760
12	7,09	121sc760
13	7,57	121sc760
14	7,42	121sc760
15	1,78	21sc09
16	2,49	21sc09
17	2,23	21sc09
18	0,91	21sc09
19	<0,4	21sc09
20	3,91	121sc760
21	3,11	121sc760
22	3,11	121sc760
23	2,17	121sc760
24	1,74	121sc760

* Os valores apresentados foram escalados por um valor constante arbitrário para a proteção dos dados.

TABELA 2 - Resultados da média dos valores de dieno encontrados pelo método UOP-326 e seus respectivos desvios.

Amostra	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)	Desvio (%)
02	2,92 (±0,11)	7,8
04	5,03 (±0,21)	8,7
05	2,96 (±0,08)	5,5
07	2,64 (±0,10)	7,8
14	7,42 (±0,28)	7,8
15	1,78 (±0,09)	10,6
21	3,11 (±0,15)	10,1

* Os valores apresentados foram escalados por um valor constante arbitrário para a proteção dos dados.

4.1.2 Método voltamétrico

Determinações voltamétricas do valor de dienos em frações de petróleo geralmente são baseadas em calibrações considerando as correntes de pico nos potenciais de redução de alguns padrões de dienos alifáticos e aromáticos. Este procedimento considera que apenas grupos de dienos conjugados aromáticos e alifáticos apresentam diferenças significativas entre seus potenciais de redução. A principal hipótese para isto é a similaridade dos coeficientes de difusão para cada grupo de dienos (alifáticos ou aromáticos), de forma que os potenciais de redução não mudam. Essa suposição, entretanto, não é apoiada por dados significativos, e foi observado, através da coleta de voltamogramas de amostras de gasolina de pirólise hidrogenada, que os potenciais de pico na região de dienos conjugados aromáticos e alifáticos variam amplamente. A figura 1 apresenta os voltamogramas de 24 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada após a subtração do branco.

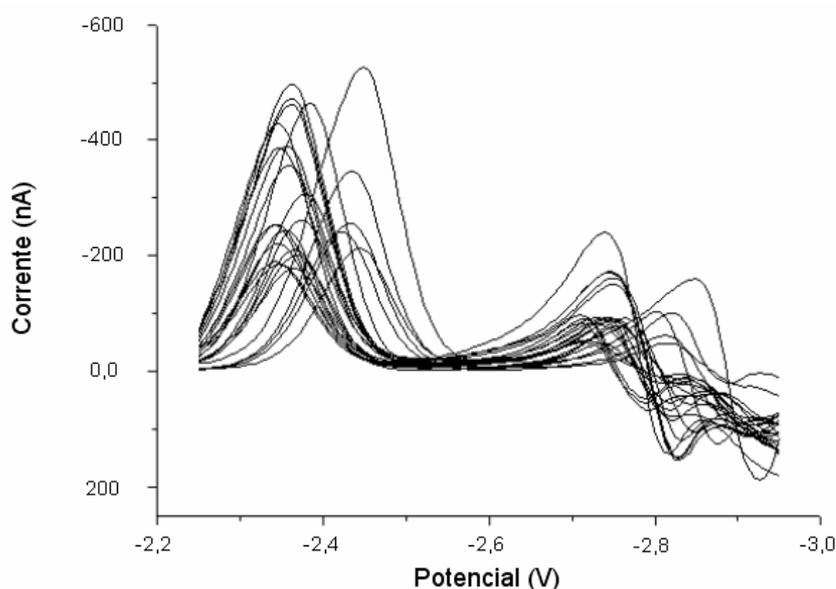


FIGURA 1 - Voltamogramas sobrepostos de 24 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada após a subtração da linha base.

Pode-se observar, na figura 1, uma faixa de sobreposição e potenciais de pico variando de -2,3 a -2,5 V para dienos conjugados aromáticos, e de -2,7 a -2,9 V para dienos conjugados alifáticos. Uma vez que as amostras de gasolina de pirólise hidrogenada contêm uma variedade de dienos, os potenciais de pico dos dienos conjugados aromáticos e alifáticos não são constantes. Geralmente, os picos em -2,3 e -2,7 V são relacionados a compostos aromáticos contendo dois ou mais anéis e a dienos conjugados alifáticos, respectivamente. Os picos negativos observados são relacionados à subtração da linha base e devem ser incluídos no modelo de calibração.

4.1.2.1 Modelo multivariado de calibração

Considerando-se a ineficácia da calibração com poucos padrões de dienos conjugados, assim como a dificuldade de se ter vários destes disponíveis, usou-se para a calibração o método de referência UOP-326 e o modelo multivariado, a partir de dados voltamétricos, para avaliar o teor de dienos conjugados totais em amostras de gasolina de pirólise hidrogenada. Por esta estratégia, assume-se que o valor de dienos obtido pelo método UOP-326 é uma estimativa real da concentração de dienos conjugados totais nas amostras. Esta é uma suposição razoável, considerando-se o extenso uso deste método [7, 14]. Com isso, o DV foi determinado pelo método UOP-326 num grupo de 24 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada.

4.1.2.2 Análise de Componentes Principais (PCA)

A PCA foi usada, antes da calibração, focando-se as similaridades dos dados obtidos a partir das medidas voltamétricas. O objetivo foi usar os perfis voltamétricos para definir os grupos de calibração e predição. Assim, o gráfico dos “scores” na figura 2 contém a maior parte da variância explicada agrupando as amostras em três grupos principais; dois pontos localizados próximos entre si no gráfico das componentes principais (PC) devem conter informações voltamétricas similares. As amostras localizadas no grupo A apresentam potenciais de pico dos dienos conjugados

aromáticos e alifáticos deslocados para valores mais negativos de potencial que as amostras dos grupos B e C. As amostras do grupo A apresentam potenciais de pico para dienos conjugados aromáticos mais ou menos constantes, enquanto que as amostras do grupo C apresentam picos constantes apenas para os dienos conjugados alifáticos. As amostras do grupo B não apresentam esta característica para nenhuma das classes de dienos, de forma que possuem “scores” menores ao longo do vetor PC1. O vetor PC2 está relacionado à altura do pico dos dienos conjugados aromáticos e alifáticos, embora possa ser difícil perceber isto a partir dos voltamogramas mostrados na figura 2.

4.1.2.3 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

O modelo de regressão PLS-1 foi construído a partir do grupo de calibração mostrado na tabela 3, usando-se 117 valores de corrente obtidos na faixa de potencial de -2,25 a -2,95 V. Os dados foram centrados na média, e os valores de corrente foram usados como matriz X, e os valores de dienos obtidos pelo método UOP-326 como matriz y. O grupo de calibração mostrado na tabela 3 contém amostras dos grupos A, B e C e, dentre elas, apenas a amostra 19 foi excluída da matriz de dados por apresentar o valor de dienos abaixo do limite de quantificação do método UOP-326 (0,73 g I₂/100 g de amostra [7, 14]).

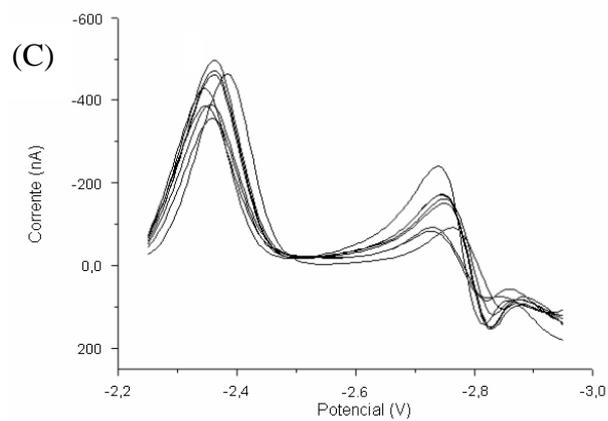
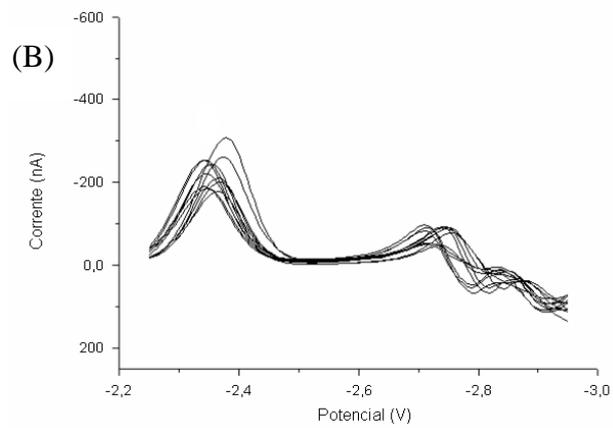
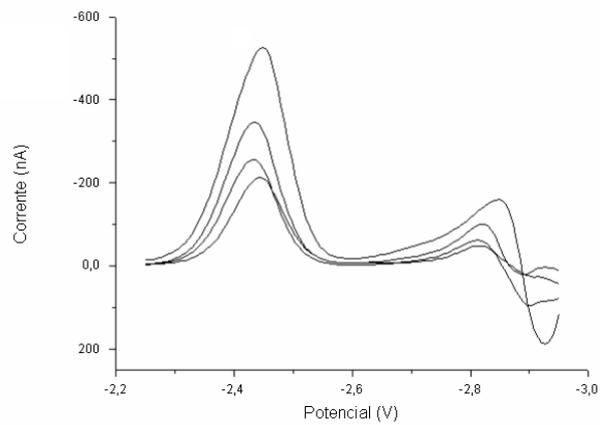
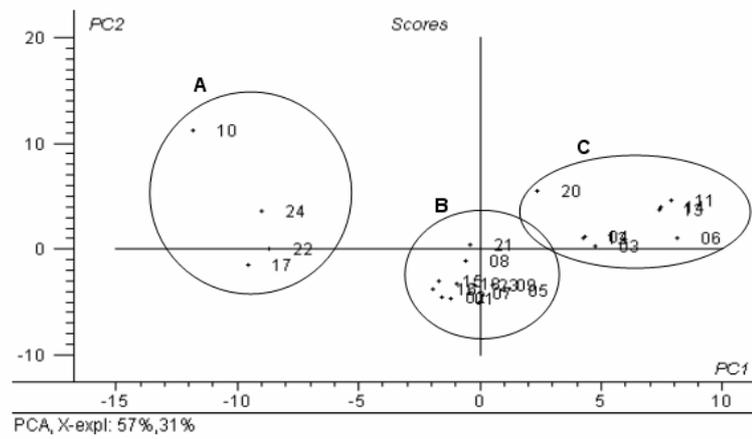


FIGURA 2 - Gráfico dos “scores” das 24 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada e o perfil voltamétrico dos 3 grupos observados.

TABELA 3 - Grupos de calibração (n = 16) e predição (n = 7) para o modelo multivariado voltamétrico e seus respectivos valores de dieno.

Grupo de calibração	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)	Grupo de predição	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)
01	2,20	02	2,92
03	5,58	04	5,03
06	2,86	05	2,96
08	3,00	07	2,64
09	2,12	14	7,42
10	8,04	15	1,78
11	7,09	21	3,11
12	7,09		
13	7,57		
16	2,49		
17	2,23		
18	0,91		
20	3,91		
22	3,11		
23	2,17		
24	1,74		

* Os valores apresentados foram escalados por um valor constante arbitrário para a proteção dos dados.

O gráfico da variância residual de Y na validação (figura 3) mostra que 5 componentes-PLS são adequados para fazer a modelagem. Os valores de RMSEC (erro médio dos resíduos quadráticos de calibração) e RMSEP (erro médio dos resíduos quadráticos de predição) foram de 0,52 e 0,69, respectivamente. Resultados semelhantes também foram obtidos usando-se validação cruzada. A tabela 4 mostra os valores de dienos preditos obtidos pelo método multivariado aplicado a um grupo de dados independentes e também o desvio obtido a partir do método de referência UOP-326.

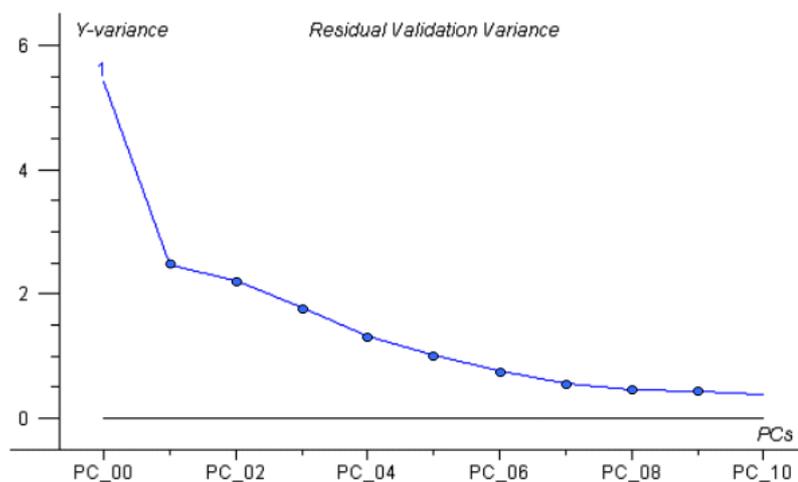


FIGURA 3 - Gráfico da variância residual de Y na validação do modelo voltamétrico.

TABELA 4 - Valores de dieno obtidos pelo método UOP-326, pelo método multivariado e o desvio entre ambos.

Amostra	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)	Valor predito* (g I ₂ /100 g de amostra)	Desvio (%)
02	2,92 (± 0,11)	2,80 (± 0,06)	-4,1
04	5,03 (± 0,21)	5,52 (± 0,10)	+9,7
05	2,96 (± 0,08)	2,90 (± 0,02)	-2,1
07	2,64 (± 0,10)	2,88 (± 0,01)	+9,1
14	7,42 (± 0,28)	6,78 (± 0,02)	-8,7
15	1,78 (± 0,09)	1,71 (± 0,01)	-4,0
21	3,11 (± 0,15)	3,49 (± 0,01)	+12,2

* Os valores apresentados foram escalados por um valor constante arbitrário para a proteção dos dados.

4.1.2.4 Calibração univariada

Para mostrar a ineficácia da calibração univariada com poucos padrões de dienos conjugados, as determinações dos valores de dienos foram repetidas assumindo-se que os dienos conjugados mais comuns e fáceis de se obter, estireno e 1,3-pentadieno, poderiam ser usados como os únicos padrões, respectivamente, para os valores de dienos aromáticos e alifáticos em amostras de gasolina de

pirólise hidrogenada. Para este propósito, os DV obtidos por voltametria a partir de duas curvas independentes de calibração (estireno e 1,3-pentadieno) foram convertidos em gramas de iodo por 100 gramas de amostra (APÊNDICE). Os resultados são mostrados na figura 4, de modo comparativo, assim como a porcentagem do desvio em relação ao método oficial UOP-326 (linha tracejada). O método multivariado mostrou os menores desvios e apenas para a amostra 21 os métodos multivariados e univariados foram similares. Muitas especulações poderiam ser feitas a respeito das curvas voltamétricas e os valores de dienos obtidos. Entretanto, observa-se um grande desvio entre os DV obtidos das calibrações univariadas com padrões de dienos conjugados em relação ao método UOP-326. É importante enfatizar alguns pontos interessantes a respeito do método UOP-326, uma vez que a determinação é bastante empírica, pois algumas diolefinas podem não reagir completamente, enquanto certos compostos, como vinil aromáticos ou antraceno e seus homólogos, podem reagir como se fossem diolefinas conjugadas [4]. Em qualquer caso, mesmo considerando-se estes problemas, o método UOP-326 ainda é o mais popular entre as indústrias de petróleo, de forma que o estudo multivariado aqui discutido pode ser uma alternativa simples ao método oficial.

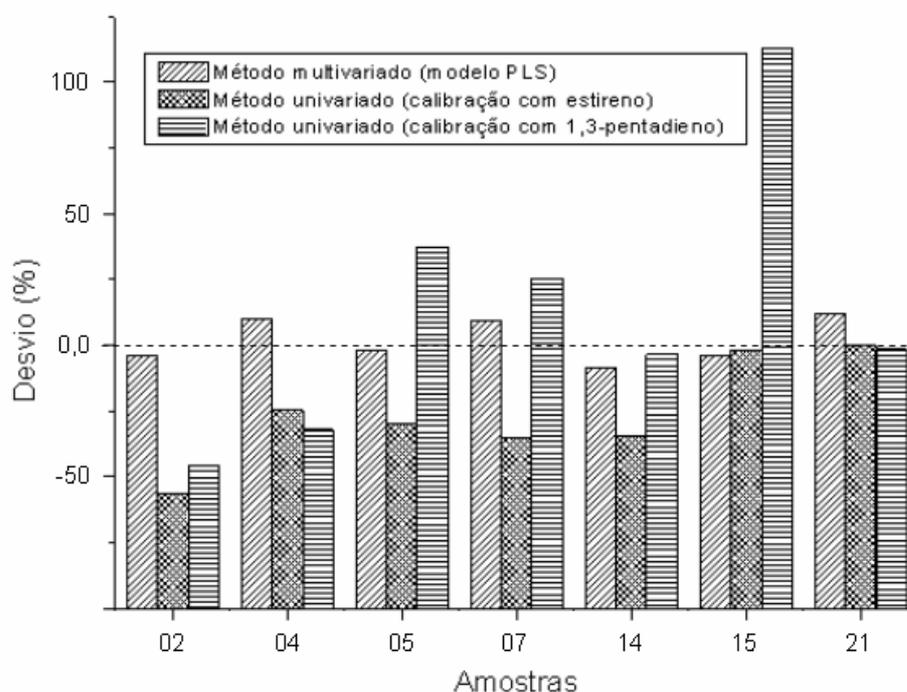


FIGURA 4 - Porcentagem do desvio dos métodos multivariado e univariados em relação ao método oficial UOP-326 (linha tracejada).

4.1.3 Método espectrofotométrico

Em 1983, *Peng et al.* [3] apresentaram um método espectrofotométrico na determinação de dienos conjugados em gasolina. Porém, este método mostrou-se não confiável, sobretudo pelo fato de a cor da gasolina ser de fundamental importância para o resultado da análise. Possivelmente, por este motivo, não se encontra na literatura nenhum outro trabalho em espectrofotometria para a determinação de dienos conjugados em gasolina.

Com isso, foi investigado um modelo quimiométrico para a avaliação do DV em amostras de gasolina de pirólise hidrogenada a partir de seus espectros de absorção na faixa de 190 a 1100 nm.

4.1.3.1 Modelo multivariado de calibração

Usou-se para a calibração o método de referência UOP-326 e o modelo multivariado a partir de dados de absorvância para avaliar o teor de dienos conjugados totais em amostras de gasolina de pirólise hidrogenada. Por esta estratégia, assume-se que os valores de dienos obtidos pelo método UOP-326 são uma estimativa real da concentração de dienos conjugados totais nas amostras. Com isso, os valores de dienos foram determinados pelo método UOP-326 num grupo de 21 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada.

A figura 5 mostra os espectros de absorção obtidos de 21 amostras na faixa de 190 a 1100 nm. Uma vez que apenas algumas amostras apresentaram uma banda de absorção na região ultravioleta, decidiu-se retirar esta região da matriz de dados e trabalhar-se na faixa de 400 a 1100 nm, obtendo-se, assim, espectros semelhantes entre as amostras (figura 5, em destaque) após a normalização da linha base. Como se pode ver na figura, a altura das bandas de absorção a partir de 800 nm varia de amostra para amostra. Com isso, testou-se a hipótese de que, se a variação da altura destas bandas de absorção tivesse correlação com os resultados obtidos pelo método UOP-326, poder-se-ia construir um modelo de calibração para a avaliação do DV das amostras a partir de seus espectros de absorção na faixa de

400 a 1100 nm. Esta é uma suposição razoável, considerando-se o espectro de absorção de uma amostra de gasolina de pirólise hidrogenada quando comparado aos espectros dos padrões de estireno (99%) e 1,3-pentadieno (90%) na região de 400 a 1100 nm (figura 6). Como pode ser visto na figura, há grande semelhança entre as bandas de absorção da amostra com as bandas de absorção dos padrões de dienos conjugados. Verificou-se que a região visível do espectro (400 a 800 nm) deve ser incluída no modelo de calibração para se obter resultados mais precisos, apesar de não haver bandas de absorção nesta região.

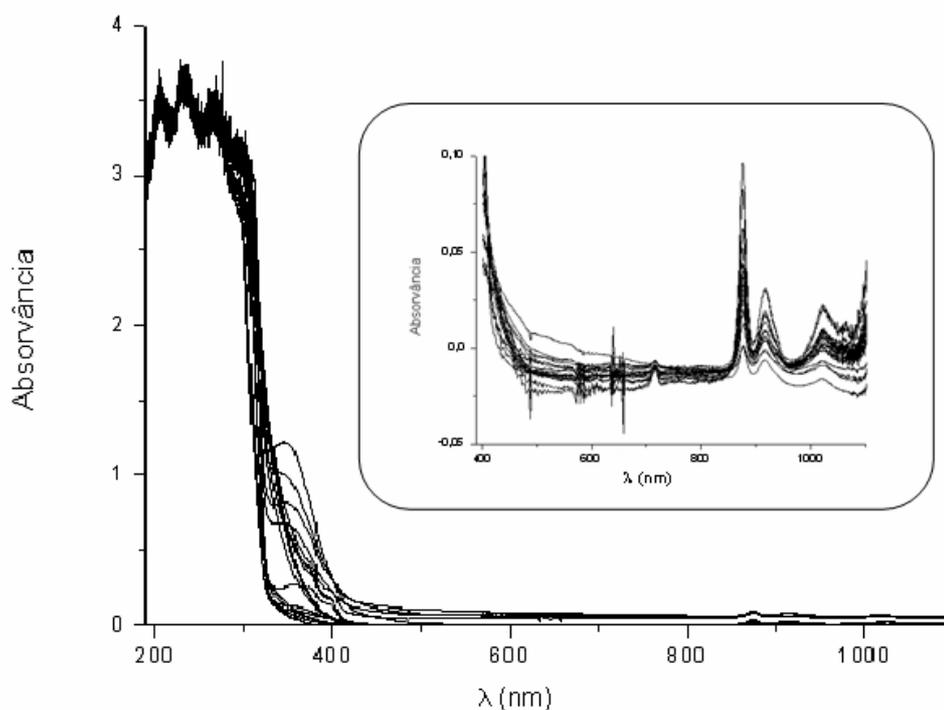


FIGURA 5 - Espectros de absorção sobrepostos de 21 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada na faixa de 190 a 1100 nm. Em destaque, os espectros sobrepostos na faixa de 400 a 1100 nm, após normalização da linha base.

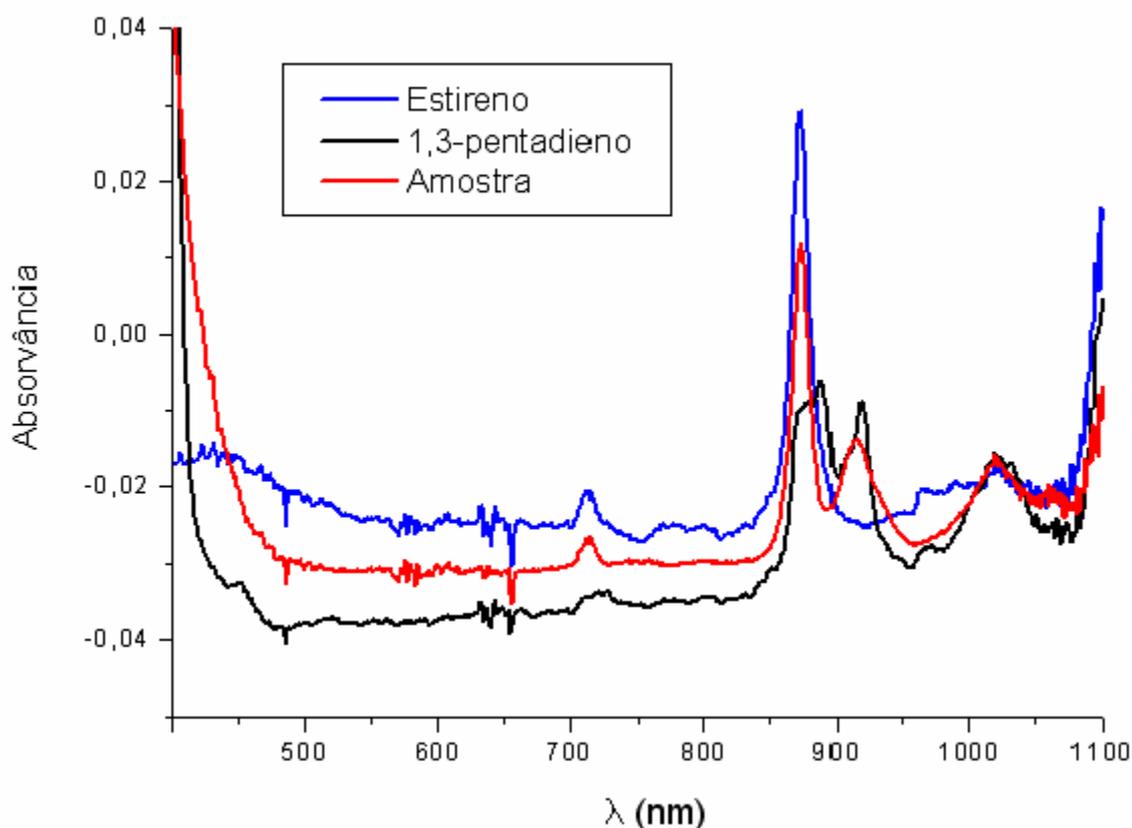


FIGURA 6 - Espectro de absorção de uma amostra de gasolina de pirólise hidrogenada sobreposto aos espectros dos padrões de estireno (99%) e 1,3-pentadieno (90%).

4.1.3.2 Análise de Componentes Principais

Assim como nos dados voltamétricos, a PCA foi usada, antes da calibração, focando-se as similaridades dos dados a partir das medidas espectrofotométricas. O objetivo foi usar os perfis dos espectros para definir os grupos de calibração e predição. Assim, o gráfico dos “scores” na figura 7 contém a maior parte da variância explicada agrupando as amostras em quatro grupos principais. As amostras localizadas no grupo A apresentam as maiores intensidades de sinal; as amostras localizadas no grupo D apresentam as menores intensidades de sinal dentre todas as amostras, enquanto as amostras localizadas nos grupos B e C apresentam intensidades intermediárias. A partir desta constatação, pode-se afirmar que a inten-

sidade do sinal espectrofotométrico está relacionado ao vetor PC1, mesmo sendo difícil perceber isto nos espectros dos grupos B e C, pois estes localizam-se na parte central do gráfico dos “scores”.

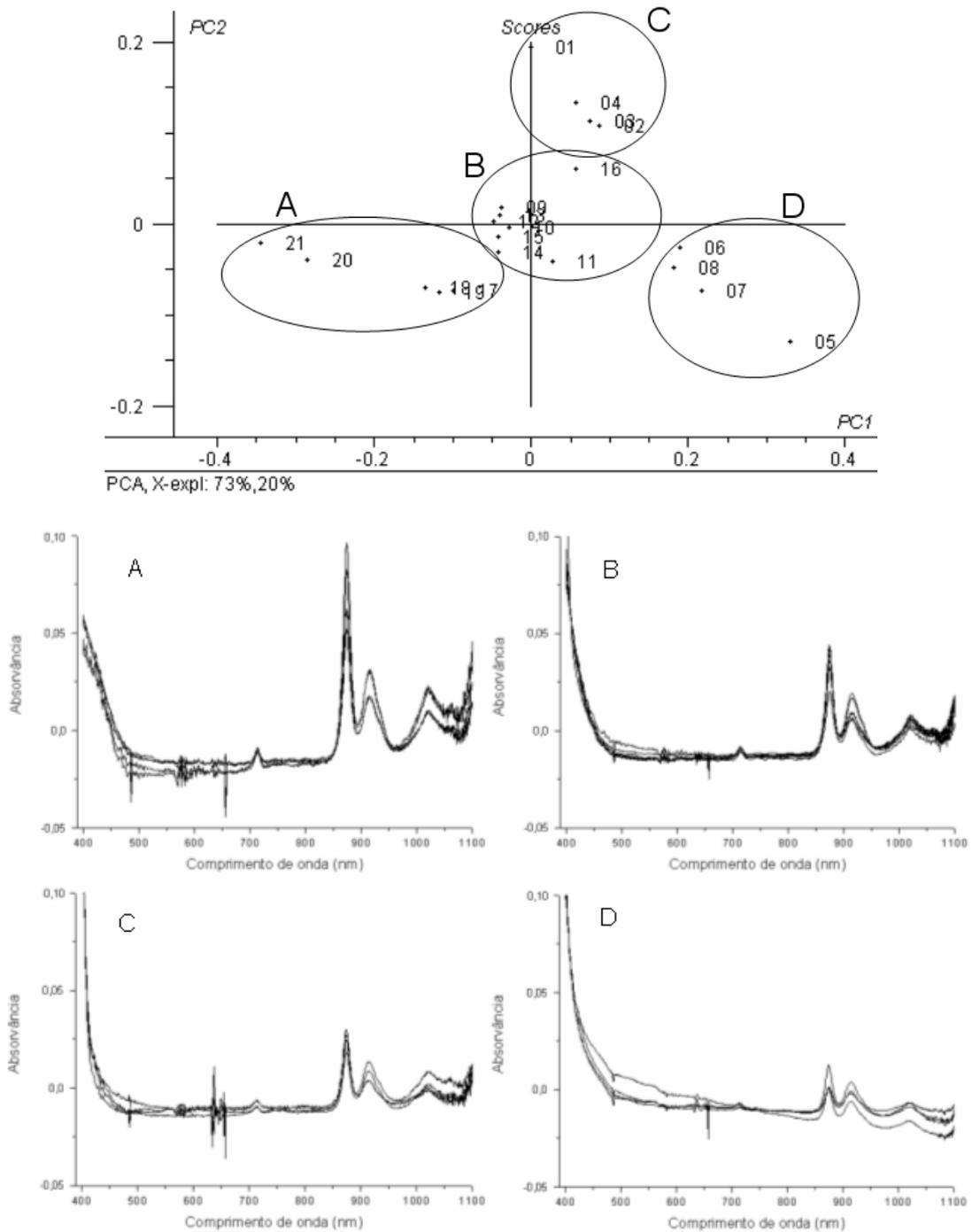


FIGURA 7 - Gráfico dos “scores” das 21 amostras de gasolina de pirólise hidrogenada e o perfil dos espectros de absorção dos 4 grupos observados.

4.1.3.3 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

O modelo de regressão PLS-1 foi construído a partir do grupo de calibração mostrado na tabela 5, usando-se 701 valores de absorvância obtidos na faixa de 400 a 1100 nm. Os dados foram centrados na média, e os valores de absorvância foram usados como matriz X, e os valores de dienos obtidos pelo método UOP-326 como matriz y,. O grupo de calibração mostrado na tabela 5 contém amostras dos grupos A, B, C e D.

TABELA 5 - Grupos de calibração (n = 16) e predição (n = 5) para o modelo multivariado espectrofotométrico e seus respectivos valores de dieno.

Grupo de calibração	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)	Grupo de predição	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)
01	2,20	04	5,03
02	2,92	08	3,00
03	5,58	10	7,09
05	2,96	13	7,42
06	2,86	17	3,91
07	2,64		
09	8,04		
11	7,09		
12	7,57		
14	1,78		
15	2,49		
16	2,23		
18	3,11		
19	3,11		
20	2,17		
21	1,74		

* Os valores apresentados foram escalados por um valor constante arbitrário para a proteção dos dados.

O gráfico da variância residual de Y na validação (figura 8) mostra que 6 componentes-PLS são adequados para a modelagem. Os valores de RMSEC e RMSEP foram de 0,15 e 1,62, respectivamente. Resultados semelhantes também foram obtidos usando-se validação cruzada. A tabela 6 mostra os valores de dienos

preditos obtidos pelo método multivariado aplicado a um grupo de dados independentes e também o desvio obtido a partir do método de referência UOP-326.

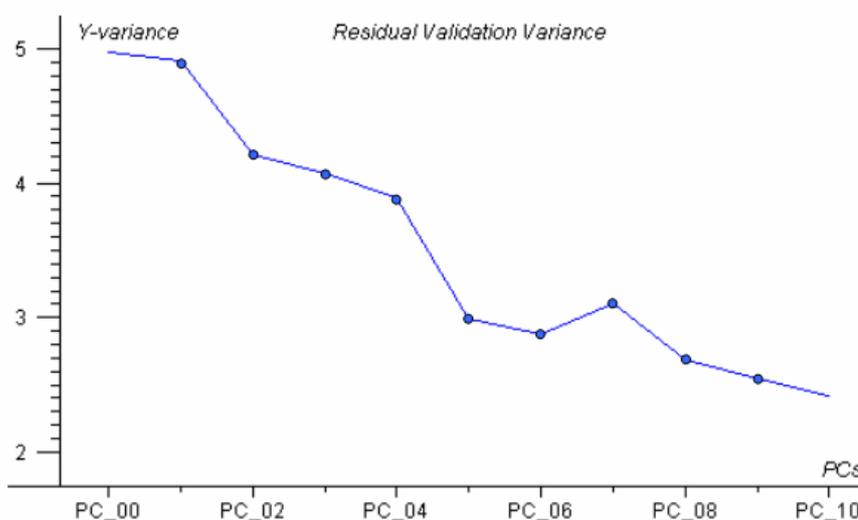


FIGURA 8 - Gráfico da variância residual de Y na validação do modelo espectrofotométrico.

TABELA 6 - Valores de dieno obtidos pelo método UOP-326, pelo método multivariado e o desvio entre ambos.

Amostra	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)	Valor predito* (g I ₂ /100 g de amostra)	Desvio (%)
04	5,03	5,03	0,0
08	3,00	3,05	+1,6
10	7,09	7,74	+9,1
13	7,42	7,67	+3,3
17	3,91	3,48	-11,0

* Os valores apresentados foram escalados por um valor constante arbitrário para a proteção dos dados.

Como se pode observar na tabela, as porcentagens do desvio dos valores preditos pelo método multivariado apresentam valores de -11,0 a +9,1%, resultados estes muito próximos do DV obtido pelo método oficial UOP-326.

4.2 Amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada

4.2.1 Método UOP-326

A tabela 7 apresenta os resultados obtidos na determinação do DV pelo método UOP-326.

TABELA 7 - Resultados das análises de dienos conjugados totais pelo método UOP-326 em amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada.

Amostras	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)	Identificação do forno de pirólise
01	13,79	21sc01
02	14,23	21sc01
03	12,95	121sc750
04	12,52	121sc750
05	12,25	21sc01
06	12,97	21sc01
07	11,98	21sc01
08	11,88	21sc09
09	12,39	21sc01
10	11,54	121sc750
11	11,33	121sc750
12	11,59	121sc750
13	11,74	121sc750
14	11,47	121sc750
15	12,56	21sc01
16	12,63	21sc01
17	13,23	21sc01
18	12,54	21sc01
19	13,16	21sc01
20	12,88	21sc01
21	12,10	121sc750
22	12,30	121sc750
23	11,85	121sc750
24	12,24	121sc750
25	11,96	121sc750
26	12,34	121sc750

* Os valores apresentados foram escalados por um valor constante arbitrário para a proteção dos dados.

4.2.2 Método voltamétrico

A figura 9 apresenta os voltamogramas das amostras de gasolina de pirólise não hydrogenada após a subtração do branco.

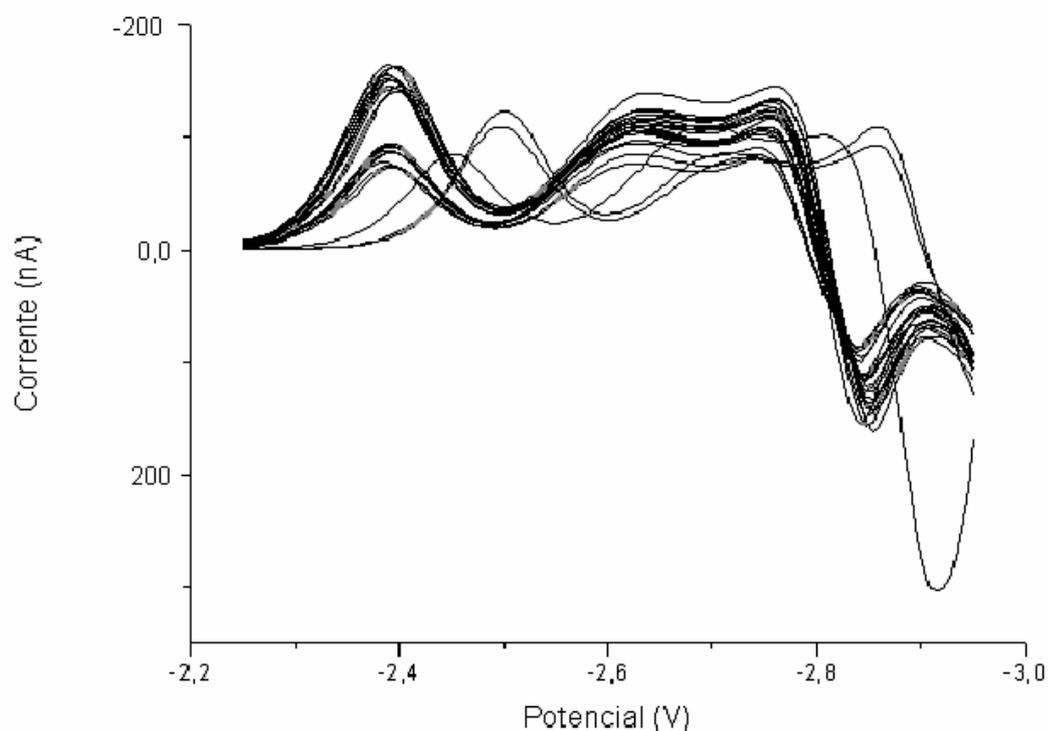


FIGURA 9 - Voltamogramas sobrepostos de 24 amostras de gasolina de pirólise não hydrogenada após a subtração da linha base.

Pode-se observar, pela figura, uma faixa de sobreposição e potenciais de pico variando de -2,4 a -2,5 V para dienos conjugados aromáticos, e de -2,8 a -2,9 V para dienos conjugados alifáticos. Uma vez que as amostras de gasolina de pirólise não hydrogenada contêm uma variedade de dienos, os potenciais de pico dos dienos conjugados aromáticos e alifáticos não são constantes. Os picos negativos observados são relacionados à subtração da linha base. Os sinais observados em -2,6 V encontram-se numa faixa intermediária entre os sinais dos dienos conjugados aro-

máticos e alifáticos, sendo necessário um estudo mais criterioso a fim de identificá-los.

4.2.2.1 Modelo multivariado de calibração

Usou-se para a calibração o método de referência UOP-326 e o modelo multivariado, a partir dos dados voltamétricos, para avaliar o teor de dienos conjugados totais em amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada. Por esta estratégia, assume-se que o valor de dienos obtido pelo método UOP-326 é uma estimativa real da concentração de dienos conjugados totais nas amostras. Com isso, o DV foi determinado pelo método UOP-326 num grupo de 24 amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada.

4.2.2.2 Análise de Componentes Principais

A PCA foi usada, antes da calibração, focando-se as similaridades dos dados obtidos. O objetivo foi usar os perfis voltamétricos para definir os grupos de calibração e predição. Pelo gráfico dos “scores” (figura 10), é possível verificar a existência de três “outliers” (amostras 1,2 e 7) e, conseqüentemente, foram removidos do modelo. Com a remoção destas amostras, observa-se a formação de dois grupos de amostras. Os grupos formados correspondem aos dois diferentes fornos de pirólise dos quais provêm as amostras.

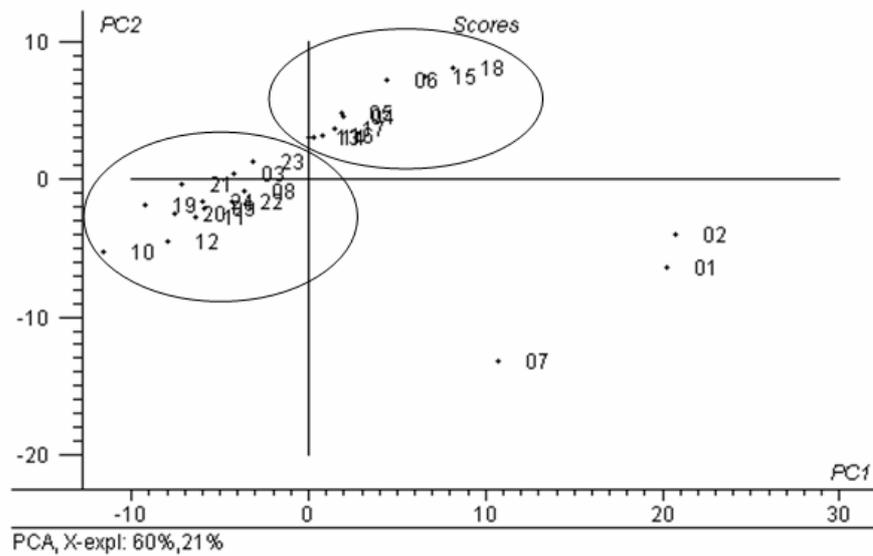


FIGURA 10 - Gráfico dos "scores" das 24 amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada.

4.2.2.3 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

O modelo de regressão PLS-1 foi construído a partir do grupo de calibração mostrado na tabela 8, usando-se 117 valores de corrente obtidos na faixa de potencial de -2,25 a -2,95 V. Os dados foram centrados na média, e os valores de corrente foram usados como matriz X, e os valores de dienos obtidos pelo método UOP-326 como matriz y. O grupo de calibração mostrado na tabela 8 contém amostras de ambos os grupos observado no gráfico dos "scores".

TABELA 8 - Grupos de calibração (n = 17) e predição (n = 7) para o modelo multivariado voltamétrico e seus respectivos valores de dieno.

Grupo de calibração	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)	Grupo de predição	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)
01	13,79	04	12,25
02	14,23	09	11,33
03	12,52	12	11,47
05	12,97	13	12,56
06	11,98	18	12,88
07	12,39	20	12,30
08	11,54	22	12,24
10	11,59		
11	11,74		
14	12,63		
15	13,23		
16	12,54		
17	13,16		
19	12,10		
21	11,85		
23	11,96		
24	12,34		

* Os valores apresentados foram escalados por um valor constante arbitrário para a proteção dos dados.

O gráfico da variância residual de Y na validação (figura 11) mostra que 5 componentes-PLS são adequados para fazer a modelagem. Os valores de RMSEC e RMSEP foram de 0,11 e 0,18, respectivamente. Resultados semelhantes também foram obtidos usando-se validação cruzada. A tabela 9 mostra os valores de dienos preditos obtidos pelo método multivariado aplicado a um grupo de dados independentes e também o desvio obtido a partir do método de referência UOP-326.

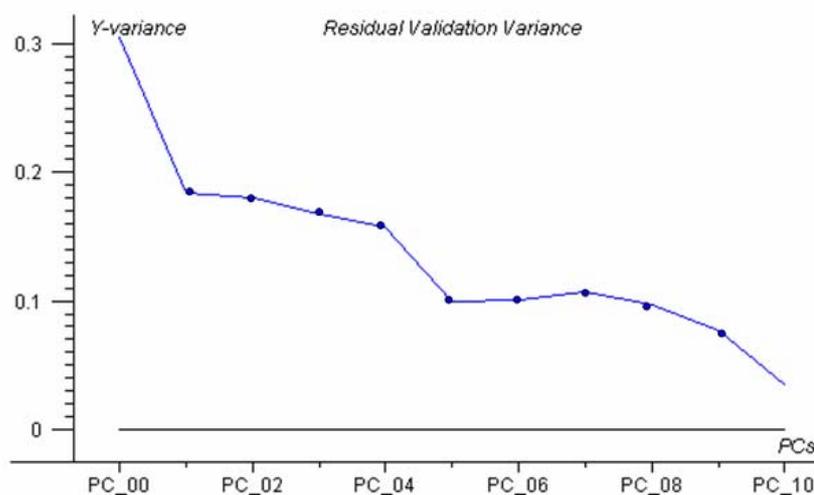


FIGURA 11 - Gráfico da variância residual de Y na validação do modelo voltamétrico.

TABELA 9 - Valores de dieno obtidos pelo método UOP-326, pelo método multivariado e o desvio entre ambos.

Amostra	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)	Valor predito* (g I ₂ /100 g de amostra)	Desvio (%)
04	12,25	11,75 (± 0,04)	-4,1
09	11,33	11,51 (± 0,01)	+1,5
12	11,47	11,38 (± 0,09)	-0,8
13	12,56	12,79 (± 0,07)	+1,8
18	12,88	13,02 (± 0,01)	+1,0
20	12,30	12,38 (± 0,03)	+0,6
22	12,24	11,84 (± 0,07)	-3,3

* Os valores apresentados foram escalados por um valor constante arbitrário para a proteção dos dados.

Como se pode observar na tabela, as porcentagens do desvio dos valores preditos pelo método multivariado apresentam valores de -4,1 a +1,5%, resultados estes muito próximos do DV obtido pelo método oficial UOP-326.

4.2.3 Método espectrofotométrico

Foi investigado um modelo quimiométrico para a avaliação do DV em amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada a partir de seus espectros de absorção na faixa de 800 a 1100 nm.

4.2.3.1 Modelo multivariado de calibração

Usou-se para a calibração o método de referência UOP-326 e o modelo multivariado a partir de dados de absorvância para avaliar o teor de dienos conjugados totais em amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada. Por esta estratégia, assume-se que os valores de dieno obtidos pelo método UOP-326 são uma estimativa real da concentração de dienos conjugados totais nas amostras. Com isso, os valores de dienos foram determinados pelo método UOP-326 num grupo de 26 amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada.

A figura 12 mostra os espectros de absorção obtidos de 26 amostras na faixa de 800 a 1100 nm, após a normalização da linha base.

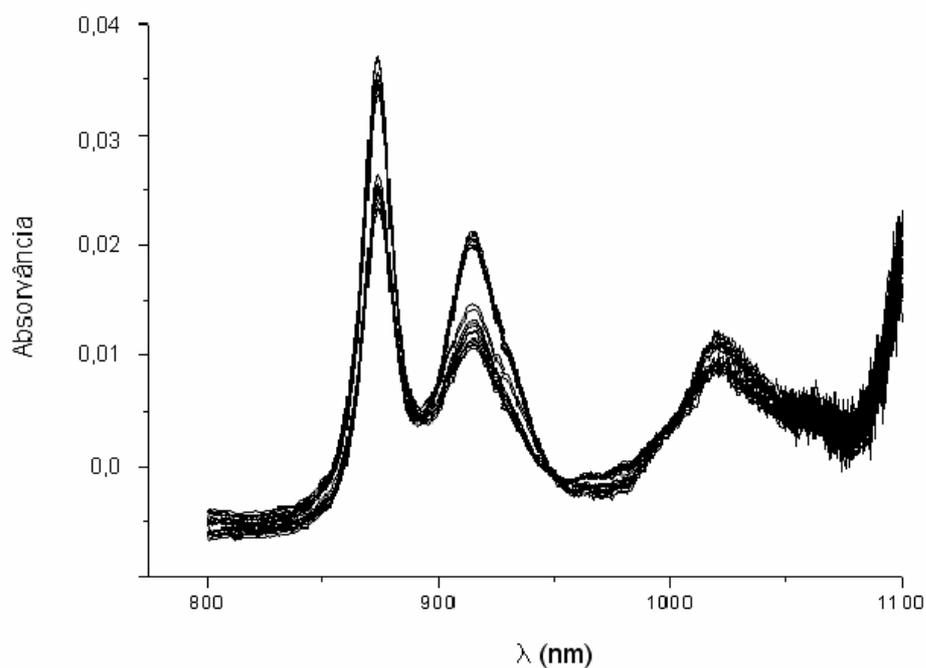


FIGURA 12 - Espectros de absorção sobrepostos de 26 amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada na faixa de 800 a 1100 nm, após normalização da linha base.

4.2.3.2 Análise de Componentes Principais

A PCA foi usada, antes da calibração, focando-se as similaridades dos dados obtidos. O objetivo foi usar os perfis dos espectros para definir os grupos de calibração e predição. Pelo gráfico dos “scores” (figura 13), é possível verificar a formação de dois grupos de amostras. Os grupos formados correspondem aos dois diferentes fornos de pirólise dos quais provêm as amostras.

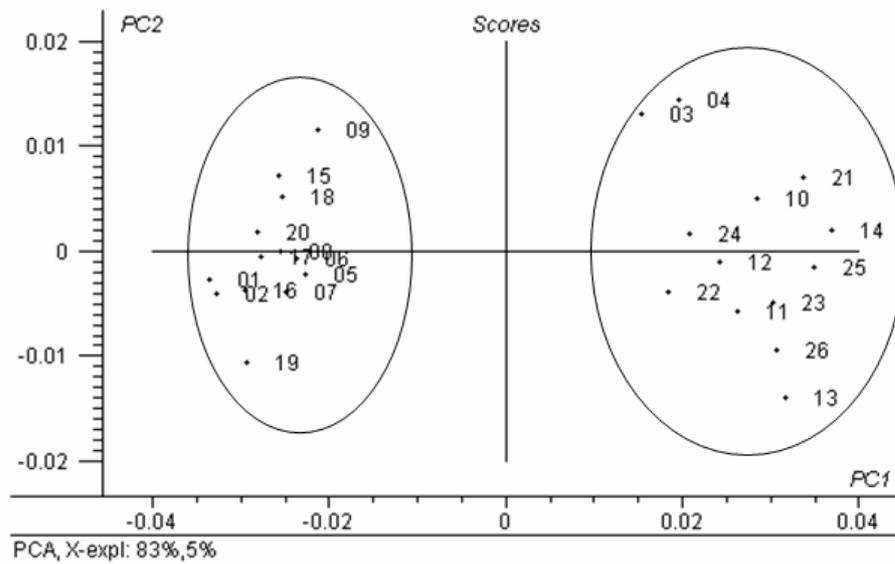


FIGURA 13 - Gráfico dos “scores” das 26 amostras de gasolina de pirólise não hidrogenada.

4.2.3.3 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

O modelo de regressão PLS-1 foi construído a partir do grupo de calibração mostrado na tabela 10, usando-se 301 valores de absorvância obtidos na faixa de 800 a 1100 nm. Os dados foram centrados na média, e os valores de absorvância foram usados como matriz X, e os valores de dienos obtidos pelo método UOP-326 como matriz y. O grupo de calibração mostrado na tabela 10 contém amostras de ambos os grupos observado no gráfico dos “scores”.

TABELA 10 - Grupos de calibração (n = 16) e predição (n = 10) para o modelo multivariado espectrofotométrico e seus respectivos valores de dieno.

Grupo de calibração	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)	Grupo de predição	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)
02	14,23	01	13,79
03	12,95	04	12,52
05	12,25	06	12,97
07	11,98	10	11,54
08	11,88	13	11,74
09	12,39	15	12,56
11	11,33	18	12,54
12	11,59	20	12,88
14	11,47	22	12,30
16	12,63	24	12,24
17	13,23		
19	13,16		
21	12,10		
23	11,85		
25	11,96		
26	12,34		

* Os valores apresentados foram escalados por um valor constante arbitrário para a proteção dos dados.

O gráfico da variância residual de Y na validação (figura 14) mostra que 2 componentes-PLS são adequados para fazer a modelagem. Os valores de RMSEC e RMSEP foram de 0,13 e 0,25, respectivamente. Resultados semelhantes também foram obtidos usando-se validação cruzada. A tabela 11 mostra os valores de dienos preditos obtidos pelo método multivariado aplicado a um grupo de dados independentes e também o desvio obtido a partir do método de referência UOP-326.

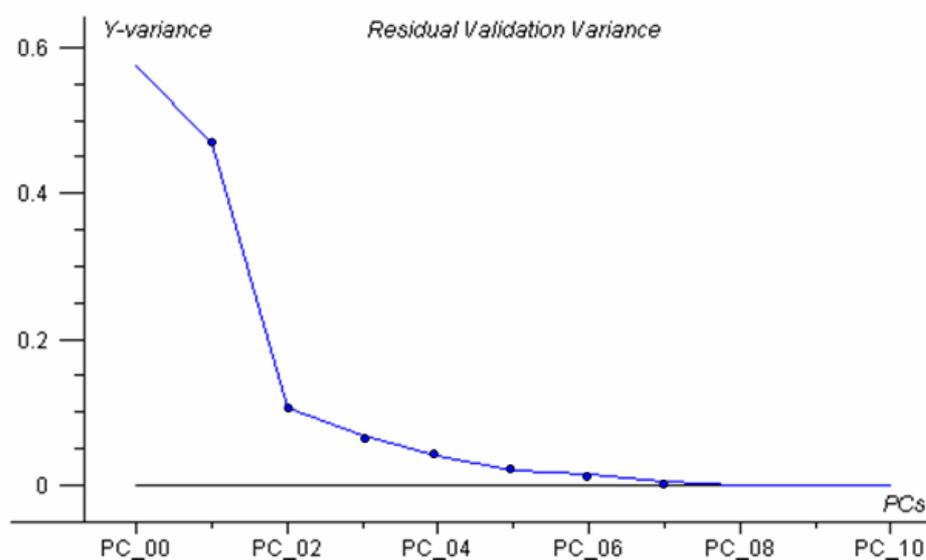


FIGURA 14 - Gráfico da variância residual de Y na validação do modelo espectrofotométrico.

TABELA 11 - Valores de dieno obtidos pelo método UOP-326, pelo método multivariado e o desvio entre ambos.

Amostra	Método UOP-326* (g I ₂ /100 g de amostra)	Valor predito* (g I ₂ /100 g de amostra)	Desvio (%)
01	13,79	13,98	+1,3
04	12,52	12,08	-3,5
06	12,97	12,23	-5,7
10	11,54	11,70	+1,4
13	11,74	12,06	+2,7
15	12,56	13,06	+3,9
18	12,54	12,78	+1,9
20	12,88	12,28	-4,7
22	12,30	11,88	-3,5
24	12,24	11,99	-2,1

* Os valores apresentados foram escalados por um valor constante arbitrário para a proteção dos dados.

Como se pode observar na tabela, as porcentagens do desvio dos valores preditos pelo método multivariado apresentam valores de -5,7 a +3,9%, resultados estes muito próximos do DV obtido pelo método oficial UOP-326.

5 CONCLUSÕES

A aplicação da calibração multivariada na predição do DV a partir de dados voltamétricos e espectrofotométricos apresentou resultados muito semelhantes aos obtidos pelo método UOP-326, sem a necessidade do uso de padrões de dienos conjugados.

A voltametria e espectrofotometria mostraram-se alternativas rápidas, simples e de baixo custo na determinação de dienos conjugados totais. Em ambas, o tempo de análise é muito pequeno (inferior a 10 minutos para a voltametria e apenas alguns segundos para a espectrofotometria), permitindo que seja analisado um grande número de amostras por dia. Além disso, o consumo de reagentes e amostra é mínimo, gerando pouco resíduo. Percebe-se, portanto, que são alternativas mais vantajosas do que o método UOP-326, que requer de 5 a 6 horas para a sua realização, permitindo a análise de apenas duas amostras por dia, com um alto consumo de reagentes, amostra e tempo.

Na comparação entre os modelos multivariados voltamétrico e espectrofotométrico, o primeiro mostrou-se mais confiável, apresentando valores de RMSEP inferiores para ambas as amostras. Como os coeficientes de difusão de cada grupo de dienos (alifáticos ou aromáticos) não são similares, seus potenciais de redução variam amplamente, conforme mostram as figuras 1 e 9. Essa informação é facilmente detectada na PCA e, conseqüentemente, é incluída no modelo de regressão. E, uma vez que as bandas de absorção dos dienos conjugados não se alteram (figuras 5 e 12), essa informação não é incluída na PCA, o que faz com que os valores de RMSEP dos modelos construídos a partir dos dados espectrofotométricos sejam maiores quando comparados aos modelos voltamétricos.

5.1 Trabalhos futuros

Assim, os métodos desenvolvidos mostraram-se rápidos e de fácil execução. Contudo, a robustez destes para aplicação na indústria petrolífera necessita ser

ainda investigada durante um período maior de tempo e com um número maior de amostras do que o utilizado no presente estudo. Adicionalmente, a variação nas características do equipamento utilizado pela indústria em função de seu uso e manutenção deve ser também incluída na verificação da robustez dos métodos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 POLAK, J.; JANACEK, L.;VOLKE, J. Polarographic Determination of Conjugated Dienes in Hydrogenation Products of Pyrolysed Gasoline. **Analyst**, v. 111, p. 1207 - 1210, 1986.
- 2 “Diene Value by Maleic Acid Anhydride Addition Reaction, UOP Method 326-65”, Universal Oil Products, Des Plaines, IL, 1965.
- 3 PENG, S.-W.; LIZHI, L.; XIFUEN, W.; XI, A. New method for the determination of conjugated dienes in cracked products. **Ranliao Huaxue Xuebao**, v. 11, p. 75 - 82, 1983.
- 4 ALBUQUERQUE, F. C. Determination of conjugated dienes in petroleum products by supercritical fluid chromatography and ultraviolet detection. **Journal of Separation Science**, v. 26, p. 1403 - 1406, 2003.
- 5 ANDRADE, D. F., AZEVEDO, D. A., TROISE, M. H., TRISTÃO, M. L., MIRANDA, J. L., D’ELIA, E. Comparison of UOP-326, voltammetric and gás chromatography/mass spectrometric methods for the determination of conjugated dienes in Brazilian Naphtha. **Fuel**, p. 1 - 8, 2005.
- 6 SWARIN, J.; PERRY, K. L. Determination of Conjugated Dienes in Gasoline by Differential Pulse Polarography. **Analytical Chemistry**, v. 61, p. 1502 - 1504, 1989.
- 7 FIGUEIREDO, E. **Dienos conjugados em gasolina: estudo da viabilidade de um método eletroquímico na sua determinação quantitativa**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
- 08 CEPETRO - CENTRO DE ESTUDO DO PETRÓLEO. Disponível em: <http://www.unicamp.br/cepetro>. Acesso em 15 abr. 2004.
- 9 SHREVE, R. N., BRINK, J. A. **Indústrias de Processos Químicos**, Guanabara, Rio de Janeiro, 1997.
- 10 Comunicação Interna COPESUL.

- 11 HOFFER, B. W., BONNÉ, R. L. C., VAN LANGEVELD, A. D., GRIFFITHS, C., LOK, C. M., MOULIJN, J. A. Enhancing the start-up of pyrolysis gasoline hydrogenation reactors by applying tailored ex situ presulfided Ni/Al₂O₃ catalysts. **Fuel**, v. 83, p. 1 - 8, 2004.
- 12 LA PUENTE, G., SEDRAN, U. Formation of Gum Precursors in FCC Naphthas. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 460 - 464, 2004.
- 13 NAGPAL, J. M., JOSHI, G. C., RASTOGI, S. N. Stability of cracked naphthas from thermal and catalytic processes and their additive response. Part I. Evaluation of stability and additive response. **Fuel**, v. 74, p. 714 - 719, 1995.
- 14 ANDRADE, D. F. **Dienos conjugados em gasolina: estudo comparativo entre métodos na sua determinação quantitativa**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- 15 NERY, L. L. O., SOUZA, J. C., TEIXEIRA, L. S. G., PONTES, L. A. M., SOBRINHO, E. V., GUIMARÃES, P. R. B., VIANNA, R. F. Influência do cobre na formação de goma em gasolina automotiva. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**. Rio de Janeiro, 2003.
- 16 SANTOS, D. P., TEIXEIRA, L. S. G., ALMEIDA, S. Q., PONTES, L. A. M., SOBRINHO, E. V., GUIMARÃES, P. R. B., VIANNA, R. F. Influência da adição de solventes na formação de goma em gasolinas automotivas. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**. Rio de Janeiro, 2003.
- 17 GARTENMANN, E. Test methods and experience of Switzerland on long-term storage stabilities of gasolines and middle distillates. **International Conference on Long-term Storage Stabilities of Liquid Fuels**. San Antonio, 1986.
- 18 MORRIS, D. L. Evaluation of motor gasoline stability. **International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels**, 3. Londres, 1988.
- 19 STAVINOHA, L. L. Motor gasoline stability requirements: results of a five year test program. **International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels**, 4. Orlando, 1991.

- 20 VELASCO-ARJONA, A., CASTRO, M. D. Fully robotic method for the determination of diene value in several types of fuels. **Analyst**, v. 123, p. 1867 - 1869, 1998.
- 21 PEREIRA, C. L. M., KAISER, C. R., GIL, R. A. Otimização da reação de Diels-Alder utilizada no método UOP-326 para quantificação de dienos conjugados em gasolinas de FCC. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**. Rio de Janeiro, 2003.
- 22 MARTENS, M.; NAES, T. **Multivariate Calibration**, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1989.
- 23 BRUNS, R. E., FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, p. 84 - 99, 1985.
- 24 FERREIRA, M. M. C., ANTUNES, A. M., MELGO, M. S., VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial. **Química Nova**, v. 22, p. 724 - 731, 1999.
- 25 ESBENSEN, K.; SCHÖNKOPF, S.; MIDTGAARD, T.; GUYOT, D. **Multivariate Analysis in Practice**, Camo, Norway, 1998.
- 26 BRERETON, R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **Analyst**, v. 125, p. 2125 - 2154, 2000.
- 27 HAALAND, D. M., THOMAS, E. V. Partial Least-Squares Methods for Spectral Analyses. 1. Relation to Other Quantitative Calibration Methods and the Extraction of Qualitative Information. **Analytical Chemistry**, v. 60, p. 1193 - 1202, 1988.
- 28 MARQUES, M. S. **Aplicação da calibração multivariada na determinação de cloro residual em fluidos de diálise**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2002.
- 29 SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods**, Springer, 2005.

APÊNDICES

Conversão dos resultados obtidos por voltametria para gramas de I₂ por 100 gramas de amostra

Os valores de corrente obtidos na voltametria para as amostras de gasolina de pirólise hidrogenada foram comparados aos valores obtidos através das curvas de calibração dos padrões de estireno e 1,3-pentadieno (figuras 15 e 16, respectivamente), obtendo-se assim a concentração de dienos conjugados totais em mol/L.

A conversão destes resultados para g I₂/100 g de amostra foi feita por estequiometria, considerando a relação entre o I₂ e o estireno como sendo 1:1, e a relação entre o I₂ e o 1,3-pentadieno sendo 2:1.

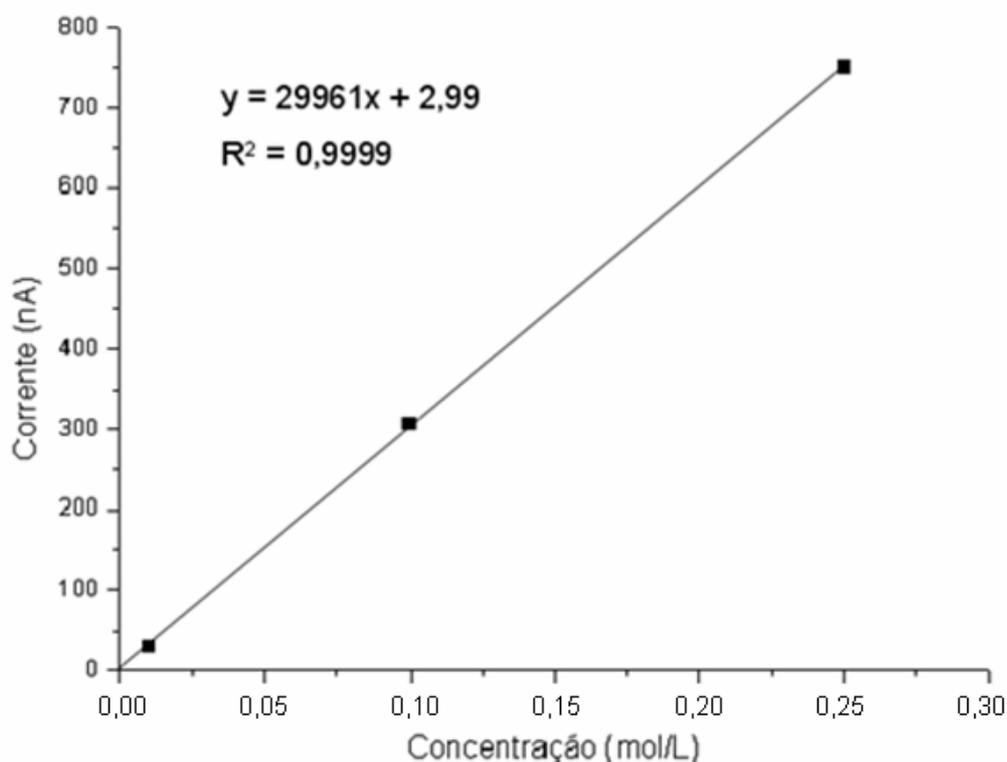


FIGURA 15 - Curva de calibração obtida para o estireno

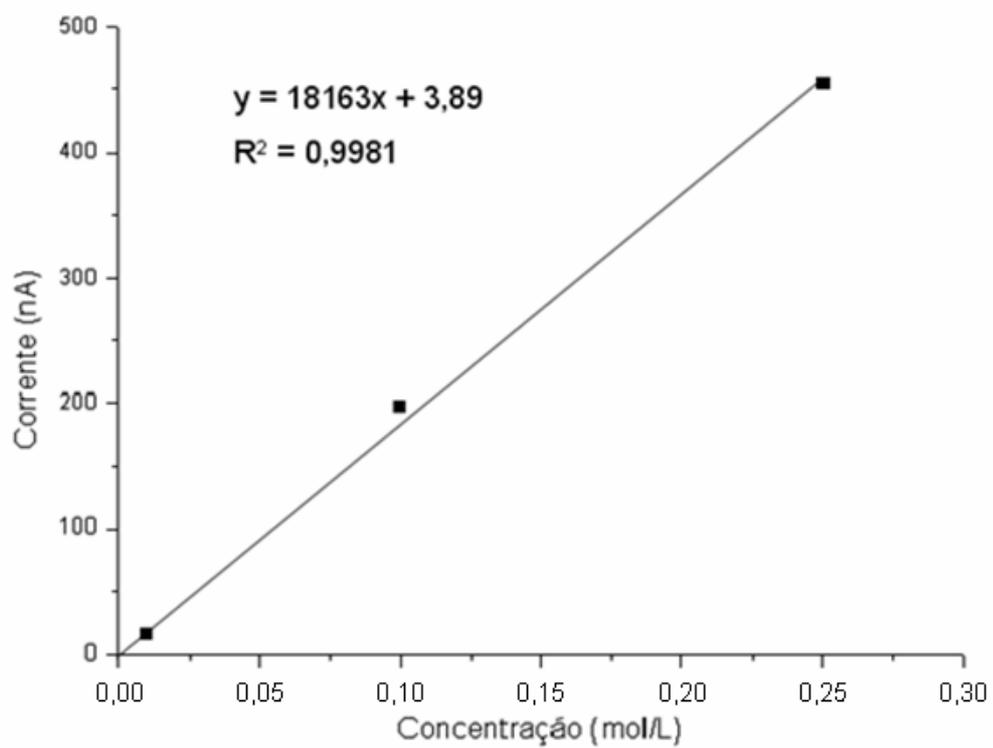


FIGURA 16 - Curva de calibração obtida para o 1,3-pentadieno