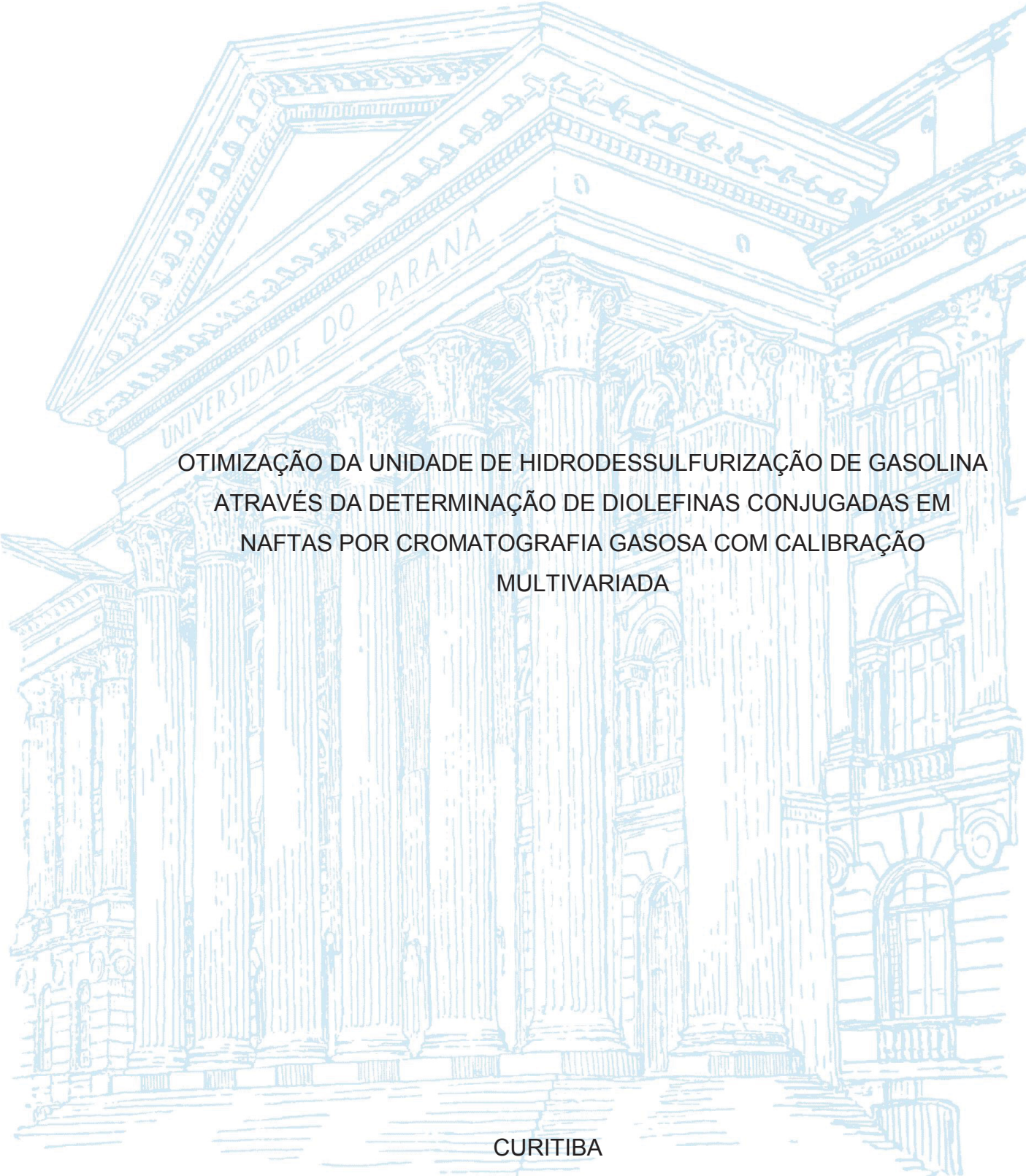


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALINE TELMA BENATTO



OTIMIZAÇÃO DA UNIDADE DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE GASOLINA
ATRAVÉS DA DETERMINAÇÃO DE DIOLEFINAS CONJUGADAS EM
NAFTAS POR CROMATOGRÁFIA GASOSA COM CALIBRAÇÃO
MULTIVARIADA

CURITIBA

2019

ALINE TELMA BENATTO

OTIMIZAÇÃO DA UNIDADE DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE GASOLINA
ATRAVÉS DA DETERMINAÇÃO DE DIOLEFINAS CONJUGADAS EM
NAFTAS POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM CALIBRAÇÃO
MULTIVARIADA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto.

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

B456o Benatto, Aline Telma

Otimização da unidade de hidrodessulfurização de gasolina através da determinação de diolefinas conjugadas em naftas por cromatografia gasosa com calibração multivariada [recurso eletrônico] / Aline Telma Benatto, 2019.

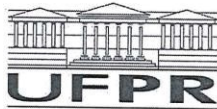
Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

1. Gasolina. 2. Engenharia e Ciência dos Materiais. I. Universidade Federal do Paraná. II. Yamamoto, Carlos Itsuo. III. Título.

CDD 547.82

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ALINE TELMA BENATTO** intitulada: **OTIMIZAÇÃO DA UNIDADE DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE GASOLINA ATRAVÉS DA DETERMINAÇÃO DE DIOLEFINAS CONJUGADAS EM NAFTAIS POR CROMATOGRÁFIA GASOSA COM CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 15 de Março de 2019.



CARLOS ITSUMO YAMAMOTO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI

Avaliador Interno (UFPR)



YARA DE SOUZA TADANO

Avaliador Externo (UTFPR)

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha família,
que é a verdadeira razão de todo
o meu esforço na busca constante
de um futuro e um mundo melhores.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a todos que moram comigo, pois a convivência foi muitas vezes alterada durante o desenvolvimento deste trabalho. À minha mãe, irmã e avó, que dedicam todo seu esforço para que eu possa seguir estudando desde à formação básica até o grau atualmente alcançado. Elas que são inspiração de determinação independentemente do trabalho a ser executado. Agradeço também à Deus, que mora em meu coração e me permitiu enxergar a importância dos animais na minha vida. Eles, que me dão muito carinho, trazem tranquilidade e alegria para a casa.

Ao meu futuro marido Ademir, pela paciência, compreensão, incentivo e apoio, especialmente na ortografia.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto, pela coragem de orientar uma aluna de pouca presença em seus dias.

Aos colegas de trabalho e amigos do laboratório da REPAR pelas valiosas contribuições no meu projeto, pelas importantes considerações e orientações diante das minhas dificuldades. Um Muito Obrigada especial à amiga Luely Linhares que me ajudou muitas vezes não só com seu esforço nos procedimentos, mas também com seu otimismo, compreensão e revisões do texto. E ao colega Marcel, que muitas vezes me orientou e apresentou ótimas sugestões para o melhor encaminhamento dos estudos.

Aos meus amigos, que me ajudam todos os dias com sua amizade e carinho a tornar meus dias cheios de alegria.

À nova e querida amiga, que o mestrado me proporcionou e que contribuiu muito para este trabalho, Bianca do Amaral. Que a sua doçura e inteligência sejam sempre inspiração para todos que a cercam.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho e que estão presentes na minha vida.

“Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, que se sintam humildes. É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça para o Céu, enquanto que as cheias as baixam para a terra, sua mãe.”

Leonardo Da Vinci

“Somos o que fazemos, mas somos, principalmente, o que fazemos para mudar o que somos.”

Eduardo Galeano

RESUMO

A nafta craqueada passa por tratamento na unidade de hidrodessulfurização (HDS) para a remoção do enxofre, devido à necessidade de se produzir um combustível com baixo teor desse contaminante. Entre outras funções da HDS de nafta está também a conversão de diolefinas conjugadas em olefinas. A quantificação dessas diolefinas conjugadas é realizada principalmente pelos procedimentos de reação de adição de anidrido maleico com posterior titulação potenciométrica, propostos pelas normas internacionais UOP-326 (Universal Oil Products) e IPF-9407 (Institut Français du Pétrole). A execução desses procedimentos requer um longo tempo de dedicação na prática experimental, dificultando o atendimento da demanda industrial de forma rápida. O objetivo deste trabalho é propor uma metodologia para a quantificação dessas diolefinas conjugadas em duas correntes de nafta da HDS utilizando a técnica de cromatografia gasosa associada à metodologia por reação de adição de anidrido maleico, descrita na norma UOP-326, por meio de calibração multivariada. Em um universo de 116 amostras de nafta de dois tipos, A e B, três modelos de calibração foram criados e o desempenho de cada um foi avaliado. O modelo obtido para as naftas A e B juntas e apenas para a nafta B apresentaram boa correlação, com fatores de correlação de 0,940 e 0,748, respectivamente, resultando em pequenos valores de erro de predição, 1,84 e 0,73, respectivamente, para os conjuntos de amostras utilizados para validação externa. Esses modelos forneceram previsões robustas que podem ser usadas nos laboratórios para automatização das análises dessas correntes, reduzindo assim despesas com mão de obra e retrabalho, além de acelerar a obtenção de resultados.

Palavras-chave: Nafta Craqueada. Diolefinas Conjugadas. Calibração Multivariada. Cromatografia gasosa.

ABSTRACT

The cracked naphtha undergoes treatment in the hydrodesulphurization unit (HDS) for the removal of sulfur, due to the need to produce a fuel with a low content of this contaminant. Among other functions of naphtha HDS is also the conversion of conjugated diolefins to olefins. The quantification of these conjugated diolefins is performed mainly by the maleic anhydride addition and potentiometric titration, procedures proposed by the international standards UOP-326 (Universal Oil Products) and IPF-9407 (Institut Français du Pétrole). The execution of these procedures requires a long time of dedication in the experimental practice, making it difficult to meet industrial demand quickly. The goal of this work is proposing a methodology for the conjugated diolefins quantification in two HDS naphthas streams using the gas chromatography technique associated with the methodology for the addition of maleic anhydride described in the UOP-326 standard by means of multivariate calibration. In a universe of 116 naphtha samples divided in two types, A and B, three calibration models were created and had their performance evaluated. The model obtained for both naphthas A and B and separately only for naphtha B showed good correlation, with correlation factors of 0.940 and 0.748, respectively, resulting in low prediction error values, 1.84 e 0.73, respectively, for the samples sets used for external validation. These models provide robust prediction that can be used in laboratories to automate analysis of these streams, thereby reducing labor, rework costs, and speeding up the delivery of results.

Keywords: Cracked naphtha. Conjugated diolefinas. Multivariate Calibration. Gas Chromatography.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO INICIAL DE FORMAÇÃO DE GOMA	30
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DO MOTOR CICLO OTTO COM QUATRO TEMPOS	34
FIGURA 3 – PRODUÇÃO DE GASOLINA S-50	37
FIGURA 4 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE NAFTA CRAQUEADA	38
FIGURA 5 – EXEMPLOS DAS REAÇÕES QUE OCORREM NA UNIDADE DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA.....	39
FIGURA 6 – FÓRMULA ESTRUTURAL DE DIENOS CONJUGADOS	41
FIGURA 7 – MECANISMO DA REAÇÃO DE DIELS-ALDER PARA UMA DIEOLEFINA CONJUGADA	42
FIGURA 8 – REAÇÃO DE HIDRÓLISE E QUANTIFICAÇÃO DO ÁCIDO MALEICO	44
FIGURA 9 – ESQUEMA DE UM CROMATÓGRAFO GASOSO	50
FIGURA 10 – RESOLUÇÕES OBTIDAS A PARTIR DA SEPARAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS	50
FIGURA 11 – CROMATOGRAMA DE UMA AMOSTRA DE GASOLINA COM A VARIEDADE DE PICOS DESDE O N-PENTANO ATÉ O UNDECANO	51
FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DESCRITO NA UOP-329.....	66
FIGURA 13 – TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DO BRANCO DA REAÇÃO	70
FIGURA 14 – TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA AMOSTRA DE NAFTA A	70
FIGURA 15 – TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA AMOSTRA DE NAFTA B	71
FIGURA 16 – HISTOGRAMA DOS RESULTADOS DE MAV PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO A	71
FIGURA 17 – HISTOGRAMA DOS RESULTADOS DE MAV PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B	73
FIGURA 18 – CROMATOGRAMA COM O PICO DO METANO	74
FIGURA 19 – CROMATOGRAMA DAS N-PARAFINAS	75
FIGURA 20 – CROMATOGRAMA DA AMOSTRA QUANTITATIVA.....	76
FIGURA 21 – CROMATOGRAMA TÍPICO DA AMOSTRA DE NAFTA A.....	78
FIGURA 22 – CROMATOGRAMA TÍPICO DA AMOSTRA DE NAFTA B.....	79

FIGURA 23 – CO-ELUIÇÃO EXISTENTE NA AMOSTRA DE NAFTA B	79
FIGURA 24 – HISTOGRAMA REFERENTE AO TEOR DE PARAFINAS (a), ISO-PARAFINAS (b), OLEFINAS (c), NAFTÊNICOS (d), AROMÁTICOS (e) e NÃO IDENTIFICADOS (f) NAS AMOSTRAS DE NAFTA A.....	81
FIGURA 25 – HISTOGRAMA REFERENTE AO TEOR DE PARAFINAS (a), ISO-PARAFINAS (b), OLEFINAS (c), NAFTÊNICOS (d), AROMÁTICOS (e) e NÃO IDENTIFICADOS (f) NAS AMOSTRAS DE NAFTA B.....	82
FIGURA 26 – GRÁFICO DE SCORES DA PC1 vs. PC2 PARA AS NAFTAS A E B	86
FIGURA 27 – GRÁFICO DE LOADINGS DAS PC1 E PC2 PARA AS NAFTAS A E B	87
FIGURA 28 – GRÁFICO DE <i>LEVERAGE</i> vs. RESÍDUO DE STUDENT PARA O MODELO CONSTRUÍDO PARA 116 AMOSTRAS DE NAFTA A E B	88
FIGURA 29 – VALORES DE RMSECV EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES PARA OS MODELOS CONSTRUÍDOS PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA A E B	89
FIGURA 30 – GRÁFICO DE <i>LEVERAGE</i> vs. RESÍDUO DE STUDENT PARA O MODELO CONSTRUÍDO PARA 80 AMOSTRAS DE NAFTA A E B	91
FIGURA 31 – GRÁFICO DE <i>LEVERAGE</i> vs. RESÍDUO DE STUDENT PARA 77 AMOSTRAS DE NAFTA A E B	92
FIGURA 32 – GRÁFICO DOS VETORES DE REGRESSÃO DO MODELO CONSTRUÍDO PARA 77 AMOSTRAS DE NAFTA A E B.....	93
FIGURA 33 – GRÁFICO DOS <i>LOADINGS</i> DAS 2 PRIMEIRAS VLs DO MODELO CONSTRUÍDO PARA 77 AMOSTRAS DE NAFTA A E B.....	93
FIGURA 34 – VALOR PREVISTO vs. VALOR REAL PARA MAV COM VALIDAÇÃO CRUZADA DO MODELO CONSTRUÍDO PARA 77 AMOSTRAS DE NAFTA A E B	94
FIGURA 35 – VALOR PREVISTO vs. VALOR REAL PARA MAV COM VALIDAÇÃO EXTERNA PARA AS NAFTAS A E B.....	96
FIGURA 36 – GRÁFICO DE SCORES DA PC1 vs. PC2 PARA A NAFTA A.....	98
FIGURA 37 – GRÁFICO DE LOADINGS DAS PC1 E PC2 PARA AS NAFTAS DO TIPO A	98
FIGURA 38 – GRÁFICO DE <i>LEVERAGE</i> vs. RESÍDUO DE STUDENT PARA O MODELO CONSTRUÍDO PARA 70 AMOSTRAS DE NAFTA A.....	99

FIGURA 39 – GRÁFICO DOS VETORES DE REGRESSÃO DO MODELO CONSTRUÍDO PARA NAFTAS DO TIPO A	101
FIGURA 40 – GRÁFICO DOS <i>LOADINGS</i> DAS 2 PRIMEIRAS VLs PARA O MODELO CONSTRUÍDO PARA AS NAFTAS A.....	101
FIGURA 41 – VALOR PREVISTO vs. VALOR REAL PARA MAV COM VALIDAÇÃO CRUZADA PARA AS NAFTAS DO TIPO A	102
FIGURA 42 – GRÁFICO DE <i>SCORES</i> DA PC1 vs. PC2 PARA AS NAFTAS DO TIPO B	103
FIGURA 43 – GRÁFICO DE <i>LOADINGS</i> DAS PC1 E PC2 PARA AS NAFTAS DO TIPO B	104
FIGURA 44 – GRÁFICO DE <i>LEVERAGE</i> vs. RESÍDUO DE STUDENT PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B	105
FIGURA 45 – GRÁFICO DE VETORES DE REGRESSÃO DO MODELO CONSTRUÍDO PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B	106
FIGURA 46 – GRÁFICO DOS <i>LOADINGS</i> DAS 2 PRIMEIRAS VLs PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B	106
FIGURA 47 – VALOR PREVISTO vs. VALOR REAL PARA MAV COM VALIDAÇÃO CRUZADA PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B.....	107
FIGURA 48 – VALOR PREVISTO vs. VALOR REAL PARA MAV COM VALIDAÇÃO EXTERNA PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B	108

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA ESPECIFICAÇÃO DA GASOLINA (RESOLUÇÃO 40/2013)	23
TABELA 2 – LIMITE DE ESPECIFICAÇÃO DE ENXOFRE PARA A GASOLINA TIPO C.....	27
TABELA 3 – OCTANAGEM DAS GASOLINAS COMERCIALIZADAS EM ALGUNS PAÍSES	36
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO DO PADRÃO QUANTITATIVO	61
TABELA 5 – MASSA DE AMOSTRA	64
TABELA 6 – CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO CROMATÓGRAFO	67
TABELA 7 – FATORES DE RESPOSTA TEÓRICOS RELATIVOS AO N-HEPTANO	76
TABELA 8 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM E SEM PRÉ-PROCESSAMENTO DOS DADOS PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS DE NAFTA A E B	85
TABELA 9 – VALORES DE PREVISÃO PARA MAV UTILIZANDO O MODELO PLS PARA AS NAFTAS A E B	95
TABELA 10 – DADOS OBTIDOS APÓS O USO DO MODELO PARA PREVISÃO DO MAV PARA AS NAFTAS A E B	96
TABELA 11 – VALORES DE PREVISÃO PARA MAV UTILIZANDO O MODELO PLS PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B	108
TABELA 12 – DADOS OBTIDOS APÓS O USO DO MODELO PARA PREVISÃO DO MAV DA NAFTA B	109
TABELA 13 – RESULTADOS PREVISTOS PARA AS AMOSTRAS EM REPLICATA OBTIDOS POR MEIO DOS MODELOS CONSTRUÍDOS	110
TABELA 14 – COMPARAÇÃO DOS TEMPOS PARA OBTENÇÃO DOS RESULTADOS ENTRE AS TÉCNICAS	111

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
BTX	-	Benzeno, Tolueno e Xileno
CFR	-	Cooperative Fuel Research
CG	-	Cromatografia Gasosa
CO	-	Monóxido de Carbono
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTE	-	Chumbo Tetraetila
DHA	-	<i>Detailed Hydrocarbon Analysis</i> (Análise Detalhada de Hidrocarbonetos)
DIPE	-	Di-isopropil-éter
ETBE	-	Etil-terc-butil-éter
FCC	-	<i>Fluid Catalytic Cracker</i> (Craqueamento Catalítico Fluído)
FIA	-	<i>Fluorescent Indicator Adsorption</i> (Indicador Fluorescente de Adsorção)
FID	-	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de Ionização de Chama)
GLP	-	Gás Liquefeito de Petróleo
HCA	-	Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos
HCC	-	<i>Hydrocatalytic Cracking</i> (Hidro craqueamento Catalítico)
HCN	-	<i>Heavy Cracked Naphtha</i> (Nafta Pesada Craqueada)
HDS	-	Unidade de Hidrodessulfurização Seletiva
HDT	-	Unidade de Hidrotratamento
HPLC	-	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
IAD	-	Índice Antidetonante
IFP	-	<i>Institut Français du Pétrole</i> (Instituto Francês de Petróleo)
IPA	-	Álcool isopropílico
IK	-	Índice de Kovats
LCN	-	<i>Light Cracked Naphtha</i> (Nafta Leve Craqueada)
MAV	-	<i>Maleic Anhydride Value</i> (Valor de Anidrido Maleico)
MON	-	<i>Motor Octane Number</i> (Número de Octano Motor)
MTBE	-	metil-terc-butil-éter

NIPALS	-	<i>Non-linear Iterative Partial Least Squares</i> (Mínimos Quadrados Parciais Não Interativos)
NIR	-	<i>Near-Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho Próximo)
NO	-	Número de Octano
PA	-	Pureza Analítica
PC	-	<i>Principal Component</i> (Componentes Principais)
PCA	-	<i>Principal Component Analysis</i> (Análise de Componentes Principais)
PE	-	Ponto de Ebulição
PFE	-	Ponto Final de Ebulição
PIONA	-	n-parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos
PLS	-	<i>Partial Least Squares</i> (Quadrados Mínimos Parciais)
PLSR	-	<i>Partial Least Squares Regression</i> (Regressão por Quadrados Mínimos Parciais)
PMI	-	Ponto Morto Inferior
PMS	-	Ponto Morto Superior
PNA	-	n-parafinas, naftênicos e aromáticos
PONA	-	n-parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos
ppb	-	Parte por bilhão
ppm	-	Parte por milhão
PRESS	-	<i>Predical Residual Error Sum of Squares</i> (Soma Quadrática dos Erros Residuais)
PROCONVE	-	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PVR	-	Pressão de Vapor Reid
r	-	Coeficiente de correlação
R ²	-	Coeficiente de determinação
RMN	-	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
RMSEC	-	<i>Root Mean Square Error of Calibration</i> (Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio da Calibração)
RMSECV	-	<i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i> (Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada)

RMSEP	-	<i>Root Mean Square Error of Prediction</i> (Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio de Predição)
RNA	-	Redes Neurais Artificiais
RSD	-	<i>Relative Standard Deviation</i> (Desvio Padrão Relativo)
RON	-	<i>Research Octane Number</i> (Número de Octano Pesquisa)
S-50	-	50 ppm de enxofre
SEP	-	<i>Standard Error of Prediction</i> (Erro Padrão de Previsão)
SHU	-	<i>Selective Hydrogenation Unit</i> (Unidade de Hidrogenação Seletiva)
TAME	-	Terc-amil-éter ou 2-metóxi-2-metilbutano
TCD	-	<i>Thermal Conductivity Detector</i> (Detector de Condutividade Térmica)
UOP	-	<i>Universal Oil Products</i>
UTBE	-	Ultrabaixo Teor de Enxofre
DV	-	<i>Dienes Value</i> (Valor de Dienos)
VL	-	Variáveis Latentes
U	-	Graus de Liberdade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	GASOLINA	21
3.1.1	Qualidade da Gasolina	22
3.1.2	Produção de gasolina	25
3.1.3	Tipos de naftas	27
3.1.4	Análises de Estabilidade da gasolina	29
3.1.4.1	Goma Atual.....	31
3.1.4.2	Período de Indução	32
3.1.5	Octanagem	33
3.2	UNIDADE DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO	37
3.2.1	Dienos Conjugados	40
3.2.2	Influência dos dienos conjugados na corrente de nafta e na gasolina	41
3.3	DETERMINAÇÃO DE DIENOS CONJUGADOS	41
3.3.1	Determinação de dienos conjugados pelo método UOP-326	42
3.3.2	Determinação de dienos conjugados pelo método IFP-9407	45
3.3.3	Alguns métodos para determinação de dienos conjugados disponíveis na literatura	46
3.4	CROMATOGRAFIA GASOSA.....	49
3.4.1	Análise Detalhada de Hidrocarbonetos	51
3.5	QUIMIOMETRIA	54
3.5.1	Análise Exploratória dos Dados	54
3.5.2	Calibração Multivariada	57
4	MATERIAL E MÉTODOS	60
4.1	MATERIAIS E REAGENTES	60
4.1.1	Materiais e reagentes para a determinação do valor de dienos por reação de adição com anidrido maleico (UOP-326)	60
4.1.2	Materiais e reagentes para a determinação da composição das naftas por cromatografia gasosa	60

4.2	EQUIPAMENTOS	62
4.3	METODOLOGIA	63
4.3.1	Amostras	63
4.3.2	Preparo das soluções	63
4.3.2.1	Solução de Anidrido Maleico	63
4.3.2.2	Solução de Hidróxido de Sódio	64
4.3.2.2.1	Padronização da solução de hidróxido de sódio	64
4.3.3	Determinação do valor de dienos por reação de adição com anidrido maleico (UOP-326)	64
4.3.4	Determinação da composição das naftas por cromatografia gasosa	66
4.3.5	Análise Multivariada	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	ESTUDO PRELIMINAR DAS VARIÁVEIS ENVOLVIDAS.....	69
5.1.1	Estudo Preliminar da variável do Valor de Anidrido Maleico (MAV)	69
5.1.2	Estudo Preliminar das variáveis da análise de Cromatografia Gasosa	74
5.1.2.1	Calibração do Cromatógrafo Gasoso	74
5.1.2.2	Análise Cromatográfica e Programa DHA	78
5.2	CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.....	84
5.2.1	Calibração Multivariada para as naftas A e B.....	84
5.2.1.1	Análise de Componentes Principais (PCA) para as naftas A e B	84
5.2.1.2	Quadrados Mínimos Parciais (PLS) para as naftas A e B	87
5.2.1.3	Previsão do Valor de Anidrido Maleico (MAV) para as naftas A e B	94
5.2.2	Calibração Multivariada para a nafta A.....	98
5.2.2.1	Análise de Componentes Principais (PCA) para a nafta A.....	98
5.2.2.2	Quadrados Mínimos Parciais (PLS) para a nafta A	99
5.2.3	Calibração Multivariada para a nafta B.....	103
5.2.3.1	Análise de Componentes Principais (PCA) para a nafta B.....	103
5.2.3.2	Quadrados Mínimos Parciais (PLS) para a nafta B	105
5.2.3.3	Previsão do Valor de Anidrido Maleico (MAV) para a nafta B	108
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	112
6.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
	REFERÊNCIAS	114

1 INTRODUÇÃO

A indústria do refino de petróleo busca, constantemente, se adaptar às exigências da legislação com combustíveis de baixo teores de enxofre, necessitando utilizar novas tecnologias para atender tais demandas. Entre outras, é de grande importância a unidade de hidrodessulfurização de nafta craqueada, pois além de reduzir a quantidade de enxofre, ainda permite a conversão de diolefinas conjugadas em olefinas, que além de melhorarem a qualidade da gasolina, mantendo o teor de octanagem e diminuindo a quantidade de goma formada, evitam a desativação do catalisador utilizado na unidade e o entupimento do leito catalítico.

As diolefinas conjugadas são compostos orgânicos que apresentam duplas ligações entre carbonos em sua estrutura, as quais aparecem separadas por uma ligação simples. Elas estão presentes na gasolina e apresentam alta reatividade, o que facilita a polimerização do produto no armazenamento ou durante a utilização do mesmo. O resultado da polimerização destes dienos conjugados presentes é a formação de gomas e está relacionado com os depósitos formados nos injetores dos automóveis. A formação da goma é influenciada por fatores como temperatura, presença de oxigênio, reservatório onde o produto está armazenado, luz e quantidade de hidrocarbonetos insaturados presentes na sua composição (ANDRADE, 2004).

Além disso, no decorrer do processo de produção da gasolina, as diolefinas conjugadas causam o envenenamento do catalisador utilizado durante a remoção do enxofre de uma corrente das várias naftas que compõem a unidade de hidrodessulfurização. Considerando que o catalisador é composto por um material de alto valor, preservar a atividade do mesmo permite um processo mais barato e de produtos com a qualidade desejada.

Sendo assim, torna-se necessário realizar a determinação destes compostos em algumas correntes de naftas que compõem a gasolina a fim de garantir um produto de acordo com a especificação exigida, porém com uma menor variabilidade das condições de produção e, conseqüentemente, com menor custo.

Atualmente, esta determinação é realizada a partir das metodologias propostas pelas normas UOP-326 (*Diene Value by Maleic Anhydride Addition Reaction*), e IFP-9407 (*Determination of Conjugated Diolefins Maleic Anhydride Addition Reaction and Potentiometry*) que se trata de metodologias clássicas de

reação da amostra com excesso de anidrido maleico e posterior titulação com solução de hidróxido de sódio. Estas metodologias são comumente recomendadas porque a determinação direta do valor de dienos é inviável, então aplica-se o mecanismo de reação de Diels-Alder, em que os dienos conjugados reagem com excesso de anidrido maleico.

Além da execução do procedimento destas normas exigirem um longo tempo de análise, ainda apresentam a possibilidade de ocorrer reação incompleta com alguns dienos conjugados e a interferência de compostos, como álcoois primários, que reagem com o anidrido maleico, alterando os resultados.

Uma metodologia alternativa para quantificação de diolefinas conjugadas visa não só tornar a análise mais rápida, como também diminuir os possíveis erros de execução e, conseqüentemente, de quantificação, permitindo maior confiabilidade dos resultados e gerando menor custo.

Vários métodos estão descritos na literatura para a determinação do valor de diolefinas conjugadas, tais como o método por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), fotometria, voltametria e cromatografia acoplada com espectrometria de massa, porém nenhum deles tornou-se usual, seja devido ao alto custo de análise, complexidade da metodologia; o que exige técnicos altamente capacitados, ou ainda pela baixa precisão obtida.

A partir desta perspectiva, nota-se que a quantificação sugerida possui interesse imediato de aplicação, uma vez que a atual metodologia tem apresentado muitos problemas para as naftas em questão, gerando retrabalho com frequência. A determinação precisa das diolefinas permite rápido ajuste de processo, aumenta o tempo de vida do catalisador e permite que ações corretivas sejam tomadas em menor tempo para garantir e melhorar a vida útil da gasolina nos postos e distribuidoras.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Propor uma metodologia para quantificação das diolefinas conjugadas em duas correntes de naftas que compõem a carteira de gasolina, a partir da utilização da técnica de cromatografia gasosa, com o auxílio do programa de Análise Detalhada de Hidrocarbonetos, associada à metodologia da norma UOP-326 por calibração multivariada, que apresente potencial para ser empregado como análise de rotina nas naftas das refinarias de petróleo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, o trabalho foi dividido nos seguintes objetivos específicos:

- Determinar o valor de dienos conjugados através do método UOP-326 (*Diene Value by Maleic Anhydride Addition Reaction*) em amostras de duas correntes de nafta da unidade de hidrodessulfurização de gasolina;
- Determinar a composição das amostras de naftas em termos de agrupamentos estabelecidos pelo método PIONA (n-parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos);
- Desenvolver e otimizar a metodologia analítica multivariada, empregando-se a técnica de cromatografia gasosa com detecção FID (*Flame Ionization Detector*), associando-a ao método UOP-326. Primeiro, construindo um modelo com amostras dos dois tipos de naftas e depois, construindo um modelo para cada tipo de nafta, separadamente;
- Validar e avaliar o desempenho dos três métodos de calibração multivariada;
- Comparar o desempenho de modelos desenvolvidos individualmente de cada corrente de nafta com um modelo de calibração multivariada único.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GASOLINA

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis muito utilizada na sociedade atual como combustível para automóveis, obtida a partir do refino do petróleo. Com a chegada dos motores a combustão interna, a gasolina foi considerada a melhor opção devido às suas características de alta energia de combustão, alta volatilidade e compressibilidade. Possui em sua composição, em menor quantidade, compostos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns metais. Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina possuem cadeia carbônica constituída entre quatro e doze átomos de carbonos, com ponto de ebulição variando entre 30 e 220 °C e são classificados em parafinas, olefinas, aromáticos e naftênicos, e suas concentrações dependem do tipo de petróleo e processo utilizados durante a produção (BRASIL *et al.*, 2014).

A gasolina é composta por uma mistura de naftas oriundas de diferentes processos de refino, como a destilação atmosférica, craqueamento térmico ou catalítico, entre outros, que contém variados teores de diversos tipos de hidrocarbonetos (BORSATO *et al.*, 2009).

Para comercialização, a gasolina é classificada em relação à presença de oxigenados, à presença de aditivos e ao poder antidetonante.

Em referência à adição de oxigenados, atualmente é colocado etanol anidro, e a gasolina é dividida em tipo A, B e C. A gasolina do tipo A é a gasolina comercializada pelas refinarias e entregue diretamente às distribuidoras, e não é adicionado etanol. A gasolina do tipo B é de uso exclusivo das Forças Armadas. E a gasolina do tipo C é aquela gasolina comercializada nos postos de combustíveis e é adicionado etanol anidro conforme legislação vigente. Toda gasolina automotiva comercializada no Brasil deve receber a adição de etanol anidro, conforme Lei Federal nº 10.203/2001.

Os oxigenados foram introduzidos na gasolina nos Estados Unidos para reduzir as emissões de monóxido de carbono (CO) dos gases de escapamento em locais de grande poluição. A maioria dos oxigenados usados na gasolina são álcoois e éteres que contém de um a seis átomos de carbono em sua estrutura. O MTBE (metil-terc-butil-éter) já foi empregado no lugar do etanol no Rio Grande do Sul, por

nove anos, num momento de grande falta de etanol no mercado brasileiro. O Rio Grande do Sul não produz álcool para uso automotivo devido a razões climáticas. Outros oxigenados utilizados em vários países são: ETBE (etil-terc-butil-éter), DIPE (di-isopropil-éter), TAME (terc-amil-éter) e o IPA (álcool isopropílico).

Em relação ao poder antidetonante, a gasolina brasileira é classificada em Comum e Premium, de acordo com a Resolução nº 57/2011 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível), porém, também é comercializada a gasolina *Podium*.

A Gasolina Comum possui octanagem mínima de 87 unidades, medida pelo Índice Antidetonante (IAD). A Gasolina classificada como Premium é um combustível de maior octanagem, com mínimo de 91 para o IAD. A Gasolina *Podium* é comercializada apenas nos postos da rede Petrobras e tem octanagem de 97 unidades, também medida pelo IAD, é a de mais alta octanagem do mundo.

Além das citadas anteriormente, há a gasolina aditivada, que é a gasolina comum do tipo A em que são adicionados, além do etanol anidro, os chamados aditivos, como os inibidores de corrosão, os desemulsificantes, os detergentes dispersantes, que têm a finalidade de minimizar a formação de depósitos em todo o sistema de alimentação de combustível do veículo (LUZ, 2003). Esta gasolina contém um corante, adicionado no final do processo, para ser diferenciada da gasolina classificada como comum, evitando-se possíveis fraudes e adulteração do produto, porém não há legislação orientando a coloração da mesma, podendo variar conforme a distribuidora do produto. A coloração mais comum é a verde.

3.1.1 Qualidade da Gasolina

Toda gasolina automotiva deve seguir os requisitos de qualidade especificados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, atendidos por meio de controle de certas propriedades. São elas: vaporizar-se adequadamente a fim de assegurar que o motor funcione bem desde a partida até a operação; sofrer combustão apenas com a ignição pela centelha para aumentar o rendimento do motor; não gerar resíduos por oxidação ou na combustão para dificultar a formação de depósitos por onde o combustível passa; produzir queima limpa; ser estável nas condições de armazenamento; não sofrer corrosão e assegurar segurança no manuseio e transporte (BRASIL *et al.*, 2014).

Alguns outros aditivos podem ser utilizados, em pequenas quantidades, de forma a agregar benefícios à gasolina, porém, não podem prejudicar os parâmetros de qualidade e segurança já citados acima. Estes aditivos têm como benefício limpeza de válvulas e bicos injetores, melhoria na combustão, aumento do número de octanagem, entre outros.

A resolução da ANP que trata das especificações necessárias para o produto do refino do petróleo ser vendido como gasolina é a Resolução número 40 de outubro de 2013. Os requisitos necessários estão descritos na Tabela 1.

TABELA 1 – REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA ESPECIFICAÇÃO DA GASOLINA (RESOLUÇÃO 40/2013).

Característica	Unidade	Método		Gasolina C	
		Nacional	Estrangeiro	Mínimo	Máximo
Cor	-		Visual	De incolor a amarelada	
Aspecto	-	NBR 14954	ASTM D-4176	Límpido e isento de impurezas	
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	NBR 7148 NBR 14065	ASTM D-1298 e D-4052	Anotar	
MON - Número Octano Motor	-	-	ASTM D-2700	82	-
IAD – Índice Antidetonante	-	-	ASTM D-2699 e D-2700	87	-
Pressão de Vapor a 37,8 °C	kPa	NBR 14149 NBR 14156	ASTM D-4953, D-5191, D-5482 e D-6378	-	69
Teor de Enxofre	mg/kg	-	ASTM D-2622, D-3120, D-5453, D-6920 e D-7039	-	50
Teor de Etanol Anidro	% volume	NBR 13992	ASTM D-5501	Conforme Legislação Vigente	
Goma atual lavada	mg/100 mL	NBR 14525	ASTM D-381	-	5
10% Evaporados	°C	NBR 9619	ASTM D-86	-	65,0
50% Evaporados	°C	NBR 9619	ASTM D-86	-	80,0
90% Evaporados	°C	NBR 9619	ASTM D-86	-	190,0
PFE	°C	NBR 9619	ASTM D-86	-	215,0
Resíduo	% volume	NBR 9619	ASTM D-86	-	2,0

TABELA 1 – REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA ESPECIFICAÇÃO DA GASOLINA (RESOLUÇÃO 40/2013).

(continuação)

Característica	Unidade	Método		Gasolina C	
		Nacional	Estrangeiro	Mínimo	Máximo
Corrosividade ao cobre a 50 °C por 3h	-	NBR 14359	ASTM D-130	-	1
Aromáticos	% volume	NBR 14932	ASTM D-1319	-	35
Olefinicos	% volume	NBR 14932	ASTM D-1319	-	25
Saturados	% volume	NBR 14932	ASTM D-1319	anotar	anotar
Benzeno	% volume	NBR 15289 NBR 16441	ASTM D-3606, D-5443, D-6277 e D-6729	-	1
Período de Indução a 100 °C	min	NBR 14478	ASTM D-525	360	-
Teor de Silício	mg/kg	ICP-AES	ICP-AES	-	Anotar

Os parâmetros citados na Tabela 1 têm por objetivo, além de caracterizar o produto e apontar possíveis adulterações, como é o caso da destilação e densidade, possibilita: indicar a presença de contaminantes, por exemplo na análise de cor e aspecto; controlar as emissões atmosféricas, sendo possível através das análises do teor de hidrocarbonetos e enxofre; medir desempenho do produto, no caso das análises de MON e IAD; verificar a formação de produtos indesejáveis que prejudiquem o funcionamento do motor, que pode ser observado através das análises de goma, período de indução e corrosão.

Até o início da década de 1990, era adicionado CTE (chumbo tetraetila), que ficou conhecida como a gasolina azul, com a finalidade de melhorar o desempenho dos motores, aumentando a octanagem, resultando em maior potência e rendimento do combustível (PANTAROTO, 2007). Por ser um metal pesado, o chumbo causa problemas ambientais e para a saúde. Ele é tóxico e cancerígeno, além de desativar os catalisadores do escapamento dos automóveis, o que aumenta a emissão de poluentes. Em 1992, o Brasil foi um dos primeiros países a eliminar totalmente o uso de chumbo, na forma de CTE, da gasolina. De fato, o teor máximo de chumbo por litro de gasolina é de 0,005 g/L, pois representa o limite inferior de detecção do método ASTM D-3237 (*Standard Test Method for Lead in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy*), que caracteriza as gasolinas que são isentas de chumbo.

3.1.2 Produção de gasolina

No início da indústria do petróleo, o querosene era o principal produto de interesse, sendo a gasolina um produto secundário e indesejado. Com o surgimento dos motores com combustão interna, a gasolina tornou-se a melhor alternativa de combustível (MELLO, 2008).

Inicialmente, a gasolina obtida a partir da destilação de óleo cru era chamada de *straight-run* e não havia conversão química. Em seguida, o químico estadunidense William Merriam Burton desenvolveu o primeiro processo de craqueamento do petróleo, em que moléculas maiores quando aquecidas sob pressão, seriam quebradas em moléculas menores. Este processo ficou conhecido como Craqueamento Térmico. Sendo assim, a gasolina passou a ser produzida e não mais separada na destilação do petróleo.

Posteriormente, foi implantado o Craqueamento Catalítico, que recebeu bastante investimento especialmente durante a Segunda Guerra Mundial em virtude da demanda da gasolina de aviação. O craqueamento catalítico é um processo de quebra molecular, com condições severas de temperatura, em presença de catalisador (BRASIL *et al.*, 2014).

No final da década de 1940, iniciou-se o uso da unidade de Reforma Catalítica, que tem por objetivo converter frações de hidrocarbonetos de baixa octanagem em frações de octanagem elevada, ou seja, transformar uma nafta rica em hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos em nafta rica em hidrocarbonetos aromáticos. Na reforma catalítica, para melhorar o índice antidetonante, acontecem tanto rearranjos moleculares, como ruptura de moléculas. De acordo com as condições do processo, relativos à temperatura, pressão e catalisador, podem ocorrer conversão de naftênicos que perdem hidrogênio e são transformados em aromáticos correspondentes, rearranjos de parafinas de cadeia normal para seus isômeros de cadeia ramificada, parafinas pesadas de baixo índice de octano hidrocraqueadas em parafinas mais leves e parafinas pesadas perdem hidrogênio e formam anéis transformados em aromáticos (ALVES, 2006).

Outros processos também surgiram, com o objetivo de aumentar a octanagem da gasolina produzida no refino do petróleo, como o Hidrocraqueamento Catalítico, a Isomerização e a Alquilação.

No hidrocraqueamento catalítico, também conhecido como HCC (*Hydrocatalytic Cracking*), ocorre a quebra de moléculas presentes na carga do processo (gasóleo de vácuo, produto de baixo valor agregado) por ação de um catalisador, que atua de forma conjunta com altas temperaturas e pressões, em presença de grandes volumes de hidrogênio (BRASIL, 2014). A vantagem do hidrocraqueamento é sua plurivalência, pois a carga e condições de operação vão de naftas a gasóleos pesados, e frações resultantes com baixa quantidade de contaminantes, como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais.

A isomerização permite a transformação de parafinas lineares, que possuem baixo índice antidetonante, em parafinas ramificadas, com o mesmo número de carbonos e com índice de octanagem maior. A nafta leve é a carga da unidade de isomerização (FARIAS, 2008). A reação ocorre na presença de hidrogênio e diminui a quantidade de olefinas e aromáticos, sendo uma vantagem na questão ambiental. Outra vantagem do processo de isomerização é que a reação é ligeiramente exotérmica, não afetada pela pressão e favorecida a temperaturas baixas (DUARTE, 2016).

A alquilação é um processo de junção de duas moléculas mais leves, formando-se uma terceira molécula de maior número de octano. O produto não contém olefinas. É comum o uso da alquilação para os componentes do GLP (Gás Liquefeito de Petróleo). Ela é mais utilizada em países com alta demanda de gasolina e disponibilidade de GLP, como Japão, Canadá, México e Estados Unidos (PETROBRAS, 2003).

Ao longo dos anos, o limite de especificação de enxofre na gasolina vem reduzindo, desde a produção nas refinarias, até a gasolina usada comercialmente, com isto, é essencial a utilização de processos que permitam baixo teor deste contaminante, como é o caso da unidade de hidrodessulfurização (HDS) de nafta craqueada, que será descrita mais adiante, e a unidade de hidrotreatamento (HDT) de nafta de coque. Conforme pode-se observar na Tabela 2, em um período de 16 anos o limite máximo de enxofre na gasolina reduziu cerca de 30 vezes, passando de 1500 mg/kg em 1998 para 50 mg/kg em 2014.

TABELA 2 – LIMITE DE ESPECIFICAÇÃO DE ENXOFRE PARA A GASOLINA TIPO C.

Ano	Limite máximo de concentração (mg/kg)
1998	1500
1999	1000
2011	800
2014	50

Fonte: Autoria Própria (2019).

A redução de enxofre na gasolina proporciona uma diminuição das emissões de poluentes automotivos dos veículos com tecnologias mais modernas, minimizando os impactos causados pelos combustíveis na qualidade do ar das cidades brasileiras, já que isto é tendência mundial e ocasionou a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 18/1986, que estabeleceu o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE).

3.1.3 Tipos de naftas

Para compor a gasolina, que será comercializada pelas refinarias de petróleo, são utilizadas várias correntes de naftas do processo de refino, que, de acordo com as suas características, compõem a formulação da gasolina de forma a garantir um produto dentro da especificação exigida pela legislação.

A nafta, de acordo com BRASIL *et al.* (2014), é uma fração leve obtida a partir da destilação do petróleo, porém, também pode ser obtida a partir da fração pesada do gás natural. Ela representa os produtos que contêm propriedades entre a gasolina e o querosene. Em sua composição deve ter baixo teor de oxigenados, cloro, enxofre e alguns metais (como cobre, chumbo, mercúrio, ferro, arsênio e silício), pois os mesmos podem causar danos a equipamentos e envenenamento do catalisador utilizado no processo.

Os tipos de naftas em uma refinaria são (PETROBRAS, 2003):

- Nafta de destilação direta: é aquela obtida a partir da destilação do petróleo e que possui alto teor de hidrocarbonetos parafínicos, o que prejudica o índice de octanagem, uma vez que cadeias carbônicas lineares possuem baixo número de octano (NO).

- Nafta craqueada: é a nafta obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados, que possui alto teor de olefinas, parafinas ramificadas e aromáticos, o que eleva o índice de octanagem. Contém elevado teor de diolefinas e enxofre, possibilitando grande tendência à formação de gomas. Esta nafta corresponde à maior fração de gasolina produzida, chegando a compor 75 % do volume total. A nafta pode ser obtida a partir do craqueamento térmico ou catalítico, porém este último é mais eficiente, por isto os processos de craqueamento térmico estão sendo transformados em craqueamento catalítico. Entre as vantagens do craqueamento catalítico em relação ao térmico estão: maior isomerização das olefinas, maior produção de aromáticos, menor produção de diolefinas, entre outros.

A nafta craqueada necessita de tratamento em consequência da produção de gasolina com teor ultrabaixo de enxofre (UTBE). Este tratamento ocorre na unidade de hidrodessulfurização seletiva (HDS) que reduzirá o teor de enxofre e promoverá a saturação das diolefinas, que foram produzidas durante o craqueamento.

- Nafta de coqueamento: nafta obtida a partir de resíduos da refinaria, geralmente o resíduo da destilação à vácuo, que é submetido à altas temperaturas e permite a quebra de moléculas de elevada massa molecular. É um intermediário que possui baixo teor de enxofre e de olefinas, e apresenta baixo número de octano, sendo um produto instável. É necessário que esta nafta passe por uma unidade de hidrotratamento antes de ser incorporada à gasolina. É comum a utilização desta nafta como carga da unidade de craqueamento catalítico, que posteriormente forma a nafta craqueada.

- Nafta reformada: produto da unidade de Reforma Catalítica que converte hidrocarbonetos parafínicos (provenientes da nafta de destilação direta) e naftênicos em hidrocarbonetos aromáticos, e possui baixo teor de enxofre e elevado NO. Sua composição permite alta qualidade em termos de hidrocarbonetos aromáticos, podendo ser utilizado para a produção de BTX (benzeno, tolueno e xileno).

- Nafta alquilada: nafta de alta octanagem devido à presença de iso-parafinas obtidas pela junção de parafinas e olefinas.

- Nafta isomerizada: nafta leve de octanagem elevada devido à presença de iso-parafinas obtidas a partir de naftas com alto teor de n-parafinas.

Além disso, as naftas também são classificadas como leves ou pesadas, dependendo da temperatura de corte da destilação. Em síntese, naftas leves são intermediários parafínicos que compõem a corrente de gasolina e normalmente são

destinadas para o craqueamento quando dispõem de uma quantidade de parafinas superior a 75 %, para serem produzidas as olefinas leves. A nafta pesada é naftênica e é destinada à Reforma Catalítica quando o teor de parafinas for menor do que 65 %, com a intenção de se obterem os compostos aromáticos (BRASIL *et al.*, 2014). Algumas naftas pesadas podem ser utilizadas para reduzir a viscosidade do asfalto.

3.1.4 Análises de Estabilidade da gasolina

A gasolina automotiva deve atender um mínimo de resistência à degradação por oxidação, cuja velocidade depende da sua composição química, existência de oxigênio no ambiente, exposição à luz, temperatura (de acordo com a posição geográfica, a temperatura durante o armazenamento será maior) e o tipo de reservatório onde o produto está armazenado (com teto fixo ou flutuante, pois o primeiro permite maior contato com o oxigênio, uma vez que haverá um espaço vazio). Todos estes fatores são responsáveis pela formação de depósitos desde a produção até a queima nos motores, pois a estocagem pode levar algum tempo no tanque da refinaria, da distribuidora, do posto de serviço e até mesmo no próprio tanque de combustível do veículo (DANTAS *et al.*, 2004). A degradação por oxidação forma a goma, um polímero de coloração escura, que fica dissolvida no combustível até que o mesmo evapore, porém ela se mantém aderente nas superfícies como uma espécie de resina insolúvel.

De acordo com D'Ornellas (1996), a evaporação ocorre diversas vezes no sistema de combustível dos motores, propiciando as condições para o acúmulo da goma formada, ocasionando desde problemas de regulagem dos motores, depósitos nos bicos injetores, na bomba e sistema de alimentação, nos tanque, nos filtros restringindo o fluxo de combustíveis, ou até aprisionamento da haste das válvulas de admissão e outros danos que diminuem o rendimento do motor.

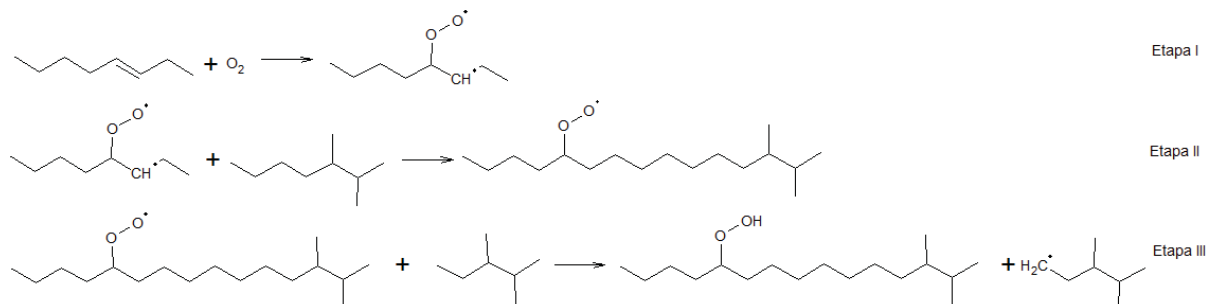
Hidrocarbonetos olefínicos, obtidos principalmente da nafta craqueada, como as diolefinas conjugadas, são os compostos da gasolina mais suscetíveis ao processo de oxidação. Abaixo da temperatura ambiente se combinam lentamente com o oxigênio do ar e as reações passam a ficar rápidas com o aumento da temperatura do combustível. Concentrações baixas de compostos sulfurados,

nitrogenados e oxigenados, também contribuem no processo de degradação do combustível (ALVES, 2006), assim como os compostos policíclicos e aromáticos.

Em relação à estabilidade dos constituintes da gasolina, os grupos de compostos estão dispostos de acordo com a seguinte classificação decrescente: parafinas > naftênicas > olefinas > diolefinas (PEREIRA e PASA, 2006).

A oxidação de hidrocarbonetos durante a estocagem é inevitável e se inicia através da formação dos radicais peróxido e hidroperóxido e é catalisada pela presença de certos metais pesados, como o cobre, ou mesmo pela presença de outros hidrocarbonetos, que resultam em goma e produtos ácidos. Assim sendo, ao entrar em contato com o oxigênio do ar, a dupla ligação do hidrocarboneto insaturado é rompida, e forma-se um composto radical (Figura 1, etapa I, peróxido), que por sua vez reage com outros hidrocarbonetos, iniciando-se uma reação em cadeia que forma um composto polimérico (Figura 1, etapa III). Como resumiram Nagpal *et al.* (1995), o que acontece é que radicais livres e peróxidos promovem uma reação em cadeia e são os produtos intermediários desta auto-oxidação, obtendo-se produtos estáveis finais na forma de goma.

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO INICIAL DE FORMAÇÃO DE GOMA.



Fonte: Adaptado de (CAMPOS *et al.*, 1990 e ANDRADE, 2004).

Esse material polimérico continua em solução no estágio primário de sua formação, contudo, por meio de novas reações químicas, pode precipitar-se na forma de material sólido ou coloidal com o aquecimento (ANDRADE, 2004). Os radicais livres também são polimerizados, dando origem a moléculas de alta massa molecular que se depositam no tanque de armazenamento de combustível, ou seja, a goma. A reação em cadeia só finda na presença de um antioxidante por reações que levam a formação de produtos que não são radicais livres, devido a presença de um hidrogênio que reagirá com o radical peróxido.

Para assegurar a qualidade da gasolina e minimizar as condições oxidantes durante a estocagem, são utilizados aditivos em dois pontos de armazenamento do produto: nas refinarias, com a adição de antioxidante, e nos centros de distribuição, com a incorporação de detergente e controlador de depósitos (*BRASIL et al., 2014*).

Muitos trabalhos têm sido realizados recentemente com o intuito de propor aditivos antioxidantes para melhorar a estabilidade à oxidação da gasolina, porém ainda é um desafio diminuir a formação de depósitos causadas pelo armazenamento do combustível. Um trabalho publicado por Dantas *et al.* (2008), realizado com amostras de naftas craqueadas, fornecidas por uma refinaria de Cubatão, sintetizou compostos a partir do β -naftol para gerar novas substâncias antioxidantes. Os compostos derivados foram adicionados às naftas e estas foram submetidas a ensaios de oxidação, como o Período de Indução, e ensaios de armazenamento, como a Goma Lavada. O composto sintetizado 6-(n-etil-n-dietilamina)- β -naftol, apresentou o melhor comportamento antioxidante após o armazenamento, enquanto que o composto formado pela mistura de amino- β -naftol e 1,6-di-amino- β -naftol obteve melhor desempenho na avaliação da oxidação acelerada, quando misturada com o produto comercial conhecido como Santoflex, sendo classificados como bons inibidores de oxidação.

3.1.4.1 Goma Atual

O propósito da análise de goma atual, exigido na especificação pela ANP, é verificar a quantidade de produtos de oxidação que é formada durante a evaporação do combustível sob condições controladas de temperatura e fluxo de ar. As condições do procedimento de análise são descritos pela norma ASTM D-381, Standard Test Method for Determination of Gum Content in Fuels by jet evaporation. A Resolução 40/2013 da ANP determina que o teor máximo de goma permitido é de 5 mg/100 mL, conforme citado na Tabela 1.

Para os motores modernos, a formação de goma é o item mais importante para manter a integridade dos mesmos, pois valores maiores do que 20 mg/100 mL podem levar à formação de depósitos nas hastes das válvulas de admissão, podendo travá-las abertas, recebendo então o impacto do pistão, sendo capaz de ocasionar a quebra do motor.

Entre outras coisas, neste resíduo estão os aditivos do combustível e produtos de alto ponto de ebulição, por esse motivo, procede-se com uma lavagem com n-heptano. O que sobra é chamado de goma lavada e esta etapa é necessária para remover resíduo de evaporação, de modo que a goma possa ser determinada (COSTA, 2007).

Portanto, uma menor quantidade de compostos insaturados na formulação da gasolina permite que o produto tenha uma menor formação de goma, garantindo a qualidade durante o armazenamento do mesmo.

3.1.4.2 Período de Indução

A análise do Período de Indução representa a goma formada durante o envelhecimento. A gasolina produzida é avaliada por meio do método ASTM D-525, Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method), conforme a especificação vigente, em que o combustível é colocado em um recipiente de aço, que é inicialmente cheio com oxigênio, a pressão de 100 psi e, em seguida, é mantido aquecido a 100°C (condições aceleradas de oxidação). Ao acontecer uma diminuição brusca de pressão, é considerado o ponto de quebra, chamado *breakpoint*. O tempo para a amostra atingir esse ponto, desde o início do aquecimento, é o período de indução.

A especificação brasileira exige que o valor mínimo de tempo seja 360 minutos, para que a mesma seja comercializada. Valores abaixo de 240 minutos indicam problemas de instabilidade. Como esse item está relacionado com o tempo que a amostra pode ficar estocada, e a cada 60 minutos de análise representa um mês de armazenamento, então a gasolina poderá ficar armazenada por até 6 meses.

Este método pode ser empregado como uma indicação da tendência da formação da goma em armazenamento da gasolina no motor. Porém, é importante ressaltar que a sua correspondência com a formação de goma durante o armazenamento pode variar em diferentes condições e com diferentes gasolinas.

3.1.5 Octanagem

A gasolina é utilizada para motores que operam sob o ciclo Otto, como automóveis, motocicletas, pequenas embarcações, motosserras, roçadeiras, entre outros, que gera energia mecânica a partir da descarga térmica causada pela combustão da gasolina, que produz gases a elevada temperatura e pressão. A energia mecânica produzida é na forma de movimento (BRASIL *et al.*, 2014).

O índice de octano, ou octanagem, é uma medida da capacidade do combustível de resistir à detonação espontânea, ou resistência à auto-ignição. O poder antidetonante é um dos parâmetros de medição da qualidade da gasolina, e é determinado de acordo com normas internacionais, como a ASTM D-2699 (Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel) e D-2700 (Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel). O equipamento padrão consiste em um motor monocilíndrico, desenvolvido pelo Cooperative Fuel Research Committee (CFR), com taxa de compressão variável e um medidor do número de batidas do motor por unidade de tempo (“knockmeter”). A escala do medidor de detonação varia de zero, que corresponde ao poder antidetonante do n-heptano, a 100, combustível com características iguais às do iso-octano (2,2,4 trimetilpentano). Alguns compostos têm um poder antidetonante maior que o iso-octano e, portanto, possuem octanagem maior que 100, como é o caso de compostos aromáticos, éteres e álcoois de baixo peso molecular. Uma gasolina com NO igual a 84, por exemplo, apresenta a mesma resistência à detonação por compressão que uma mistura com 84% de iso-octano e 16% de n-heptano.

Durante o funcionamento do motor, a gasolina do tanque de combustível é enviada para o sistema de injeção, que tem a função de nebulizar o combustível em quantidade suficiente, e este, parcialmente vaporizado, mistura-se com uma certa quantidade de ar. Então, a mistura penetra no cilindro, através da válvula de admissão. O pistão no interior do cilindro movimenta-se para baixo até o Ponto Morto Inferior (PMI), momento em que se fecha a válvula de admissão.

A mistura é comprimida, com a subida do pistão até o Ponto Morto Superior (PMS), e explode sob a ação de uma faísca elétrica produzida pela vela do motor. É importante ressaltar que, mesmo com a elevada temperatura e pressão dentro da câmara, a mistura não deve entrar em combustão espontânea, pois se isto acontecer prejudica o trabalho do motor, diminuindo sua potência e rendimento

(LUZ, 2003). A combustão só deve iniciar após a emissão de uma centelha pelo sistema de ignição, que acontece um pouco antes do pistão alcançar o PMS, daí vem a importância do combustível ser resistente à detonação. É necessário que, para evitar esta auto-ignição, sejam modificados alguns parâmetros no motor, como a temperatura da água de refrigeração, temperatura de admissão do ar, relação ar/combustível, entre outros.

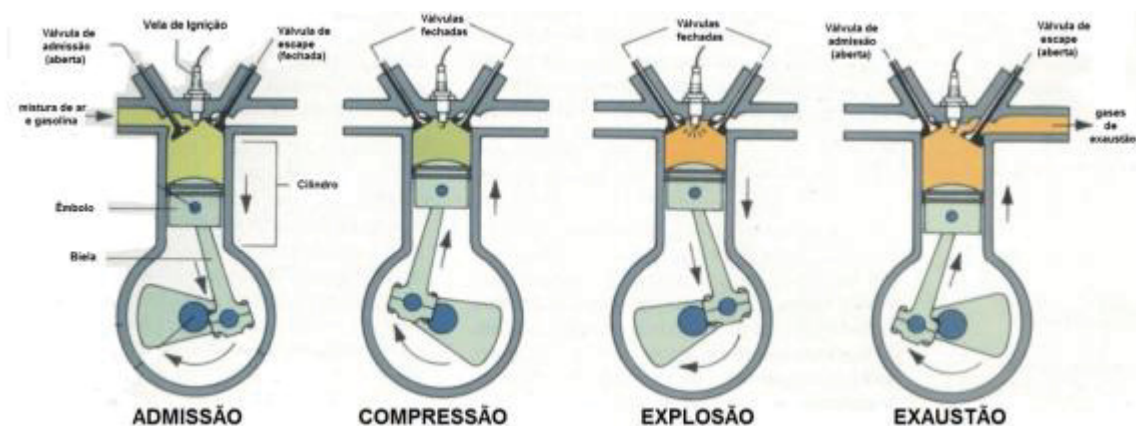
A alta temperatura e pressão dos gases ao se expandirem, forçam o pistão para baixo, alcançando o PMI, e transformam a energia térmica em energia mecânica na forma de movimento.

Por último, o pistão sobe novamente e libera os gases de combustão, através da abertura da válvula de descarga. Então o processo é iniciado com nova quantidade de gasolina e ar.

Além de vaporizar-se e evitar a detonação espontânea, a gasolina automotiva deve facilitar a partida do motor vaporizando-se suficientemente a frio, produzir o mínimo de resíduos por combustão, não ser corrosiva, não formar quantidade excessiva de poluentes durante a queima e oferecer segurança. Com isto, serão evitados entupimentos e danos às peças do motor, além de não produzir maiores danos ambientais (LUZ, 2003).

O motor ciclo Otto dos automóveis é um motor de quatro tempos, conforme representado na Figura 2, podendo ser também de dois tempos, em que a admissão, compressão, combustão e descarga ocorrem apenas em uma subida e uma descida do pistão.

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DO MOTOR CICLO OTTO COM QUATRO TEMPOS.



Fonte: NEGRY (2015).

A octanagem que o motor precisa naquele instante depende não só do projeto do motor, mas também de suas condições de operação.

A variação da resistência à detonação na gasolina depende da sua composição química. A incorporação de mais alcanos ramificados, olefinas, aromáticos, álcoois e éteres visa aumentar o NO. Via de regra, as n-parafinas possuem valores de NO que aumentam à medida que diminui o peso molecular da série homóloga, enquanto que as iso-parafinas apresentam melhores características que as n-parafinas. É comprovado experimentalmente que, quanto mais ramificada é a cadeia carbônica, mais resistente à compressão ela é, sendo assim, apresenta um melhor desempenho quando se trata de motores à explosão (FARIAS, 2008). Os naftênicos apresentam maior resistência à detonação do que as n-parafinas e iso-parafinas. Os compostos olefínicos e os aromáticos são os que mais contribuem para o aumento da octanagem da gasolina, sendo os aromáticos os mais resistentes (ANDRADE, 2004). Assim sendo, os hidrocarbonetos dispõem da seguinte tendência à detonação, quando consideradas cadeias de mesmo número de carbono:

n-parafinas > iso-parafinas > naftênicos > olefínicos > aromáticos

A octanagem da gasolina varia no mundo todo, pois irá depender do tipo de petróleo do qual é obtida, das condições e processos aos quais é submetida e, principalmente, da legislação vigente. No Brasil, além da aplicação do valor do MON (Motor Octane Number), que representa a utilização do motor em condições mais severas, de alta rotação e plena carga (900 rpm), é utilizado como parâmetro para classificação da gasolina o cálculo do índice antidetonante que é feito através da média aritmética entre dois métodos: RON (Research Octane Number), que representa a melhor resistência à detonação do combustível em condições de baixa rotação (600 rpm), e o MON. O IAD é um parâmetro importante, pois não existe um método que consiga considerar as adversidades do percurso, uma vez que as condições na estrada podem ser diversas (ANDRADE, 2004). Um comparativo de algumas gasolinas em alguns países é exposto na Tabela 3, em que se observa que a gasolina brasileira possui elevados índices antidetonante em comparação com o combustível em escala mundial. É importante ressaltar que estes valores são dos combustíveis vendidos nos postos de gasolina, ou seja, já foi colocado aditivo respeitando a legislação local.

TABELA 3 – OCTANAGEM DAS GASOLINAS COMERCIALIZADAS EM ALGUNS PAÍSES.

	MON	RON	IAD
Brasil			
Comum	82		87
Premium			91
Podium			97
Estados Unidos			
Regular	82		87
Midgrade			89
Premium			91
Comunidade Europeia			
Super	85	95	
Super Plus	88	98	

Fonte: Autoria Própria (2019).

Nos carros modernos, o sistema de injeção eletrônica permite que o motor se adapte ao combustível e não apresente problemas quando abastecidos com gasolinas de diferentes NO. Porém, se for abastecido com uma gasolina de menor octanagem, haverá prejuízo de desempenho ou de consumo (BORSATO *et al.*, 2009).

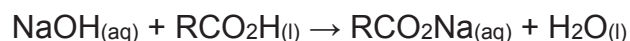
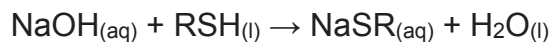
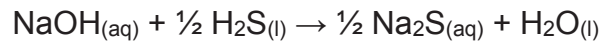
Outra análise que também permite verificar o desempenho da gasolina, conforme Borsato *et al.* (2009), é a destilação, pois nela é verificada a temperatura nos pontos de 10 % de evaporados, 50 % de evaporados, 90 % de evaporados, o PFE e o resíduo. A temperatura de 10 % de evaporados representa a situação de partida, assim, se o produto tiver uma vaporização adequada, o motor entrará em pleno funcionamento com o menor número de rotações possíveis, tornando a partida rápida. A temperatura dos 50 % evaporados deve ser no máximo 80 °C, já que reflete na rápida evaporação do combustível com o motor quente em marcha. Os 90 % evaporados, PFE e resíduo, definem o teor de hidrocarbonetos com alto ponto de ebulição, que podem formar depósitos na câmara de combustão, além de diluir o óleo lubrificante.

Conforme foi dito anteriormente, os compostos orgânicos oxigenados são adicionados à gasolina para aumentar a resistência à detonação e para reduzir a emissão de monóxido de carbono.

É importante ressaltar que a octanagem não tem relação com o poder calorífico, uma vez que este está relacionado à energia liberada quando o hidrogênio e o carbono são oxidados para formar gás carbônico e água, enquanto que a octanagem é a capacidade antidetonante e está relacionada à temperatura de autoignição e à estrutura química do combustível. Os compostos oxigenados, por exemplo, possuem baixos valores de poder calorífico, mas alto valor de octanagem.

3.2 UNIDADE DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO

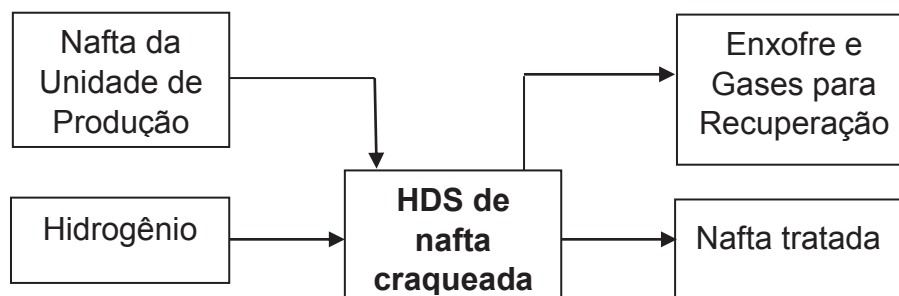
Inicialmente, frações leves do petróleo, como GLP e gasolina, passam por um processo de dessulfurização, que consiste em um tratamento por lavagem com hidróxido de sódio com concentração variando entre 15 e 20 % para remoção de parte do H₂S, mercaptanas (R-SH) e alguns compostos ácidos (BORSATO *et al.*, 2009). As reações ocorrem conforme esquematizado abaixo:



Os sais resultantes das reações são dissolvidos na soda do tratamento, uma vez que são solúveis na mesma.

Na produção da gasolina S-50 (50 ppm de enxofre), todas as gasolinas da unidade de produção são tratadas com hidrogênio, a pressões elevadas e alta temperatura, na presença de catalisador, conforme Figura 3. O enxofre presente nas moléculas da gasolina é substituído por hidrogênio.

FIGURA 3 – PRODUÇÃO DE GASOLINA S-50.

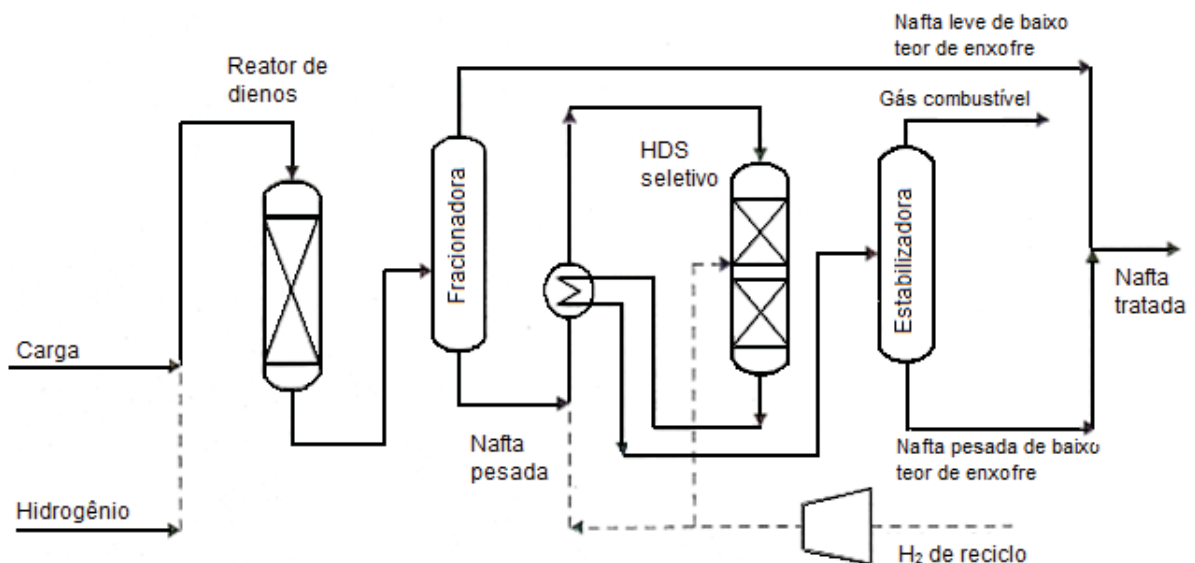


Fonte: Adaptado de (PETROBRAS, 2014).

Durante o craqueamento térmico ou catalítico de frações do petróleo, podem ser formados hidrocarbonetos insaturados alifáticos, tais como olefinas e diolefinas. Para minimizar a formação desses compostos e tornar os combustíveis mais estáveis, as condições de craqueamento devem ser otimizadas. Por esta razão, os dienos conjugados são removidos dos combustíveis, geralmente por hidrogenação, embora esta remoção não esteja totalmente concluída.

A utilização de um processo convencional de hidrodessulfurização (HDS) para tratamento de nafta reduz o número de octanagem devido à saturação das olefinas, uma vez que ela é mais fácil de ocorrer do que a remoção do enxofre (BRASIL *et al.*, 2014). Tecnologias desenvolvidas, como o processo comercial CD Hydro, Scanfinning (da ExxonMobil) e o Prime G+ (da Axens), permitem o hidrotratamento seletivo, que proporciona a dessulfurização com saturação mínima das olefinas utilizando-se de um catalisador seletivo (um metal – platina, ródio, paládio, cobalto, molibdênio – finamente depositado no suporte, normalmente alumina, sílica ou óxido de terras raras) e condições especiais de processamento, para perda mínima de número de octano. Um exemplo deste processo é demonstrado na Figura 4, que foi desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP) juntamente com a Axens e é comercializado como Prime G+.

FIGURA 4 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE NAFTA CRAQUEADA.



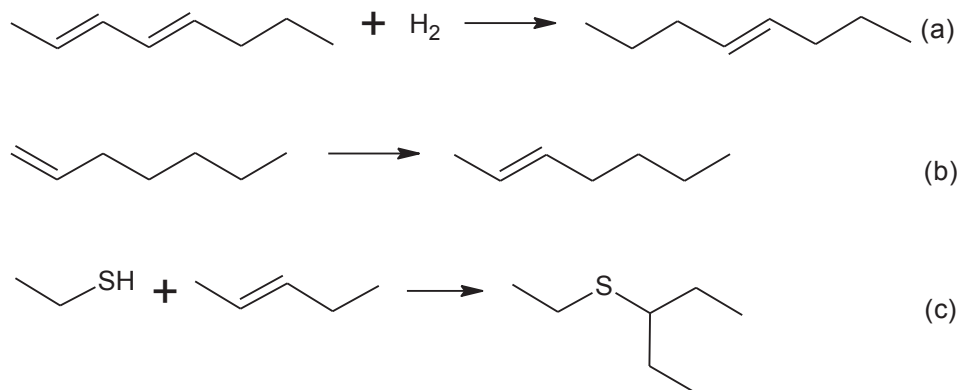
Fonte: BRASIL *et al.* (2014).

A seção de HDS tem dois estágios objetivando diminuir o teor de enxofre conforme especificação do produto, transformando o enxofre orgânico em H_2S ,

preservando a octanagem e limitando o consumo de hidrogênio. A unidade irá realizar a hidrogenação seletiva das diolefinas e converter espécies leves de enxofre em compostos mais pesados, para que então sejam separados na torre fracionadora e enviados para os reatores da seção de HDS (FAHIM *et al.*, 2012). Em torno de 90 % das diolefinas são convertidas em olefinas.

Na primeira etapa da hidrogenação seletiva (SHU), a nafta entra em contato com hidrogênio para acontecer saturação das diolefinas, isomerização das olefinas e a conversão dos compostos de enxofre, como mercaptanas e sulfetos leves em compostos de enxofre mais pesados. Um exemplo de cada reação é exposto na Figura 5.

FIGURA 5 – EXEMPLOS DAS REAÇÕES QUE OCORREM NA UNIDADE DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA. (a) HIDROGENAÇÃO DAS DIOLEFINAS, (b) ISOMERIZAÇÃO DAS OLEFINAS, (c) CONVERSÃO DE MERCAPTANAS LEVES EM PESADAS.



Fonte: Autoria Própria (2019).

A redução na quantidade de diolefinas conjugadas impede as reações de polimerização em outras partes do processo, que causariam um aumento na queda de pressão e subsequente da unidade, além da redução do ciclo de vida do catalisador. A formação de polímeros é a maior causa de paradas das unidades quando processam nafta craqueada (MIGUEL e PASSINI, 2010).

A torre fracionadora recebe a nafta craqueada, rica em olefinas, que foi tratada no reator de dienos, e separa em duas correntes: a nafta leve craqueada (LCN), que vai diretamente para a composição da gasolina, e a nafta pesada craqueada (HCN), que sai pelo fundo da torre fracionadora e será tratada pela HDS. A LCN que sai do topo da torre fracionadora concentra as olefinas, enquanto que a HCN concentra o enxofre para tratamento.

No processo de hidrodessulfurização (ou hidrotratamento) a nafta HCN é misturada com hidrogênio, a pressões elevadas (de vinte a trinta vezes a pressão atmosférica), e aquecida (cerca de 300 °C). A mistura pressurizada e aquecida passa sobre o catalisador nos reatores, onde ocorrem as reações de substituição do enxofre pelo hidrogênio. Por fim, entra na seção de estabilização, onde o enxofre removido é retirado da unidade na forma de gás sulfídrico, e recuperado para comercialização nas unidades de recuperação de enxofre (FAHIM *et al.*, 2012), conforme Figura 4.

3.2.1 Dienos Conjugados

As olefinas são compostos formados por cadeias carbônicas que possuem duplas entre carbonos em sua estrutura, sendo também conhecidas como alcenos. A fórmula geral das olefinas é C_nH_{2n} .

As olefinas não estão naturalmente presentes nos óleos crus, mas são formadas durante processos de conversão, especialmente no craqueamento, e não são consideradas estáveis.

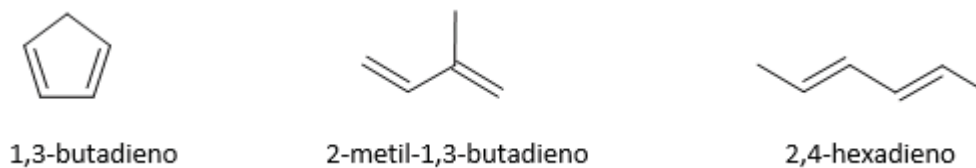
Para estabilizar as olefinas, é colocado na gasolina antioxidantes como o 2,6-ditercetil-4-metilfenol, e também desativadores de metais, o que reduz o efeito catalítico dessas espécies químicas que promovem a oxidação (BORSATO *et al.*, 2009).

Contudo, em seu estudo, Pereira e Pasa (2006) concluíram que nem todas as olefinas são precursoras de goma e que as frações contendo olefinas lineares e não conjugadas são adequadas para produzir gasolinas de elevada estabilidade.

Neste estudo, as olefinas de interesse são as consideradas instáveis, aquelas que promovem a polimerização, as chamadas diolefinas conjugadas, ou dienos conjugados, que afetam a qualidade da gasolina, ocasionando situações indesejáveis nos mais diversos processos que as utilizam.

Os dienos conjugados são compostos que possuem cadeia carbônica com duplas ligações alternadas entre carbonos, como é o caso do 1,3-ciclopentadieno, 2-metil-1,3-butadieno e o 2,4-hexadieno, representados na Figura 6.

FIGURA 6 – FÓRMULA ESTRUTURAL DE DIENOS CONJUGADOS.



Fonte: Autoria Própria (2019).

3.2.2 Influência dos dienos conjugados na corrente de nafta e na gasolina

As olefinas melhoram o índice de octanagem da gasolina, porém, diminuem a qualidade dos produtos devido à sua fácil oxidação e polimerização.

A oxidação e polimerização das olefinas presentes, influenciam na estabilidade da gasolina, pois alteram-se suas características, formando-se principalmente goma durante o uso ou armazenamento do produto, especialmente por conta da ação do ar ou do calor. Esta oxidação também é influenciada pela quantidade e tipo de hidrocarbonetos insaturados dos quais a amostra é composta (D'ORNELLAS *et al.*, 1996).

Para a unidade de hidrodessulfurização, que objetiva reduzir a quantidade de enxofre presente na amostra, as diolefinas conjugadas são prejudiciais para o bom funcionamento do processo, uma vez que são precursoras de goma e causam o entupimento dos leitos catalíticos e da bateria de pré-aquecimento, provocando perda na carga da unidade (MIGUEL e PASSINI, 2010).

Além disso, se a taxa de conversão dos dienos conjugados em olefinas for baixa, será necessário aumentar a temperatura do reator de remoção de enxofre, o que ocasiona a desativação do catalisador utilizado na unidade e, conseqüentemente, diminui o tempo de campanha da mesma, que é o período em que a unidade de hidrodessulfurização opera até a parada para manutenção.

3.3 DETERMINAÇÃO DE DIENOS CONJUGADOS

Diante da problemática apresentada, por conta da presença das olefinas nas correntes de naftas que compõem a gasolina, em especial, os dienos conjugados, faz-se necessária a quantificação dos mesmos através de um método rápido e confiável. A análise destes dienos conjugados proporciona o controle da formação

do depósito, visto que ao se determinar os dienos conjugados, por exemplo, consegue-se definir se é necessário realizar o pré-tratamento de alguma corrente de processo da refinaria através do uso de um saturador de diolefina, objetivando-se evitar incrustações durante o processamento (ANDRADE, 2010).

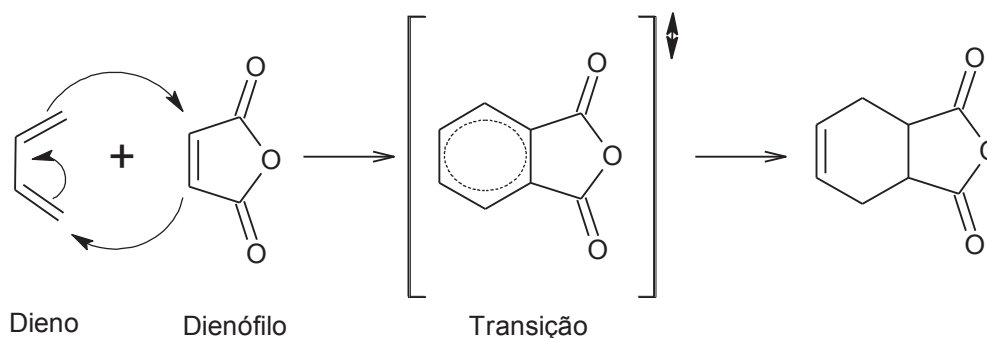
3.3.1 Determinação de dienos conjugados pelo método UOP-326

A metodologia utilizada pela norma UOP-326 fornece o teor de diolefinas conjugadas em amostras de destilados de hidrocarbonetos leves debutanizados, desde que as amostras apresentem PFE maior do que 204 °C, até óleos de secagem pesados usando titulação. É considerado um método semi-quantitativo, pois a reação não é seletiva, podendo acontecer com álcoois, tióis e nitrogênio básico (como aminas, por exemplo), que utiliza o anidrido maleico como agente de derivatização.

A quantificação direta dos dienos conjugados é inviável, pois é necessário ocorrer a adição nas duplas ligações e, a partir do composto formado, realizar a determinação.

Conforme descrito na norma, o anidrido maleico é colocado em refluxo com uma amostra de hidrocarbonetos por 3 horas, e é consumido na reação pelos dienos, seguindo o mecanismo de Diels-Alder, conforme mostrado na Figura 7.

FIGURA 7 – MECANISMO DA REAÇÃO DE DIELS-ALDER PARA UMA DIEOLEFINA CONJUGADA.



Fonte: Adaptado de (SOLOMONS *et al.*, 2018).

A reação é uma cicloadição e acontece pela presença de um dienófilo (anidrido maleico) com um grupo retirador de densidade eletrônica (carbonila) e um dieno conjugado.

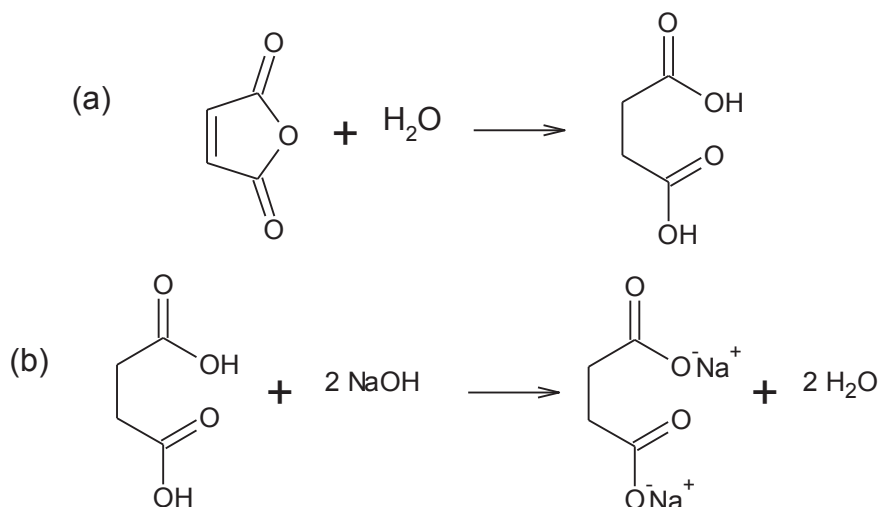
Este tipo de mecanismo da reação foi proposto por dois químicos alemães, chamados Otto Paul Hermann Diels e Kurt Alder, com o objetivo de identificar hidrocarbonetos diênicos e obter hidrocarbonetos cíclicos saturados. A elevada régio e estereosseletividade tipicamente exibidas por esse processo pericíclico e sua simples execução tem contribuído para a sua popularidade. Na aplicação da reação de Diels-Alder, os dienos conjugados reagem com excesso de anidrido maleico (dienófilo – composto com uma dupla ligação ou um par de elétrons disponível para fazer a ligação), devido à movimentação simultânea dos elétrons (SOLOMONS *et al.*, 2018).

A reação é uma adição pericíclica, que pode ser intramolecular ou intermolecular, ocorrendo sob uma variedade de condições experimentais, em que o estado de transição da molécula tem geometria cíclica, anéis de seis membros, e duas ligações π (pi) são perdidas, enquanto duas ligações σ (sigma) são formadas, conforme Figura 7. Ela ocorre em uma etapa, uma vez que a quebra e a formação das ligações são simultâneas. Dienos conjugados podem ser reativos nas cicloadições desde que as duas ligações duplas assumam uma geometria cisóide. O dieno conjugado trans resultaria em um anel de seis membros muito desfavorável energeticamente. Dienos cíclicos são normalmente mais reativos do que aqueles de cadeia aberta. O efeito eletrônico causado pelos substituintes dos dienos conjugados influencia na taxa de cicloadição (FRINGUELLI e TATICCHI, 2002).

A reação possui uma alta energia de ativação, o que faz com que ela aconteça em baixa velocidade. Dienófilos com grupos carbonila ou nitrila ligados à dupla ligação que reagirá com o dieno aumentam a sua reatividade, permitindo reações com temperaturas mais amenas e com maior rendimento. O anidrido maleico é um dienófilo muito forte, pois possui dois grupos carbonila que retiram elétrons nos átomos de carbono vizinhos à ligação dupla. A localização dos grupos que retiram os elétrons e que liberam elétrons no dienófilo e no dieno podem ser invertidas sem reduzir o rendimento dos produtos.

No procedimento da norma, o anidrido maleico que não reagiu é hidrolisado (Figura 8a), o que o converte em ácido maleico, e extraído da mistura reacional, para então ser titulado com hidróxido de sódio em concentração de 1 mol/L (Figura 8b). A determinação do volume pode ser realizada tanto com um indicador ácido base, quanto por titulação potenciométrica.

FIGURA 8 – REAÇÃO DE HIDRÓLISE E QUANTIFICAÇÃO DO ÁCIDO MALEICO.



Fonte: Autoria Própria (2019).

O resultado, expresso como valor de dienos (DV), representa a quantidade de iodo (I_2) necessária para adicionar aos dienos conjugados contidos em 100 g de amostra, sendo que 1 mol dos dienos conjugados necessitam de 2 mols de iodo para serem consumidos, conforme Equação 1.

$$\text{Valor de dienos} = \frac{(B - A)(M)(12,69)}{W} \quad \text{Equação 1}$$

em que A representa o volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação da amostra (em mL), B indica o volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação do branco (em mL), M é a molaridade da solução de hidróxido de sódio (em mol/L), W é a massa da amostra (em gramas) e 12,69 é dado conforme a Equação 2.

$$12,69 = \frac{(126,9)(100)}{(1000)} \quad \text{Equação 2}$$

Na qual, 126,9 é a metade massa molecular do I_2 , uma vez que a reação ocorre na proporção de 1:2, 100 é a quantidade de amostra por definição do valor de dienos e 1000 é o valor de litros (L) convertidos para mL.

O intervalo de quantificação, definido pela norma, para o valor de dieno é de 1,2 a 100 mg/g de anidrido maleico e o desvio padrão relativo (RSD) é de 8 % (ANDRADE, 2004).

Entre as desvantagens desta metodologia estão: alto tempo de dedicação para a realização da mesma (cinco horas, conforme descrito na norma), exigindo uma alta relação homem/hora já que requer muita manipulação; algumas diolefinas podem não reagir completamente, como é o caso do 2,5-dimetil-2,4-hexadieno por conta do impedimento estérico, por exemplo; alguns compostos, como os álcoois

primários, tióis e aminas podem ser reativos. Um exemplo, citado na própria norma, é o antraceno que reage com o anidrido maleico como se fosse um dieno, alterando assim o resultado.

3.3.2 Determinação de dienos conjugados pelo método IFP-9407

O conteúdo de diolefinas conjugadas pelo método francês IPF-9407 é determinado com base na reação de dienos conjugados com anidrido maleico, de acordo com a reação de Diels-Alder, assim como o método UOP-326, porém, o resultado é expresso em MAV (Valor de Anidrido Maleico) que é definido como a quantidade, em miligramas, de anidrido maleico reagido por grama de amostra, e é obtido conforme Equação 3.

$$\text{Valor de Anidrido Maleico} = \frac{(B - A)(M)(49,03)}{W} \quad \text{Equação 3}$$

em que A representa o volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação da amostra (em mL), B indica o volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação do branco (em mL), M é a molaridade da solução de hidróxido de sódio (em mol/L), W é a massa da amostra (em gramas) e 49,03 é a metade da massa molecular do anidrido maleico, uma vez que a reação acontece na proporção de meio mol de anidrido maleico para um mol de hidróxido de sódio.

Nesta metodologia, o tempo de refluxo da amostra é de uma hora e o anidrido maleico hidrolisado é titulado com o hidróxido de sódio 0,5 mol/L. Além disso, a quantidade de anidrido maleico que reage com a amostra é menor (são utilizados 50 mL de solução 20 g/L) do que quando comparado à UOP-326 (são utilizados 20 mL de solução 60 g/L). A fase de extração na norma IFP-9407 é realizada com éter etílico, enquanto que a outra norma recomenda o uso do MTBE.

A principal diferença na metodologia está no uso da solução de iodo, que promove a cicloadição de alguns dienófilos e permite que o tempo de refluxo seja menor. A reação é mais rápida porque ocorre uma ativação por iodo devido à formação de um intermediário catiônico, o qual reage facilmente com o dieno. Para alguns, o método de ativação foi provado ser mais eficiente do que quando é usado um ácido de Lewis como catalisador (FRINGUELLI e TATICCHI, 2002).

A relação dos valores obtidos pelos dois métodos é colocada na Equação 4.

$$\text{MAV} = 3,86 \text{ DV} \quad \text{Equação 4}$$

O limite de quantificação, segundo a norma, é de 0,5 mg/g de amostra.

3.3.3 Alguns métodos para determinação de dienos conjugados disponíveis na literatura

Em sua revisão bibliográfica em 2010, Andrade *et al.* analisaram os métodos existentes para a determinação de dienos conjugados em produtos petrolíferos, apontando a dificuldade de se identificar cada dieno conjugado, uma vez que uma análise detalhada proporcionaria uma boa analogia com a formação de goma e o envenenamento do catalisador.

É importante ressaltar a dificuldade de se encontrar bibliografia recente em literatura aberta sobre o tema, porém destaca-se que ainda é necessário desenvolver pesquisas relacionadas, uma vez que mesmo com todo o avanço tecnológico, ainda estão presentes as dificuldades anteriormente citadas.

Várias pesquisas foram realizadas para a determinação destes dienos conjugados, porém a norma UOP-326, com estudos desenvolvidos em 1965, continua sendo utilizada. No final da década de 90, Velasco-Arjona e Castro (1998), desenvolveram um método totalmente automatizado, fundamentado no uso de uma estação robótica envolvendo tituladores potenciométricos e fotométricos (com indicador colorido), que utilizava o princípio do método UOP-326, implicando na hidrólise do anidrido maleico não reagido, com extração do ácido maleico da fase orgânica e posterior determinação por titulação potenciométrica ou fotométrica. O método possui as mesmas limitações do método manual, como longo tempo de análise, reação incompleta com alguns dienos conjugados e a interferência de alguns compostos. Porém, ao ser automatizado apresenta uma maior precisão, com desvio padrão relativo (RSD) de 1,82%, enquanto que o método manual tem um desvio de 8% e, principalmente, elimina a interferência do analista, diminuindo a relação homem/hora (ANDRADE, 2004).

Dentre os estudos mais relevantes que foram desenvolvidos, destacam-se os que utilizaram técnicas analíticas como a voltametria, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia gasosa, espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

Altshuller e Cohen, em 1960, foram os primeiros a descrever um método espectrofotométrico para tal determinação. Eles usaram fluoroborato de p-

nitrobenzenediazônio com ácido 2-metoxietanol-fosfórico, em meio ácido, para acoplar os dienos conjugados. Produtos com forte absorção perto de 490 nm foram formados por acoplamento com dienos do tipo isopreno. Porém, os pares de butadieno formaram um produto com um máximo de absorção próximo a 405 nm, sendo assim, um longo tempo de análise também seria necessário, em torno de 2 a 4 horas, para então se chegar a uma intensidade melhor. Além disso, observou-se a interferência de cetonas e fenóis.

A polarografia, ou voltametria, foi descrita inicialmente, para determinação de dienos conjugados, por Polák e Janáček, em 1986. Eles analisaram gasolina de craqueamento através de suas curvas de redução, que são compostas por duas ondas, em que, segundo os autores, o estireno e seus derivados foram reduzidos na primeira onda (aproximadamente a -2,4 V) e os outros dienos conjugados na segunda onda (aproximadamente a -2,7 V). Esta suposição foi confirmada por comparação com resultados da cromatografia gasosa. O método polarográfico é rápido, com tempo total para uma análise próximo de 15 minutos, preciso e é possível distinguir os derivados de estireno de outros dienos conjugados. Ao confrontarem os resultados obtidos por cromatografia gasosa com o método UOP-326 e os métodos polarográficos, os autores concluíram que o método UOP-326 sistematicamente produzia resultados mais baixos do que as outras duas análises em suas amostras de gasolina (ANDRADE, 2010).

Em 1988, Di Sanzo e Giarrocco analisaram o teor de PNA (parafinas, naftênicos e aromáticos) e PONA (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) de amostras de hidrocarbonetos de baixo teor olefínico (menor do que 2% em peso) na faixa de destilação da gasolina. Dienos conjugados de cadeia carbônica menores (até seis carbonos) conseguiram ser determinados, porém não foi possível determinar, de forma confiável, moléculas mais pesadas, por conta da matriz ser complexa, causando sobreposições com outros componentes de hidrocarbonetos (ANDRADE 2010).

Ghazvini *et al.* desenvolveram, em 1996, um método para a determinação de dienos conjugados em gasolina por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta (HPLC – UV) a 240 nm. Ao comparar com os resultados obtidos por CG (Cromatografia Gasosa), os valores aferidos foram maiores para o HPLC do que para o CG e ainda apresentou uma boa correlação com a UOP-326. Mesmo o HPLC tendo vantagens como o alto grau de eficiência de separação e

curto tempo de análise, apresentou limitação em relação à análise de olefinas de materiais de alto ponto de ebulição na presença de outros compostos de hidrocarbonetos (ANDRADE, 2010).

Albuquerque (2003) apresentou um método para determinar o total de dienos conjugados em derivados de petróleo, como naftas do craqueamento catalítico fluido (FCC) e nafta craqueada hidrotratada, usando cromatografia de fluido supercrítico e detecção ultravioleta, em 240 nm. A separação foi realizada em colunas de sílica e com CO₂ como fase móvel e constatou-se que os dienos conjugados são as únicas substâncias eluídas no intervalo de tempo de retenção dos não aromáticos que absorvem de forma considerável a radiação UV. Isto foi confirmado analisando padrões de olefinas, diolefinas isoladas e diolefinas conjugadas. Entre as desvantagens do método estão a interferência de algumas substâncias que apresentam enxofre em sua estrutura e a necessidade de calibração para cada tipo de amostra.

Nascimento *et al.* (2007) também utilizaram da voltametria para desenvolver um método de determinação o valor de dienos conjugados na gasolina de craqueamento. Nesta metodologia a abordagem foi a partir de medidas voltamétricas e do método oficial UOP-326, mostrando-se como uma alternativa para tal quantificação.

López-García *et al.* (2007) realizaram uma modelagem com NIR para determinação de diolefinas conjugadas em correntes de gasolina. Os autores concluíram que, devido ao pré-processamento, a influência da matriz de hidrocarbonetos foi fortemente diminuída, enquanto o sinal de diolefinas foi aumentado. Assim sendo, foi possível prever com precisão teores de diolefinas muito baixos. A espectroscopia de infravermelho próximo possui algumas vantagens como: baixo tempo de análise, não exige preparação de amostra, apresenta boa repetitividade, possui a possibilidade de análise em linha (na unidade de produção), entre outros. Porém, é necessário um procedimento complexo de calibração usando uma base de dados diversificada de amostras com concentração de analitos determinada pelo método de referência, no caso, o UOP-326. Além disso, o NIR não permite observar se é necessário incluir a amostra analisada na base de dados a fim de tornar mais robusto o modelo, melhorando a sua capacidade de previsão.

Em seu trabalho, Andrade (2010), também destacou a pesquisa de Alemany e Brown (1995), que fizeram uma combinação de dienos com anidrido maleico e

posterior análise de RMN ^{13}C , considerando apenas dienos C5 e C6 em fluxos leves de processo e avaliação qualitativa de dienos cíclicos e acíclicos em fluxos de processo mais pesados. A desvantagem na análise por RMN é que os tempos de retenção para muitos alcadienos são próximos aos dos hidrocarbonetos saturados. Além disso, ainda não é uma análise prática para quantificação diária, devido à sua complexidade.

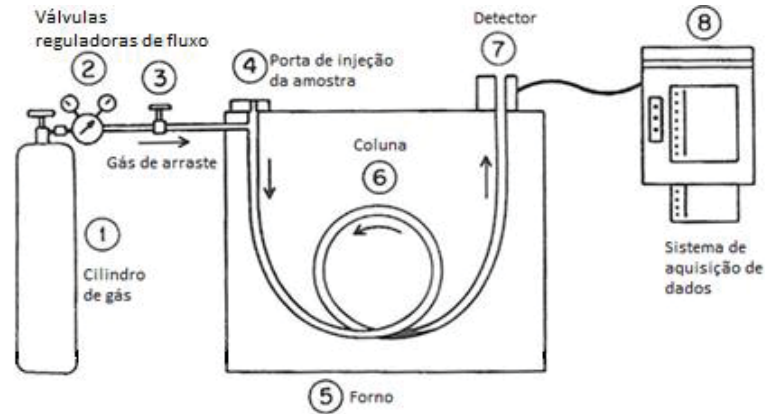
3.4 CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia consiste em uma técnica de separação, identificação e quantificação dos componentes de uma mistura, que ocorre através da distribuição dos componentes em duas fases, a fase estacionária e a fase móvel.

Existem vários tipos de cromatografia e é a forma física do sistema que define a técnica geral, como a disposição da fase estacionária e o estado físico da fase móvel. A cromatografia gasosa com fase estacionária sólida é a de interesse neste estudo e ela é caracterizada pela vaporização dos componentes da mistura que, de acordo com suas propriedades, bem como as propriedades da fase estacionária, são retidos e eluídos através da coluna em tempos diferentes.

O cromatógrafo a gás é amplamente utilizado no mundo. A alta resolução permitida pelas colunas capilares possibilita a separação dos mais de 450 componentes do aroma de café, por exemplo. Detectores sensíveis, como o FID (Flame Ionization Detector), proporcionam a quantificação de compostos orgânicos em teores de 50 ppb com desvio padrão de 5 %. Além disso, a automatização do sistema de injeção viabiliza a análise de mais de 100 amostras por dia, dependendo do tempo de análise. Entre outras vantagens da cromatografia gasosa, tem-se: análise rápida (podendo acontecer em alguns minutos, dependendo da complexidade da amostra), permite acoplamento de outras análises (aumento a quantidade de informações fornecidas), necessita de pequena quantidade de amostra, relativamente barata e simples (MCNAIR e MILLER, 1997). Ao listar as poucas desvantagens que fazem da cromatografia gasosa uma análise não atrativa, MCNAIR e MILLER (1997) colocaram o fato de limitá-la a amostras voláteis, não adequada para amostras termicamente instáveis e requer espectroscopia de massa para confirmação de picos identificados. Um esquema simplificado de um cromatógrafo gasoso está representado na Figura 9.

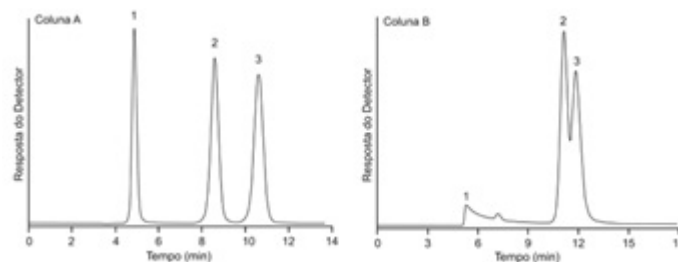
FIGURA 9 – ESQUEMA DE UM CROMATÓGRAFO GASOSO.



Fonte: Adaptado de (MCNAIR e MILLER, 1997).

O sinal gerado pelo detector é registrado graficamente e tratado por *softwares*, fornecendo cromatogramas. O cromatograma obtido deve apresentar picos separados e simétricos, possibilitando uma quantificação mais precisa dos componentes, porém, na prática, isto pode ser dificultado, especialmente quando se trata de misturas complexas. Algumas otimizações podem ser feitas para melhorar a resolução do cromatograma, obtendo-se resultados como os mostrados na Figura 10. Entre os parâmetros que podem ser alterados está a escolha da fase estacionária, o comprimento da coluna, o tipo e a vazão do gás de arraste e a programação da temperatura do forno onde fica a coluna, com a finalidade de melhorar a separação e quantificação dos componentes das misturas.

FIGURA 10 – RESOLUÇÕES OBTIDAS A PARTIR DA SEPARAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS. (a) COM PROGRAMAÇÃO DA TEMPERATURA E (b) COM TEMPERATURA CONSTANTE DA COLUNA.



Fonte: Adaptado de (MALDANER *et al.*, 2010).

Quantidades iguais de substâncias diferentes geram picos cromatográficos com áreas diferentes, por isto, torna-se necessária a calibração do sistema em que se relaciona a área do pico com a concentração correspondente. A análise de padrões e amostras deve acontecer nas mesmas condições operacionais.

Para análise quantitativa dos dados obtidos pelo cromatógrafo, neste trabalho é destacada a normalização da área com fator de resposta, que é utilizada quando o detector não responde da mesma forma para todas as substâncias da amostra, então corrige-se a normalização utilizando o fator de resposta, que é determinado através de uma mistura de concentração conhecida das substâncias de interesse e, nesse caso, relaciona-se a porcentagem conhecida e observada para cada composto (COLLINS *et al.*, 2006).

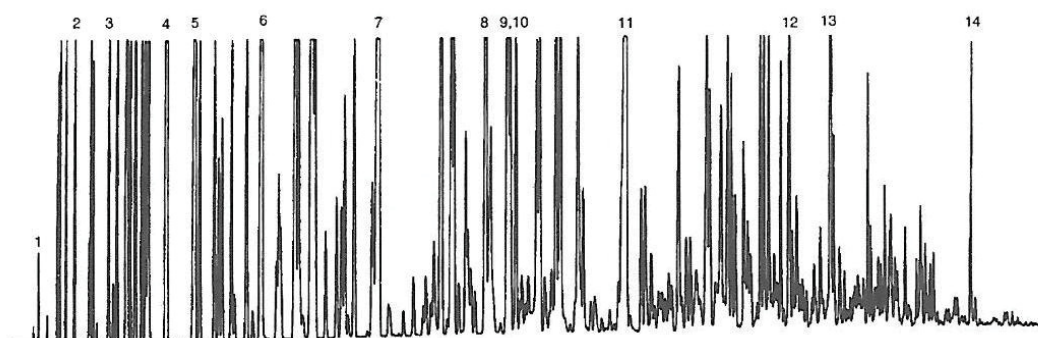
3.4.1 Análise Detalhada de Hidrocarbonetos

Muito embora a cromatografia gasosa seja uma técnica já consagrada para análise do petróleo e de seus derivados, os pesquisadores têm buscado expandir o leque de opções disponíveis.

Em consequência da diversidade e do número de componentes existentes no petróleo e seus derivados, a determinação exata da sua composição é praticamente impossível e, devido à demanda, muitas técnicas analíticas foram desenvolvidas para identificação e quantificação das moléculas, ou grupos de moléculas, existentes em sua composição.

Apesar dos avanços em cromatografia gasosa melhorarem a separação e identificação dos compostos das misturas, ainda não é possível se obter a composição em termos de componentes de misturas como a gasolina, por exemplo, devido ao grande número de constituintes desta fração do petróleo, como pode ser observado na Figura 11.

FIGURA 11 – CROMATOGRAMA DE UMA AMOSTRA DE GASOLINA COM A VARIÉDADE DE PICOS DESDE O N-PENTANO (1) ATÉ O UNDECANO (14).



Fonte: BORSATO *et al.* (2009).

O uso da técnica analítica GC-FID equipada com o *software* DHA (*Detailed Hydrocarbons Analysis*) permite análise detalhada de hidrocarbonetos e pode ser aplicada em gases de petróleo e frações de naftas. Esta metodologia ganhou espaço em laboratórios de rotina uma vez que a especificação da ANP número 40 de outubro de 2013 permite a utilização desta técnica em substituição da norma ASTM D-1319 (*Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption*) para a determinação dos grupos parafínicos, iso-parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos (PIONA) em gasolinas.

O método D-1319 foi desenvolvido na década de 1940 e é baseado na adsorção por indicador fluorescente (FIA – *Fluorescent Indicator Adsorption*) para frações leves do petróleo. Este método utiliza coluna de vidro recheada com sílica, álcool isopropílico para a dessorção da amostra enquanto escoar pela coluna e mistura de corantes sensíveis à luz ultravioleta. Os hidrocarbonetos são separados em grupos conforme suas afinidades de adsorção (aromáticos, olefínicos e saturados). Porém, algumas desvantagens neste método são observadas, como: amostras escuras que interferem na leitura das bandas cromatográficas, distorção na leitura causada por compostos oxigenados, aditivos ou presença de mercúrio, baixa precisão e exposição à sílica (durante o preparo da coluna) que pode levar a danos irreversíveis no pulmão (TERRON, 2017).

A análise de cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas em compostos derivados do petróleo possui uma larga aplicação na determinação da composição química e na simulação de parâmetros físico-químicos. No caso da adulteração de combustível, por exemplo, a cromatografia permitirá visualizar e identificar os adulterantes.

Algumas pesquisas foram realizadas envolvendo cromatografia para a determinação de olefinas em naftas e gasolinas, mas as metodologias mais aplicadas para certificação da gasolina são as descritas nas normas ASTM D-6729 (*Standard Test Method for Determination of individual componentes in spark ignition engine fuels by 100 metre capillary high resolution gas chromatography*) e ASTM D-6730 (*Standard Test Method for Determination of individual componentes in spark ignition engine fuels by 100 metre capillary (with precolumn) high resolution gas chromatography*). Porém, normas como a ASTM D-6733 (*Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 50-Metre Capillary High Resolution*

Gas Chromatography) e a D-5134 (*Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography*) também permitem a quantificação dos grupos de hidrocarbonetos, só que por metodologias diferentes.

Neste trabalho, a norma de interesse é a D-6730, que é uma metodologia consolidada e rotineiramente aplicada nos laboratórios de análise de combustíveis. Conforme descrito na norma, no caso de naftas e gasolinas, a cromatografia gasosa com a configuração descrita, permitirá obter a determinação individual dos hidrocarbonetos em uma mistura com PFE de até 225 °C. Embora a maioria dos hidrocarbonetos individuais presentes seja determinada, algumas coeluições de compostos acontecem. Conforme a norma, uma amostra é introduzida, por um injetor split/splitless, no cromatógrafo a gás, que possui coluna capilar de 100 metros com fase estacionária de metil silicone, modificada com uma coluna de guarda. O gás de arraste é o hélio e transporta a amostra vaporizada através da coluna, a qual é separada em componentes individuais que são percebidos e quantificados por um detector de ionização de chama. A concentração de cada componente é determinada a partir da normalização com fator de resposta, em % em massa. Compostos não identificados são reportados como total de desconhecidos em % em massa.

Os componentes separados por esta técnica são hidrocarbonetos contendo de um a quinze átomos de carbono, metanol, etanol, t-butanol, MTBE, ETBE e TAME, quantificados até uma concentração de 30 % em massa, com limite mínimo de 0,01 % massa. Esta técnica é aplicável para amostras contendo menos do que 25 % em massa de olefinas, mas em caso de ultrapassar este valor, se necessário, o mesmo pode ser determinado ou confirmado pelo método ASTM D-1319.

Muitos trabalhos envolvendo cromatografia gasosa e derivados do petróleo estão disponíveis na literatura. Entre eles, está o trabalho realizado por CÔCCO *et al.* (2005), em que a composição química da gasolina brasileira foi correlacionada à algumas propriedades como curva de destilação, densidade e pressão de vapor Reid (PVR), através do uso de Redes Neurais Artificiais (RNA). A composição química das amostras foi obtida por análise cromatográfica, que incluiu *software* para análise detalhada de hidrocarbonetos (DHA). As redes obtidas foram capazes de prever as propriedades da gasolina dentro de um erro médio de 1%.

3.5 QUIMIOMETRIA

Desde a década de 1960 a química tem avançado com a presença constante de cromatógrafos e espectrômetros em laboratórios de analítica, sendo incluídos em suas rotinas, o que permitiu que se aumentasse a quantidade de dados experimentais obtidos (FERREIRA, 2015). Ao se tentar extrair o máximo de informações úteis e relevantes de maneira confiável dos dados obtidos das análises, com o auxílio da matemática e estatística, desenvolveu-se a quimiometria, termo nascido em 1971 quando o sueco Svante Wold se referiu à sua pesquisa com análise de dados químicos.

Em 1974 foi criada a Sociedade Internacional de Quimiometria nos Estados Unidos, com a união de Wold e Bruce Kowalski (diretor do Centro de Processo de Química Analítica da Universidade de Washington), o que contribuiu para uma maior difusão das técnicas quimiométricas (BRERETON, 2014). No final da década de 80 a quimiometria já era reconhecida internacionalmente como uma nova área da química. Porém, no Brasil ainda há pouca disponibilidade de literatura. Mesmo assim, ela possui uma definição consensual de que é a utilização de métodos estatísticos e matemáticos para analisar diversas respostas de forma simultânea e objetiva, realizar análise exploratória de dados, planejar e otimizar experimentos, aplicar calibração multivariada, aproveitando o máximo de informações fornecidas pela técnica instrumental, o que permite a previsão de resultados com diferenças mínimas, mesmo se tratando de amostras complexas e com interferentes (MARTEN e NAES, 1993).

Hoje em dia, a quimiometria atua de forma proficiente na área de alimentos, fármacos e na indústria química, e tem se mostrado bastante efetiva para os casos em que é aplicada. A utilização de métodos multivariados busca, além de medidas de menor custo para experimentos caros, procedimentos mais rápidos e confiáveis.

3.5.1 Análise Exploratória dos dados

Os dados são elementos que precisam estar inseridos em um contexto para gerarem informações, o que é facilitado com a forma como o dado é representado. Estes dados são obtidos através de variáveis que podem ser entendidas como uma classificação ou medida, podendo assumir diferentes valores a cada experimento.

As variáveis podem ser classificadas como quantitativas (quando se consegue operar algebricamente os dados) ou qualitativas (quando se consegue nomear a variável).

Independentemente da forma como são representados, os dados, do ponto de vista químico, não têm o menor significado se não existirem ferramentas que permitam a extração de conhecimento (FERREIRA, 2015).

A classificação e discriminação das amostras a serem analisadas acontece por análise de similaridade e análise exploratória de dados, que permitem o reconhecimento de padrões, verificando como as amostras se relacionam, evidenciando semelhanças e diferenças entre as amostras, e para isto pode-se utilizar métodos matemáticos, como a Análise por Componentes Principais (PCA) e a Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (HCA), que são ferramentas diferentes, mas que permitem a visualização de dados multivariados.

A Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos é uma técnica aglomerativa (quando amostras individuais são agrupadas de acordo com duas características) que teve a sua origem na taxonomia numérica. Esta técnica permite a interligação de amostras através de suas associações, uma vez que cada amostra ou variável é representada por um ponto no espaço multidimensional e quanto menor a distância entre os pontos, mais semelhantes são as suas características (PARREIRA, 2003). Em cada passo a matriz de dados é diminuída até que se tenha a união dos pontos em um menor número de grupos, conseguindo-se assim enfatizar as semelhanças, criando agrupamentos e padrões naturais, maximizando a heterogeneidade dentro dos grupos formados e entre os grupos formados (PANERO *et al.*, 2009). Os resultados são representados por um dendograma, em que se agrupam amostras ou variáveis de acordo com a similaridade, e, basicamente, permite-se verificar se há grupos distintos na análise.

O HCA permite visualizar se as amostras são parecidas, mas não consegue explicar as diferenças, para isto, é comum a aplicação do PCA.

A Análise por Componentes Principais é um método que permite a correlação entre as variáveis, diminuindo, assim, a dimensionalidade do espaço original do conjunto de dados. A aplicação ocorre, frequentemente, nos casos em que as colunas são altamente colineares, ou seja, conseguem formar uma linha, as variáveis são correlacionadas e apresentam redundâncias. Com isto, informações

relevantes conseguem ser destacadas para o observador na elaboração de hipóteses gerais a partir dos dados iniciais (NETO e MOITA, 1998).

É realizada uma rotação nos eixos de coordenadas de forma a explicar a maior variabilidade de resultados das amostras, então é escolhido um espaço de dimensão menor para simplificar os dados, destacando as informações relevantes. O objetivo é estabelecer um número mínimo de fatores capazes de explicar os dados originais. Para cada componente principal tem-se um gráfico de *scores* (inter-relações entre as amostras) e um gráfico de *loadings* (relacionado à variável). Enquanto o primeiro permite saber a localização da amostra no novo eixo de coordenadas, quantos grupos elas formam; o segundo possibilita verificar a localização da variável, e com isto consegue-se compreender o quanto ela é importante do ponto de vista estatístico. Sendo assim, viabiliza-se a interpretação da distribuição dos pontos no gráfico de componentes principais e identificação das variáveis com maior peso na combinação linear das componentes principais mais importantes (PANERO, 2009).

O ideal é que se tenha o menor número de componentes principais (PCs) possíveis, pois assim se obtém um método mais robusto. A Primeira Componente Principal (PC1) é a que apresenta a melhor combinação linear das variáveis originais. A Segunda Componente Principal (PC2) é ortogonal à PC1 e permite explicar parte da variância não explicada pela componente anterior.

Então, a partir dos gráficos de *scores* e *loadings* é possível gerar uma equação e com a mesma permite-se localizar futuras amostras dentro dos grupos, seja para identificação, autenticação, discriminação ou mesmo análise exploratória dos dados.

Além disso, o PCA permite distinguir amostras que apresentam comportamento anômalo, conhecidas como *outliers*, pois elas se tornam evidentes na projeção dos dados. É frequente o PCA ser utilizado, por exemplo, para verificação da adulteração de gasolina, como no trabalho publicado por Mabood *et al.* (2017), em que espectroscopia de infravermelho próximo combinada com análise multivariada foi utilizada para detectar e quantificar o nível de adulteração de gasolina Premium 91 em gasolinas Super Premium 95 octanas. De mais a mais, conforme citado por LOPES *et al.* (2010), o PCA pode ser utilizado também na seleção de amostras, contração de informações e, como é objetivo deste trabalho, na construção de modelos para calibração multivariada.

3.5.2 Calibração Multivariada

A calibração univariada, amplamente utilizada devido a sua relativa simplicidade, pode ser muito limitada para alguns casos, visto que é atribuído o resultado tomado somente por um componente. Em um conjunto complexo, é oportuno a aplicação de métodos multivariados. De acordo com Ferreira (2015), ao se realizar a análise de dados multivariados, quase sempre o objetivo é desenvolver modelos capazes de quantificar alguma propriedade que seja de interesse.

Conforme colocado por Nagata e Peralta-Zamora (2001), a calibração multivariada estabelece uma associação entre duas matrizes de dados químicos, quando há uma relação de interdependência entre as propriedades que descrevem cada uma delas. Para isto, é necessária a utilização de métodos de regressão como o PLS (Quadrados Mínimos Parciais), ferramenta que será utilizada neste trabalho e que tem se mostrado eficiente em muitos estudos nos quais é aplicado.

Do inglês, *Partial Least Squares*, PLS é a sigla utilizada para Quadrados Mínimos Parciais que é um método de calibração multivariada, transação matricial, que relaciona uma matriz X de variáveis independentes, com uma matriz Y de variáveis dependentes. Ocorre a redução do espaço multivariado, com a criação de um novo sistema de eixos, através da formação de um novo conjunto de variáveis, chamadas de variáveis latentes. Quanto menor o número de variáveis latentes necessárias para representar o sistema, melhor, pois mais robusto o modelo se torna.

Apesar do número de publicações em quimiometria não ter aumentado consideravelmente nos últimos 20 anos, conforme estudo realizado por Brereton (2014), a quimiometria tem se mostrado eficiente para os casos em que se aplica e, especialmente, entre os não especialistas na área houve uma expansão significativa do uso dos métodos quimiométricos.

Para a indústria do petróleo, a quimiometria tem auxiliado em muito estudos, como é o caso, por exemplo, do artigo publicado na Revista *Fuel* por Paulo *et al.* (2016), que apresenta um método para a predição de MON e RON de gasolina automotiva usando espectroscopia de emissão de chama e PLS, com baixos valores de erro, tornando a obtenção de resultados rápida e mais simples, apresentando-se como uma alternativa ao método padrão usado em controle de qualidade de gasolina automotiva. Ainda na mesma revista, porém em outro volume, Mendes *et*

al. (2017), utilizaram dados de curvas de destilação (obtidas pelo método ASTM D-86) associados com Regressão Parcial por Mínimos Quadrados (PLSR) para prever a pressão de vapor da gasolina automotiva. Além de os erros obtidos nos modelos de calibração e validação terem sido inferiores aos relatados na literatura, o método proposto é barato, reduz o tempo de teste e é fácil de implementar, dado que os testes de destilação já são rotineiramente realizados, tornando-se também um método alternativo para o controle de qualidade da gasolina.

É habitual o uso de pré-tratamentos dos dados para não distorcer, prejudicar ou até mesmo inutilizar os resultados das análises (FERREIRA, 2015). Para isto, utilizam-se ferramentas matemáticas como logaritmo, derivadas, normalização, cálculos utilizando a média, entre outros, com o objetivo de atribuir o mesmo peso para dados de escalas diferentes, corrigir desvios na linha base ou evidenciar sinais, por exemplo.

Na calibração multivariada pode ser considerado que existem, basicamente, a etapa da modelagem (que permite a relação matemática entre dois conjuntos, assim como verificação de amostras anômalas) e a etapa da validação (análises de amostras com concentração conhecida, com o propósito de otimizar o modelo) (FERREIRA *et al.*, 1999). Isto posto, a análise de regressão linear irá prever os valores das variáveis dependentes através de um processo estatístico que relaciona de forma associativa uma variável dependente métrica com uma ou mais variáveis independentes.

Para a primeira etapa da calibração multivariada, constrói-se uma matriz \mathbf{A}_{cal} com as diferentes amostras sendo representadas pelas linhas e os valores das variáveis independentes como colunas. Logo após, uma matriz \mathbf{B}_{cal} com os valores das variáveis dependentes para cada amostra em cada coluna. Cada linha corresponde a uma amostra e cada coluna à uma variável dependente. Em seguida, um modelo matemático é desenvolvido para reproduzir os dados de \mathbf{B}_{cal} a partir dos dados de \mathbf{A}_{cal} , conforme Equação 5, determinando-se um vetor dos coeficientes de regressão (\mathbf{a}) (NAGATA e PERALTA-ZAMORA, 2001). Logo:

$$\mathbf{A}_{cal} = \mathbf{a} * \mathbf{B}_{cal} \quad \text{Equação 5}$$

O modelo escolhido é utilizado para a validação com a finalidade de estimar as concentrações dos constituintes de um novo conjunto de amostras (\mathbf{B}_{prev}) a partir das respostas obtidas nas análises para este conjunto de amostras (\mathbf{A}_{teste}), conforme demonstrado na Equação 6.

$$\mathbf{B}_{\text{prev}} = (\mathbf{A}_{\text{teste}})^t * \mathbf{a} \quad \text{Equação 6}$$

Como estas metodologias operam com matrizes de dados, o uso da matriz transposta de A, representada por $(\mathbf{A}_{\text{teste}})^t$, se deve ao isolamento do fator B da Equação 5 para obtenção da Equação 6 (AMARAL, 2014).

Assim sendo, o modelo de regressão decompõe a matriz de dados A em variáveis latentes, relacionando-as com a matriz de dados B (que contém os valores da variável de interesse), simultaneamente trocando informações entre as matrizes até a obtenção de um modelo de calibração que apresente menor erro de previsão da propriedade de interesse.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

4.1.1 Materiais e reagentes para a determinação do valor de dienos por reação de adição com anidrido maleico (UOP-326)

As soluções utilizadas foram anidrido maleico 60 g/L e NaOH 1 mol/L com fator de correção. O anidrido maleico utilizado foi da marca Biotec®, enquanto que o hidróxido de sódio era da marca Fisher Scientific®. As soluções foram preparadas utilizando-se vidraria analítica previamente calibrada.

Os materiais necessários foram condensadores de bola (Allihn), balões de destilação de fundo chato com capacidade de 250 mL e junta esmerilhada, funil de separação, béqueres de vidro, pipetas volumétricas, pérolas de vidro, papel filtro quantitativo faixa preta, espátulas de metal, balões de vidro, barras magnéticas para agitação e provetas graduadas.

Além disso, utilizou-se biftalato de potássio da marca Synth® como padrão primário, MTBE (metil-terc-butil-eter) da Sigma-Aldrich® e tolueno da Biotec®, todos com grau analítico PA (para análise), e água deionizada. Para a verificação do eletrodo de pH, utilizou-se soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 9,0.

É importante ressaltar que todos os reagentes atenderam o grau de pureza mínimo exigido pela norma UOP-326.

4.1.2 Materiais e reagentes para a determinação da composição das naftas por cromatografia gasosa

Para a análise de cromatografia gasosa é necessário que os reagentes utilizados sejam de alta pureza, para tanto, utilizou-se gás hélio, hidrogênio e ar sintético, todos com 99,999 % de pureza e propanona da marca Merck® com grau HPLC. Para a criogenia do sistema, utilizou-se nitrogênio líquido.

Os padrões utilizados foram: uma amostra qualitativa de gás metano, uma amostra qualitativa de n-parafinas (C-5 até C-15) e uma padrão quantitativo de 28 compostos da marca Accustandard®, Inc. Lote número 211041029, com validade até abril de 2021, para verificar e ajustar a resposta do equipamento. Os

componentes do padrão quantitativo e sua concentração estão descritos na Tabela 4.

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO DO PADRÃO QUANTITATIVO

Componente	Concentração (w/w %)
N-parafinas	
n-pentano	0,99
n-hexano	2,03
n-heptano	3,48
n-octano	5,00
n-nonano	4,49
n-decano	4,23
n-undecano	3,46
n-dodecano	3,25
n-tetradecano	4,42
Iso-parafinas	
2,3-dimetilbutano	1,98
Iso-octano	4,99
Olefinas	
1-hexeno	1,50
4-metil-1-hexeno	1,49
Naftênicos	
Ciclopentano	1,00
Ciclohexano	2,00
Metilciclohexano	4,24
1,2-dimetilciclohexano	4,95
1,2,4-trimetilciclohexano	3,65
Trans-decahidronaftaleno	4,21
Aromáticos	
Benzeno	2,25
Tolueno	2,25
Etilbenzeno	4,46
o-xileno	4,21
n-propilbenzeno	5,00

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO DO PADRÃO QUANTITATIVO
(continuação)

Componente	Concentração (w/w %)
Aromáticos	
1,2,4-trimetilbenzeno	4,40
1,2,3-trimetilbenzeno	4,22
1,2,4,5-tetrametilbenzeno	4,81
Pentametilbenzeno	5,00

4.2 EQUIPAMENTOS

As pesagens foram realizadas em balança analítica da marca Sartorius®, modelo Cubis® MSA com precisão de 0,1 mg, e balança de precisão da marca Sartorius, modelo Cubis® MSU de precisão de 0,1 g.

O aquecimento ocorreu em chapas de aquecimento com agitação magnética. Além disso, foi usada estufa da marca FANEM, modelo 520, para secagem de reagentes e banho ultrassom da marca Quimis®, modelo Q335D.

Para as titulações potenciométricas utilizou-se um titulador Metrohm® 808 titrando, com dosador automático, e eletrodo de vidro para medição do pH. A programação das análises e a curva de pH da titulação das amostras foram controladas pelo *software* Tiamo 2.5.

As determinações cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Agilent Technologies 7890A, com amostrador automático compatível, equipado com detector de ionização de chama, forno com coluna capilar de sílica fundida com dimensões de 100m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e filme de 0,50 µm de metil silicone. No sistema de injeção do tipo split/splitless utilizou-se uma seringa de 5 µL.

Para obtenção de dados, foram utilizados sistemas compatíveis com o hardware. O registro e avaliação dos resultados, obtenção das áreas dos picos cromatográficos e cálculo da composição, realizaram-se com o auxílio dos *softwares* DHA online e Dragon DHA©.

4.3 METODOLOGIA

4.3.1 Amostras

Foram utilizadas 106 amostras de dois tipos de naftas, A e B, oriundas da unidade de hidrodessulfurização de gasolina de uma refinaria de petróleo, com amostragens realizadas sempre nos mesmos locais, no período entre outubro de 2017 e dezembro de 2018. Estas amostras foram armazenadas em garrafas de vidro claro, com tampa de rosca, para evitar a perda de compostos leves. Logo em seguida, foram armazenadas na geladeira, com temperatura máxima de 5 °C, para preservar sua composição até que fossem analisadas. O intervalo de tempo entre a amostragem e a manipulação das amostras não passou de 3 horas.

Para as amostras que fizeram parte tanto do conjunto de calibração, como as que foram utilizadas para a validação do modelo, não houve pré-tratamento dos dados.

Com a intenção de avaliar estatisticamente o método proposto, realizou-se análise em duplicata de 10 amostras, sendo 8 amostras de nafta A e 2 amostras de nafta B, totalizando 116 resultados.

4.3.2 Preparo das soluções

4.3.2.1 Solução de Anidrido Maleico

Pesou-se 60 g do Anidrido Maleico em um béquer de 1000 mL, com o auxílio de uma balança de precisão, e dissolveu-se em aproximadamente 800 mL de Tolueno PA. Para que o anidrido maleico dissolvesse, foi necessário aquecê-lo. Após total dissolução, aguardou-se o resfriamento da solução e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL para completar o volume com Tolueno. A solução foi homogeneizada e transferida para um frasco de vidro âmbar para armazenamento.

4.3.2.2 Solução de Hidróxido de Sódio

Em um béquer de vidro, pesaram-se 40 g de hidróxido de sódio, com precisão de 0,01 g. Adicionou-se água deionizada suficiente para total solubilização e transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL para avolumação. A solução foi homogeneizada e transferida para um frasco de plástico de polipropileno para armazenamento.

4.3.2.2.1 Padronização da solução de hidróxido de sódio

Secou-se hidrogenoftalato de potássio em estufa a 120 °C por 1 hora e resfriou-se em dessecador com sílica, por mais 1 hora.

Pesaram-se 2,5 g do hidrogenoftalato de potássio em um béquer e adicionou-se em torno de 20 mL de água. Para melhor dissolução do sal, utilizou-se um banho de ultrassom por 20 minutos. Titulou-se potenciométricamente com eletrodo de pH calibrado. O procedimento foi repetido mais duas vezes para obter triplicata do resultado.

4.3.3 Determinação do valor de dienos por reação de adição com anidrido maleico (UOP-326)

Com uma pipeta volumétrica de 20 mL, adicionou-se a solução de anidrido maleico, recém filtrada, em um balão de fundo chato com junta esmerilhada. Em seguida, adicionaram-se algumas pérolas de vidro e quantidade de amostra de acordo com a Tabela 5, pois a concentração de diolefinas conjugadas varia entre as naftas A e B.

TABELA 5 – MASSA DE AMOSTRA

Nafta	Massa de amostra (g)
A	30
B	60

Fonte: Aatoria Própria (2019).

Realizou-se um ensaio representando o branco, somente com a solução de anidrido maleico e seguindo todos os passos de extração, conforme realizado para a amostra.

O balão de fundo chato de cada amostra e do branco foram conectados ao condensador e posicionou-se o conjunto sobre a placa de aquecimento. A água de resfriamento foi aberta e ajustou-se o aquecimento de modo a obter uma condição de ebulição leve. O refluxo foi mantido por 3 horas após o início da ebulição.

Passado o tempo de refluxo, o mesmo foi desligado e aguardou-se o resfriamento até temperatura ambiente. Com uma proveta graduada, adicionaram-se 5 mL de água deionizada através do topo do condensador e manteve-se o aquecimento por mais 15 minutos. Desligou-se o aquecimento e aguardou-se resfriar até temperatura ambiente.

A fase aquosa era a fase de interesse para estudo, então adicionaram-se 5 mL de MTBE pelo topo do condensador, para extrair qualquer quantidade da amostra que tenha ficado no condensador durante o refluxo, e cerca de 20 mL de água deionizada. Desconectou-se o balão do condensador, tampou-se e agitou-se.

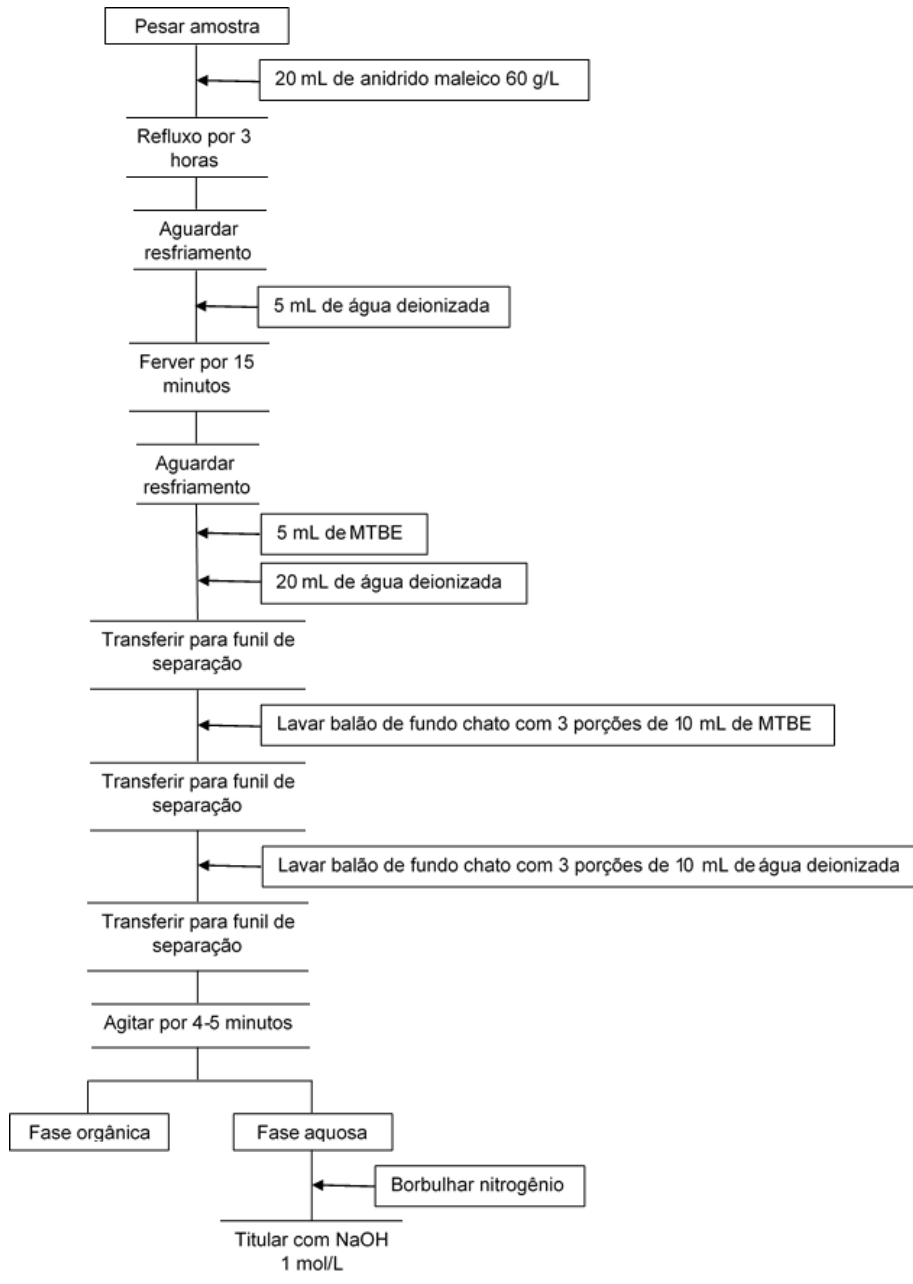
Transferiu-se o conteúdo do balão de fundo chato para um funil de separação. Lavou-se o balão de fundo chato com 3 porções de 10 mL de MTBE, transferindo o conteúdo para o funil de separação, garantindo que toda a amostra fosse arrastada. O mesmo procedimento foi repetido com 3 porções de 10 mL de água deionizada adicionadas ao balão de fundo chato.

Agitou-se o funil de separação por 5 minutos e aguardou-se a separação das fases. A fase aquosa foi transferida para um béquer. A fase orgânica foi lavada com 3 porções de 10 mL de água deionizada para extração do ácido maleico, transferindo a fase aquosa para o béquer para posterior titulação.

A fase aquosa foi borbulhada com nitrogênio gasoso para remover o ar contido no frasco e que altera o pH da solução. Em seguida, titulou-se potenciométricamente a amostra até o ponto de inflexão (pH = 8,3).

O roteiro do experimento foi exposto no fluxograma representado na Figura 12.

FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DESCRITO NA UOP-326.



4.3.4 Determinação da composição das naftas por cromatografia gasosa

Primeiro, realizou-se a calibração do equipamento para verificar a resposta do mesmo. Uma amostra de gás natural foi colocada em um vial de 2 mL e injetada no cromatógrafo para verificação do tempo de retenção, que deve estar entre $7,00 + 0,02$ min (tempo definido pela norma ASTM D-6730), com a temperatura da coluna a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Caso a diferença do resultado obtido seja maior do que o permitido pela norma, é necessário realizar ajuste na pressão do sistema.

Em seguida, injetou-se a amostra de n-parafinas (C-5 à C-15) dissolvida em dissulfeto de carbono, para a determinação do tempo de retenção das mesmas. E então, realizou-se a análise do padrão quantitativo de 28 componentes citado anteriormente. A diferença da porcentagem na quantificação em massa para cada componente não deve ser maior do que 1 % do que o valor do certificado.

Para cada amostra, cerca de 2 mL foram transferidos para um vial e este foi colocado no amostrador automático do cromatógrafo. A análise tem duração de 183 minutos e seguiu a programação descrita na norma ASTM D-6730, conforme apresentado na Tabela 6.

TABELA 6 – CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO CROMATÓGRAFO

Injetor	
Temperatura	250 °C
Relação de divisão	150:1
Tamanho da amostra	0,2 µL
Detector	
Tipo	Ionização de chama
Temperatura	300 °C
Gás Combustível	Hidrogênio (35 mL/min)
Oxidante	Ar (350 mL/min)
Make-up	Hélio (25 mL/min)
Gás de arraste	
Tipo	Hélio
Pressão	289,6 kPa
Programação da Temperatura da Coluna	
Temperatura inicial	5 °C
Tempo inicial	9 min
Primeira taxa do programa	5 °C/min
Primeira temperatura de espera	50 °C
Primeiro tempo de espera	50 min
Segunda taxa do programa	1,3 °C/min
Temperatura final	200 °C
Tempo final de espera	5 min

Todos os resultados obtidos foram tratados no *software* de Análise Detalhada de Hidrocarbonetos.

4.3.5 Análise Multivariada

Antes da construção dos modelos de calibração, os dados foram explorados com o auxílio da ferramenta PCA para verificar se o método conseguiria observar os agrupamentos das amostras utilizadas. Então, foram construídos três modelos de calibração.

Para o primeiro caso, em que foi construído um modelo para os dois tipos de naftas, com o auxílio do PLS, na análise multivariada dos compostos de interesse via cromatografia gasosa foram utilizadas 84 amostras para o conjunto de calibração.

Os cromatogramas obtidos foram analisados e os modelos foram construídos e processados em ambiente Matlab 7.0.1®, com o pacote PLSR Toolbox 3.0.

Um conjunto de previsão contendo 32 naftas foi utilizado para avaliar a capacidade de previsão do modelo.

Para os outros casos, foram construídos modelos separados, um para a nafta A e outro para a nafta B. Para o modelo de calibração da nafta A foram empregadas 50 amostras, enquanto que para o modelo de calibração da nafta B foram utilizadas 32 amostras.

O conjunto de previsão para o modelo da nafta A contou com 20 amostras, enquanto que o B com 14 amostras. No caso dos modelos construídos separadamente, utilizou-se apenas a nafta correspondente do modelo.

Os modelos foram avaliados pela seleção de número de variáveis latentes e variância explicada, ausência de anomalias, erros de validação cruzada e validação externa para a obtenção do melhor vetor de coeficientes de correlação na análise desejada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDO PRELIMINAR DAS VARIÁVEIS ENVOLVIDAS

Para a construção dos modelos de calibração foram utilizadas 106 amostras de naftas, sendo 62 amostras do tipo A e 44 amostras do tipo B, da amostragem realizada entre novembro de 2017 e outubro de 2018. Algumas análises foram realizadas em duplicata, o que aumentou para 116 o número total de amostras, sendo 70 amostras de nafta do tipo A e 46 amostras de nafta do tipo B. O número de amostras deve ser o maior possível, desde que não torne o modelo caro ou envolva longo tempo de coleta de dados, de forma a garantir um modelo robusto e representativo da faixa de quantificação desejada.

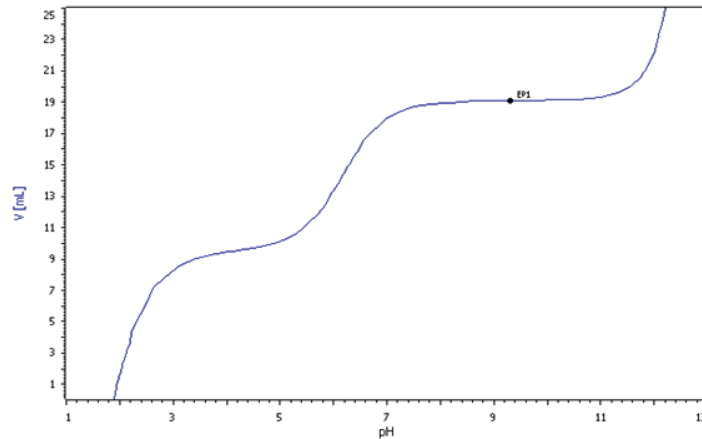
É importante ressaltar que não foi necessário realizar preparo da amostra para injeção no sistema cromatográfico, o que apresenta uma vantagem para a metodologia, pois o preparo de amostra pode ocupar até 80 % do tempo gasto no processo analítico total (AMARAL, 2018).

5.1.1 Estudo Preliminar da Variável do Valor de Anidrido Maleico (MAV)

Após o período de refluxo, para a reação dos dienos conjugados com o anidrido maleico, a determinação da quantidade de dienos conjugados foi realizada em termos de MAV, conforme Equação 3, a partir do volume gasto de solução de hidróxido de sódio na titulação potenciométrica.

De acordo com a norma UOP-326, o volume gasto com a titulação do branco deve ser duas ou três vezes maior do que o volume gasto com as amostras. Um exemplo representativo de cada titulação é apresentado nas Figuras 13, 14 e 15.

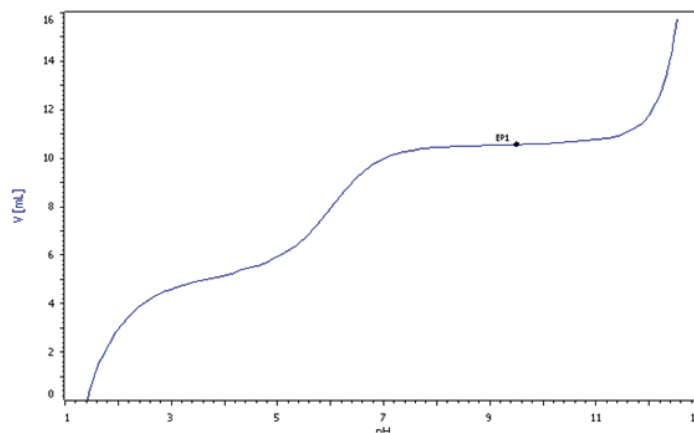
FIGURA 13 – TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DO BRANCO DA REAÇÃO.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Como pode ser observado na Figura 13, o volume gasto com o branco foi, em média, de 19,8 mL de solução de NaOH 1 mol/L, conforme valor obtido pelo ponto de inflexão da curva de titulação.

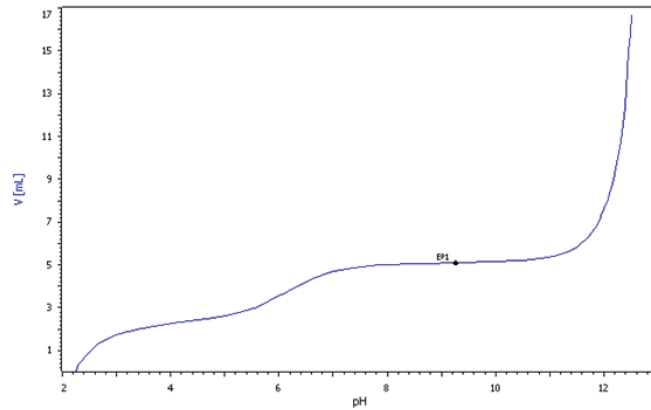
FIGURA 14 – TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA AMOSTRA DE NAFTA A.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Para a amostra de nafta A, Figura 14, de acordo com o ponto de inflexão da curva, o volume médio gasto foi de 10,1 mL da solução de NaOH 1 mol/L na titulação.

FIGURA 15 – TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA AMOSTRA DE NAFTA B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

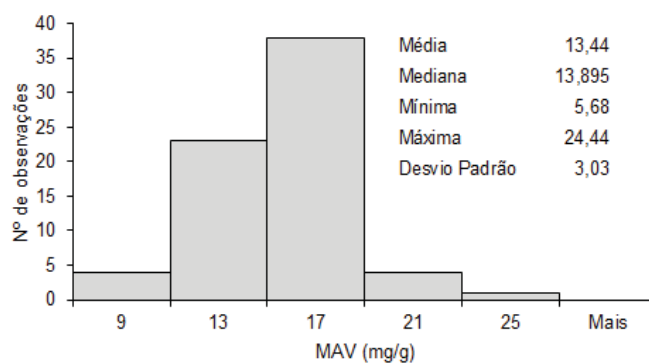
A Figura 15 apresenta a curva de titulação potenciométrica para a amostra de nafta B, e como pode ser observado, o ponto de inflexão representa um volume gasto, em média, de 5,1 mL da solução de NaOH 1 mol/L.

Observa-se que, para ambos os tipos de nafta, foi seguida a recomendação apresentada pela norma UOP-326 em relação à massa de amostra utilizada.

A curva de titulação do ácido maleico apresenta dois pontos de inflexão por se tratar de um ácido poliprótico, possuindo dois hidrogênios ionizáveis. Assim sendo, o primeiro ponto de inflexão da curva representa a presença do ácido maleico ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$) e sua base conjugada ($\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4^-$), com constante de acidez de $1,2 \times 10^{-2}$, enquanto que a segunda inflexão da curva representa o par ácido-base conjugado $\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4^- / \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$, com constante de acidez de $4,7 \times 10^{-7}$.

Levando-se em conta a avaliação de 116 amostras foram construídos gráficos para verificar a variabilidade dos dados obtidos para a análise de MAV das amostras A e B de nafta, conforme mostrado nas Figuras 16 e 17.

FIGURA 16 – HISTOGRAMA DOS RESULTADOS DE MAV PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO A.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Conforme pode ser observado na Figura 16, a maior parte dos resultados de MAV ficaram concentrados na faixa de 11 a 19 mg/g de amostra, seguindo um comportamento próximo da distribuição normal. É esperado que o resultado de MAV para este tipo de nafta seja maior do que 10 mg/g de amostra, de acordo com a capacidade de processamento da unidade de HDS.

A nafta A é produto da unidade de craqueamento catalítico, sendo assim, é prevista uma grande variabilidade no teor de diolefinas conjugadas, já que variações nas condições de operação da unidade são previstas, como temperatura, pressão, características dos produtos para reprocessamentos como gasóleos, por exemplo, ou ainda a mudança do tipo de petróleo processado, alteram a composição da nafta. Isto pode ser observado na Figura 16, dado que mesmo os valores de tendência central, como média e mediana, apresentaram-se bem próximos, os dados se mostraram um pouco dispersos, considerando-se o desvio padrão e a amplitude dos resultados.

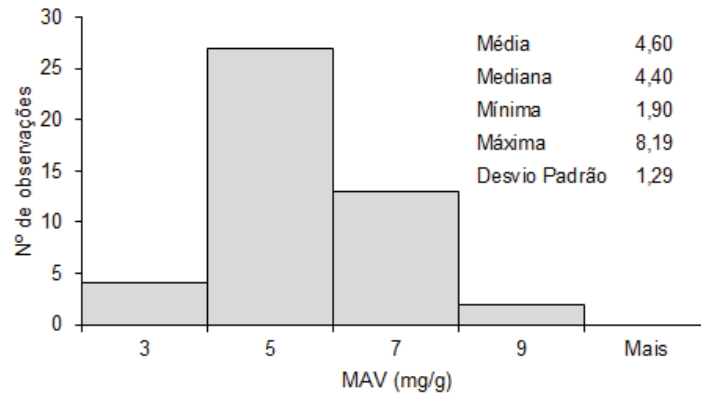
A dispersão dos resultados pode ter sido causada pelos diversos pontos frágeis na execução do procedimento da norma UOP-326. Primeiramente, é apontado que deve ocorrer ebulição branda por 3 horas, porém não indica a temperatura de controle, assim sendo a reação ocorreu em velocidades diferentes para as amostras utilizadas, reagindo em diferentes proporções com os dienos presentes na amostra. Além disso, há dois processos de resfriamento no procedimento. A norma indica que o resfriamento aconteça até temperatura ambiente, mas sem definir uma temperatura. Em seguida, é estabelecido a necessidade de ferver a amostra por 15 minutos, novamente sem recomendar uma determinada temperatura. Por fim, durante o procedimento de extração e lavagem da fase aquosa, pode ocorrer perda de amostra, ocasionando alteração no resultado.

O teor de dienos na nafta craqueada está relacionado também à temperatura da linha de transferência da unidade de craqueamento catalítico. O ideal seria resfriar a linha, porém, como isto não é possível, resulta-se no aumento no valor de diolefinas conjugadas.

Assim sendo, uma diminuição na concentração de diolefinas conjugadas na corrente de nafta craqueada é desejada, pois não necessitaria de temperaturas elevadas para a conversão de diolefinas em olefinas, além de aumentar o tempo de campanha de produção na seção de HDS.

Na Figura 17, observou-se que os valores de MAV variaram entre 1,90 mg/g e 8,19 mg/g.

FIGURA 17 – HISTOGRAMA DOS RESULTADOS DE MAV PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

De acordo com a Figura 17, os dados de MAV para as amostras do tipo B também seguem uma distribuição próxima da normal, com valores de média e mediana próximos, só que com dados menos dispersos do que as amostras de nafta do tipo A, pois os valores de desvio padrão e a amplitude são menores. A variação dos resultados pode ser justificada pelas condições de hidrogenação seletiva da nafta A, uma vez que se a corrente de entrada do reator da SHU possui maiores teor de diolefinas conjugadas, a corrente de nafta de saída do reator também possuirá maior teor de diolefinas, se não forem ajustadas as condições de processo.

O MAV esperado para a nafta B é que seja menor do que 4 mg/g de amostra, caso contrário, será necessário, primeiro, elevar a temperatura do reator de dienos. Quanto maior a vazão da carga ou maior o teor de diolefinas conjugadas, menor será a conversão das diolefinas conjugadas em olefinas, exigindo maior temperatura de operação, o que, além de elevar o custo de produção com o maior gasto energético, reduz o tempo de campanha da unidade, pois as diolefinas são precursores de goma, causando entupimento dos leitos catalíticos da bateria de pré-aquecimento da SHU.

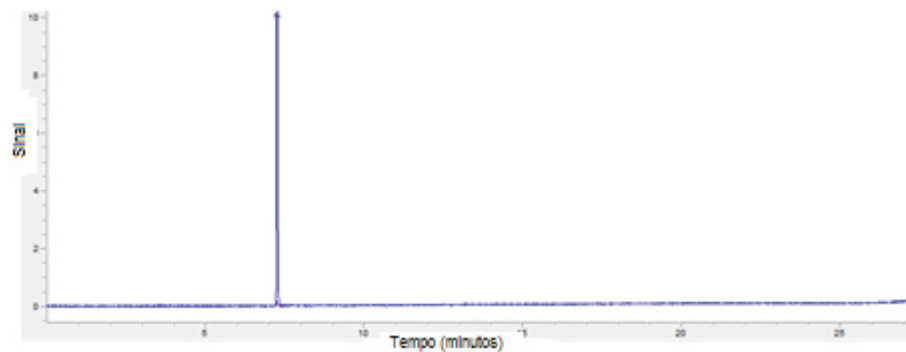
Por fim, fica evidente que para controle do desempenho e tempo de campanha da unidade, é necessário verificar, rotineiramente, o teor de dienos conjugados nas naftas, além de outros parâmetros, como concentração de enxofre e PFE.

5.1.2 Estudo Preliminar das Variáveis da Análise de Cromatografia Gasosa

5.1.2.1 Calibração do Cromatógrafo Gasoso

Em concordância com Leite (2008), é importante ressaltar que a cromatografia gasosa realiza a identificação e quantificação dos analitos de uma mistura por meio da comparação com padrões. Sendo assim, conforme descrito no item 4.3.4, a calibração do cromatógrafo gasoso ocorreu em três etapas. Primeiramente, realizou-se a leitura da amostra de gás natural, que apresentou resultado conforme Figura 18. A leitura do metano é importante para verificar a velocidade linear do gás de arraste, como forma de checagem das condições instrumentais.

FIGURA 18 – CROMATOGRAMA COM O PICO DO METANO.



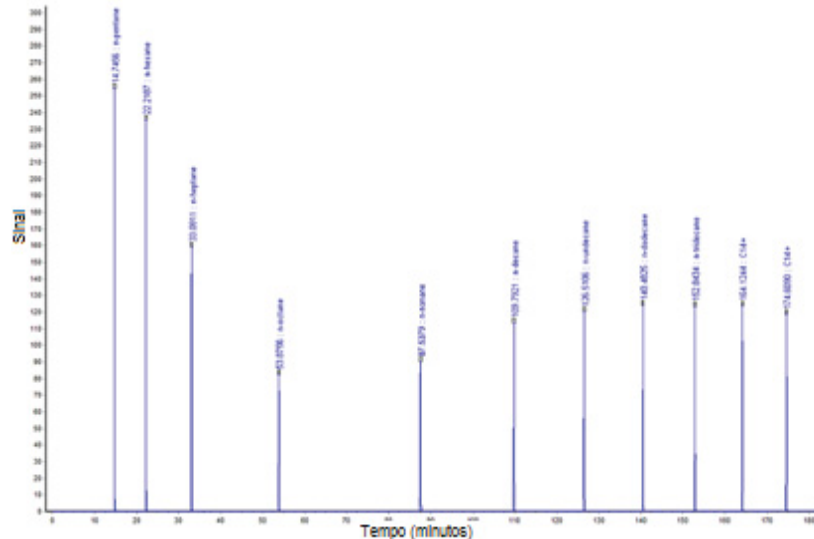
Fonte: Autoria Própria (2019).

O resultado da calibração está dentro do estipulado pela norma ASTM D-6730, $7,00 \pm 0,02$ min a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que indica uma velocidade linear média de 24 cm/s a 26 cm/s do hélio, que é o gás de arraste. A averiguação do tempo de retenção do metano ocorreu a cada três meses, para verificar as condições do equipamento e realizar ajustes na pressão do gás de arraste para o injetor. Caso o tempo de retenção do metano não estivesse inserido no intervalo permitido, seria necessário realizar ajustes de pressão do gás de arraste até se encontrar o valor ideal.

Em seguida, realizou-se a leitura da amostra de n-parafinas (C-5 à C-15) que foram dissolvidas em dissulfeto de carbono (foi escolhido este solvente para não ocorrer interferência na composição obtida no cromatograma, uma vez que o dissulfeto de carbono é o primeiro composto a sair da coluna na corrida

cromatográfica), para analisar o tempo de retenção dos componentes, conforme Figura 19.

FIGURA 19 – CROMATOGRAMA DAS N-PARAFINAS.



Fonte: Autoria Própria (2019).

A partir dos tempos de retenção, foram calculados os índices de retenção, que são utilizados para localizar de forma relativa os componentes entre as parafinas vizinhas. Esta convenção é útil para fornecer um sistema de identificação de componentes com análises complexas.

Apesar de o Índice de Kovats (IK) não ser o mais indicado, pois foi desenvolvido para expressar a relação dos tempos de retenção de uma série de compostos homólogos quando a corrida cromatográfica ocorre numa isoterma, este método contém etapas com programação isotérmica, e quando há variação, a taxa de aquecimento é baixa. O IK é dado conforme Equação 7, mas o *software* utilizado já disponibiliza uma tabela com os valores típicos deste método, então, uma vez que o equipamento esteja operando nas condições previstas da norma, a injeção das n-parafinas servirá apenas para verificar se elas estão sendo retidas conforme o esperado, caso contrário, o IK deverá ser revisto.

$$IK_{componente} = 100 \left(n + \frac{(\log t_i - \log t_n)}{(\log t_{n+1} - \log t_n)} \right) \quad \text{Equação 7}$$

em que n é o número de carbonos da n-parafina, t_i é o tempo de retenção do componente, t_n é o tempo de retenção da parafina anterior e t_{n+1} é o tempo de retenção da próxima n-parafina.

Após verificado o tempo de retenção de cada n-parafina, injetou-se o padrão quantitativo com 28 componentes que permitiu verificar a quantificação do

TABELA 7 – FATORES DE RESPOSTA TEÓRICOS RELATIVOS AO N-HEPTANO.

(continuação)

6	1,0034	0,9799	0,9799	0,9564	0,9095
7	1,0000	0,9799	0,9799	0,9598	0,9195
8	0,9975	0,9799	0,9799	0,9623	0,9271
9	0,9955	0,9799	0,9799	0,9642	0,9329
10	0,9940	0,9799	0,9799	0,9658	0,9376
11	0,9927	0,9799	0,9799	0,9671	0,9415
12	0,9916	0,9799	0,9799	0,9681	0,9447
13	0,9907	0,9799	0,9799	0,9690	0,9474
14	0,9899	0,9799	0,9799	0,9698	0,9497
15	0,9893	0,9799	0,9799	0,9705	0,9517

Uma vez que a concentração de cada um dos 28 compostos que estão presentes no padrão quantitativo não apresentaram variação no resultado maior do que 1 % do valor do certificado, o equipamento foi utilizado para as amostras de interesse.

A verificação com n-parafinas e padrão quantitativo é realizada a cada seis meses, ou toda vez em que se alterar o fluxo das condições operacionais, uma vez que observou-se ao longo do uso do equipamento, através do cálculo de Schumacher, que um período menor não era necessário, devido a estabilidade e condições de operação do mesmo. O cálculo de Schumacher permite avaliar, já a partir de duas calibrações, a periodicidade de calibração de equipamentos e padrões de acordo com o histórico de calibração do mesmo.

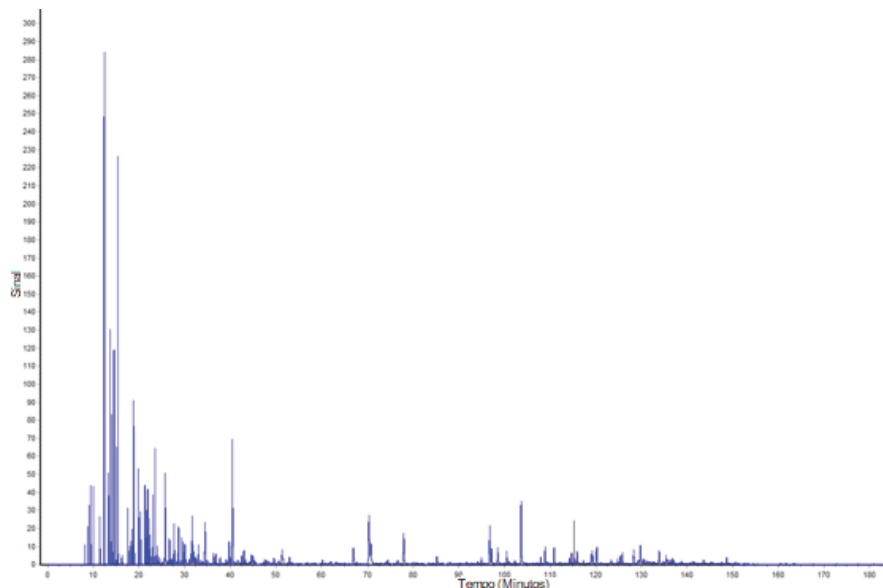
Após a verificação das condições do equipamento, uma amostra de cada tipo de nafta foi injetada, e a partir do banco de dados disponível no *software*, comparou-se a sequência de eluição apresentada pelo mesmo com a série de componentes eluídos da amostra analisada pelo DHA, ajustando-se os tempos de retenção para que coincidissem. A maior parte dos picos foi identificada e então fixada na tabela de referência, para que o reconhecimento automático fosse facilitado.

5.1.2.2 Análise Cromatográfica e Programa DHA

A viabilidade da análise de cromatografia para as naftas A e B só foi possível porque as amostras apresentam PFE menor que 225 °C, conforme recomendado pela norma ASTM D-6730. Este parâmetro é indicado porque amostras com PFE maior do que o recomendado podem ter componentes de maior massa molecular retidos na coluna cromatográfica, que, além de não aparecerem na análise da amostra, ainda diminuem a eficiência da coluna, modificando a linha base, prejudicando as eluições, distorcendo os resultados de amostras posteriores e, assim, diminuindo a vida útil da coluna. As amostras de nafta A exibem PFE variando entre 208 e 213 °C, enquanto que as amostras de nafta B têm PFE oscilando entre 214 e 219 °C.

Um cromatograma típico para cada tipo de amostra é apresentado nas Figuras 21 e 22.

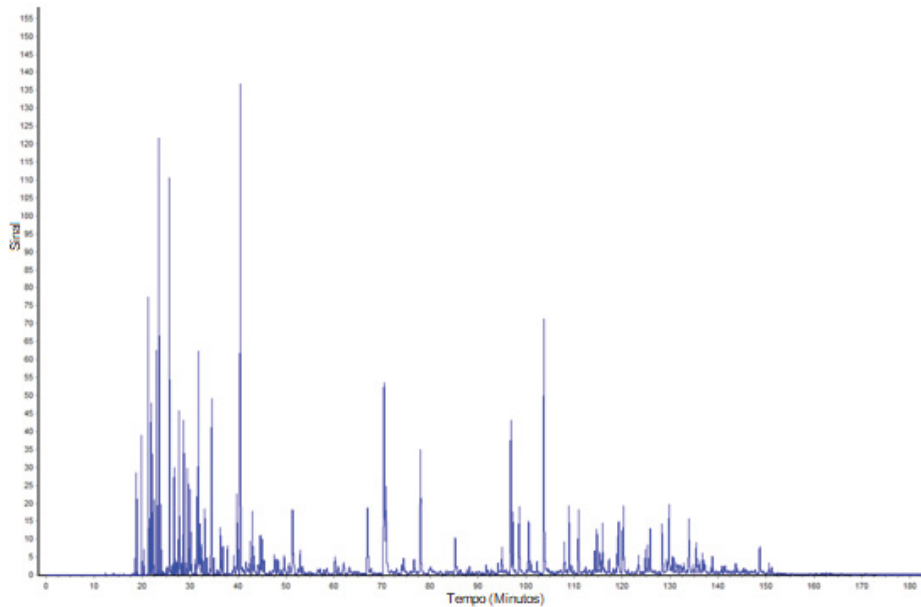
FIGURA 21 – CROMATOGRAMA TÍPICO DA AMOSTRA DE NAFTA A.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Como pode-se observar, a nafta A possui grande concentração dos seus componentes no início do cromatograma, o que indica que, ao contrário da nafta B (Figura 22), ela possui bastante compostos mais leves. As duas naftas possuem maiores teores de aromáticos, olefínicos e iso-parafinas do que de naftênicos e n-parafinas, porém, a nafta B, devido à hidrogenação seletiva das diolefinas, ocorrida no reator de dienos da unidade de hidrodessulfurização, apresenta menor teor de olefinas do que a nafta A.

FIGURA 22 – CROMATOGRAMA TÍPICO DA AMOSTRA DE NAFTA B.

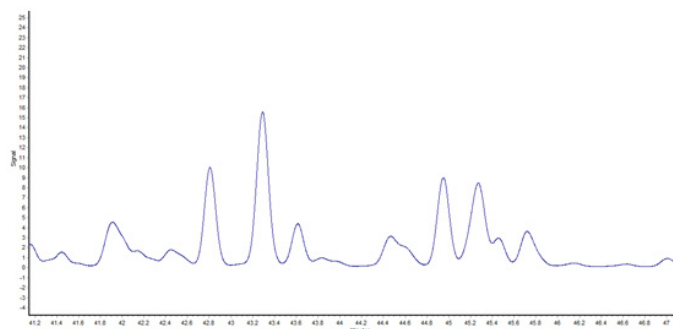


Fonte: Autoria Própria (2019).

Na Figura 22 é possível observar que a nafta B possui bastante compostos mais pesados, devido à grande quantidade de picos concentradas mais para o final do cromatograma, confirmando o esperado, uma vez que ela é o fundo da torre fracionadora, sendo a corrente de nafta que irá para tratamento na HDS para remoção de enxofre.

O programa DHA permite a identificação da maioria dos compostos presentes nas naftas. Seu banco de dados conta com uma listagem de aproximadamente 420 componentes, porém nem todos são conhecidos. Para alguns deles, sabe-se apenas à qual grupo de hidrocarbonetos pertence cada composto. Além disso, nem todas as separações são eficientes, uma vez que há muitas co-eluições, como é possível observar em um fragmento do cromatograma da amostra de nafta B, na Figura 23.

FIGURA 23 – CO-ELUIÇÃO EXISTENTE NA AMOSTRA DE NAFTA B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

A co-eluição nas amostras acontece mais de uma vez, isto se deve à interação das amostras nas fases móvel e estacionária, que acabam não estando nas condições ideais de separação para qual o equipamento está programado. Contudo, como o objetivo deste trabalho é utilizar a metodologia já consolidada nos laboratórios de análise de combustíveis, e para mais os resultados são utilizados por grupos de hidrocarbonetos e as co-eluições acontecem, em sua maioria, entre compostos dos mesmos grupos, esta era uma adversidade sabida.

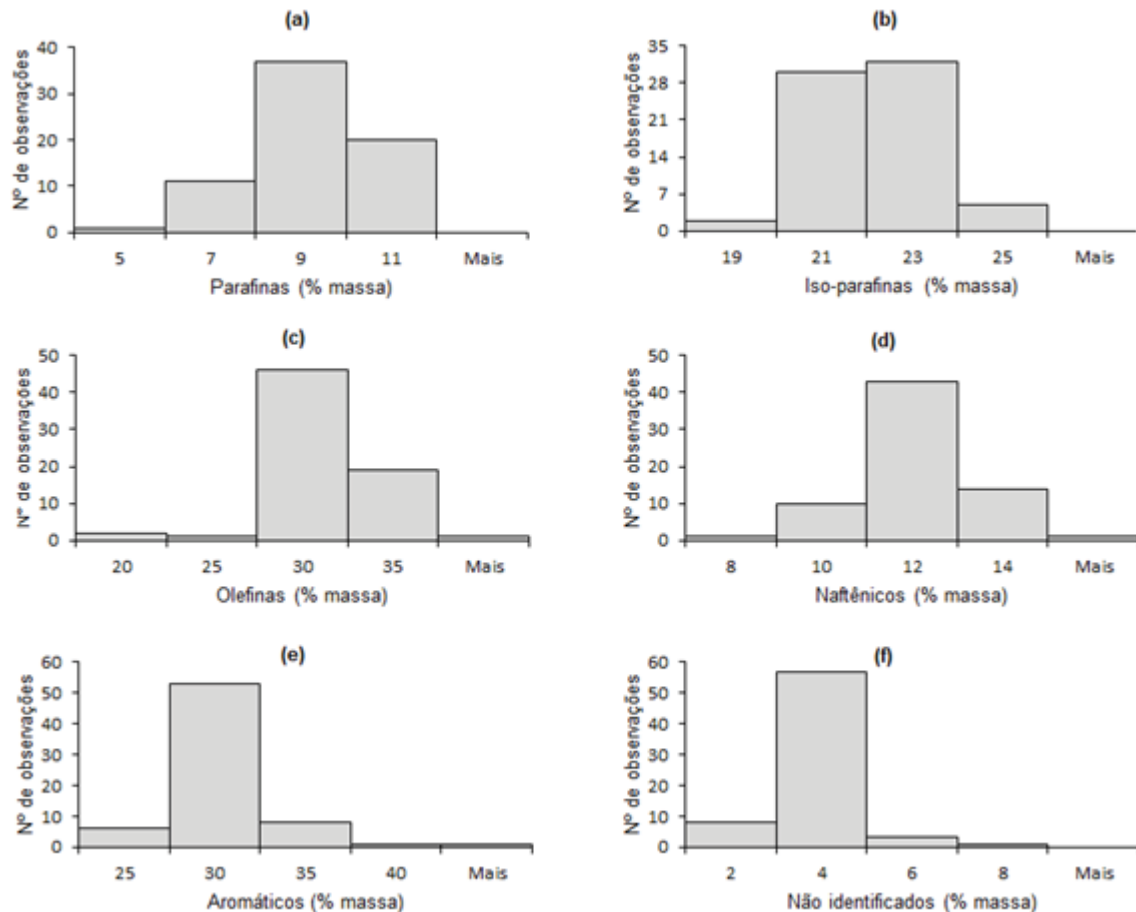
É importante ressaltar que devido às sobreposições e muitos componentes não identificados, torna-se impossível o desenvolvimento de modelos univariados.

O número médio de picos obtidos nos cromatogramas das amostras foi de 316 picos para a nafta A e 328 picos para a nafta B, porém foram identificados, aproximadamente, 252 picos para a nafta A e 258 picos para a nafta B.

A partir do relatório gerado pelo DHA reportou-se a composição em grupos de hidrocarbonetos, em termos de PIONA e não identificados, com % em massa, para a calibração multivariada. Normalmente, os compostos não identificados são aqueles que contêm nitrogênio e enxofre, mas também há algumas olefinas e aromáticos que o *software* não reconhece (CÔCCO, 2005).

Na Figura 24 observam-se as distribuições de resultados para as 70 amostras de nafta do tipo A em termos de parafinas (a), iso-parafinas (b), olefinas (c), naftênicos (d), aromáticos (e) e não identificados (f).

FIGURA 24 – HISTOGRAMA REFERENTE AO TEOR DE PARAFINAS (a), ISO-PARAFINAS (b), OLEFINAS (c), NAFTÊNICOS (d), AROMÁTICOS (e) e NÃO IDENTIFICADOS (f) NAS AMOSTRAS DE NAFTA A.



Fonte: Autoria Própria (2019).

As amostras analisadas revelaram tendências à faixa de 6 a 12 % em massa de parafinas **(a)** durante o período de amostragem considerado, enquanto que a concentração de iso-parafinas **(b)** variou entre 20 e 24 % em massa, majoritariamente.

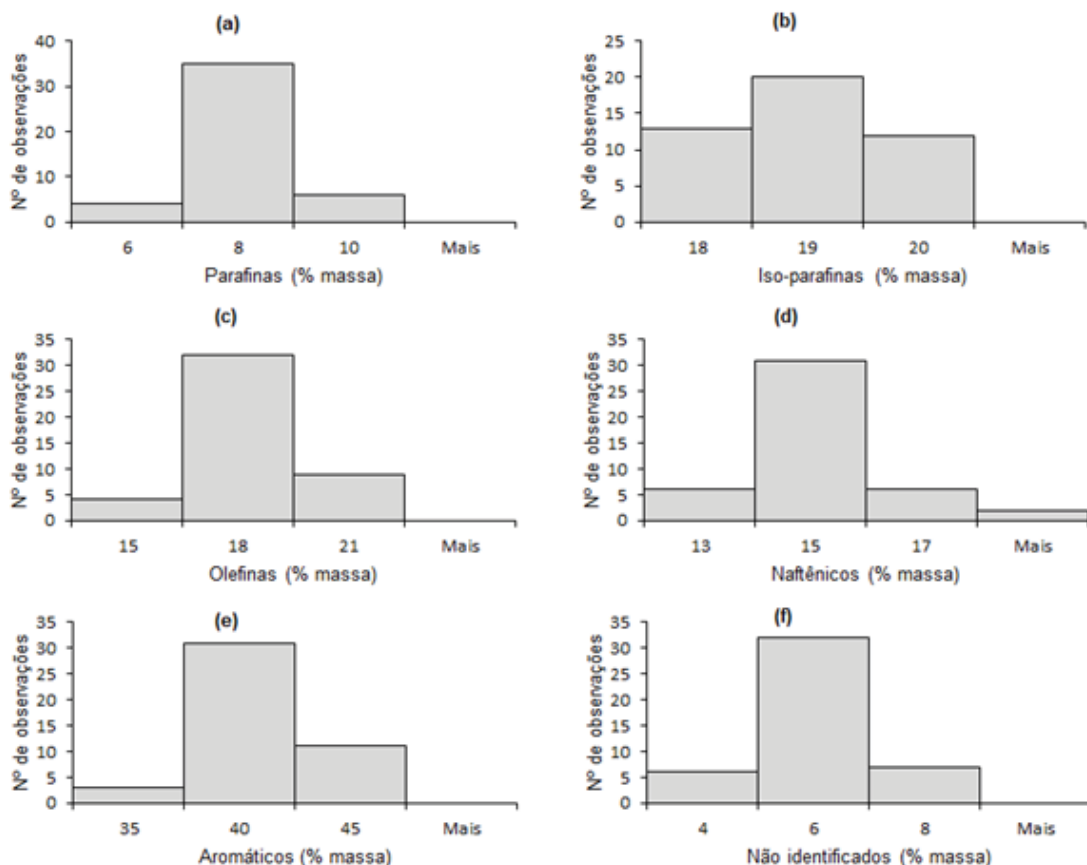
Com a exceção de duas amostras, que apresentaram teor de olefinas diferente da maioria, a carga da unidade de SHU manteve-se com teor de olefinas variando entre 27 e 35 % em massa. Como pode ser observado no histograma **(c)** da Figura 24, a maior parte das amostras apresentou teor de olefinas acima de 25 % em massa. Conforme recomendação da norma D-6730, quando isto ocorrer, pode-se realizar o procedimento descrito na norma D-1319, que se trata de análise de cromatografia em coluna de sílica com indicador fluorescente, para confirmar o resultado. Como é uma recomendação da norma, e um comportamento

característico da nafta, ou seja, ocorrerá o desvio com todas as amostras, optou-se por não realizar tal etapa. Além disso, nem todas as amostras tiveram seus dados coletados logo após a corrida cromatográfica, assim sendo, muitas vezes já não havia mais amostra.

A variação de resultados para o teor de naftênicos **(d)** nas amostras foi entre 9 e 15 % em massa, ao passo que a concentração de aromáticos **(e)** variou entre 27 a 32 % em massa durante o período de amostragem considerado. A quantidade de compostos não identificados **(f)** manteve-se, em média, entre 3 e 5 % em massa.

Na Figura 25, observam-se as distribuições de resultados para as 46 amostras de nafta do tipo B em termos de parafinas **(a)**, iso-parafinas **(b)**, olefinas **(c)**, naftênicos **(d)**, aromáticos **(e)** e não identificados **(f)**.

FIGURA 25 – HISTOGRAMA REFERENTE AO TEOR DE PARAFINAS **(a)**, ISO-PARAFINAS **(b)**, OLEFINAS **(c)**, NAFTÊNICOS **(d)**, AROMÁTICOS **(e)** e NÃO IDENTIFICADOS **(f)** NAS AMOSTRAS DE NAFTA B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Na Figura 25, observa-se que a maior parte dos resultados de parafinas **(a)** estão concentrados na faixa de 7 a 10 % em massa. Enquanto que o teor de iso-parafinas **(b)** variou entre 17 e 21 % em massa para a nafta B.

O teor de olefinas na Figura 25 (c) para as amostras de nafta B oscilou entre 15 e 21 % em massa. É esperado que os valores de olefinas para as amostras da nafta A sejam maiores que os da nafta B, uma vez que esta representa o produto do reator de hidrogenação de diolefinas conjugadas, conseqüentemente, seu teor de olefinas será menor. O teor de naftênicos (d) nas amostras apresentaram tendência de valores entre 13 e 17 % em massa. A concentração de aromáticos (e) nas amostras de nafta B, conforme esperado, foi maior do que na nafta A, por se tratar da fração pesada da nafta A, os resultados ficaram entre 35 e 45 % em massa.

Por fim, seguem na Figura 25 (f), os resultados obtidos para os compostos não identificados. Por mais que não se saiba a qual grupo de hidrocarbonetos estes compostos pertencem, eles são inerentes às naftas para o banco de dados utilizado, pois, conforme esperado, as amostras tendem a apresentar valores característicos dentro do próprio grupo. A quantidade de compostos desconhecidos variou entre 4 e 8 % em massa para a nafta B.

As duas naftas, por fazerem parte da carteira de gasolina, precisam atender os requisitos de qualidade exigidos pela resolução nº 40/2013 da ANP, com, no máximo, 35 % em volume de aromáticos e 25 % em volume de olefínicos, pois o objetivo da unidade de HDS é diminuir a concentração de enxofre, tornando a corrente final uma nafta BTE. Porém, como anterior ao processo de remoção de enxofre há um reator de dienos, que diminui a quantidade de diolefinas na nafta A em até 90 %, reduz-se conseqüentemente a quantidade de olefinas, não comprometendo a qualidade da nafta final. Da mesma forma, a nafta B ao possuir maior teor de aromáticos do que o especificado pela resolução, não prejudica a qualidade da gasolina, pois, por se tratar de uma corrente de nafta pesada, esta será incorporada à nafta leve, que foi segregada na torre fracionadora, resultando em um produto com baixo teor de enxofre e hidrocarbonetos atendendo os parâmetros de especificação.

Considerando todas as variáveis obtidas na cromatografia, observou-se que as amostras apresentam concentrações diferentes quando comparados os grupos de hidrocarbonetos em questão, como já era esperado, porém, entre as amostras do mesmo tipo, A e B, apresentam tendências de resultados. Espera-se que isto possibilite ao *software* Matlab 7.0.1, com a aplicação da ferramenta PCA, observar tendências, para então verificar a homogeneidade do grupo de amostras.

5.2 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

Para a Calibração Multivariada foram utilizadas seis respostas instrumentais, obtidas através da análise de cromatografia gasosa, relacionadas com a propriedade de interesse, no caso, o MAV, para 116 amostras no caso do modelo construído para as duas amostras juntas; para 70 amostras no caso do modelo construído para as naftas do tipo A; e para 46 amostras no caso do modelo construído para as amostras de nafta do tipo B.

5.2.1 Calibração Multivariada para as naftas A e B

5.2.1.1 Análise de Componentes Principais (PCA) para as naftas A e B

As variáveis consideradas foram os agrupamentos realizados em termos de P (parafinas), I (iso-parafinas), O (olefinas), N (naftênicos), A (aromáticos) e não identificados (NI), obtidos por meio da área de cada pico quantificada pelo GC-FID. Essas áreas foram normalizadas com o objetivo de diminuir a influência do volume de amostra injetado no equipamento. Uma análise exploratória inicial foi realizada com todas as amostras para visualização de agrupamentos entre as naftas A e B.

Conforme citado anteriormente, o PCA permite classificar amostras, através da redução de dados proporcionada pela diminuição no dimensionamento da matriz, sem perder informações relevantes.

O método de PCA promoveu a decomposição da matriz de dados da cromatografia, criando um novo sistema de eixos (componente principais – PCs) que permitiu representar a maior parte da variância total do sistema, em menor número do que as variáveis originais.

As novas coordenadas de cada uma das amostras são denominadas de *scores*, e os *loadings* representam o peso que cada variável original (grupos de hidrocarbonetos) contribuiu para a formação das componentes principais.

Foram desenvolvidos modelos com e sem pré-processamentos de dados para os dados de cromatografia. O principal objetivo da etapa de pré-processamento é melhorar a posterior análise exploratória dos dados e modelos classificatórios, objetivando reduzir as variações indesejáveis que não foram removidas durante a aquisição dos dados. O autoescalamento emprega o mesmo peso para todo o

conjunto de dados. Primeiramente, cada resultado da coluna da matriz é subtraído da média dos resultados para aquela coluna, em seguida, o resultado da subtração é dividido pelo desvio padrão da mesma coluna. Este pré-processamento torna os dados adimensionais, isto é, os dados passam a ter valores invariantes com respeito à unidade utilizada originalmente.

Os resultados obtidos com e sem pré-processamento de dados são apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM E SEM PRÉ-PROCESSAMENTO DOS DADOS PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS DE NAFTA A E B.

	Variância Explicada Cumulativa (%)	
	Sem pré-processamento	Autoescalamento
PC1	96,31	68,40
PC2	99,69	86,45
PC3	99,88	94,24
PC4	99,96	98,31
PC5	99,99	100

Fonte: Autoria Própria (2019).

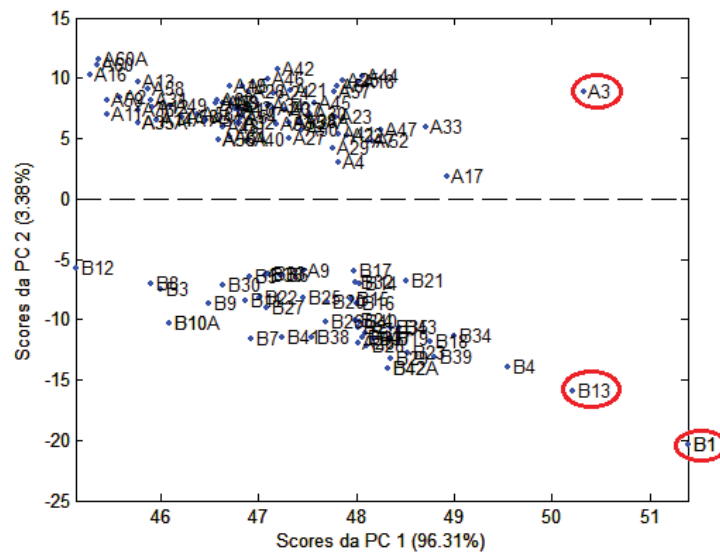
Conforme pode ser observado na Tabela 8, apenas duas componentes principais foram necessárias para explicar 99,69 % da variância dos dados, quando utilizado o modelo sem pré-processamento, enquanto que, quando as colunas da matriz de dados são processadas com autoescalamento, duas componentes principais explicam apenas 86,45 % da variância dos dados. Essa redução de dimensões da matriz facilita a interpretação de dados, por permitir a visualização bidimensional de dados antes multivariados. Modelos simples alcançam variância explicada próxima a 100 % com poucas componentes principais. Modelos complexos necessitam de muitas componentes principais, o que reflete em grande ruído presente nos dados ou uma estrutura de dados muito complexa para ser explicada por poucas componentes principais.

Além disso, os resíduos de cada componente principal, quando não é aplicado o pré-processamento, são menores. A variância residual é a média da variância residual para todas as variáveis, sendo a diferença entre 100 % e a variância explicada cumulativa (em %), apresentando o erro da modelagem. É

importante ressaltar que o resíduo total e a variância total mostram quão bem o modelo se adapta aos dados. Assim sendo, para a classificação das amostras, os dados foram utilizados sem pré-processamento.

Ao construir o PCA sem pré-processamento, com duas PCs que conseguem explicar 99,69 % da variância, e resíduo de 0,31 %, obteve-se o gráfico de *scores* conforme Figura 26.

FIGURA 26 – GRÁFICO DE SCORES DA PC1 vs. PC2 PARA AS NAFTAS A E B.

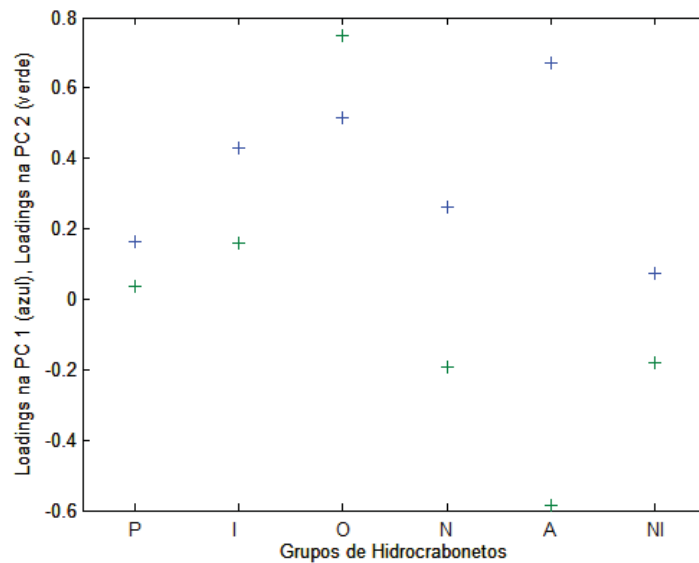


Fonte: Autoria Própria (2019).

Essas duas PCs apresentam quase toda a informação contida, anteriormente, em seis variáveis.

Segundo a Figura 26, é possível observar que o modelo conseguiu distinguir os dois tipos de naftas. Assim sendo, o PCA se mostrou uma ferramenta eficiente para a discriminação das amostras de naftas utilizadas neste estudo. Além disto, proporcionou verificar que as amostras A3, B1 e B13 exibiram comportamentos distintos do restante dos grupos, apresentando valores maiores ao longo da PC1. A anomalia está associada a diferenças no grupo de aromáticos, conforme é possível observar pelos *loadings* positivos da PC1 na Figura 27. O gráfico de *loadings* permite observar quais grupos de hidrocarbonetos mais influenciam o modelo.

FIGURA 27 – GRÁFICO DE LOADINGS DAS PC1 E PC2 PARA AS NAFTAS A E B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

As amostras de nafta do tipo A estão localizadas na faixa positiva do gráfico de *scores* da PC2, enquanto que as amostras de nafta do tipo B estão na parte negativa do eixo da PC2. Desta forma, ao se avaliar a Figura 27, pode-se dizer que os grupos de hidrocarbonetos que mais explicam a separação dos tipos de nafta são as olefinas e os aromáticos, pois são os grupos que apresentam valores destacados de *loadings* na PC2 (mais distantes de zero), que é a PC em que se observa a separação das amostras.

Foi construído um modelo sem as amostras que estavam mais distantes das outras no gráfico de *scores* observado na Figura 26, porém não houve alteração significativa da variância explicada, aumentando para 99,74 %. Então, optou-se por não removê-las, uma vez que podem deixar o modelo de predição mais robusto.

5.2.1.2 Mínimos Quadrados Parciais para as naftas A e B (PLS)

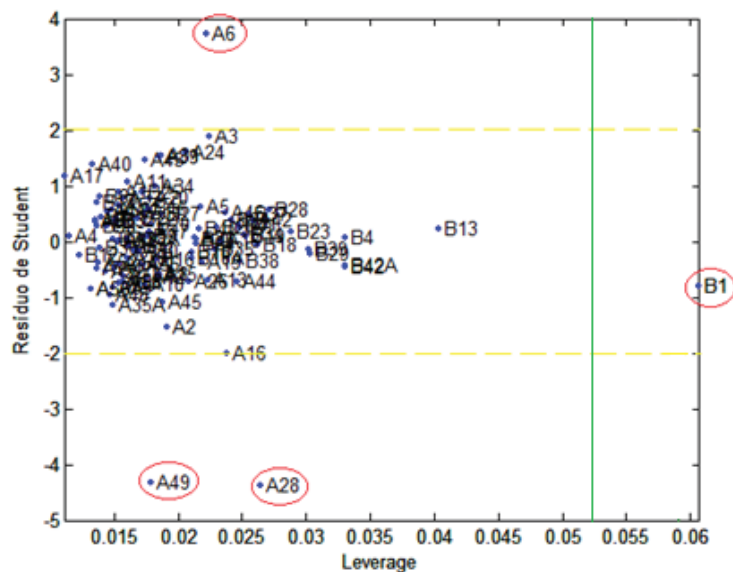
O modelo de calibração multivariada foi elaborado empregando-se Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) para a determinação do MAV.

Primeiramente, criou-se um modelo com todas as 116 amostras para verificar se alguma apresentaria comportamento anômalo, e se confirmaria o resultado obtido através da aplicação do PCA. Para a detecção de *outliers*, foram utilizadas duas grandezas complementares: *Leverage* e Resíduos de Student. Este analisa a distribuição das amostras e permite avaliar com unidade de desvio padrão. A

Leverage permite verificar a influência de uma amostra no modelo de regressão, assim, amostras com alto valor de *Leverage* influenciam bastante o modelo de calibração. Se a amostra for considerada anômala, quando a mesma está fora da distribuição calculada, isto pode ser negativo, pois a amostra pode estar distorcendo os resultados de previsão. As amostras com alto Resíduo de Student e/ou com alto *Leverage* precisam ser avaliadas, pois se a influência for negativa, devem também ser eliminadas e o modelo de calibração reconstruído.

Conforme pode ser observado na Figura 28, quatro amostras apresentaram-se como *outliers* para o conjunto avaliado com duas variáveis latentes (VLs), que explica 99,69 % da variância para as variáveis independentes (grupos de hidrocarbonetos) e 95,15 % da variância para a variável dependente (MAV). O número de variáveis latentes foi definido a partir dos resultados da Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV), pelo método *Leave-one-out*, em que os dados de uma amostra do conjunto de calibração são retirados das matrizes de grupos de hidrocarbonetos e MAV, e o modelo é construído com as amostras restantes. Em seguida, os dados desta amostra são inseridos na matriz X e seu Y é previsto. Isto é realizado para todas as amostras do conjunto de dados (AMARAL, 2014).

FIGURA 28 – GRÁFICO DE *LEVERAGE* vs. RESÍDUO DE STUDENT PARA O MODELO CONSTRUÍDO PARA 116 AMOSTRAS DE NAFTA A E B.

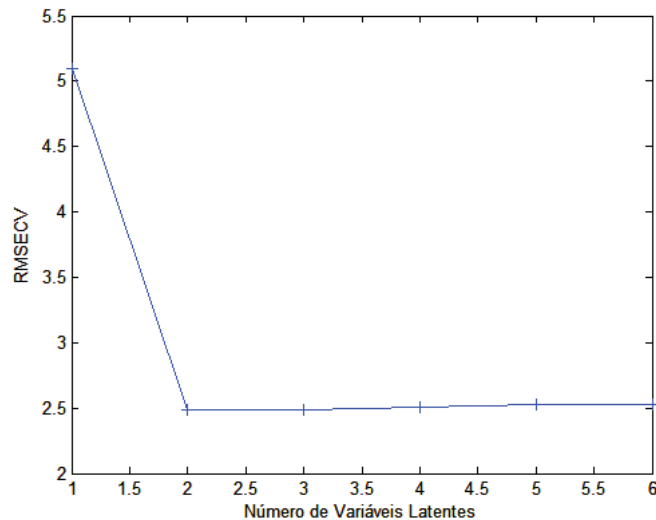


Fonte: Autoria Própria (2019).

O valor de RMSECV para o número de variáveis latentes pode ser conferido na Figura 29, que mostra que a partir de duas variáveis latentes menores valores de

erro foram obtidos. Quanto menor o valor de RMSECV, melhor as VLs conseguem explicar a variância de X (grupos de hidrocarbonetos) e Y (MAV). A inclusão de mais variáveis latentes não acrescenta ganho significativo em relação à minimização dos erros, não justificando o uso de um maior número de variáveis.

FIGURA 29 – VALORES DE RMSECV EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES PARA OS MODELOS DAS NAFTA A E B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Para avaliar o comportamento da amostra em termos de Resíduo de Student, que são baseados na propriedade de interesse (MAV), assume-se uma distribuição normal dos resultados, com nível de probabilidade de 95 % e determinado pelo teste *t* bilateral com *v* (graus de liberdade). De acordo com FERRREIRA (2015), se o número de amostras for maior do que 100, os Resíduos de Student estarão limitados pelo intervalo de $\pm 1,96$ e, então, usa-se o intervalo de $\pm 2,0$. No caso da *Leverage*, o limite é calculado conforme Equação 8.

$$Leverage = \frac{3 VL}{n} \quad \text{Equação 8}$$

em que VL é o número de variáveis latentes e *n* é o número de amostras do conjunto. Para este caso, o limite de *Leverage* é de 0,052 conforme delimitado na Figura 28. A amostra B1 apresentou alto valor de *Leverage*, o que indica que ela difere bastante do perfil médio do restante das amostras do conjunto.

É importante ressaltar que cada modelo de regressão dá origem a um conjunto de Resíduos de Student. As amostras A6, A28 e A49 apresentaram alto Resíduo de Student, com valor maior do que ± 2 . Estas amostras indicam que foram mal modeladas e por isto possuem diferença significativa entre o valor real e o valor

obtido pelo modelo de calibração. O ideal seria repetir a análise experimental, mas como isto não foi possível, as amostras foram excluídas e construído outro modelo.

Para o novo modelo, sem as amostras que estavam fora dos limites de *Leverage* e Resíduos de Student, obteve-se um valor de RMSECV de 1,8517, sendo este menor do que o anterior (2,4902), para o mesmo número de VLs. Sendo assim, estas amostras foram consideradas *outliers* e removidas do conjunto de amostras.

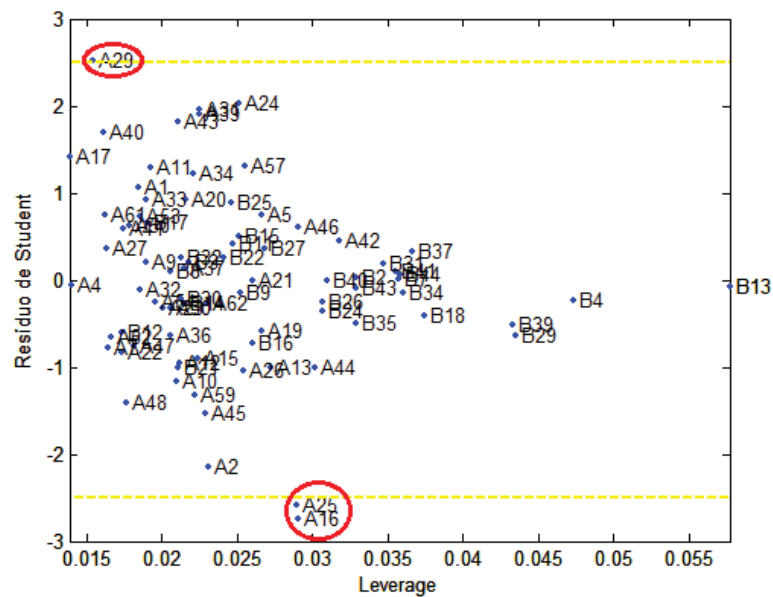
Então, para a construção do modelo de calibração, inicialmente foi selecionado um conjunto de amostras, de forma cautelosa, baseada na distribuição das amostras no gráfico de *scores* da análise de PCA, para que sejam representativas de toda a região a ser modelada. A norma ASTM E-1655, que trata de práticas de calibração multivariada para dados de Espectroscopia de Infravermelho, indica que para um modelo de regressão com cinco fatores ou menos, o conjunto de validação deve ter, no mínimo, 20 amostras. Assim sendo, foram utilizadas 80 amostras para o conjunto de calibração e 32 amostras para o conjunto de validação externa. Destes conjuntos já foram removidas as amostras consideradas *outliers*, pois elas podem afetar a capacidade de predição do modelo.

As amostras do conjunto de calibração serão os padrões utilizados na construção de um modelo que irá relacionar as respostas instrumentais com a concentração de MAV.

O modelo de calibração multivariada foi elaborado sem pré-processamento nas variáveis independentes (grupos de hidrocarbonetos) e dependentes (MAV), pois nenhum pré-processamento utilizado apresentou ganho significativo na diminuição do valor de RMSECV em relação aos dados sem pré-processamento. O algoritmo utilizado foi o NIPALS (*Non-linear Iterative Partial Least Squares*).

Novamente, foram selecionadas duas variáveis latentes, devido ao baixo RMSECV resultante (1,8677), com 99,72 % da variância explicada para as variáveis independentes e 97,21 % da variância para a variável dependente. Conforme pode ser observado na Figura 30, outras três amostras, A16, A25 e A29, apresentaram-se como *outliers*, com valor de Resíduos de Student fora da faixa de $\pm 2,5$. Para este caso, como o número de amostras é menor do que 100, valores além de $\pm 2,5$ são considerados altos sob as condições usuais da estatística (FERREIRA, 1999).

FIGURA 30 – GRÁFICO DE *LEVERAGE* vs. RESÍDUO DE STUDENT PARA O MODELO CONSTRUÍDO PARA 80 AMOSTRAS DE NAFTA A E B.

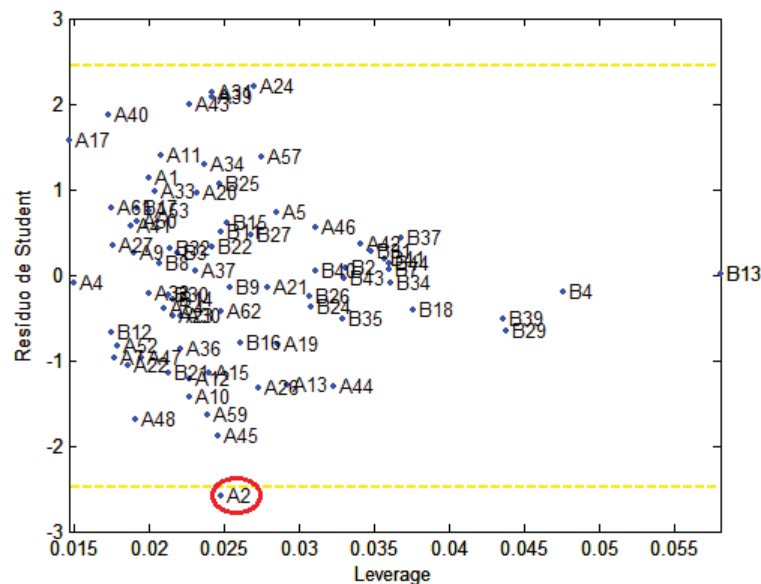


Fonte: Autoria Própria (2019).

O valor limite de *Leverage* para este modelo foi de 0,075, conforme cálculo através da Equação 8. Sendo assim, por mais que a amostra B13 exerça grande influência sobre o modelo, com seu alto valor de *Leverage*, ela apresenta-se dentro do limite calculado.

Isto posto, outro modelo foi construído com 77 amostras, para verificação das três anômalas, A16, A25 e A29. Outra vez, duas VLs foram escolhidas devido ao menor RMSECV (1,6263), além disso, duas VLs explicaram 99,74 % da variância para as variáveis independentes e 97,77 % da variância para as variáveis dependentes. Conforme Figura 31, a amostra A2 está localizada logo abaixo do limite de Resíduos de Student.

FIGURA 31 – GRÁFICO DE *LEVERAGE* vs. RESÍDUO DE STUDENT PARA 77 AMOSTRAS DE NAFTA A E B.



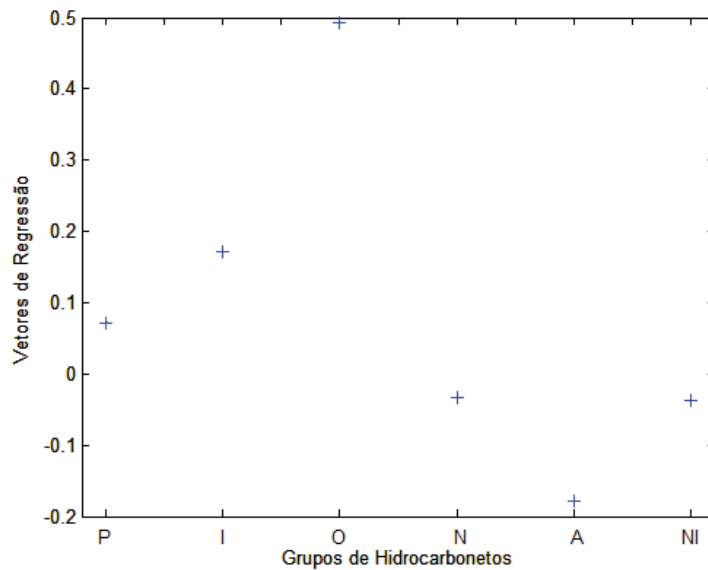
Fonte: Autoria Própria (2019).

O valor limite de *Leverage* para este modelo foi de 0,078, então, mesmo a amostra B13 exercendo grande influência sobre o modelo, com seu alto valor de *Leverage*, ela apresenta-se dentro do limite calculado.

A amostra A2, com baixo valor de Resíduos de Student não foi removida, pois, por mais que ela esteja fora da faixa aceitável, ao se remover muitas amostras do conjunto de calibração pode-se perder informações relevantes sobre o modelo, especialmente em casos de amostras industriais, em que é muito comum que uma amostra altamente informativa se apresente como atípica (FERREIRA, 2015). Além disso, o RMSECV não apresentou considerável redução de valor ao retirar esta amostra do modelo.

A análise do gráfico de vetores de regressão, apresentado na Figura 32, mostrou que os grupos de olefinas e aromáticos são considerados relevantes para a correlação construída pelo modelo. Devido a valores próximos a zero, grupos de n-parafinas, iso-parafinas, naftênicos e aromáticos não apresentam informações analíticas relevantes.

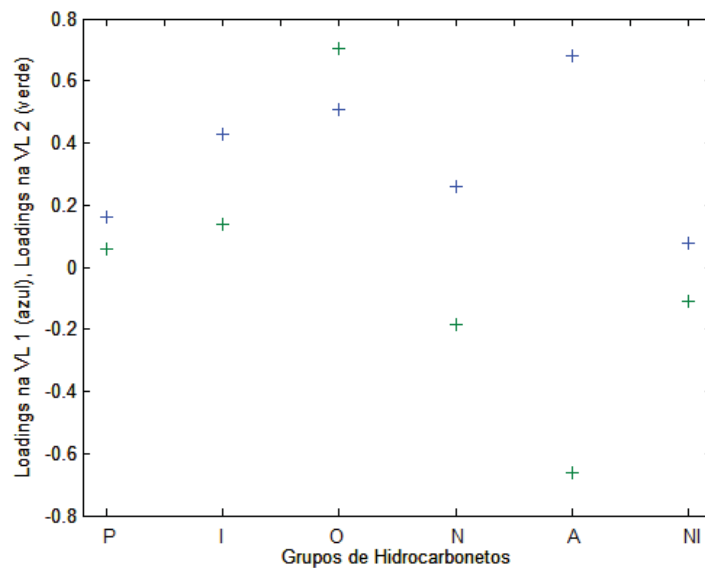
FIGURA 32 – GRÁFICO DOS VETORES DE REGRESSÃO DO MODELO CONSTRUÍDO PARA 77 AMOSTRAS DE NAFTA A E B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

No gráfico de *loadings*, conforme Figura 33, é possível verificar a influência de cada variável para a VL selecionada no modelo. As duas VLs são explicadas, predominantemente, pelas olefinas e aromáticos, uma vez que estão mais distantes do zero.

FIGURA 33 – GRÁFICO DOS *LOADINGS* DAS 2 PRIMEIRAS VLs DO MODELO CONSTRUÍDO PARA 77 AMOSTRAS DE NAFTA A E B.

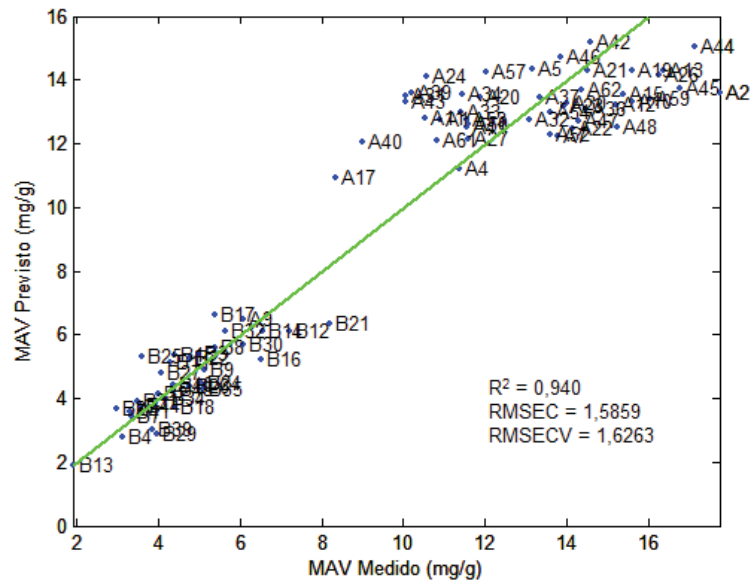


Fonte: Autoria Própria (2019).

Finalmente, a Figura 34 mostra o gráfico que relaciona valores reais com os valores previstos pelo modelo para o conjunto de calibração, através da validação

cruzada. O modelo apresentou boa capacidade preditiva, sendo que o coeficiente de determinação obtido, R^2 igual a 0,940, indicou que os valores previstos pelo modelo são próximos ao valor real das concentrações, porém um alto coeficiente de correlação não é suficiente para garantir a qualidade do modelo.

FIGURA 34 – VALOR PREVISTO vs. VALOR REAL PARA MAV DO MODELO CONSTRUÍDO PARA 77 AMOSTRAS DE NAFTA A E B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

A Raiz da Média Quadrática dos Resíduos de Calibração (RMSEC) é derivada de uma média de quão próximos os pontos de dados estão de uma linha de calibração usando todas as amostras. O valor de 1,5859 de RMSEC apresenta o erro relativo de previsão do modelo, assim, quanto menor o erro, mais ajustado está o modelo ao conjunto de calibração.

5.2.1.3 Previsão do Valor de Anidrido Maleico (MAV) para as naftas A e B

A validação de um método tem por objetivo verificar se o método atende o seu propósito, através de estudos sistemáticos realizados em laboratório, com base em cálculos e análise das chamadas figuras de mérito, que certificam que o método é confiável e atende às especificações exigidas pela indústria e órgãos de fiscalização nacionais e internacionais (VALDERRAMA, 2009). Após a validação, é possível utilizar o modelo construído na previsão da propriedade modelada para amostras em que este valor é desconhecido.

Para a previsão do modelo, foram utilizadas 32 amostras para validação externa. O conjunto de validação externa tem concentração conhecida das amostras, mas elas não participam da etapa de calibração.

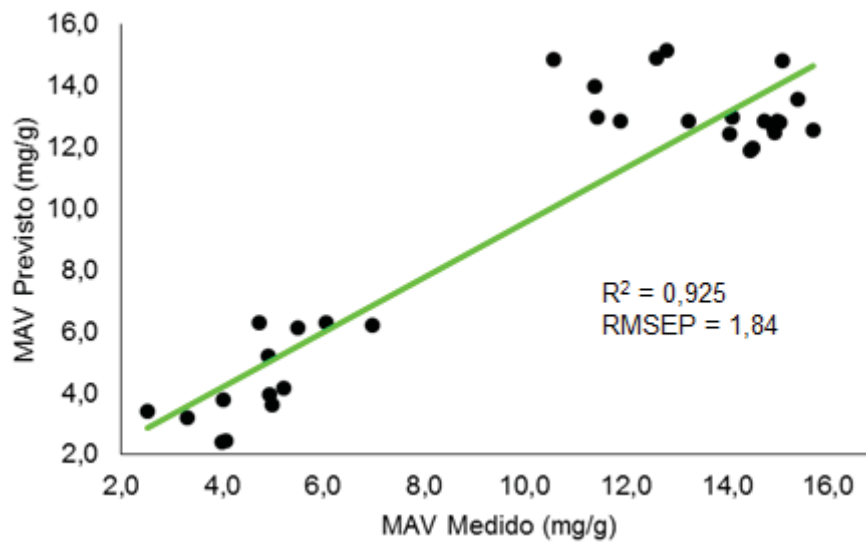
A validação consiste em testar o modelo prevendo concentrações de amostras, para verificar se irá refletir o comportamento esperado para a concentração de MAV. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9 e na Figura 35.

TABELA 9 – VALORES DE PREVISÃO PARA MAV UTILIZANDO O MODELO PLS PARA AS NAFTAS A E B DO CONJUNTO DE VALIDAÇÃO.

Amostra	MAV Medido (mg/g)	MAV Previsto (mg/g)	Erro Relativo (%)
A3	10,6	14,9	40,8
A8	15,4	13,6	-12,0
A14	14,9	12,7	-15,2
A14A	14,1	12,5	-11,4
A18	15,1	14,8	-1,98
A35	14,9	12,5	-16,4
A35A	15,7	12,6	-20,1
A38	14,1	12,9	-8,10
A38A	13,2	12,8	-2,75
A51	15,1	12,7	-14,9
A55	15,0	12,8	-14,3
A55A	14,7	12,8	-12,8
A56	14,5	11,9	-17,5
A56A	14,5	11,8	-17,9
A58	11,4	14,0	22,8
A58A	11,4	12,9	13,5
A58B	11,9	12,8	8,23
A60	12,6	14,8	18,1
A60A	12,8	15,1	18,2
B5	5,51	6,10	10,7
B6	4,74	6,29	32,6
B10	4,93	3,97	-19,5
B10A	5,21	4,17	-20,0
B19	4,03	3,78	-6,13
B20	4,91	5,21	6,18
B23	3,30	3,21	-2,80
B28	2,51	3,38	34,8
B33	6,05	6,30	4,14
B36	6,99	6,22	-10,9
B38	5,00	3,63	-27,4
B42	4,07	2,45	-39,9
B42A	4,01	2,40	-40,1

Fonte: Autoria Própria (2019).

FIGURA 35 – VALOR PREVISTO vs. VALOR REAL PARA MAV COM VALIDAÇÃO EXTERNA PARA AS NAFTAS A E B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Os resultados obtidos com duas variáveis latentes para validação externa do modelo apresentaram erros bem altos, chegando a 40,8 %, conforme pode ser constatado na Tabela 9, amostra A3. De acordo com FERREIRA (2015), modelos de calibração satisfatórios são obtidos quando erros relativos médios nas concentrações medidas pelo método de referência estiverem na faixa de ± 5 %, porém, o ideal é reduzir para a faixa de 2 ou 1 %.

Os valores de erro relativo na Tabela 9 não estão em módulo, pois o intuito era avaliar se houve tendência dos resultados obtidos pelo modelo construído, uma vez que se todos os erros relativos fossem negativos indicaria que o modelo seria tendencioso para valores previstos menores do que os medidos experimentalmente, o que não foi o caso.

As figuras de mérito para avaliar erros no valor de predição foram RMSEP (Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio de Predição) e PRESS (Soma Quadrática dos Erros Residuais), e estão apresentadas na Tabela 10.

TABELA 10 – DADOS OBTIDOS APÓS O USO DO MODELO PARA PREVISÃO DO MAV PARA AS NAFTAS A E B.

RMSEP	PRESS	R^2	VL
1,84	1,29	0,925	2

Fonte: Autoria Própria (2019).

O PRESS é a medida do erro absoluto, enquanto que o RMSEP é a medida do erro relativo. Os valores de RMSEP e RMSECV foram considerados altos, 1,84 e 1,6263, respectivamente. É comum que o RMSEP seja maior do que o RMSECV, só não pode ser muito maior, pois isto indicaria que a calibração não foi representativa. Considerando que o desvio padrão para os resultados de MAV, determinados através da metodologia descrita na norma UOP-326, foi alto para as naftas A e B, indicando grande dispersão dos resultados, especialmente para as amostras de nafta A. Podem ter ocorrido erros no procedimento de análise, como falta de controle de temperatura do meio reacional, tempo de refluxo, perda de amostra durante a extração, entre outros. Com isto, a capacidade de previsão do modelo é afetada, aumentando o erro.

Desta forma, conclui-se que o modelo apresenta boa capacidade de predição, porém com erros relativos maiores do que os encontrados para a norma UOP-326, em torno de 13 % (ANDRADE, 2004).

5.2.2 Calibração Multivariada para a nafta A

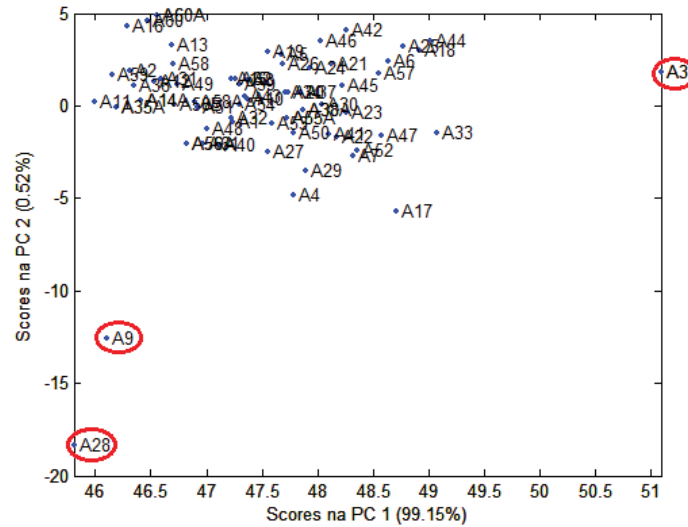
5.2.2.1 Análise de Componentes Principais (PCA) para a nafta A

As variáveis consideradas também foram os agrupamentos obtidos através da área de cada pico quantificada pelo GC-FID. Uma análise com o PCA foi realizada com as 70 amostras de nafta do tipo A, pois como este método é de reconhecimento de padrões não supervisionado, objetivou-se verificar se há alguma diferenciação para os dados de cromatografia destas amostras, para então construir um modelo de correlação entre elas.

Foram desenvolvidos modelos com e sem pré-processamentos de dados para os dados de cromatografia. Nenhum dos pré-processamentos apresentou variância explicada próxima dos resultados obtidos para os dados sem pré-processamento. Dessa forma, os dados foram utilizados sem pré-processamento.

Ao construir o PCA sem pré-processamento, com duas PCs obteve-se o gráfico de *scores* conforme Figura 36.

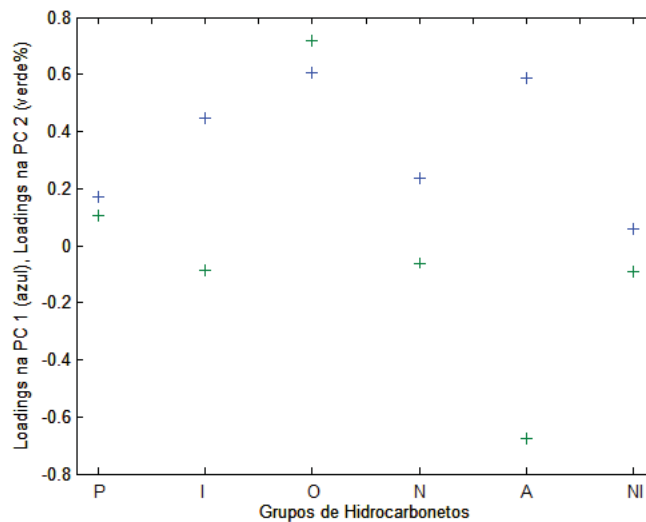
FIGURA 36 – GRÁFICO DE SCORES DA PC1 vs. PC2 PARA A NAFTA A.



Fonte: Autoria Própria (2019).

De acordo com a Figura 36, é possível observar que as naftas do tipo A foram agrupadas. Porém, as amostras A3, A9 e A28 se mostraram distantes das demais, apresentando valores maiores ao longo da PC1 e da PC2. A amostra A3 está localizada em valores maiores de *scores* ao longo da PC1, esta anomalia está associada a diferenças no grupo de olefinas e aromáticos, conforme é possível observar pelos *loadings* positivos da PC1 na Figura 37. Enquanto que as amostras de nafta A9 e A28, que estão na parte mais negativa ao longo do eixo da PC2, são mais influenciadas pelos aromáticos (Figura 37).

FIGURA 37 – GRÁFICO DE LOADINGS DAS PC1 E PC2 PARA AS NAFTAS DO TIPO A.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Desta forma, ao se avaliar a Figura 37, pode-se dizer que os grupos de hidrocarbonetos que mais explicam a classificação das naftas ao longo dos eixos da PC1 e PC2 são as olefinas e os aromáticos, pois são os grupos que apresentam valores mais distantes do zero para os *loadings*.

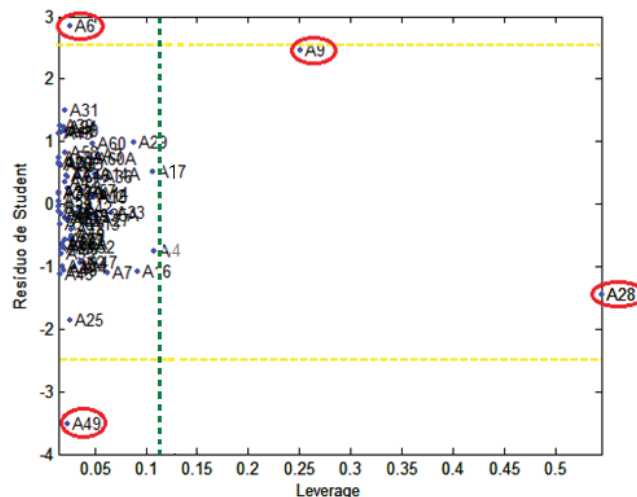
Foi construído um modelo sem as amostras que estavam mais distantes no gráfico de *scores* observado na Figura 36, porém não houve alteração significativa da variância explicada, aumentando para 99,76 %. Então, optou-se por não removê-las, uma vez que elas podem fornecer informações importantes para o modelo de predição.

5.2.2.2 Mínimos Quadrados Parciais (PLS) para a nafta A

Inicialmente todas as amostras de nafta do tipo A foram empregadas para avaliação da qualidade do conjunto, a fim de identificar possíveis *outliers* que poderiam prejudicar a construção do modelo, conforme pode ser observado na Figura 38.

O número de variáveis latentes foi definido a partir dos resultados da RMSECV, para o modelo sem pré-processamento, pelo método de validação cruzada *Leave-one-out*. O valor de RMSECV foi mínimo para três VLs, apresentando valor de 2,993, sendo assim, foram selecionadas três variáveis latentes para a construção do modelo.

FIGURA 38 – GRÁFICO DE *LEVERAGE* vs. RESÍDUO DE STUDENT PARA O MODELO CONSTRUÍDO PARA 70 AMOSTRAS DE NAFTA A.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Conforme pode ser observado na Figura 38, quatro amostras (A6, A9, A28 e A49) apresentaram-se como *outliers* para o conjunto avaliado com três variáveis latentes, que explicam 99,75 % da variância para as variáveis independentes (grupos de hidrocarbonetos) e 96,44 % da variância para a variável dependente (MAV). Para avaliar o comportamento destas amostras em termos de Resíduo de Student, com distribuição normal dos resultados e nível de probabilidade de 95 %, usou-se o intervalo de $\pm 2,5$. No caso da *Leverage*, o valor foi calculado conforme Equação 8, apresentando o limite de 0,114, conforme delimitado na Figura 38.

Desta forma, as amostras A6 e A49 foram avaliadas devido ao alto Resíduo de Student, maior do que $\pm 2,5$. As amostras A9 e A28, que apresentaram alto valor de *Leverage*, possuem grande influência no modelo, sendo também avaliadas. Para a avaliação do modelo sem as amostras A6 e A49, o valor de RMSECV foi de 2,691 para três variáveis latentes. Ao se retirar também as amostras A9 e A28, o valor de RMSECV foi de 2,2419. Assim sendo, o erro diminuiu, consideravelmente, com a retirada das quatro amostras em relação ao conjunto inicial, o que indica que estas amostras são *outliers* e devem ser removidas.

Novamente foram avaliados os Resíduos de Student e *Leverage* para um novo modelo com as 66 amostras restantes, e nenhuma se apresentou fora dos limites estabelecidos.

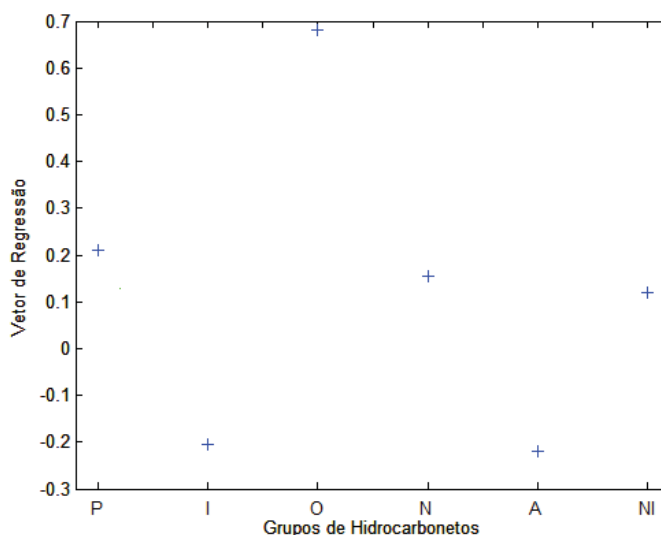
Para a construção do modelo de calibração, foram selecionadas amostras, de forma cautelosa baseada na distribuição das amostras no gráfico de *scores* da análise de PCA, para que sejam representativas de toda a região a ser modelada. Assim sendo, um conjunto de 46 amostras foi utilizado para a calibração e 20 amostras para o conjunto de validação externa.

O modelo de calibração multivariada foi então elaborado empregando-se Regressão de Mínimos Quadrados Parciais para a determinação do MAV com 46 amostras, sem pré-processamento nas variáveis independentes e dependentes. O algoritmo utilizado foi o NIPALS. O número de variáveis latentes foi selecionado conforme resultados de RMSECV, sendo o menor valor, 2,366, foi para duas variáveis latentes.

A análise do gráfico de vetores de regressão, apresentada na Figura 39, apresentou que os grupos de iso-parafinas, olefinas e aromáticos são considerados relevantes para a correlação construída pelo modelo. As n-parafinas, os naftênicos e

os não identificados, que tiveram vetores de regressão próximos a zero, não apresentam informações analíticas relevantes.

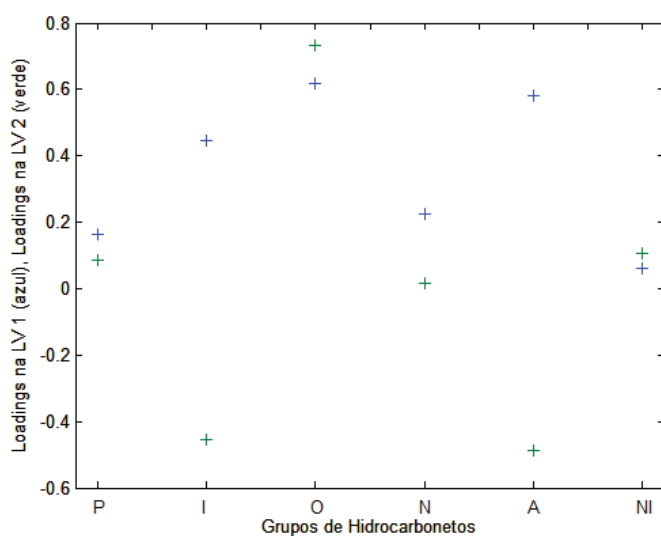
FIGURA 39 – GRÁFICO DOS VETORES DE REGRESSÃO DO MODELO CONSTRUÍDO PARA NAFTAS DO TIPO A.



Fonte: Autoria Própria (2019).

No gráfico de *loadings*, conforme Figura 40, é possível verificar a influência de cada variável selecionada no modelo. A primeira variável latente é explicada predominantemente pelas olefinas e aromáticos, enquanto que a segunda variável latente é explicada pelas iso-parafinas, olefinas e aromáticos.

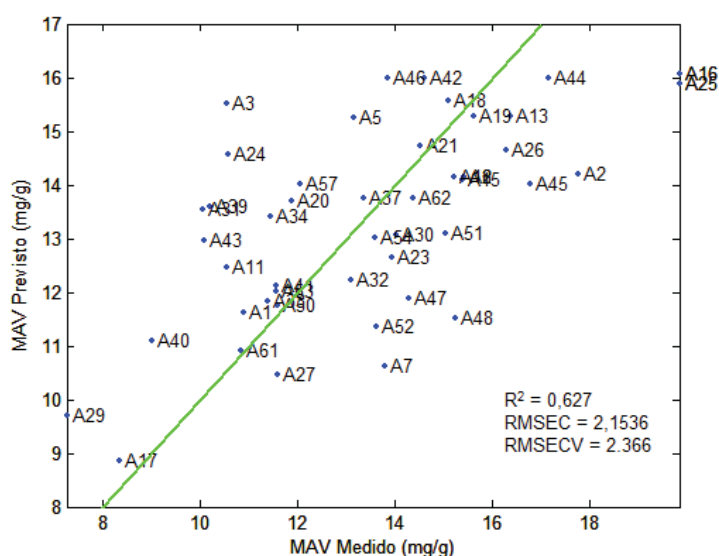
FIGURA 40 – GRÁFICO DOS *LOADINGS* DAS 2 PRIMEIRAS VLs PARA O MODELO CONSTRUÍDO PARA AS NAFTAS A.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Finalmente, a Figura 41 mostra o gráfico que relaciona valores reais com os valores previstos pelo modelo para o conjunto de calibração, através da validação cruzada. O modelo apresentou capacidade preditiva insatisfatória, sendo que o coeficiente de determinação obtido, R^2 igual a 0,627, e o RMSECV (2,366), indicaram que os valores previstos pelo modelo não estão próximos ao valor real das concentrações.

FIGURA 41 – VALOR PREVISTO vs. VALOR REAL PARA MAV COM VALIDAÇÃO CRUZADA PARA AS NAFTAS DO TIPO A.



Fonte: Autoria Própria (2019).

O valor de 2,1536 de RMSEC apresenta o erro relativo de previsão do modelo, sendo considerado alto para a determinação do MAV. Uma vez que o desvio padrão para este conjunto de amostras foi de 3,03, indicando grande dispersão de resultados, acabou-se dificultando a determinação precisa do valor de MAV através da calibração multivariada.

Outros pré-processamentos foram testados e os diferentes modelos construídos para estabelecer relações que não se mostraram favoráveis para correlação dos grupos de hidrocarbonetos obtidos através de GC-FID com o MAV, refletindo diretamente nas baixas capacidades de previsão encontradas. Tal fato enfatiza a falta de reprodutibilidade do método desenvolvido já que as concentrações previstas são muito diferentes das concentrações reais indicadas.

Infelizmente, devido a possíveis erros sistemáticos e aleatórios na análise de MAV, o modelo apresentou valores insatisfatórios e por isso não foi realizada a etapa de validação externa.

5.2.3 Calibração Multivariada para a nafta B

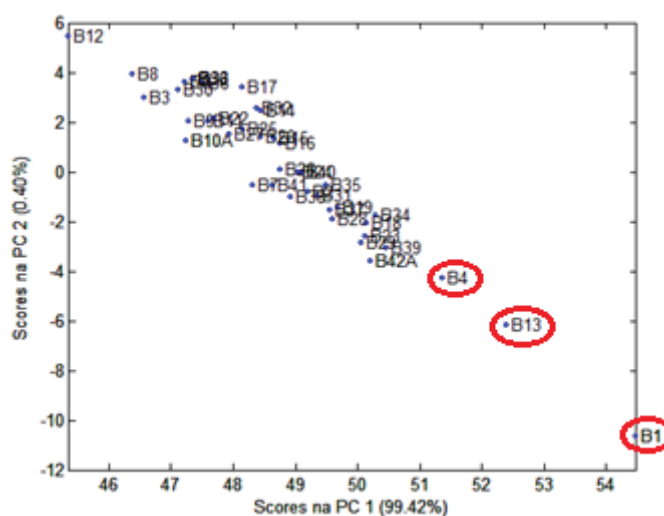
5.2.3.1 Análise de Componentes Principais (PCA) para a nafta B

As variáveis consideradas, novamente, foram os agrupamentos realizados em termos de PIONA. Uma análise exploratória inicial foi realizada para a avaliação e classificação dos possíveis sinais referentes à 46 amostras de nafta do tipo B.

Foram desenvolvidos modelos com e sem pré-processamentos de dados para os dados de cromatografia. Porém, para a construção do modelo, os dados foram utilizados sem pré-processamento, pois a variância explicada foi maior em relação aos pré-processamentos utilizados.

Ao construir o PCA sem pré-processamento, com duas PCs, obteve-se o gráfico de scores conforme Figura 42.

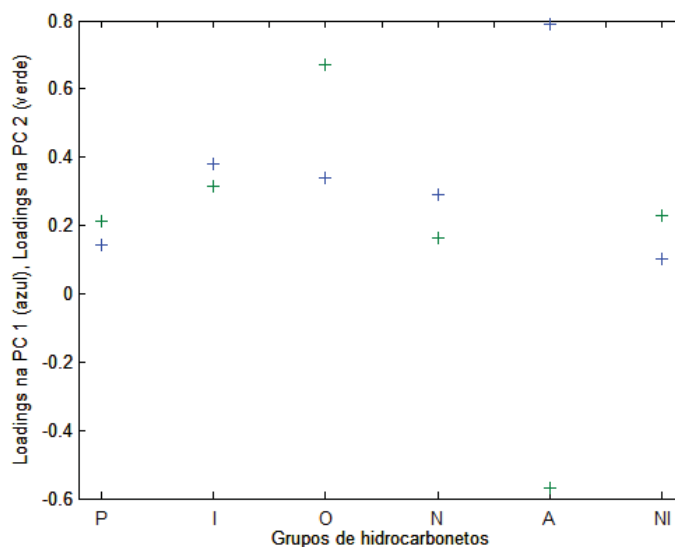
FIGURA 42 – GRÁFICO DE SCORES DA PC1 vs. PC2 PARA AS NAFTAS DO TIPO B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Segundo a Figura 42, é possível observar que o modelo agrupou as amostras do mesmo tipo de nafta. Algumas amostras, como a B1, B4 e B13, ficaram localizadas mais distante do grupo, de acordo com o novo sistema de eixos. A anomalia está associada a diferenças no grupo de aromáticos, conforme é possível observar pelos gráficos de *loadings* da PC 1 e PC 2 na Figura 43.

FIGURA 43 – GRÁFICO DE LOADINGS DAS PC1 E PC2 PARA AS NAFTAS DO TIPO B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Como as amostras citadas se distanciam das demais tanto para a PC1 (assumindo valores maiores) quanto para a PC2 (com valores mais negativos), ao se avaliar a Figura 43, pode-se dizer que os grupos de hidrocarbonetos que mais explicam esta separação são os aromáticos, pois é o grupo que apresenta valor destacado de *loadings* na PC1 e PC2.

Estes resultados indicam a possibilidade de correlação entre os grupos de hidrocarbonetos obtidos com a concentração de MAV.

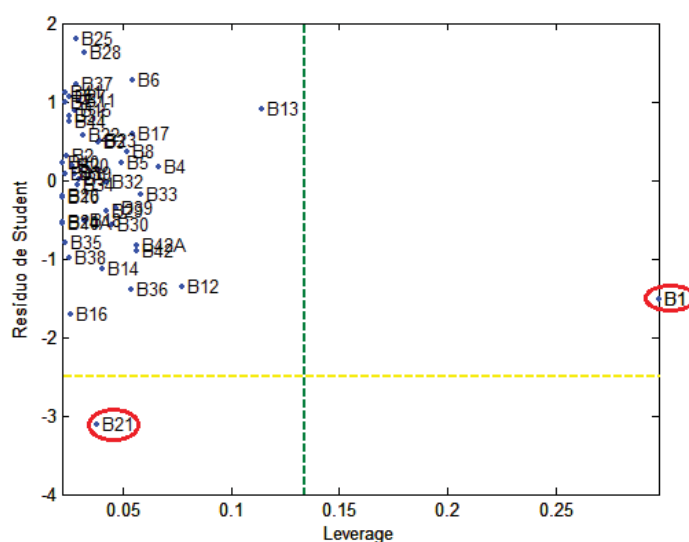
5.2.3.2 Mínimos Quadrados Parciais (PLS) para a nafta B

O modelo foi criado com 46 amostras para verificar se alguma apresentaria comportamento anômalo. Para a detecção de *outliers*, foram utilizadas as grandezas *Leverage* e Resíduos de Student.

O número de variáveis latentes foi definido, novamente, a partir dos resultados de RMSECV, pelo método de validação cruzada *Leave-one-out*. O valor de RMSECV para duas variáveis latentes foi de 0,8812. A inclusão de mais variáveis latentes não acrescentou ganho significativo em relação à minimização dos erros, não justificando o uso de um maior número de variáveis. Duas variáveis latentes explicaram 99,82 % da variância dos resultados em relação à variável independente e 97,08 % em relação à variável dependente.

Conforme pode ser observado na Figura 44, apenas duas amostras apresentaram comportamentos anômalos para o conjunto avaliado com duas variáveis latentes. A amostra B21 apresentou Resíduos de Student fora da faixa estipulada para o conjunto com este número de amostras, $\pm 2,5$. A amostra B1, apresentou valor de *Leverage* acima do limite (0,13), o que indica que ela exibe grande influência no modelo.

FIGURA 44 – GRÁFICO DE *LEVERAGE* vs. RESÍDUO DE STUDENT PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

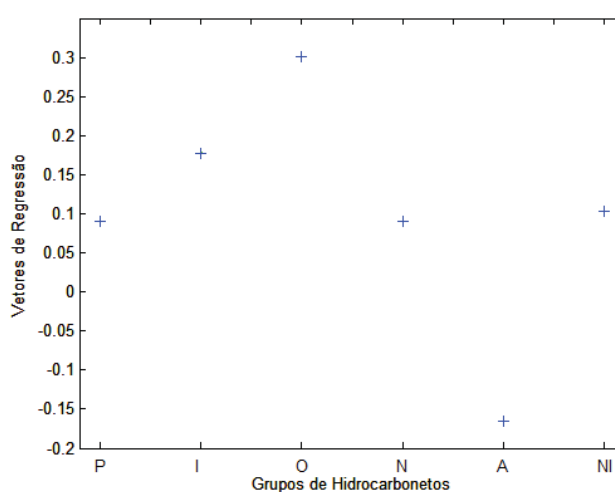
Ao se retirar as amostras B1 e B21 do conjunto, houve redução no valor de RMSECV, passando de 0,8812 para 0,7553. Assim sendo, as amostras foram retiradas do conjunto.

Para a construção do modelo de calibração, inicialmente foi selecionado um conjunto de amostras escolhidas, de forma cautelosa baseada na distribuição das amostras no gráfico de *scores* da análise de PCA, para que sejam representativas de toda a região a ser modelada. Portanto, um conjunto de 30 amostras foram utilizadas para a calibração e 14 amostras para o conjunto de validação externa, obedecendo uma proporção de 70 % do número de amostras para a calibração e 30 % das amostras para a validação, em concordância com o que foi colocado por KRAMER (1998), para um conjunto pequeno de número de amostras. O modelo de calibração multivariada foi elaborado sem pré-processamento nas variáveis independentes e dependentes, e utilizado o algoritmo o NIPALS.

Novamente foram selecionadas duas variáveis latentes, devido ao baixo RMSECV, citado anteriormente. A inclusão de mais variáveis latentes não acrescentaria ganho significativo em relação à minimização dos erros.

A análise do gráfico de vetores de regressão, apresentado na Figura 45, apresentou que os grupos de olefinas e aromáticos são considerados os mais relevantes para a correlação construída pelo modelo, ficando mais distante do zero nos vetores de regressão.

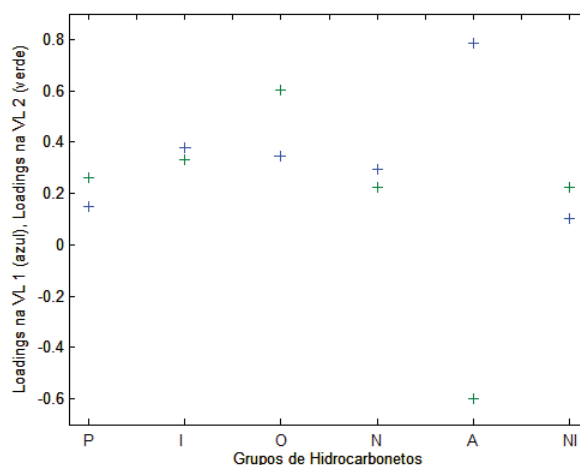
FIGURA 45 – GRÁFICO DE VETORES DE REGRESSÃO DO MODELO CONSTRUÍDO PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

No gráfico de *loadings*, conforme Figura 46, é possível verificar que as duas variáveis latentes são explicadas predominantemente pelos aromáticos.

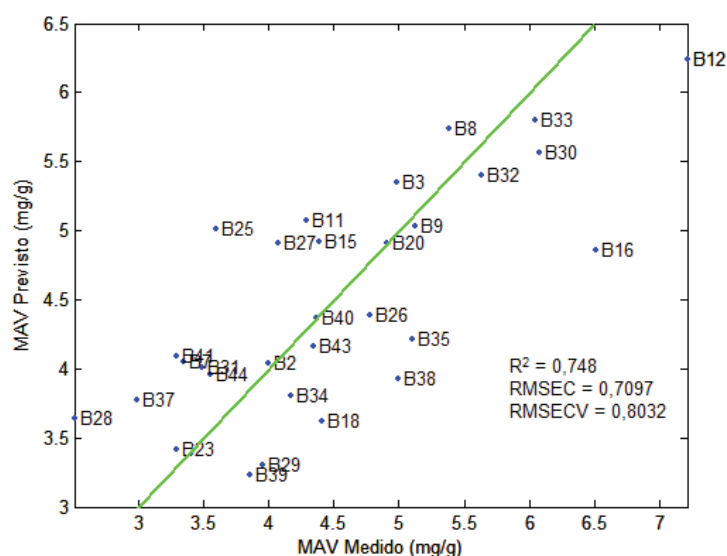
FIGURA 46 – GRÁFICO DOS *LOADINGS* DAS 2 PRIMEIRAS VLs PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Finalmente, a Figura 47 mostra o gráfico que relaciona valores reais com os valores previstos pelo modelo para o conjunto de calibração, através da validação cruzada *Leave-one-out*. O modelo apresentou um coeficiente de determinação igual a 0,748 e RMSECV de 0,8032, indicando que os valores previstos pelo modelo são próximos ao valor real das concentrações.

FIGURA 47 – VALOR PREVISTO vs. VALOR REAL PARA MAV COM VALIDAÇÃO CRUZADA PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

A Raiz da Média Quadrática dos Resíduos de Calibração (RMSEC) apresenta o erro relativo de previsão do modelo, assim, quanto menor o erro, mais ajustado está o modelo ao conjunto de calibração. O resultado médio para as naftas do tipo B é quase três vezes menor do que para as naftas do tipo A, o que justifica também a redução nos valores de RMSEC e RMSECV em relação aos dois modelos anteriores.

Por conseguinte, foi realizada a validação externa do modelo com um conjunto de 14 amostras.

5.2.3.3 Previsão do Valor de Anidrido Maleico (MAV) para a nafta B

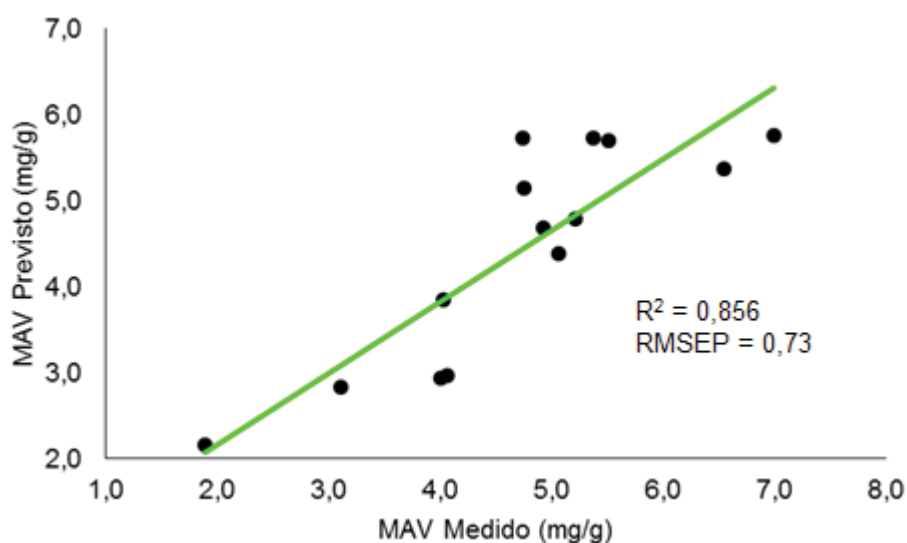
Para a previsão do modelo foram utilizadas 14 amostras para validação externa, que possuem concentração conhecida de MAV, mas que não participaram do conjunto de amostras para calibração. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11 e na Figura 48.

TABELA 11 – VALORES DE PREVISÃO PARA MAV UTILIZANDO O MODELO PLS PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B.

Amostra	MAV Medido (mg/g)	MAV Previsto (mg/g)	Erro Relativo (%)
B4	3,11	2,84	-8,75
B5	5,51	5,70	3,49
B6	4,74	5,73	20,9
B10	4,93	4,69	-4,92
B10A	5,21	4,79	-8,11
B13	1,90	2,16	13,6
B14	6,55	5,37	-18,0
B17	5,38	5,74	6,63
B19	4,03	3,85	-4,35
B22	4,75	5,14	8,25
B24	5,06	4,38	-13,4
B36	6,99	5,77	-17,5
B42	4,07	2,97	-26,9
B42A	4,01	2,94	-26,6

Fonte: Autoria Própria (2019).

FIGURA 48 – VALOR PREVISTO vs. VALOR REAL PARA MAV COM VALIDAÇÃO EXTERNA PARA AS AMOSTRAS DE NAFTA DO TIPO B.



Fonte: Autoria Própria (2019).

De acordo com a Figura 48, observou-se que os resultados de MAV medido experimentalmente por meio da norma UOP-326 apresentaram boa correlação com os valores previstos através da metodologia proposta. O erro de predição de 0,73, indicou que o modelo construído apenas com as amostras de nafta B apresenta resultados com menor variabilidade em relação à norma de referência.

Os resultados obtidos com duas variáveis latentes para validação externa do modelo apresentaram erros altos, chegando a 26,9 % (B42), conforme pode ser constatado na Tabela 11. O ideal é que o erro seja abaixo de 5 %.

As figuras de mérito para avaliar erros no valor de predição foram RMSEP e PRESS, e estão apresentadas na Tabela 12.

TABELA 12 – DADOS OBTIDOS APÓS O USO DO MODELO PARA PREVISÃO DO MAV DA NAFTA B.

RMSEP	PRESS	R ²	VL
0,73	0,32	0,856	2

Fonte: Autoria Própria (2019).

Os valores de RMSEP e PRESS foram considerados satisfatórios, 0,73 e 0,32, respectivamente, permitindo observar que o modelo tem boa capacidade de predição, mesmo com um baixo fator de correlação.

Para todos os modelos construídos, os valores de RMSEC e RMSEP estão próximos para todos os modelos construídos, o que indica que as amostras do conjunto de calibração e de previsão são representativas do conjunto de dados e que os modelos não estão excessivamente ajustados. Um modelo de calibração com *overfitting* apresenta boas previsões para o conjunto de calibração, mas erros elevados na validação externa (RODRIGUES *et al.*, 2018).

Possivelmente, para uma determinação mais precisa dos resultados fosse necessário separar e quantificar os compostos não identificados das amostras por uma metodologia com configuração diferenciada do cromatógrafo gasoso, como no artigo apresentado por Godoy *et al.* (2011). Os autores utilizaram cromatografia bidimensional para separar os compostos da gasolina e então quantificar propriedades físico-químicas, pois a análise unidimensional não separa isômeros, por exemplo, e por consequência, apresentava valores de erros muito altos. Ou ainda, poderia ser alterada a programação, sendo específica para as naftas. Porém, como a proposta deste trabalho é usufruir uma metodologia já utilizada rotineiramente nos laboratórios de análise de combustíveis, e pouco explorada, facilitando a sua aplicabilidade, a análise com cromatografia bidimensional pode ser estudada futuramente, se for de interesse.

Além disto, como as análises de MAV foram realizadas por diferentes operadores, em diferentes amostras e dias, o erro pode ter sido aumentado. O ideal seria realizar replicatas de todas amostras, tanto para a análise de MAV quanto para

a análise de cromatografia, mas devido à indisponibilidade de material e alto tempo de dedicação, a análise da replicata tornou-se viável apenas em momentos pontuais.

O estudo de repetitividade do método UOP-326 indica que a diferença de MAV máxima permitida entre as replicatas para amostras com MAV acima de 4,6 mg/g, é de 1,54 mg/g, o que engloba as amostras de nafta do tipo A, enquanto que para amostras com valores inferiores a 4,6 mg/g de MAV a diferença permitida é de 0,39 mg/g, condição que é atrelada às amostras de nafta do tipo B.

Os resultados obtidos por meio da modelagem para as replicatas podem ser observados na Tabela 13.

TABELA 13 – RESULTADOS PREVISTOS PARA AS AMOSTRAS EM REPLICATA OBTIDOS POR MEIO DOS MODELOS CONSTRUÍDOS.

Modelo Naftas A e B			
Amostra	Replicata 01 (mg/g)	Replicata 02 (mg/g)	Desvio (mg/g)
A14	12,6	12,4	0,20
A35	12,4	12,5	0,10
A38	12,9	12,8	0,10
A55	12,8	12,6	0,20
A56	11,9	11,8	0,10
A58	14,0	12,9	1,10
A60	14,8	15,1	0,30
Modelo Naftas A e B			
B10	3,97	4,17	0,20
B42	2,45	2,40	0,05
Modelo Nafta B			
B10	4,79	4,69	0,10
B42	2,94	2,97	0,03

Fonte: Aatoria Própria (2019).

Para verificar se estes dois modelos apresentaram diferenças significativas entre o valor medido experimentalmente e o valor previsto, relativamente às suas precisões, utilizou-se o teste F (INMETRO, 2010). Para os dois casos, em um intervalo de 95 % de confiança, o $F_{\text{calculado}}$ foi menor do que o F_{tabelado} , então os valores previstos com o modelo e os obtidos experimentalmente pela norma UOP-326 não apresentaram diferenças significativas. Para o modelo das naftas A e B, o $F_{\text{calculado}}$ foi de 1,07 e o F_{tabelado} foi de 410. Enquanto que para o modelo da nafta B, o $F_{\text{calculado}}$ foi de 1,05 e o F_{tabelado} foi de 4,20 (NETO *et al.*, 1995).

De forma vantajosa, a metodologia proposta apresentou-se como uma importante ferramenta para a obtenção de resultados mais rapidamente, o que possibilitaria à unidade operacional corrigir qualquer arbitrariedade antecipadamente se comparado ao método tradicional. A comparação de tempo é apresentada na Tabela 14. A estimativa foi calculada somando o tempo gasto pelo operador para programar a corrida cromatográfica e realizar a avaliação dos resultados.

TABELA 14 – COMPARAÇÃO DOS TEMPOS PARA OBTENÇÃO DOS RESULTADOS ENTRE AS TÉCNICAS.

	UOP-326		Metodologia proposta	
	Dedicação exclusiva	Total	Dedicação exclusiva	Total
Tempo (minutos)	60	300	~15	~200

Fonte: Autoria Própria (2019).

Além do ganho de tempo em relação à execução do procedimento da norma UOP-326, a metodologia proposta não necessita do preparo e padronização de soluções, o que reduz ainda mais a relação homem/hora para a obtenção do MAV. A automatização do procedimento visou não só reduzir o tempo de análise para uma disponibilização antecipada dos resultados para a unidade operacional, mas também gerar economia em relação à mão-de-obra e consumíveis para a realização do procedimento.

Por fim, destaca-se que a inserção de novas amostras aos modelos de calibração é indicada, visto que a manutenção dos modelos é necessária para torná-los mais robustos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, correlacionou-se a quantificação de diolefinas conjugadas em naftas da HDS por meio da norma UOP-326 com os resultados da análise de cromatografia gasosa, através da calibração multivariada com a ferramenta PLS. Isto posto, concluiu-se que a técnica apresentou grande potencial para a quantificação do MAV com valores de previsão próximos aos valores obtidos com a norma de referência quando um conjunto externo de amostras foi aplicado ao modelo.

Assim sendo, o método descrito neste trabalho é uma ferramenta que permite estimar em menor tempo e com confiabilidade o teor de diolefinas conjugadas em naftas da unidade de hidrodessulfurização, o que permitirá um rápido ajuste do processo, caso a nafta não esteja conforme o esperado. Além disso, a análise de cromatografia gasosa pela norma ASTM-6730-16 já é rotineiramente utilizada nos laboratórios de análise de combustíveis, não necessitando implantar uma nova análise e nem realizar treinamento dos técnicos.

Por fim, esta proposta de metodologia permite que cada refinaria construa um modelo próprio de calibração de acordo com as características das suas amostras, apresentando-se inicialmente como um procedimento que pode ser empregado em processos que possuam a mesma finalidade em qualquer região.

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuras pesquisas relacionadas à quantificação de diolefinas conjugadas, propõe-se estudos que busquem separar e quantificar os compostos não identificados; alteração da programação da corrida cromatográfica, verificando-se uma programação que permita uma melhor separação dos picos cromatográficos, bem como a identificação de compostos que atualmente estão sobrepostos; utilização de cromatografia gasosa bidimensional, que acarretaria na melhor separação de compostos isômeros e maior resolução dos picos obtidos; realização de replicatas de todas amostras; utilização de colunas que proporcionem um tempo de corrida menor, agilizando ainda mais a obtenção de resultados.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, F. C. Determination of conjugated dienes in petroleum products by supercritical fluid chromatography and ultraviolet detection. **Journal os Separation Science**, v. 26, p. 1403–1406, 2003.
- ALVES, J. K. P. *Estudo do desempenho antioxidativo de um novo composto derivado do cardanol hidrogenado aplicado à gasolina automotiva*, 2006. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- AMARAL, B. do. *Avaliação de métodos de pré-concentração em fase sólida para determinação de atrazina e seus metabólitos empregando-se métodos espectroscópicos multivariados*, 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná.
- AMARAL, B. do. *Avaliação do método QuEChERS para extração de contaminantes de preocupação emergente em diferentes matrizes ambientais*, 2018. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-381**: Standard Test Method for Determination of Gum Content in Fuels by jet evaporation. West Conshohocken, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-525**: Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method). West Conshohocken, 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-6729**: Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 metre Capillary High Resolution Gas Chromatography. West Conshohocken, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-6730**: Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 metre Capillary (with precolumn) High Resolution Gas Chromatography. West Conshohocken, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-1655**: Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. West Conshohocken, 2017.
- ANDRADE, D. F. de. *Dienos Conjugados em gasolina: estudo comparativo entre métodos na sua determinação quantitativa*, 2004. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- ANDRADE, D. F.; FERNANDES, D. R.; MIRANDA, J. L. Methods for the determination of conjugated dienes in petroleum products: a review. **Fuel**, v.89, p. 1796-1805, 2010.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Resolução nº 57, de 20 outubro 2011. Disponível em <www.anp.gov.br>. Acesso em 19 março 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Resolução nº 40, de 25 outubro de 2013. Disponível em <www.anp.gov.br>. Acesso em 19 março 2018.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14932: Produtos líquidos de petróleo — Determinação dos tipos de hidrocarbonetos pelo indicador de adsorção por fluorescência, 2011.

BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Combustíveis Fósseis – Carvão e Petróleo**. Londrina: EDUEL, 2009.

BRASIL, N. I. do.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. de. **Processamento de Petróleo e Gás**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

BRERETON, R. G. A short history of chemometrics: a personal view. **Journal of Chemometrics**, v. 28, p. 749-760, 2014.

BUENO, A. F. *Caracterização de Petróleo por Espectroscopia no Infravermelho Próximo*, 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas.

CARVALHO, F. I. M; FILHO, H. A. D. Estudo da qualidade da gasolina tipo A e sua composição química empregando análise de componentes principais. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 1, p. 33-38, 2014.

CÔCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I.; MEIEN, O. F. V. Study of correlations for physicochemical properties of Brazilian gasoline. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 76, n. 1, p. 55-63, 2005.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006.

COSTA, I. C. C da. *Avaliação da Solubilidade de Novo Antioxidante em Sistemas Microemulsionados*, 2007. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

DANTAS, M. S. G. *et al.* Avaliação do Comportamento Antioxidativo de novos compostos em gasolinas automotivas. In: **Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 3, 2004.

DANTAS, M. S. G. *et al.* Antioxidative efficiency of novel β -naphthol derivatives in storage assays of cracked naphtha. **Fuel**, v.87, p. 3445-3454, 2008.

D'ORNELLAS, C. V. Estabilidade à oxidação de gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL'96, Rio de Janeiro, p.1-8, 1996.

DUARTE, M. F. *Estudo da Projeção de Uma Unidade de Isomerização de Nafta Química Leve*, 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa.

FAHIM M. A.; AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S. **Introdução ao Refino do Petróleo**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

FARIAS, R. F. de. **Introdução à Química do Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda, 2008.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas: Unicamp, 2015.

FERREIRA, M. M. C. *et al.* Quimiometria I: Calibração Multivariada, um tutorial. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 22, p. 724-731, 1999.

FRINGUELLI, F.; TATICCHI, A. **The Diels-Alder Reacton: Selected Pratical Methods**. John Wiley & Sons, Chichester, 2002.

GODINHO, R. B. *Avaliação de fragrância em detergente em pó por Cromatografia Gasosa e Métodos Quimiométricos*, 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas.

GODOY, L.A.F *et al.* Prediction of the physicochemical properties of gasoline by comprehensive two-dimensional gas chromatography and multivariate data processing. **Journal of Chromatography A**, 1218, p.1663-1667, 2011.

INMETRO DOQ-CGCRE-008, Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos; 2010.

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE. **IFP-9407**: Petroleum Products Determination of Conjugated Diolefins Maleic Anhydride Addition Reaction and Potentiometry. Lyon, 2002.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre validação de métodos analíticos, 2010.

JUNIOR, F. de A. L. *et al.* Estudo do comportamento voltamétrico de dienos conjugados. In: **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 31, 2008.

KRAMER, R., **Chemometric techniques for quantitative analysis**.New York: Marcel Dekker, Inc., 1998.

LEITE, F. **Validação em Análise Química**. 5ª. ed. Campinas: Editora Átomo, 2008.

LOPES, R. E C. *et al.* Aplicação da Análise por Componentes Principais (PCA) na identificação de marcas de canetas esferográficas – uma introdução à quimiometria.Encontro Nacional de Ensino de Química, 15,Brasília, 2010.

LOPEZ-GARCIA, C. *et al.* Near Infrared monitoring of low conjugated diolefins content in hydrotreated FCC gasoline streams. **Oil Gas Science and Technology**, v. 62, p. 57-68, 2007.

LUZ, E. R. da. *Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais*, 2003. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

MALDANER, L.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Fases estacionárias modernas para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. **Química Nova**, v. 33, p. 1559-1568, 2010.

MARTENS, H.; NAES, T., **Multivariate Calibration**. John Wiley & Sons, Chichester, 1993.

MCNAIR, H M.; MILLER, J. M. **Basic Gas Chromatography**. New York: Wiley Interscience, 1997.

MEIRELLES, L. B. *Caracterização da Nafta Petroquímica para Produção de Aromáticos*, 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MELLO, D. de. *Caracterização do resíduo sólido formado no motor automotivo à gasolina por meio de técnicas analíticas*, 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares de São Paulo.

MENDES, G., ALEME, H. G., BARBEIRA, P. J. S. Reid vapor pressure prediction of automotive gasoline using distillation curves and multivariate calibration. **Fuel**, v.187, p. 167-172, 2017.

MIGUEL, V.; PASSINI, L. Hidrotratamiento de nafta y diesel en Refinería Bahía Blanca: atendiendo a los futuros límites del azufre. **Petrotecnia**, v. 2, p. 72-79, 2010.

MOBOOD, F. *et al.* Detection and estimation of Super premium 95 gasoline adulteration with Premium 91 gasoline using new NIR spectroscopy combined with multivariate methods. **Fuel**, v. 197, p. 388-396, 2017.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes Padronização, Preparação, Purificação, Indicadores de Segurança e Descarte de Produtos Químicos**. 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher, 2007.

NAGATA, N.; BUENO, I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. **Química Nova**, v. 24, p. 531-539, 2001.

NAGPAL, 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.

NASCIMENTO, P. C. *et al.* Chemometric approach to assess the diene value in hydrogenated pyrolysis gasoline by voltammetry. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 89, p. 97-101, 2007.

NEGRY, M. M. de O. *Análise das variações em ciclos operacionais em um motor Otto em homogeneous charge compression ignition (hcci)*, 2015. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.

NETO, J. M. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, p. 467-469, 1998.

PANERO, F. dos S.; *et al.* Aplicação da análise exploratória de dados na discriminação geográfica do quiabo do Rio Grande do Norte e Pernambuco. **Orbital**, v.3, p.228-237, 2009.

PANTAROTO, H. L. A eliminação do chumbo da gasolina. In: 5^a. Amostra Acadêmica UNIMEP, Piracicaba, p.1-6, 2007.

PARREIRA, T. F. *Utilização de Métodos Quimiométricos em dados de natureza multivariada*, 2003. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas.

PAULO, J. M. de.; BARROS, J. E. M.; BARBEIRA, P. J.S. A PLS regression model using flame spectroscopy emission for determination of octane numbers in gasoline. **Fuel**, v. 176, p. 216-221, 2016.

PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D. Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline. **Fuel**, v. 85, p. 1860-1865, 2006.

PETROBRAS– Petróleo Brasileiro S.A. *Gasolina S-50 – Manual Técnico*. Rio de Janeiro: 2014.

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A. Programa de Formação de Operadores de Produção e Refino de Petróleo e Gás. *Química Aplicada – Química Orgânica e do Petróleo*. Rio de Janeiro: 2003.

RODRIGUES, E. V. A.; SILVA, S. R. C.; ROMÃO, W.; CASTRO, E. V. R.; FILGUEIRAS, P. R. Determination of crude oil physicochemical properties by high-temperature gas chromatography associated with multivariate calibration. **Fuel**, v. 220, p. 389-395, 2018.

SANTOS, M. S. U. dos.; *et al.* **Manual de normalização de documentos científicos de acordo com as normas da ABNT**. Curitiba: Editora UFPR, 327 p, 2017.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. **Química Orgânica: Volume 02**. 12^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. Cap. 13.

TAVARES, M. dos S. *et al.* Formation and Characterization of Brazilian Gasoline Gum. **Revista UNOPAR Científica Ciências Exatas e Tecnológicas**. v. 11, p. 5-8, 2012.

TENG, S. T.; WILLIAMS, A. D.; URDAL, K. Detailed Hydrocarbon Analysis of Gasoline by GC-MS (SI-PIONA). **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 17, p. 469-475, 1994.

TERRON, L. R. **Propriedades dos fluidos derivados do petróleo**. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

Universal oil Products. UOP-326: Diene Value by maleic acid anhydride addition reaction, 2008.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em Calibração Multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278-1287, 2009.

VELASCO-ARJONA, A.; CASTRO, M.D.L. de. Fully robotic method for the determination of diene value in several types of fuels. **Analyst**, v. 123, p. 1867-1869, 1998.