



DIENOS CONJUGADOS EM GASOLINA: ESTUDO COMPARATIVO ENTRE MÉTODOS NA SUA DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA

Débora França de Andrade

Departamento de Química Inorgânica
Instituto de Química
Centro de Ciências da Matemática e da Natureza
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Dissertação de Mestrado

Orientadoras:

Dra. Eliane D'Elia

Professora do Dep. de Química Inorgânica

Dra. Jussara L. de Miranda

Professora do Dep. de Química Inorgânica

Rio de Janeiro

Junho/ 2004

FOLHA DE APROVAÇÃO**DIENOS CONJUGADOS EM GASOLINA: ESTUDO
COMPARATIVO ENTRE MÉTODOS NA SUA DETERMINAÇÃO
QUANTITATIVA*****Débora França de Andrade***

Dissertação submetida ao corpo docente do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre.

Aprovada por:

Prof^a. _____
Orientadora: DSc. Eliane D’Elia – IQ/UFRJ (Presidente)

Prof^a. _____
Co-orientadora: DSc. Jussara Lopes de Miranda – IQ/UFRJ

Prof^a. _____
DSc. Débora de Almeida Azevedo – IQ/UFRJ

Dra. Maria Luiza Bragança Tristão – Cenpes/Petrobras

Prof^o. _____
DSc. Cláudio José de Araújo Mota – IQ/UFRJ

Rio de Janeiro**Junho/ 2004**

Esta dissertação foi preparada no Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências, sob orientação das professoras Eliane D'Elia e Jussara Lopes de Miranda do IQ/UFRJ, com apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo (ANP).



FICHA CATALOGRÁFICA

Andrade, Débora França de.

Dienos conjugados em Gasolina: Estudo comparativo entre métodos na sua determinação quantitativa/ Débora França de Andrade. Rio de Janeiro: UFRJ/ IQ/ DQI, 2004.

xviii, 134p.; il.

(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, IQ/DQI, 2004. Orientadoras: Eliane D'Elia e Jussara Lopes de Miranda.

1. Dienos conjugados. 2. Método UOP-326. 3. Método Voltamétrico. 4. CG/EM. 5. Qualidade de Combustíveis.

(Mestr. – UFRJ/ IQ/ DQI).

I. Título.

AGRADECIMENTOS

- A FINEP/CTPETRO, CNPq/CTPETRO e ao programa de recursos humanos da Agência Nacional de Petróleo (ANP), pelo apoio financeiro e incentivo à pesquisa;
- A Cláudia D'ornellas, Marco Antônio, Maria Helena, Maria Luíza e toda a equipe do Cenpes/Petrobras pela disposição e colaboração durante a execução deste trabalho;
- A Dra. Débora de Almeida Azevedo (Departamento de Química Orgânica), por ceder o seu laboratório e o seu tempo nas análises realizadas pelo método CG/EM;
- A aluna de iniciação científica da professora Débora de Almeida Azevedo (Marcela) pela colaboração nas análises realizadas pelo método CG/EM;
- Aos meus companheiros de laboratório Adriana, Alexandre, Daniella, Edijane, Flávia, Janaína e Jaqueline pelos momentos de alegria. Em especial a Patrícia, Graça e Guilherme pela ajuda durante as análises do método UOP-326.
- Aos amigos Alessandra, Aline, Anderson, Denise, Elânio, Leandro, Marta, Núbia e Silvia. Em especial as eternas amigas Daniella, Michelle e Jaqueline pelo constante incentivo e carinho durante a realização de mais uma etapa da minha vida;

➤ Aos meus Pais...

As palavras nunca serão suficientes para expressar a gratidão e o respeito que tenho por vocês, que não só me deram a vida, como também orientaram meus passos. Foi por vocês que cheguei até aqui, e é por vocês que seguirei em frente;

Obrigada Alaôr “in memória” & Juzélia

➤ As minhas orientadoras...

Ser mestre não é apenas lecionar. Ensinar não é só transmitir matéria. Ser mestre é ser instrutor e amigo, guia e companheiro; ser mestre é ser exemplo. Exemplo de dedicação, doação e dignidade pessoal e, sobretudo de amor. Porque o amor é a base de tudo;

Obrigada Dra. Eliane D'Elia & Dra. Jussara L. de Miranda

➤ A Deus, por estar sempre presente ao meu lado, nas minhas quedas, nas minhas fraquezas, nas minhas alegrias e tristezas, nas minhas decepções, nas lutas e controvérsias, vitórias e derrotas. Obrigada pela graça. Obrigada pela vida;

➤ E, finalmente a todos vocês que contribuíram de alguma forma, para o meu êxito, contribuindo direta ou indiretamente.

RESUMO

O teor de dienos conjugados é um dos fatores que determina a qualidade da gasolina. A presença destes compostos diminui a qualidade dos produtos devido à sua fácil polimerização. Devido à conjugação da dupla ligação com o sistema aromático, o estireno e seus derivados são incluídos no grupo dos dienos conjugados e também exibe forte tendência à polimerização. O teor de dienos conjugados é usualmente expresso como valor de dienos conjugados, que é definido como o número de gramas de iodo necessários à adição a ligação dupla conjugada contida em 100 gramas de amostra.

Como a determinação direta do valor de dienos conjugados por definição é, em princípio, inviável, a aplicação da reação de Diels-Alder dos dienos conjugados com excesso de anidrido maleico é usualmente recomendada. Neste método, o anidrido maleico que não reagiu é hidrolisado, e ao final da reação (após algumas horas), a quantidade resultante de ácido maleico é então determinada por titulação. Embora normalmente usado este método (UOP-326) apresenta algumas desvantagens, como longo tempo de análise, reação incompleta com alguns dienos conjugados e interferência dos álcoois primários.

O principal objetivo deste trabalho é a comparação entre três métodos (UOP-326, voltametria e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas) para a determinação do valor de dienos conjugados em amostras de nafta. Os resultados obtidos no estudo da recuperação mostraram que o método UOP-326 apresenta uma pior recuperação (78%) quando comparado aos métodos voltamétrico (96%) e CG/EM (95%). Os valores de dienos conjugados obtidos pelo método tradicional mostraram-se menores que aqueles obtidos pelos métodos voltamétrico e cromatográfico que, por sua vez, apresentaram uma correlação de 88%. Entretanto, o método voltamétrico é recomendado para análise de rotina, pois além de ser rápido (1 hora versus 8 horas) e mais preciso (desvio padrão relativo inferior a 5% versus inferior a 13%) que o método do anidrido maleico atualmente utilizado. Além disso, é menos dispendioso se comparado à cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas.

ABSTRACT

The conjugated dienes content is one of the factors for determining the quality of gasoline. The presence of these compounds decreases the quality of the product owing to their easy polymerisation. Because of the conjugation of a double bond with the aromatic system, styrene and its derivatives are included in the conjugated diene group and they also exhibit a strong tendency toward polymerisation. The conjugated diene content is usually expressed as the conjugated dienes value, which is defined as the number of grams of I_2 required to add to the conjugated double bonds contained in 100 g of sample.

As a direct determination of the conjugated dienes value by definition is in principle unfeasible, the application of the Diels–Alder reaction of conjugated dienes with an excess of maleic anhydride is usually recommended. In this method, unreacted maleic anhydride is hydrolyzed at the end of the reaction (after several hours) and the amount of maleic acid formed is then determined by titration. Although normally used this method (UOP-326) has some limitations, among them are the extremely long analysis time, incomplete reaction with some conjugated dienes and interference of primary alcohols.

The main objective of this work is the comparison among three methods (UOP-326, voltammetry and gas chromatography/mass spectrometry) for the determination of the conjugated dienes value in naphtha samples. The results on recovery study showed that UOP-326 method presented worse recovery (78%) when compared to voltammetric (96%) and GC/MS (95%). The conjugated dienes values obtained by traditional method were lower than the value obtained with the voltammetric and gas chromatographic methods, which presented a correlation of 88%. However, the voltammetric method is recommended for daily routine analysis because faster (1 hour versus 8 hours) and more precise (below 5% versus below 13% relative standard deviation) than the maleic anhydride method, presently used. Besides, it is less expensive when compared to gas chromatography/mass spectrometry.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo
ASTM – American Society for Testing Materials
CENPES – Centro de Pesquisa Leopoldo Miguez de Mello
CG – Cromatografia em fase gasosa
CGAR – Cromatografia gasosa de alta resolução
CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência
CG/EM – Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas
CGL – Cromatografia gás-líquido
CGS – Cromatografia gás-sólido
CO – Monóxido de Carbono
d.i. – Corrente
DCV – Voltametria de Corrente Amostrada
DEA – Di-etanol-amina
DME – Dropping Mercury Electrode (Eletrodo de Mercúrio Gotejante)
DMF – Dimetilformamida
DPV – Differential Pulse Voltammetry (Voltametria de Pulso Diferencial)
DPP – Differential Pulse Polarography (Polarografia de Pulso Diferencial)
E – Potencial
ECS – Eletrodo de Referência Padrão de Calomelano Saturado
EM – Espectrometria de Massas
ETBE – Ethyl *tert*-butyl ether (Etil-terc-butil éter)
FCC – Craqueamento catalítico de fluido
FIA – Absorção com indicador fluorescente
FM – Fórmula Molecular
FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho usando transformada de fourrier
GC – Gás Combustível
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
HMDE – Hanging Mercury Drop Electrode (Eletrodo de Gota de Mercúrio Suspensa)

HPLC – High Performance Liquid Chromatography

I – corrente

IAD – Índice Antidetonante

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

Merox – Tratamento Caustico Regenerativo

MON – Motor Octane Number (Número de Octano pelo Método Motor)

MSI – Monitoramento seletivo de íons

MTBE – Methyl *tert*-butyl ether (Metil-terc-butil éter)

P.F – Ponto de Fusão

PONA – Parafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos

PIONA – Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos

ppm – Partes por milhão

ppb – Partes por bilhão

R – Coeficiente de Correlação Linear

RMN – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

RON –Research Octane Number (Número de Octano pelo Método de Pesquisa)

S – Desvio Padrão

SCAN – Varredura linear

Sindicom – Sindicato Nacional das Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes

SMDE – Static Mercury Drop Electrode (Eletrodo de Gota de Mercúrio Estática)

TAME – *tert*-amyl methyl ether (t-amil-metil éter)

TBA – *tert*-butanol (Álcool Butílico Terciário)

UOP – Universal Oil Products Company

LISTA DE TABELAS

Tabela	p.
1–Especificações para o teor de enxofre na gasolina em vários países.....	9
2–Resultados das análises de dienos conjugados pelo método UOP-326 em amostras de nafta.....	51
3–Resultado do estudo da recuperação do método UOP-326 em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.....	53
4– Resultados da repetibilidade dos dados pelo método UOP-326.....	56
5–Faixa de eletroatividade dos padrões de dienos conjugados.....	59
6–Dados obtidos na validação do método voltamétrico para diferentes padrões de dienos conjugados.....	62
7–Resultados das análises de dienos conjugados pelo método voltamétrico em amostras de nafta.....	73
8–Resultado do estudo da recuperação do método voltamétrico em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.....	76
9–Resultados da repetibilidade dos dados pelo método voltamétrico.....	79
10–Tempo de retenção e íons característicos, utilizando o modo de análise MSI para os padrões de dienos por CG/EM. Em negrito, encontra-se o pico base.....	80
11–Curvas de calibração e coeficientes de correlação (R^2) utilizando o modo de análise MSI para os padrões de dienos.....	81
12–Resultados das análises de dienos conjugados pelo método CG/EM em amostras de nafta.....	85
13–Resultado do estudo da recuperação do método CG/EM em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.....	87
14– Resultados da repetibilidade dos dados pelo método CG/EM.....	89
15–Valor de dienos conjugados determinado pelos métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM em amostras de nafta.....	90
16–Comparação entre a recuperação, o desvio padrão relativo e o tempo de análise através dos métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura	p.
1–Esquematização da reação do processo inicial de formação de goma.....	17
2–Reação de ciclo adição do (a) 1,3-butadieno e (b) 1,3-ciclo-pentadieno com anidrido maleico.....	23
3–Relação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental pelo método UOP-326 em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.....	54
4- Gráfico de correlação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental pelo método UOP-326, em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.....	54
5–Curvas de corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 µL de solução padrão de 1,3-ciclo-octadieno $8,03 \times 10^{-2}$ mol/L.....	58
6–Curvas de corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 µL de solução padrão de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno $7,01 \times 10^{-2}$ mol/L....	58
7–Curvas de corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 µL de solução padrão de 2-metil-1,3-butadieno $9,98 \times 10^{-2}$ mol/L.....	59
8–Curvas de corrente (i) versus potencial (E) obtidas para adição de 100 µL da nafta 3/2002.....	64
9– Curva de Calibração obtida com solução padrão de 2-metil-1,3-pentadieno $8,74 \times 10^{-2}$ mol/L em DMF no dia 03/10/2002.....	65
10–Perfil voltamétrico dos compostos eletroinativos na faixa de eletroatividade dos dienos conjugados.....	66
11–Curva de corrente (i) versus potencial (E) para o dipropil– dissulfeto na faixa de -1,7 a -2,9 V.....	67
12–Curva de corrente (i) versus potencial (E) para o propanotiol na faixa de -2,3 a -2,9 V.....	67
13–Curva de corrente (i) versus potencial (E) para o butanotiol na faixa de -2,3 a -2,9 V.....	68
14–Curva de corrente (i) versus potencial (E) para o 2–metil–2- propanotiol na faixa de -2,3 a -2,9 V.....	68

15–Curva de corrente (i) versus potencial (E) para o tiofeno na faixa de -2,1 a -2,9 V.....	69
16–Curva de corrente (i) versus potencial (E) para a mistura de benzotiofeno e tiofeno na faixa de -2,3 a -2,9 V.....	69
17–Curva de corrente (i) versus potencial (E) para o óleo diesel na faixa de -2,1 a -2,9 V.....	70
18–Curva de corrente (i) versus potencial (E) para o estireno na faixa de -2,1 a -2,9 V.....	71
19–Relação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental pelo método voltamétrico em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.....	77
20– Gráfico de correlação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental pelo método voltamétrico, em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.....	77
21–Fragmentograma composto dos íons m/z 65, m/z 67, m/z 79 de uma solução padrão a aproximadamente 10 mg/L de cada dieno.....	82
22–(A) Fragmentograma m/z 79, da amostra de nafta 015/2003 dopada com o padrão 1,3-ciclo-hexadieno; (B) Fragmentograma m/z 79, da amostra de nafta 015/2003.....	83
23–(A) Fragmentograma m/z 81, da amostra de nafta 9/2002; (B) Fragmentograma m/z 81, da solução padrão de 2,4-Dimetil-1,3-pentadieno a uma concentração de 154 mg/ L; (C) Fragmentograma m/z 95, da amostra de nafta 7/2002; (D) Fragmentograma m/z 95, da solução padrão de 2,5-Dimetil-2,4-hexadieno a uma concentração de 8 mg/ L.....	84
24–Relação entre o valor de dienos conjugado estimado e o experimental pelo método CG/EM, em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.....	88
25– Gráfico de correlação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental pelo método CG/EM, em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.....	88
26–Relação entre o valor de dienos conjugados determinado pelos métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM em amostras de nafta.....	91

27–Gráfico de correlação obtido entre os métodos voltamétrico e CG/EM em amostras de nafta.....	92
---	----

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice	p.
I- Parâmetros experimentais para a determinação de dienos conjugados em amostras de nafta por voltametria.....	107
II- Curvas voltamétricas dos padrões de dienos conjugados.....	108
III- Curvas de calibração dos padrões de dienos conjugados.....	112
IV- Valores críticos de F de snedecor para uma prova bilateral (P=0,05).....	118
V- Tabela com a distribuição T de student.....	119
VI- Curvas de calibração obtidas com solução padrão de 2-metil-1,3-pentadieno $8,74 \times 10^{-2}$ mol/L em DMF.....	120
VII- Curvas voltamétricas das amostras de nafta.....	126
VIII- Resultados das análises de dienos conjugados pelo método voltamétrico em amostras de nafta.....	132
IX- Resultados das análises de dienos conjugados pelo método voltamétrico em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.....	134

SUMÁRIO

	p.
OBJETIVO GERAL.....	1
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	1
INTRODUÇÃO.....	2
Capítulo I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
I.1 – A Qualidade da Gasolina: As Especificações Técnicas.....	5
I.1.1 – A Resistência à Detonação.....	5
I.1.2 – A Volatilidade.....	7
I.1.3 – A Composição por Tipo de Hidrocarboneto.....	8
I.1.4 – A Estabilidade à Oxidação: Formação de Goma.....	8
I.1.5 – O Teor de Enxofre: Formação de Ácidos.....	9
I.2 – A Importância das Especificações Técnicas da Gasolina.....	9
I.3 – As Tendências na Questão da Qualidade dos Combustíveis.....	11
I.4 – A Gasolina Adulterada.....	12
I.5 – A Influência da Goma na Qualidade da Gasolina.....	15
I.5.1 – Formação e Consequências.....	15
I.5.2 – A Influência de Determinados Compostos na Formação de Goma em Gasolina Automotiva.....	20
I.6 – Determinação Quantitativa de Dienos Conjugados em Produtos Petrolíferos – Métodos Pesquisados.....	23
I.6.1 – Método UOP-326.....	23
I.6.2 – Método Fotométrico.....	25
I.6.3 – Método Cromatográfico.....	25
I.6.4 – Método Voltamétrico.....	31
Capítulo II – MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
II.1 – Material.....	38
II.2 – Método UOP-326.....	40
II.2.1 – Preparo das Amostras de Nafta Dopadas com Diferentes Padrões.....	40
II.2.2 – Procedimento Experimental.....	41
II.2.3 – Avaliação da Recuperação do Método.....	42

II.2.4– Avaliação da Repetibilidade do Método.....	42
II.3 – Método Voltamétrico.....	43
II.3.1 – Preparo das Amostras de Nafta Dopadas com Diferentes Padrões.....	43
II.3.2 – Procedimento Experimental.....	43
II.3.3 – Avaliação da Recuperação do Método.....	44
II.3.4– Avaliação da Repetibilidade do Método.....	45
II.4 – Método CG/EM.....	46
II.4.1 – Preparo das Amostras de Nafta Dopadas com Diferentes Padrões.....	46
II.4.2 – Procedimento Experimental.....	48
II.4.3 – Avaliação da Recuperação do Método.....	49
II.4.4– Avaliação da Repetibilidade do Método.....	49
Capítulo III – RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
III.1 –Método UOP-326.....	50
III.1.1 – Determinação de Dienos Conjugados em Amostras de Nafta.....	50
III.1.2 – Avaliação da Recuperação do Método.....	52
III.1.3 – Avaliação da Repetibilidade do Método.....	55
III.2 – Método Voltamétrico.....	57
III.2.1 – Escolha do padrão a ser utilizado na determinação de dienos conjugados em amostras de nafta.....	57
III.2.2 – Quantificação dos dienos conjugados presentes nas Amostras de Nafta.....	64
III.2.3 – Avaliação da Seletividade do Método.....	66
III.2.4 – Determinação de Dienos Conjugados em Amostras de Nafta.....	72
III.2.5 – Avaliação da Recuperação do Método.....	75
III.2.6 – Avaliação da Repetibilidade do Método.....	78
III.3 – Método CG/EM.....	80
III.3.1 – Determinação de Dienos Conjugados em Amostras de Nafta.....	85
III.3.2 – Avaliação da Recuperação do Método.....	86
III.3.3 – Avaliação da Repetibilidade do Método.....	89
III.4 – Comparação entre os Métodos UOP-326, Voltamétrico e CG/EM.....	90
Capítulo IV – CONCLUSÕES.....	94
Capítulo V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

Capítulo VI – APÊNDICES.....	107
-------------------------------------	------------

OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal analisar e comparar os métodos UOP-326, voltametria e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) para a determinação quantitativa de dienos conjugados em amostras de nafta brasileiras. A finalidade deste estudo será a proposição de um método rápido e acima de tudo preciso para tal determinação, que apresente potencial para ser empregado como análise de rotina na Indústria Nacional de Petróleo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1- Estudar a recuperação dos três métodos utilizando amostras de nafta dopadas com padrões de dienos conjugados.
- 2- Estudar a repetibilidade das análises de dienos conjugados em amostras de nafta pelos três métodos.
- 3- Determinar e comparar o valor de dienos conjugados obtido em amostras de nafta pelos três métodos.
- 4- Realizar uma análise criteriosa entre os métodos estudados.

INTRODUÇÃO

Um dos fatores que determina a qualidade da gasolina pirolisada e de suas frações de destilação e hidrogenação na indústria de petróleo é o teor de dienos conjugados, assim como o das olefinas, de compostos aromáticos e ramificados (POLÁK *et al.*, 1986; VELASCO-ARJONA *et al.*, 1998 e SWARIN *et al.*, 1989). Estes compostos diminuem a qualidade dos produtos petrolíferos devido à sua fácil polimerização, já que as suas ligações duplas conjugadas apresentam alta reatividade. Além dos dienos conjugados, o estireno e seus derivados (devido à conjugação da ligação dupla com o sistema aromático) também apresentam forte tendência à polimerização (POLÁK *et al.*, 1986). Já foi evidenciado que existe uma forte correlação entre os depósitos formados nos injetores de automóveis e o teor de dienos conjugados presente nos combustíveis utilizados (POLÁK *et al.*, 1986 e VELASCO-ARJONA *et al.*, 1998). A tendência que uma gasolina apresenta em formar goma, durante sua estocagem, ou até mesmo durante seu consumo, depende de vários fatores, tais como a quantidade e tipo de hidrocarbonetos insaturados presentes (composição), a presença de oxigênio, luz e temperatura e até mesmo do tipo de reservatório onde o produto está armazenado (D'ORNELLAS *et al.*, 1997; NAGPAL *et al.*, Parte I, 1995; NAGPAL *et al.*, Parte II, 1995). Em geral a nafta de craqueamento térmico oxida-se mais rapidamente que a nafta de destilação direta, formando com isso produtos indesejáveis, tais como a goma e os peróxidos (D'ORNELLAS *et al.*, 1997). A lenta oxidação da gasolina na presença do ar forma produtos, como gomas, que podem depositar-se nas superfícies dos compartimentos por onde o combustível passa, causando um mau funcionamento do motor. Baseado nisso, torna-se importante a análise de dienos conjugados na gasolina, exigindo deste setor industrial a adoção de um método rápido e preciso para determinação destes compostos a fim de substituir o método tradicionalmente utilizado, que demanda muito tempo de análise.

O teor de dienos conjugados é normalmente expresso em valor de dieno, sendo este definido como o número de gramas de iodo necessários à adição a uma dupla ligação do dieno conjugado presente em 100 gramas de amostra. Nesta reação de adição, um mol de ligações duplas conjugadas sempre consumirá dois mols de iodo. Como a determinação direta do valor de dienos por definição é em princípio inviável, a aplicação da reação de Diels-Alder onde os dienos conjugados reagem com excesso de anidrido maleico é usualmente recomendada (ALLINGER *et al.*, 1978; WEININGER *et al.*, 1964; ROGERS *et al.*, 1973; JENKINS *et al.*, 1946; OGUNTOYE *et al.*, 1996; UOP-326, 1965). O produto da reação dos dienos conjugados é um aduto 1:1, sendo que os compostos como o estireno e seus derivados dão um copolímero (1:1). Ao final da reação, isto é, após algumas horas, o anidrido maleico em excesso, ou seja, o que não reagiu, é hidrolisado e determinado por titulação com solução de hidróxido de sódio. Este método é conhecido mundialmente como UOP-326, e vem sendo empregado desde 1965 (VELASCO-ARJONA *et al.*, 1998). Dentre as desvantagens do emprego deste método destacam-se: o longo tempo de análise, que pode chegar a até dez horas, o que implica em um grande fator homem/hora, a possibilidade de ocorrer reação incompleta com alguns dienos conjugados e a interferência de alguns compostos, como etanol e metanol (álcoois primários), que reagem com o anidrido maleico, alterando os resultados, além do grande desvio-padrão relativo de aproximadamente 10%, considerado alto para este tipo de análise (POLÁK *et al.*, 1986; SWARIN *et al.*, 1989 e YAXIAN *et al.*, 1999).

Alguns métodos vêm sendo descritos na literatura para a determinação do valor de dienos conjugados. Dentre eles destacam-se os métodos fotométrico, cromatográfico e voltamétrico. Peng *et al* (PENG *et al.*, *apud* POLÁK *et al.*, 1986) sugeriram o método fotométrico, que baseia-se na reação entre os dienos conjugados e o ácido molibdênio-fosfórico. Sodeoka e Hidemitsu (SODEOKA *et al.*, *apud* POLÁK *et al.*, 1986) publicaram um método cromatográfico para a determinação do valor de dienos. Este método apresenta um tempo de análise relativamente grande, além de ter uma

resolução insuficiente para a análise de todos os possíveis isômeros de dienos conjugados. Já o método voltamétrico parece ser mais vantajoso em dois aspectos: menor tempo de análise (em torno de 60 minutos para cada análise) e maior precisão (5,3% de desvio-padrão relativo). Esta quantificação só é possível devido à eletroatividade de dienos conjugados na faixa de potencial de $-2,3V_{ECS}$ a $-2,9V_{ECS}$. Nesta faixa de potencial, a redução de sulfidas diaril e aromáticos policíclicos também ocorre, mas devido aos seus altos pontos de ebulição, estes não estão presentes na amostra (POLÁK *et al.*, 1986).

Capítulo I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 – A Qualidade da Gasolina: As Especificações Técnicas

Dentre as especificações técnicas da gasolina, merecem destaques a resistência à detonação, a volatilidade, a estabilidade à oxidação, a corrosividade e a composição por tipo de hidrocarboneto (CIÊNCIA HOJE, 2000).

I.1.1 – A Resistência à Detonação

A estrutura química dos hidrocarbonetos do combustível tem enorme influência na tendência à detonação. As parafinas de cadeia linear apresentam menor resistência à detonação do que as de cadeia ramificada, olefinas e hidrocarbonetos cíclicos. Os ácidos naftênicos (cíclicos saturados) apresentam maior tendência à detonação do que os aromáticos (cíclicos insaturados) (MARQUES *et al.*, 2003).

Atualmente, os compostos orgânicos contendo o oxigênio são adicionados à gasolina para aumentar a resistência à detonação e para reduzir os níveis de emissão de monóxido de carbono. Os compostos oxigenados comumente usados na gasolina incluem álcoois alifáticos e metiléteres, contendo de 1 a 6 átomos de carbono. Os exemplos típicos são: metanol, etanol, álcool butílico terciário (TBA), metil-terc-butil éter (MTBE), t-amil-metil éter (TAME), enquanto que o propanol e o butanol são adicionados como co-solvente (MEUSINGER, 1999; CHOQUETTE *et al.*, 1996).

No Brasil, o cálculo do índice antidetonante (IAD ou índice de octanagem) de um combustível é feito através da média aritmética entre dois métodos: o MON (Motor Octane Number), que se refere à situação de carga total em altas rotações (como exigir a potência máxima para uma

ultrapassagem em alta velocidade), e o RON (Research Octane Number), que se refere à situação de carga total em baixas rotações (como acelerar ao máximo um carro parado, quando o sinal abre) (CIÊNCIA HOJE, 2000). Esta média aritmética é de fundamental importância, pois não existe um método satisfatório, uma vez que as condições na estrada podem ser diversas. A gasolina comum tipo “C” comercializada no país apresenta um índice antidetonante igual a 87, já a gasolina Premium tipo “C” apresenta 91, conforme especifica a portaria da Agência Nacional de Petróleo (ANP) (Portaria ANP nº 309, 2001).

O número de octano da gasolina é determinado a partir da curva de calibração relacionando a taxa de compressão do motor padrão ao número de octano da amostra conhecida. Essa curva é obtida pelo levantamento de uma série de experimentos em misturas de iso-octano e n-heptano. Isto é, o iso-octano puro tem número de octano 100 e o n-heptano puro tem octanagem zero. Uma gasolina que apresenta octanagem igual a 92 significa que sua performance é compatível com a de uma mistura contendo 92% de iso-octano e 8% de n-heptano (CAMPOS *et al.*, 1990).

Para conseguir compostos com índice de octanagem mais alto, recorre-se, por exemplo, a reforma catalítica, que inclui reações de isomerização, ciclização e desidrogenação, com formação de hidrocarbonetos aromáticos. Dependendo do tipo de catalisador e das condições operacionais, as reações de desidrogenação dos ácidos naftênicos gerando aromáticos e o hidrocrackeamento das parafinas mais pesadas obtendo parafinas mais leves levam à obtenção de gasolina com maior resistência à detonação (MARQUES *et al.*, 2003). É possível, entretanto, aumentar o número de octano de um combustível pela adição de aditivos de grande poder antidetonante. Os aditivos que até então estavam sendo usados eram Chumbo Tetraetila $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ e Chumbo Tetrametila $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. A adição destes aditivos ao combustível causa os seguintes inconvenientes: produz formação de depósitos de óxido de chumbo, ocasionando corrosão nas paredes dos cilindros, além de

serem tóxicos e não serem utilizados nos combustíveis empregados para alimentar motores com catalisadores no tubo de descarga. A percentagem adicionada destes aditivos ao combustível, com a finalidade de aumentar o número de octano, varia na ordem de 0,08 a 0,9 mL / litro de combustível (CAMPOS *et al.*, 1990). Estes aditivos são capazes de retardar a combustão da mistura, mas foram proibidos na maioria dos países, na década de 80, devido à extrema toxicidade e conseqüente agressividade ao meio ambiente. Esses compostos também provocam o envenenamento dos conversores catalíticos que visam adequar as emissões de gases automotivos em conformidade à legislação ambiental. No Brasil, a gasolina é isenta de chumbo desde janeiro de 1992, entretanto, novos aditivos tais como MTBE, etil-terc-butil éter (ETBE), TBA e álcool etílico foram introduzidos com o mesmo objetivo e, ainda, a gasolina pôde receber compostos adicionais para prevenir a formação de depósitos de sujeira no motor (detergentes), evitar o congelamento no carburador em dias frios (anticongelantes) e reduzir a oxidação da gasolina e do motor (antioxidantes) (CAMPOS *et al.*, 1990).

I.1.2 - A Volatilidade

A volatilidade da gasolina é importante para o bom desempenho do motor. Se a evaporação é insuficiente, a partida e a aceleração durante o aquecimento podem ser afetadas. Já a evaporação em excesso pode, em dias quentes, formar vapores na bomba de gasolina, tornando irregular ou cortando a entrada de combustível (CIÊNCIA HOJE, 2000). Para obter a volatilidade adequada, os componentes da gasolina (hidrocarbonetos leves, médios e pesados, segundo o tamanho das moléculas) devem estar presentes em proporções corretas. Isso é garantido através da especificação das temperaturas máximas de evaporação de diferentes frações do combustível (CIÊNCIA HOJE, 2000). Os componentes leves vaporizam-se a temperatura menores, favorecendo a partida do motor. A proporção de componentes médios influi no tempo de aquecimento do motor (no alcance de boas condições de dirigibilidade). Os componentes pesados são os mais

energéticos, mas sua vaporização e queima são mais difíceis (CIÊNCIA HOJE, 2000).

I.1.3 - A Composição por Tipo de Hidrocarboneto

Também é importante controlar, além do tamanho, a estrutura das moléculas de hidrocarbonetos, que podem ser aromáticos, olefínicos ou saturados (CIÊNCIA HOJE, 2000). Desde maio de 1998, toda gasolina vendida no país deve ter indicada sua composição quanto aos teores desses três tipos de hidrocarbonetos. Os aromáticos têm alta octanagem, mas são tóxicos (em vários países, inclusive no Brasil, a presença do benzeno na gasolina é limitada). As olefinas também apresentam vantagens energéticas, mas participam da formação de ozônio, molécula tóxica quando presente na baixa atmosfera. Assim, a tendência é a de que se exijam limites máximos para esses dois tipos de hidrocarbonetos, por razões ambientais (CIÊNCIA HOJE, 2000).

I.1.4 - A Estabilidade à Oxidação: Formação de Goma

A lenta oxidação da gasolina na presença do ar forma produtos como a goma, que pode depositar-se nas superfícies dos compartimentos por onde o combustível passa, causando um mau funcionamento do motor. Por isso, é especificado um limite máximo de formação de goma: 5mg por 100 mL de gasolina. Para controlar sua formação e permitir que o produto chegue ao consumo com um teor aceitável de goma, sem causar dano aos motores, também é especificado um período de indução, que mede a predisposição da gasolina à formação de goma durante a estocagem (CIÊNCIA HOJE, 2000; ZANIER, 1998).

I.1.5 - O Teor de Enxofre: Formação de Ácidos

Outro parâmetro relevante nas especificações da gasolina é o nível de enxofre, pois esse elemento favorece a formação de ácidos, que corroem partes do motor e do escapamento, além de desativar os catalisadores utilizados na redução da emissão de poluentes. No Brasil, o teor máximo de enxofre permitido na gasolina é de 0,1 %, mas a média fica em torno de 0,07% (CIÊNCIA HOJE, 2000).

A tabela 1 mostra as especificações para o teor de enxofre na gasolina (percentual máximo) em vários países (CIÊNCIA HOJE, 2000).

Tabela 1: Especificações para o teor de enxofre na gasolina em vários países.

PAÍS	S (% máx)
Brasil	0,1
Estados Unidos	0,1
Inglaterra	0,1
Alemanha	0,1
Japão	0,2
Argentina	0,1

I.2 - A Importância das Especificações Técnicas da Gasolina

A qualidade mínima dos diversos tipos de combustíveis utilizados no Brasil é garantida por especificações técnicas legalmente estabelecidas. Todos os produtos energéticos que saem das refinarias de petróleo (ou, no caso do álcool, de usinas alcooleiras) devem obedecer a essas normas. No entanto, a definição da qualidade mínima não depende apenas do desempenho energético do produto, como se poderia pensar (CIÊNCIA HOJE, 2000). É

preciso, nessa definição, harmonizar diferentes interesses, considerando a evolução de motores e caldeiras, as leis de proteção ambiental e a capacidade de produção do país. Além disso, as especificações devem adequar-se às condições, climas, formas de transporte e outras, em que o combustível será empregado (CIÊNCIA HOJE, 2000).

As especificações asseguram a uniformidade de cada combustível na produção, mas podem ocorrer alterações durante o trajeto até os pontos finais de venda, seja em função de transporte, manuseio ou estocagem inadequados, seja por adulteração. Assim, não basta estabelecer os parâmetros de qualidade. É preciso controlar essa qualidade desde sua saída da refinaria (ou da usina alcooleira) até os postos de abastecimento, para que os combustíveis cheguem aos consumidores em conformidade com suas especificações. No Brasil, essas tarefas cabem à ANP (CIÊNCIA HOJE, 2000).

O álcool hidratado (para os carros produzidos para utilizar esse combustível), o álcool adicionado à gasolina e todos os combustíveis derivados do petróleo têm que ser produzidos dentro de rigorosas especificações técnicas. Os principais derivados de petróleo são a gasolina, o diesel (para veículos rodoviários, motores industriais, locomotivas e navios), os óleos combustíveis industriais, o gás liquefeito de petróleo e combustíveis especiais para aviões a jato. Para cada produto são estabelecidas certas características físicas e químicas, propriedades de combustão (adequadas a cada uso) e limites de contaminantes (CIÊNCIA HOJE, 2000).

Embora o programa de qualidade envolva todos os combustíveis, a gasolina e o diesel destacam-se, por serem os dois principais combustíveis automotivos usados no Brasil. A manutenção da qualidade desses produtos, da produção ao consumo, garante o bom desempenho dos veículos e máquinas que os utilizam, minimiza os impactos ambientais oriundos de sua queima e ainda evita uma série de custos econômicos, decorrentes do maior consumo e do maior desgaste dos equipamentos. Além disso, a gasolina pode

ser considerada a “campeã” no que diz respeito às adulterações, exigindo monitoramento constante para a proteção do consumidor e da própria sociedade (em função da sonegação de impostos) (CIÊNCIA HOJE, 2000).

O álcool tem duas especificações, uma para o hidratado (teor alcoólico em torno de 93%, ou seja, com até 7% de água), usada em automóveis com motores a álcool, e outra para o anidro (com teor alcoólico mínimo de 99,3%, ou seja, praticamente sem água). Por causa da calibração dos motores, a mistura do etanol anidro à gasolina não pode variar muito; um teor muito superior ao estabelecido diminui a potência (apesar de aumentar a octanagem), reduz as emissões de monóxido de carbono (CO) e aumenta as de óxidos de nitrogênio, e um teor muito inferior tem efeito oposto (CIÊNCIA HOJE, 2000). É fácil verificar o teor de álcool na gasolina, através de um teste simples que pode ser feito nos postos revendedores. As demais especificações do álcool dizem respeito às propriedades físicas e químicas e aos limites de contaminantes (metais, cloro e enxofre) (CIÊNCIA HOJE, 2000).

I.3- As Tendências na Questão da Qualidade dos Combustíveis

A necessidade de acompanhar o desenvolvimento dos motores e as mudanças na legislação ambiental, além de outros fatores, torna bastante dinâmico o controle da qualidade dos combustíveis. As especificações, no Brasil e no mundo, são revistas de tempos em tempos, para adequação a uma nova realidade. No Brasil, isso vem sendo feito em especial no que se refere aos combustíveis automotivos, em paralelo ao programa de acompanhamento da qualidade dos produtos comercializados (CIÊNCIA HOJE, 2000).

Um exemplo do aperfeiçoamento dos controles está na resposta às constantes denúncias, nos últimos anos, de adulteração da gasolina brasileira pela adição de álcool (acima do limite legal) e de solventes. No primeiro caso, a fraude é facilmente coibida, já que o excesso de álcool anidro na gasolina pode ser detectado através de um teste rápido e prático nos postos, mas no

caso dos solventes os testes exigem maior sofisticação técnica (CIÊNCIA HOJE, 2000).

Os solventes são compostos por hidrocarbonetos que, em geral, já existem na gasolina, e sua adição a esse combustível pode, em certos casos, gerar um melhor desempenho energético. Dependendo do solvente usado, no entanto, a fraude pode ser prejudicial ao motor. O seu maior prejuízo, porém, é para toda a sociedade, já que essa prática resulta na sonegação de impostos. Para coibí-la, a ANP decidiu adicionar marcadores químicos aos solventes que são indevidamente utilizados para adulterar a gasolina. Os marcadores são produtos que, em proporções mínimas, da ordem de partes por milhão ou bilhão (ppm ou ppb), não alteram as características e propriedades dos solventes e são de fácil identificação se presentes na gasolina (CIÊNCIA HOJE, 2000).

Após a análise de diversos produtos fornecidos por empresas com diferentes tecnologias, foi selecionado um marcador molecular (um isótopo não-radioativo) que será adicionado aos solventes em concentração de 400 ppb. Testes preliminares já estão sendo realizados, para que o programa seja implantado rapidamente. O uso desse marcador permitirá comprovar em testes simples, que poderão ser realizados nos postos de venda, qualquer adição ilegal de solvente à gasolina, devendo, portanto, reduzir as fraudes na gasolina (CIÊNCIA HOJE, 2000).

I.4- A Gasolina Adulterada

A gasolina é de longe o combustível mais adulterado no mercado brasileiro. Cerca de 10% da gasolina vendida no país está adulterada, de acordo com estimativa do Sindicato Nacional das distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes (Sindicom). Segundo as normas da ANP, o ponto final de ebulição da gasolina deve ser de 220°C. Ultrapassar esse limite mostra que há algum produto pesado adulterando o combustível. Com a alta

dos combustíveis e um controle mais rígido de seu preço pelo governo, uma pequena parcela dos postos de combustíveis está vendendo gasolina adulterada, “batizada” com óleo diesel, querosene, água ou solventes para aumentar a margem de lucro. Solventes diversos, tolueno, metanol e álcool anidro em excesso, são as substâncias mais comumente utilizadas pelos fraudadores (CAMPOS *et al.*, 1990). Tal prática criminosa é prejudicial ao motor, pois causa imediatamente perda de desempenho e funcionamento irregular e aos poucos vai contribuindo para uma maior carbonização das cabeças dos pistões, câmaras de combustão, velas, válvulas (no caso dos motores 4 tempos) e anéis de segmento (CAMPOS *et al.*, 1990). Segundo o Sindicom, as conseqüências para o veículo decorrentes do abastecimento com combustível “batizado” vão muito além da perda do motor (CAMPOS *et al.*, 1990).

A prática abusiva de adulteração da gasolina foi iniciada com a abertura do mercado onde foram criadas diferentes distribuidoras agravando-se ainda mais com as facilidades introduzidas na legislação como, por exemplo, a redução do subsídio ao álcool hidratado e álcool anidro e liberação da importação de solventes, tornando seus custos significativamente inferior em relação à gasolina. Essa prática ilícita contribui para redução da qualidade da gasolina podendo influenciar tanto no desempenho do motor automotivo, como também causar danos ambientais. Além disso, afeta a economia brasileira já que ocorre perda de arrecadação para o estado (CAMPOS *et al.*, 1990).

A adulteração de combustíveis vem aumentando consideravelmente após a entrada em vigor da Lei 9.990, de julho de 2000, que praticamente eliminou a possibilidade de sonegação do PIS e da COFINS incidentes sobre a gasolina e o óleo diesel, via liminares obtidas na justiça contra o pagamento desses impostos. Para obter lucro fácil, os sonegadores mudaram de atividade, passando a engrossar a máfia dos fraudadores (CIENCIA HOJE, 2000).

O álcool anidro já é encontrado na gasolina e a atual legislação estabelece que o percentual é de $24 \pm 1\%$ (Portaria ANP nº 266, 2002; BARBEIRA, 2002). Só que, como o preço do álcool anidro é bastante inferior ao da gasolina antes da mistura, os fraudadores utilizam percentuais superiores ao determinado em lei. Em 2000, por exemplo, quando o percentual de álcool anidro estabelecido para a gasolina variava de 24% a 26% foram detectadas pela ANP percentuais de até 31% (CIENCIA HOJE, 2000). A desregulagem do motor e o aumento do consumo são as primeiras conseqüências da adulteração da gasolina por excesso de álcool anidro. Com o tempo, a corrosão das partes metálicas do carro que entram em contato com o combustível vai se acentuando, podendo chegar até a inutilização desses equipamentos. Em casos mais graves, o acúmulo pode obrigar à abertura do motor para limpeza e substituição de peças (CAMPOS *et al.*, 1990).

A adição à gasolina de solventes e produtos refinados, produzidos pela indústria petroquímica, tem crescido consideravelmente nos últimos anos (CAMPOS *et al.*, 1990). O excesso desses produtos na gasolina pode ser tão ou mais prejudicial que a adição de álcool anidro. Além da perda de potência e aumento do consumo, os resíduos da corrosão de tubos e deterioração das mangueiras de borracha e plástico em contato com o solvente tendem a se depositar no diafragma da bomba de gasolina (CAMPOS *et al.*, 1990). O diafragma sujo faz com que a bomba de gasolina perca o poder de sucção. Em casos mais graves, obstáculos mais íngremes como rampas e ladeiras não conseguirão ser vencidos pelo veículo. Em diversos casos de adulteração de gasolina com solventes tem-se notado a presença de elementos estranhos depositados nas válvulas e dentro das câmaras de combustão do motor. Trabalhando com camadas de carvão em cima do pistão, a queima do combustível torna-se irregular, fazendo com que o desempenho do veículo diminua (CAMPOS *et al.*, 1990).

Uma das maneiras que o consumidor dispõe para se defender da fraude na gasolina por excesso de álcool é exigir do posto o teste com utilização de

uma proveta previsto na Portaria 248/00 da ANP. Ao contrário, não existe um teste simples capaz de apontar a adição de solventes e produtos refinados na gasolina. A verificação só é possível com a utilização de sofisticada aparelhagem ou em alguns laboratórios especializados (CAMPOS *et al.*, 1990). No entanto, uma medida interessante é medir o teor de álcool na gasolina, visto que ao se adicionar solvente, essa taxa cairá. Entretanto, a recíproca não é necessariamente verdadeira, ou seja, apesar da correta dosagem de álcool, o combustível pode estar adulterado (CAMPOS *et al.*, 1990).

Alguns estudos vêm sendo desenvolvidos (TEIXEIRA *et al.*, 2001; MOREIRA *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2003; D'AVILA *et al.*, 2003; FONSECA *et al.*, 2003) sobre a influência da adição de solventes na qualidade de gasolinas brasileiras.

Recentemente a ANP editou uma portaria que obriga todos os fabricantes e importadores de solventes, a informar mensalmente sobre o destino de cada litro de solvente utilizado no país. A medida deve reduzir a adulteração, antes facilitada pelo livre comércio do produto. Outra providência é a marcação química dos solventes, o que significa adicionar a eles um reagente detectável em testes simples, que podem ser feitos pelo próprio consumidor no posto. Por exemplo, se a gasolina tiver solvente, aparecerá a cor vermelha, caso contrário, ficará azul. Esta técnica é usada na Europa, mas no Brasil precisa ser modificada em razão da presença de álcool e de outros compostos químicos na gasolina (CIENCIA HOJE, 2000).

I.5 – A Influência da Goma na Qualidade da Gasolina

I.5.1 – Formação e Conseqüências

A estabilidade de uma gasolina é caracterizada pela capacidade em resistir às alterações em sua composição ao longo do tempo. A gasolina automotiva, desde a sua produção até a queima nos motores, pode ficar

estocada por algum tempo, seja no tanque da refinaria, da distribuidora ou do posto de serviço, seja no próprio tanque de combustível do veículo. Durante este período, a gasolina sofre uma degradação natural, comumente denominada de oxidação, cuja velocidade depende de vários fatores, tais como a quantidade e tipo de hidrocarbonetos insaturados presentes (composição química), a presença de oxigênio, luz e temperatura e até mesmo o tipo de reservatório onde o produto está armazenado (D'ORNELLAS *et al.*, 1997; NAGPAL *et al.*, Parte I, 1995; NAGPAL *et al.*, Parte II, 1995). Vale ressaltar que a composição química da gasolina pode ser bastante variável em função do petróleo que deu origem e do processo de produção. Assim, os testes e critérios usados no controle de qualidade procuram tanto retratar a qualidade atual (instantânea) quanto garantir o comportamento futuro (tendência à oxidação) (D'ORNELLAS *et al.*, 1997).

Em geral, a nafta de craqueamento térmico oxida-se mais rapidamente que a nafta de destilação direta, formando, desta forma, produtos indesejáveis, tais como a goma e os peróxidos (D'ORNELLAS *et al.*, 1997). Em nosso país, a gasolina é composta majoritariamente pela nafta de craqueamento catalítico. Este tipo de nafta apresenta teores significativos de compostos instáveis (olefinas, compostos contendo enxofre, nitrogênio e/ ou oxigênio) que participam do processo de oxidação e degradação da gasolina (D'ORNELLAS *et al.*, 1997). Em geral, o inibidor adicionado (aditivo antioxidante) depende dos tipos de nafta que compõem o “pool” da gasolina, e conseqüentemente, dos tipos e níveis dos compostos presentes, de modo a proporcionar a eficácia necessária e esperada. Além disso, mesmo que o inibidor seja eficaz por algum período de tempo, ele não manterá a gasolina estável indefinidamente, em razão do seu consumo (D'ORNELLAS *et al.*, 1997; NAGPAL *et al.*, Parte I, 1995; NAGPAL *et al.*, Parte II, 1995).

A formação de goma na gasolina é altamente indesejável, entretanto, inevitável, pois parece ser resultado de uma reação em cadeia iniciada pela formação de peróxidos e catalisada pela presença de certos metais pesados,

particularmente, o cobre. Um mecanismo que pode explicar esse processo sugere que o oxigênio do ar “ataca” a dupla ligação do hidrocarboneto insaturado, presente na gasolina, formando um composto radical, que por sua vez reage com outros hidrocarbonetos, dando início a um processo em cadeia que termina com um composto polimérico como mostra a figura 1 (página 17) (CAMPOS *et al.*, 1990; ZANIER, 1998; NAGPAL *et al.*, Parte I, 1995). Esse material resinoso pode permanecer em solução no estágio primário de sua formação, entretanto, através de novas reações químicas, pode precipitar-se na forma de material sólido ou coloidal, que poderá se converter em uma espécie de verniz com o aquecimento (CAMPOS *et al.*, 1990). A presença deste material resinoso pode acarretar sérios problemas ao veículo, tais como defeito no carburador, depósitos na bomba e sistema de alimentação, entupimento do bico injetor, depósitos nos tanque, depósitos nos filtros restringindo o fluxo de combustíveis, depósitos nas válvulas e guias e outros danos que diminuem o rendimento do motor (CAMPOS *et al.*, 1990). Os peróxidos são compostos solúveis no combustível e podem ser agressivos às borrachas presentes no sistema de combustível dos veículos (D’ORNELLAS *et al.*, 1997). A especificação da ANP determina que o teor máximo de goma permitido é de 5 mg / 100mL (Portaria ANP nº 309, 2001).

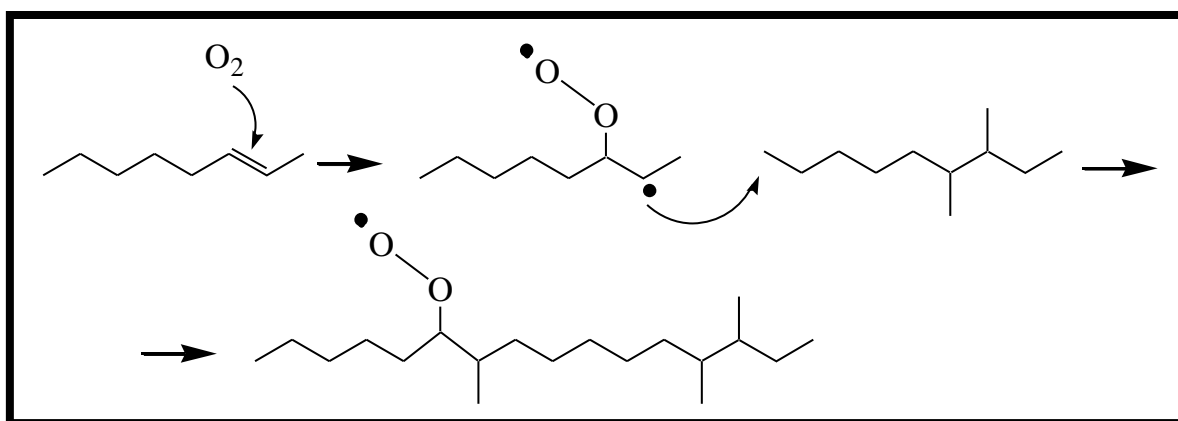


Figura 1: Esquematização da reação do processo inicial de formação de goma (CAMPOS *et al.*, 1990).

A evolução tecnológica dos motores, objetivando atender a demanda por melhor desempenho e redução da emissão de poluentes, tem introduzido modificações nos motores, tornando-os menos tolerantes a resíduos, além de tornar mais severa as condições a que o combustível é submetido. Além disso, na busca de melhores rendimentos, as unidades de refino tendem a operar em condições cada vez mais favoráveis à formação de compostos mais suscetíveis à oxidação (D'ORNELLAS *et al.*, 1997).

Estes fatores aliados ao surgimento de novas fontes de petróleo e a intrínseca variação da composição da gasolina tornam imprescindível a constante avaliação do grau de estabilidade da gasolina produzida, de forma a se prever, com algum grau de certeza, o seu desempenho ou, visto por outro lado, controlar o processo de produção de maneira que todas as gasolinas sejam produzidas com uma qualidade mínima, o que se traduz nos critérios de especificação (D'ORNELLAS *et al.*, 1997).

Vários estudos têm sido conduzidos por instituições de pesquisa em todo o mundo, no sentido de se avaliar o comportamento de gasolinas quanto à estabilidade em condições e períodos de estocagem variados. São estudos visando, principalmente, o estabelecimento de métodos acelerados de laboratório com o objetivo de determinar a estabilidade, de modo a conhecer a influência da composição da gasolina no seu processo de degradação, o mecanismo e a cinética das reações de oxidação, além da verificação da eficácia de aditivos antioxidantes e a influência do tipo de reservatório onde a gasolina é armazenada (D'ORNELLAS *et al.*, 1997).

A estabilidade à oxidação, ou resistência à degradação, da gasolina produzida no país é avaliada por meio do método ASTM D525 (período de indução), conforme a especificação vigente. Este método é realizado colocando-se 50mL de gasolina 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. Durante o teste, a pressão é registrada até que se observe uma queda de

pressão especificada pelo método, chamada “*breakpoint*”. O tempo para a amostra atingir esse ponto, desde o início do aquecimento, é o período de indução. Contudo, diversos trabalhos (BENDER *apud* D’ORNELLAS, 1996; POWER *apud* D’ORNELLAS, 1996; UOP BOOKLET N^o 266-A *apud* D’ORNELLAS, 1996; SCHREPFER *et al.*, *apud* D’ORNELLAS, 1996; GARTENMANN *apud* D’ORNELLAS, 1996; MORRIS *apud* D’ORNELLAS, 1996; STAVINOHA *et al.*, *apud* D’ORNELLAS, 1996) já demonstraram a baixa confiabilidade deste método para previsão da estabilidade à oxidação de gasolinas automotivas, em termos de goma formada durante a estocagem (D’ORNELLAS, 1996). Sendo assim, objetivando estabelecer um critério mais confiável para diferenciar gasolinas estáveis de instáveis, foi desenvolvido um estudo no qual o método ASTM D 873, modificado, foi escolhido para a determinação da goma potencial, ou resíduo potencial, como alternativa ao método de período de indução. A escolha deste método foi baseada em trabalhos publicados (MORRIS *apud* D’ORNELLAS, 1996; STAVINOHA *et al.*, *apud* D’ORNELLAS, 1996), estabelecendo-se 4 a 6 horas de envelhecimento. Neste estudo, vinte e duas amostras de gasolina compostas de modo a abranger uma ampla variedade de composições foram estocadas a 43^oC e à temperatura ambiente durante 36 semanas. Vale ressaltar, que este estudo limitou-se apenas a estudar as gasolinas sem álcool anidro. As amostras foram submetidas aos testes acelerado ASTM D 525 (período de indução) e ASTM D 873 (resíduo potencial) modificado, no início da estocagem, além de uma extensa caracterização quanto à composição química. A degradação das amostras foi acompanhada por meio da evolução da goma, cor ASTM (ASTM D 1500) e número de peróxido (ASTM D 3703). Os resultados mostraram a superioridade do método ASTM D 873 modificado em relação ao ASTM D 525 para previsão da goma formada durante a estocagem da gasolina automotiva. Observou-se que a goma formada a 43^oC é cerca de 1,5 vezes daquela formada a temperatura ambiente, para um mesmo período de estocagem. Foi também observado que pode haver evolução da goma atual sem a correspondente evolução do número de peróxido, entretanto, o escurecimento da amostra costuma acompanhar o aumento da goma durante a estocagem. Mediante a análise dos resultados,

constatou-se que o valor de dienos conjugados está diretamente relacionado à formação de goma durante a estocagem (D'ORNELLAS, 1996). É importante ressaltar que estes métodos são utilizados para acelerar o envelhecimento da gasolina, na tentativa de simular o comportamento da mesma, submetida a um longo período de estocagem (D'ORNELLAS *et al.*, 1997 e D'ORNELLAS, 1996).

I.5.2 – A Influência de Determinados Compostos na Formação de Goma em Gasolina Automotiva

Segundo Schwartz *et al.*, os compostos sulfurados, nitrogenados, policíclicos, olefínicos e compostos aromáticos participam das reações de formação de goma (SCHWARTZ *et al.*, 1964). Neste estudo, foi mostrado que durante o processo de envelhecimento da gasolina, realizado por meio de radiação ultravioleta durante vinte quatro horas, as concentrações de compostos como H₂S, enxofre elementar, mercaptanas, dissulfetos e sulfetos diminuíram, enquanto que as concentrações dos tiofenos e do enxofre residual permaneceram inalterados. A quantidade de tiofenol aumentou durante o período de envelhecimento, sendo o principal contribuinte na formação de goma dentre os compostos sulfurados seguido, em ordem decrescente, pelas mercaptanas alifáticas, sulfetos, dissulfetos e tiofenos (SCHWARTZ *et al.*, 1964).

Nagpal *et al.*, em 1995, compararam a composição e o efeito de compostos olefínicos em naftas obtidas pelos processos térmico e catalítico (NAGPAL *et al.*, Parte I, 1995). Eles utilizaram o método ASTM D 873 para a determinação do teor de goma potencial em amostras de nafta. As técnicas de identificação e quantificação basearam-se na espectroscopia de massas e espectroscopia de RMN. Os resultados mostraram que as espécies olefínicas presentes em “visbreaking naphthas” tendem a gerar uma maior formação de goma potencial do que as espécies olefínicas presentes em naftas obtidas pelo processo de FCC (craqueamento catalítico de fluido). Se uma nafta possui até 10% em olefina, o aumento da goma potencial é mais lento, enquanto que, acima

deste nível, este aumento é quase proporcional à porcentagem de olefinas, no caso de olefinas de “visbreaking naphthas” (NAGPAL *et al.*, Parte I, 1995). No entanto, as naftas obtidas pelo processo de craqueamento térmico contêm mais olefinas do que as naftas obtidas pelo processo de FCC. Já as naftas obtidas pelo FCC, apresentam mais diolefinas conjugadas, substâncias estas responsáveis pelas reações de iniciação na formação de goma (NAGPAL *et al.*, Parte I, 1995).

Segundo Nagpal *et al.* (NAGPAL *et al.*, Parte I, 1995) a goma é constituída, em ordem decrescente de porcentagem, pelos compostos: monoolefinas, alquilbenzenos, compostos sulfurados, hidrocarbonetos policíclicos, compostos nitrogenados e diolefinas. Segundo Taylor (TAYLOR *et al. apud* NAGPAL *et al.*, Parte I, 1995), a taxa de formação de depósito aumenta linearmente com o aumento do teor de olefinas. Kim *et al.* (KIM *et al. apud* NAGPAL *et al.*, Parte I, 1995) mostraram que os precursores primários depositados, em ordem decrescente de instabilidade, são as diolefinas, olefinas aromáticas, monoolefinas, aromáticos, iso-parafinas, naftalenos e parafinas.

A influência do cobre na formação de goma em gasolina automotiva foi estudada recentemente por Nery e colaboradores (NERY *et al.*, 2003). A importância deste estudo deve-se ao fato do cobre ser considerado um dos principais contaminantes inorgânicos presentes na gasolina, podendo ser inserido durante o processo de produção, armazenamento, transporte ou através do etanol adicionado a esse combustível (NERY *et al.*, 2003). O teor de goma lavada das amostras foi determinado pelo método ASTM D 381 (NERY *et al.*, 2003). Este método consiste em se evaporar 50 mL da amostra utilizando-se um jato de ar sintético, a 0,2 bar de pressão e aquecimento a 160°C. O resíduo, isto é, amostra que não evaporou, deve ser submetido a sucessivas lavagens com n-heptano, seguido de secagem e pesagem. O resultado final é expresso em mg de resíduo por 100mL da amostra (mg/100mL). Nery e colaboradores concluíram que o período de

armazenamento do combustível, assim como o teor de cobre adicionado nos combustíveis, influencia na formação de goma em gasolina (NERY *et al.*, 2003).

Em estudos recentes, Santos e colaboradores (SANTOS *et al.*, 2003) mostraram a influência da adição de solventes (aguarrás, tíner, refinados, óleo diesel e querosene) na formação de goma em gasolina automotiva. O método utilizado para a determinação do teor de goma lavada nas amostras de gasolina foi o ASTM D 381 (SANTOS *et al.*, 2003). Este método revelou um teor de goma de 0,5 mg/100mL para a gasolina sem adição de solvente. Alguns dos solventes analisados (tíner, querosene e aguarrás) não promoveram um aumento do teor de goma na gasolina. Entre os solventes testados, apenas a adição do solvente refinado foi capaz de aumentar o teor de goma lavada acima da especificação estabelecida pela ANP (5 mg/100mL). Este fato pode estar relacionado com o caráter mais pesado do solvente, como também das características químicas dos seus componentes (SANTOS *et al.*, 2003).

I.6- Determinação Quantitativa de Dienos Conjugados em Produtos Petrolíferos – Métodos Pesquisados

I.6.1- Método UOP-326

Em 1965, a Universal Oil Products Company dos Estados Unidos foi a primeira a adotar o método UOP-326 (VELASCO-ARJONA *et al.*, 1998). Este método tornou-se popular mundialmente, sendo usado até hoje, inclusive pela indústria nacional de petróleo. Este baseia-se na reação de dienos conjugados com excesso de anidrido maleico, conhecida como reação de Diels-Alder (ALLINGER *et al.*, 1978; WEININGER *et al.*, 1964; ROGERS *et al.*, 1973; JENKINS *et al.*, 1946; OGUNTOYE *et al.*, 1996; UOP-326, 1965). Na figura 2 (página 23), encontra-se dois exemplos de reação de ciclo adição, onde o anidrido maleico reage com padrões de dienos conjugados, formando um aduto. Ao final da reação, o anidrido maleico que não reagiu, é hidrolisado e determinado por titulação com solução de hidróxido de sódio. O valor de dienos conjugados é definido como o número de gramas de iodo necessários à adição a uma dupla ligação do dieno conjugado presente em 100 gramas de amostra (UOP-326, 1965).

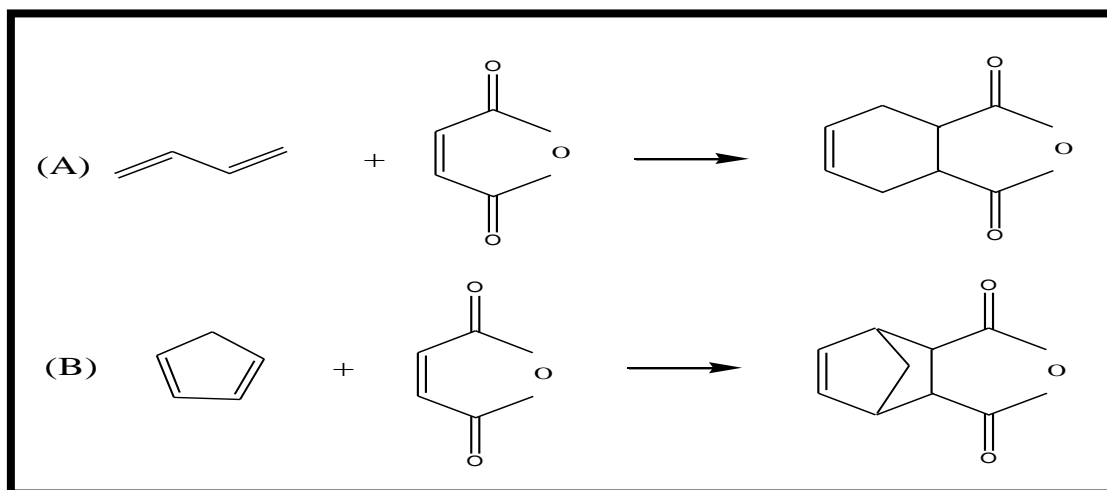


Figura 2: Reação de ciclo adição do (a) 1,3-butadieno e (b) 1,3-ciclo-pentadieno com anidrido maleico (ALLINGER *et al.*, 1978; WEININGER *et al.*, 1964; ROGERS *et al.*, 1973; JENKINS *et al.*, 1946; UOP-326, 1965).

O método UOP-326 continua sendo empregado pela indústria nacional de petróleo apesar de possuir várias desvantagens, tais como o longo tempo de análise (5-6h), o que implica em um grande fator homem/hora, a reação incompleta com alguns dienos conjugados, a reação do anidrido maleico com álcool formando éster (impossibilitando o emprego deste método em amostras comerciais, além de outros compostos reativos ao anidrido maleico e um desvio padrão relativo de 10% (alto para este tipo de análise)) (POLÁK *et al.*, 1986; SWARIN *et al.*, 1989 e YAXIAN *et al.*, 1999).

Para otimizar o método UOP-326, Velasco-Arjona e Castro, em 1998 construíram uma estação robô. Faz-se reagir anidrido maleico com dienos conjugados (reação de Diels-Alder). O anidrido em excesso é hidrolisado e quantificado por titulação com NaOH, determinando-se o ponto final por potenciometria ou fotometria. Neste trabalho foi realizado um estudo estatístico comparativo entre o método manual e os dois modos automatizados usados para o monitoramento do ponto final de titulação. Vale ressaltar que este estudo foi aplicado em seis diferentes tipos de combustíveis. O teste t emparelhado foi utilizado para avaliar os resultados obtidos em ambos os métodos automatizados. Os resultados mostraram que existe diferença significativa entre ambos os modos. Observou-se também que os resultados obtidos através do monitoramento fotométrico são ligeiramente maiores que os obtidos pelo monitoramento potenciométrico, isto é consequência de um maior pH do ponto final de titulação. Tudo é realizado por uma estação robô, o que elimina os problemas rotineiros de um laboratório. A vantagem deste método limita-se apenas à diminuição do trabalho manual (VELASCO-ARJONA *et al.*, 1998).

Em estudos recentes, Pereira *et al.*, sugeriram que o tempo utilizado na reação de Diels-Alder, empregada no método UOP-326 pode ser otimizado. Neste estudo, a reação de Diels-Alder foi realizada empregando-se o 1,3-butadieno e o 1,3-ciclo-pentadieno (dienos conjugados). O efeito da variação do solvente (diclorometano, benzeno e tolueno) e o tempo de reação (10 a 180 minutos) foi verificado em conjunto com as técnicas de Cromatografia em Fase Gasosa de Alta resolução (CGAR) e a Espectroscopia de Ressonância

Magnética Nuclear (RMN). Estas técnicas mostraram-se poderosas ferramentas analíticas, verificando-se que os melhores resultados são obtidos em solventes aromáticos, com tempos de reação bastante inferiores a 3 horas de refluxo empregadas no método UOP-326 (PEREIRA *et al.*, 2003).

I.6.2- Método Fotométrico

Em 1983, os cientistas chineses Peng Shaoyi, Hu Lizhi, Li Xiufen e Wang Yulan publicaram seus experimentos sobre novos métodos para a determinação do teor de dienos conjugados em produtos petrolíferos. O método fotométrico baseia-se na reação entre os dienos conjugados e o ácido molibdênio-fosfórico. Este método, quando comparado com o método UOP-326-65, é muito mais sensível tornando-se, portanto, conveniente na determinação de amostras cujo valor obtido pelo método UOP-326 seja menor que um. Este método caracteriza-se pela rapidez, simplicidade e alta sensibilidade. A grande desvantagem deste método é a da necessidade constante do ajuste da curva de calibração. Vários fatores (cor da gasolina, reações paralelas) podem influenciar a reação que exibe cor, tornando assim este método não confiável (YAXIAN *et al.*, 1999).

I.6.3- Método Cromatográfico

Este método é amplamente empregado na caracterização dos derivados de petróleo, em especial a gasolina. Como a gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos de variadas estruturas e diferentes grupos funcionais, estando presentes em diferentes proporções, é extremamente necessário uma ampla caracterização dos seus constituintes. Para isso é imprescindível uma análise mais detalhada de sua composição. A cromatografia em fase gasosa (CG) é um método físico de separação dos componentes de uma mistura através de uma fase gasosa móvel sobre um sorvente estacionário. A cromatografia em fase gasosa em seu início foi dividida em duas categorias principais: cromatografia gás-líquido (CGL), neste caso, ocorre a partição de uma amostra entre uma fase gasosa móvel e uma camada delgada de líquido não volátil que recobre um suporte inerte, e a cromatografia gás-sólido (CGS) que emprega um sólido com grande área

superficial como fase estacionária. Como a grande maioria das aplicações atuais é de CGL, essa terminologia foi abandonada, empregando-se, apenas, cromatografia em fase gasosa (NETO & NUNES, 2003).

A cromatografia em fase gasosa é utilizada para a separação de compostos volatilizáveis, isto é, os analitos a serem separados devem apresentar uma razoável pressão de vapor à temperatura de separação. Do mesmo modo, à medida que aumenta o caráter iônico do composto e, portanto diminui a sua volatilidade, também é reduzida a possibilidade de separação via cromatografia em fase gasosa. Por outro lado, na cromatografia líquida separam-se compostos polares e não polares nos quais a pouca volatilidade não é inconveniente limitante (NETO & NUNES, 2003).

Na literatura, encontramos muitos artigos referentes à análise de derivados de petróleo, em especial a gasolina, pela técnica da cromatografia em fase gasosa (ROBINSON *et al.*, 1971; STAVINOHA, 1975; CASSIDY *et al.*, 1976; DI CORCIA *et al.*, 1978; DURAND *et al.*, 1987; MANN, 1987; OLSON *et al.*, 1992; BARMAN, 1995; MOCSÓRY *et al.*, 2000; MENDONÇA *et al.*, 2003). Dentre estes artigos, merecem destaque os publicados por Cassidy *et al.* e Barman. Estes artigos encontram-se descritos a seguir.

Cassidy e Schuerch (CASSIDY *et al.*, 1976), em 1976, utilizaram a cromatografia em fase gasosa para a separação e identificação dos principais componentes presentes em amostras de gasolina comercial. Este método permitiu a separação e identificação de aproximadamente quarenta hidrocarbonetos presentes nas amostras analisadas.

Em 1995, Barman (BARMAN, 1995) utilizou a cromatografia em fase gasosa para a determinação de hidrocarbonetos em amostras de gasolina. Neste estudo foi desenvolvida uma metodologia de análise utilizando-se a técnica de cromatografia em fase gasosa multidimensional e um modelo capaz de prever a distribuição nas amostras analisadas em termos de PONA

(Parafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos). Aplicou-se esta metodologia a algumas amostras de naftas leves, alquiladas e reformadas. Foi realizado um estudo comparativo entre o método em questão e os métodos ASTM D 1319 e ASTM D 1159. O método ASTM D 1319 utiliza a cromatografia em coluna aberta acoplada à adsorção com indicador fluorescente (FIA), fornecendo teores totais de compostos saturados, olefínicos e aromáticos. A análise dos resultados do teor de olefinas mostrou que o método proposto se correlaciona bem com os resultados obtidos pelo método ASTM D 1159 (método baseado no número de bromo). De uma forma geral, foi verificado que os resultados obtidos pelo método proposto são superiores aos obtidos pelos métodos ASTM citados (BARMAN, 1995).

Alguns autores utilizaram a cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) ou a outras técnicas de análise na resolução de problemas acerca da composição da gasolina e de outros derivados de petróleo (TENG *et al.*, 1994; DIEHL *et al.*, 1995; PRAZEN *et al.*, 1999; VERIOTTI *et al.*, 2000; BRIKER *et al.*, 2001; FONSECA *et al.*, 2003; GUIMARÃES *et al.*, 2003; DOBLE *et al.*, 2003). Dentre estes autores, merecem destaque Teng *et al.*, Diehl *et al.*, Prazen *et al.*, Veriotti *et al.* e Briker *et al.* A seguir encontra-se uma descrição a respeito dos trabalhos publicados por estes pesquisadores.

Teng, Williams e Urdal (TENG *et al.*, 1994), em 1994, utilizaram a cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas para a determinação detalhada dos tipos de hidrocarbonetos presentes nas amostras de gasolina. Os autores utilizaram um software especial capaz de fornecer os resultados quantitativos de Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos (PIONA). Estes grupos foram subdivididos de acordo com o número de carbono, no caso da gasolina, a faixa de hidrocarboneto estudada foi de C₄ a C₁₂, dando um total de 85 grupos de compostos. A quantificação de compostos oxigenados também foi possível pela utilização deste método. Vale ressaltar que os resultados quantitativos dependem da qualidade do sistema de

calibração. Para o sistema de calibração foram utilizados trinta e sete compostos, incluindo parafinas normais, ácidos naftênicos, compostos aromáticos e olefinas com ponto de ebulição na faixa de -10 a 216^oC, assim como seis compostos oxigenados (TENG *et al.*, 1994). A técnica foi aplicada em 2 amostras controle para se verificar a acuracidade do método SI-PIONA. A primeira amostra era constituída somente de nove compostos, dos quais cinco não estavam presentes no sistema de calibração. Os resultados obtidos pelo método SI-PIONA para esta amostra foram comparados com os obtidos pelo método ASTM D 2789 (Hydrocarbon Types in Low Olefinic Gasoline by Mass Spectrometry). A partir dos resultados obtidos para as parafinas normais, isoparafinas, ácidos mononaftênicos e alquil-benzenos, observou-se que os métodos em questão apresentam boa correlação e um erro relativo médio de apenas 2,9%, considerado baixo. O maior erro detectado foi o obtido para as parafinas normais (5,1%). Estes resultados sugerem que a resposta apresentada para as isoparafinas é menor que a das parafinas normais (TENG *et al.*, 1994). A análise de uma amostra mais complexa, que apresentava em sua constituição 140 compostos, mostrou um erro relativo médio de 3,1% demonstrando assim que este método é satisfatório para este tipo de análise. Os resultados obtidos para as isoparafinas é inferior a 8%, indicando uma pequena discrepância entre a resposta das isoparafinas e das parafinas normais (TENG *et al.*, 1994).

Em 1995, Diehl *et al* (DIEHL *et al.*, 1995) utilizaram a cromatografia em fase gasosa acoplada a espectroscopia na região do infravermelho usando transformada de fourrier (FTIR) para a determinação do teor total de compostos aromáticos em gasolinas. Os resultados mostraram que o método proposto forneceu análises comparáveis ao método atualmente utilizado (CG-EM). Entretanto, a grande vantagem do método proposto em relação ao método vigente é a possibilidade de se medir simultaneamente éteres e álcoois (compostos oxigenados) nos combustíveis, associada a uma menor necessidade de preparação das amostras (DIEHL *et al.*, 1995).

Prazen *et al* (PRAZEN *et al.*, 1999), em 1999, propuseram um equipamento que utilizava a cromatografia em fase gasosa com colunas paralelas, acoplada a espectrometria de massas, para a análise de MTBE e benzeno em amostras de gasolina. Vale ressaltar que o uso de duas colunas promove separações complementares. Antes da detecção por espectrometria de massas, o efluente das colunas cromatográficas deve ser recombinado. Os resultados apresentados neste estudo mostraram que a substituição de uma coluna para colunas paralelas aumentou consideravelmente a seletividade química da cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas e a precisão quantitativa das análises, uma vez que duplicou o número de picos na dimensão cromatográfica. Esta substituição, entretanto, não aumentou o tempo de análise (PRAZEN *et al.*, 1999).

Em 2000, Veriotti e Sakcs (VERIOTTI *et al.*, 2000), utilizaram a cromatografia em fase gasosa com duas colunas cromatográficas acopladas a um detector por espectrometria de massas para a caracterização ultra-rápida de misturas de hidrocarbonetos. Neste estudo, foram utilizadas uma coluna apolar (5% de fenil-polimetilsiloxano) e uma altamente polar (polietilenoglicol). Eles estudaram a resolução da separação entre pares de picos adjacentes em relação à mudança na pressão do gás de arraste no ponto de junção da coluna, para combinações de alcanos, olefinas e aromáticos. O fato do aparelho utilizado não apresentar um controle eficiente para separação de picos adjacentes de compostos com estruturas semelhantes faz com que a separação cromatográfica seja incompleta. Isto, entretanto, não inviabiliza a análise das misturas de hidrocarbonetos (VERIOTTI *et al.*, 2000).

A utilização da cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas por ionização de campo (“field ionization mass spectrometry”) na determinação detalhada dos tipos de hidrocarbonetos presentes em amostras de diesel está descrito no trabalho de Briker e colaboradores (BRIKER *et al.*, 2001). Neste estudo, foi realizado um estudo comparativo entre o método em questão e outras técnicas padrão acerca da análise da composição das

amostras de diesel. Os resultados mostraram que uma boa correlação foi obtida ao analisarmos os compostos saturados e o teor total de aromático (monoaromáticos e poliaromáticos). A partir da análise dos fragmentogramas das amostras de diesel, foi possível observar a separação de isoparafinas e parafinas normais. Mediante a análise dos resultados para os teores de isoparafinas, parafinas normais e cíclicas, concluiu-se não ser necessária a realização do pré-tratamento das amostras para separação das frações de saturados e aromáticos (BRIKER *et al.*, 2001). A comparação entre o método proposto e o método PIONA (Parafinas, Isoparafinas, Olefínicos, Naftênicos e Aromáticos) na análise de uma amostra de gasolina mostrou que estes métodos apresentavam ótima concordância para a determinação do teor de isoparafinas e parafinas normais. A análise de misturas de diesel mostrou boa correlação entre o método proposto e outros métodos padrão para o teor de parafinas normais (BRIKER *et al.*, 2001).

A cromatografia líquida de alta eficiência, CLAE (*High Performance Liquid Chromatography, HPLC*), é um método capaz de determinar o teor de dienos conjugados em amostras de gasolina que apresentam ponto de ebulição na faixa de 30 – 215⁰C (GHAZVINI *et al.*, 1996). Este método é baseado no método padrão IP391/90 e as leituras das diolefinas são feitas a 240nm na região do ultravioleta. A quantificação dos compostos presentes na amostra é feita pela comparação das áreas dos picos cromatográficos com os cromatogramas das soluções padrão de 1,3-cicloheptadieno a partir de uma curva de calibração (GHAZVINI *et al.*, 1996). No entanto, assim como na cromatografia em fase gasosa, este método possui um grande tempo de análise e não identifica todos os possíveis dienos conjugados (JOHANSEN *et al.*, 1983).

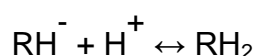
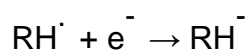
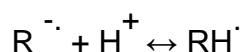
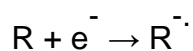
Em estudos recentes, Albuquerque propôs um método para determinação de dienos conjugados em produtos petrolíferos, como por exemplo, frações obtidas de craqueamento catalítico ou térmico utilizando a cromatografia por fluido supercrítico (CFS) e a detecção ultravioleta. Neste

estudo a separação foi obtida utilizando-se uma ou duas colunas de sílica empregando-se o CO₂ como fase móvel. As condições de análise utilizadas foram: pressão de 216 bar, temperatura de 35⁰ e detecção a 240 nm. Os resultados mostraram uma boa correlação entre o método proposto e o método atualmente empregado na indústria nacional de petróleo (UOP-326). A grande vantagem apresentada pelo método proposto é o tempo de análise, que é bem inferior ao do método UOP-326 (6-8 horas versus 5 minutos). É importante ressaltar que este método necessita ser validado, assim como faz-se necessário uma análise criteriosa a respeito dos possíveis interferentes neste tipo de análise (ALBUQUERQUE, 2004).

I.6.4- Método Voltamétrico

A voltametria é uma técnica em que se estudam as relações de tensão-corrente-tempo, durante a eletrólise. Esta técnica possui uma variedade de sinais de excitação de pulsos de potenciais que são impostos sobre o eletrodo de trabalho. Cada sinal de excitação gera uma resposta de corrente com formato característico. Jaroslav Heyrovsky, em 1920, descobriu a técnica polarográfica. Esta técnica é um caso particular da voltametria, diferenciando-se pela utilização de um eletrodo de mercúrio gotejante (DME) como eletrodo de trabalho (BOND, 1980). A vantagem da utilização do mercúrio como eletrodo de trabalho se deve ao fato deste metal aproximar-se muito de um eletrodo idealmente polarizado quando em contato com uma solução de um eletrólito como, por exemplo, o cloreto de potássio. É importante ressaltar que em um eletrodo idealmente polarizado não há fluxo de corrente para uma grande faixa de potencial, sendo assim, a presença de substâncias que possam ser reduzidas ou oxidadas no DME provocará um aumento da corrente catódica ou anódica na faixa de eletroatividade destas substâncias. Outra vantagem deste tipo de eletrodo é a presença de uma superfície reprodutível, lisa e continuamente renovada que conduz a uma reprodutibilidade da curva de tensão-corrente e elimina os efeitos de passividade e de envenenamento do eletrodo de trabalho (BOND, 1980; CROW, 1997; SKOOG & LEARY, 1992).

O método voltamétrico baseia-se na eletroatividade dos dienos conjugados em uma determinada faixa de potencial (-2,3 V_{ECS} a -2,9 V_{ECS}) (POLÁK *et al.*, 1986). Nesta faixa de potencial, a redução de sulfidas diaril e aromáticos policíclicos também ocorre, mas devido aos seus altos pontos de ebulição, estes não estão presentes na amostra (POLÁK *et al.*, 1986). Durante o processo do eletrodo, independente da estrutura do dieno conjugado, um mol de ligações duplas conjugadas sempre consumirá dois mols de elétrons na redução voltamétrica (POLÁK *et al.*, 1986). Segundo Polák *et al.*, o processo de redução dos dienos conjugados no eletrodo segue o seguinte mecanismo:



Onde R é a molécula de dieno conjugado, R^{·-} o ânion radical, RH[·] o radical, RH⁻ o produto aniônico e RH₂ o produto final (POLÁK *et al.*, 1986). Vale ressaltar que as ligações duplas isoladas, como as presentes nas mono-olefinas (RCH=CHR) e os dienos não conjugados (RCH=CHCH₂CH₂CH=CHR) não reagem eletroquimicamente nesta faixa de polarização (POLÁK *et al.*, 1986).

Polák, Janáček e Volke, em 1986, foram os primeiros pesquisadores a publicarem sobre a determinação voltamétrica de dienos conjugados em produtos de hidrogenação e destilação de gasolina pirolisada (POLÁK *et al.*, 1986). Neste estudo, foi empregada a polarografia utilizando a técnica de corrente amostrada, onde o potencial aplicado à célula aumenta linearmente em função do tempo. A corrente gerada é plotada em função do tempo e do potencial aplicado. Devido à grande quantidade de dienos conjugados presente nas amostras de análise, não foi necessário fazer uso da técnica de

pulso diferencial (DPP), que é mais sensível (POLÁK *et al.*, 1986). Neste estudo utilizou-se uma célula constituída por três eletrodos: DME como eletrodo de trabalho, platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo de calomelano saturado para meio não aquoso como eletrodo de referência (POLÁK *et al.*, 1986). Solução de iodeto de tetrabutylamônio 0,02 mol/L em dimetilformamida foi utilizada como eletrólito suporte. Previamente à realização das análises, o sistema era purgado com argônio durante 5 minutos a fim de remover o oxigênio presente na solução (POLÁK *et al.*, 1986). A remoção do oxigênio é essencial para se obter uma resposta confiável. Em todas as amostras analisadas a faixa de potencial aplicado foi de -2,0 a -2,9 V_{ECS}.

A fim de investigar a aplicabilidade do método voltamétrico na determinação de dienos conjugados em amostras de gasolina, foram utilizadas soluções de padrões como estireno e isopreno. A partir da comparação das curvas de corrente versus potencial destes padrões, foi possível observar que a relação entre a corrente limite e a concentração dos padrões de dienos conjugados eram muito semelhantes. Estes resultados levaram os autores a concluir que os coeficientes de difusão do estireno e do isopreno não diferem significativamente (POLÁK *et al.*, 1986).

Polák *et al* observaram que a curva obtida com a gasolina pirolisada antes da hidrogenação apresentava duas ondas voltamétricas, enquanto que a gasolina pirolisada após hidrogenação apresentava somente uma onda. A partir destes resultados eles concluíram que o estireno e seus derivados são reduzidos na primeira onda (-2,20 a -2,55 V_{ECS}) e que os outros dienos conjugados são reduzidos na segunda onda (-2,55 a -2,90 V_{ECS}). Estes resultados foram confirmados pela comparação com os resultados obtidos pela cromatografia em fase gasosa (POLÁK *et al.*, 1986).

A partir da análise de diferentes frações de destilação (fração C₅ e C₉), Polák e colaboradores mostraram as diferenças existentes na representação qualitativa destas frações. Foi evidenciado que na fração C₅ somente dienos não relacionados ao estireno estão presentes, enquanto que na fração C₉ os

derivados de estireno são dominantes (POLÁK *et al.*, 1986). Ainda neste trabalho, Polák e colaboradores compararam os resultados obtidos pelos métodos voltamétrico, de cromatografia em fase gasosa e o UOP-326. Os resultados mostraram que o método UOP-326 apresenta sempre valores de dienos bem menores que os encontrados analisando-se as mesmas amostras pelos outros dois métodos. Observou-se também que os dados de voltametria e cromatografia em fase gasosa apresentam resultados bem concordantes. O método voltamétrico tem se mostrado mais rápido (15 minutos), preciso e reprodutível que os outros métodos estudados. O método UOP-326 apresenta tempo de análise bem elevado (5–6 horas), já o método da cromatografia em fase gasosa requer aproximadamente 3 horas. Além das vantagens já citadas, o método voltamétrico permitiu a diferenciação dos derivados de estireno de outros dienos conjugados, o que não é possível pelo método UOP-326. Por todas essas razões, o método voltamétrico é recomendado como o método mais conveniente para a determinação do valor de dienos conjugados. É importante ressaltar que este estudo comparativo entre os métodos estudados, foi realizado utilizando-se apenas quatro amostras de gasolina, sendo portanto necessário um estudo mais detalhado aplicando-se um número maior de amostras (POLÁK *et al.*, 1986).

Em 1989, Swarin e Perry, utilizaram a polarografia de pulso diferencial (DPP) para a determinação de dienos conjugados em gasolina. Nesta técnica, aplica-se um potencial base que é aumentado igualmente entre os pulsos. A corrente é medida imediatamente antes e após a aplicação de cada pulso, sendo esta registrada através da diferença entre as duas correntes medidas (SWARIN *et al.*, 1989). Eles utilizaram uma célula polarográfica constituída por três eletrodos: o DME como eletrodo de trabalho, a platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo de Ag/AgCl/Cl⁻ para meio não aquoso como eletrodo de referência (SWARIN *et al.*, 1989). Neste tipo de eletrodo de trabalho (DME), a gota cai por gravidade e é renovada constantemente. O DME apresenta um alto consumo de mercúrio e uma menor sensibilidade quando comparado aos eletrodos de gota de mercúrio estática (SMDE) e de gota de mercúrio suspensa

(HMDE). Solução de iodeto de tetrabutilamônio 0,02 mol/L em DMF também foi utilizada como eletrólito suporte. Após este sistema ser purgado com argônio durante 300 segundos, 100 µL da amostra de gasolina ou 50 a 250 µL de solução padrão eram adicionados à célula, sendo o sistema purgado novamente por 10 segundos (SWARIN *et al.*, 1989). O potencial aplicado variou de -1,5 V a -2,8 V. A partir de soluções padrão de 25 dienos (11 dienos conjugados e 14 dienos não-conjugados), observou-se que os dienos não conjugados não apresentaram eletroatividade na faixa de potencial estudada (SWARIN *et al.*, 1989).

Swarin e Perry (SWARIN *et al.*, 1989) compararam os resultados obtidos pelos métodos DPP e UOP-326 em trinta e sete amostras de gasolina. Os resultados mostraram uma boa correlação ($R^2 = 0,947$) entre a corrente de pico obtido a -2,7 V e o valor de dienos conjugados obtido pelo método UOP-326. É importante ressaltar que a melhor maneira de se determinar o valor de dienos conjugados pelo método voltamétrico é utilizando a área da curva voltamétrica da amostra analisada, e não a corrente de pico, isto porque na amostra de nafta há uma mistura de dienos conjugados e não apenas um único dieno conjugado. No entanto, a DPP é um método mais rápido (40 minutos versus 8 horas) e mais preciso (5,3% versus 10%) que o método UOP-326. Ainda neste trabalho, Swarin e Perry estudaram o comportamento eletroquímico de apenas uma amostra de gasolina antes e após a adição de compostos oxigenados (metanol, etanol e metil-terc-butil éter). Os resultados mostraram que a presença de metanol e etanol nas amostras de gasolina aumentaram significativamente o valor de dienos, interferindo assim nas análises de dienos conjugados pelo método UOP-326. Este aumento no valor de dienos é causado pela reação de esterificação entre o anidrido maleico e álcoois primários. Verificou-se, entretanto, que a presença destes compostos não interferem na corrente medida através da DPP, demonstrando assim mais uma vantagem da DPP sobre o método UOP-326 (SWARIN *et al.*, 1989). Sendo assim, amostras de gasolinas comercializadas, isto é, que possuem até

cerca de 24% de etanol em sua constituição, podem ser analisadas diretamente através da DPP (SWARIN *et al.*, 1989).

Figueiredo, em 2001, desenvolveu em sua tese de mestrado realizada no departamento de Química Inorgânica do IQ/UFRJ, um método expedito de quantificação de dienos conjugados em gasolina (FIGUEIREDO, 2001). Neste estudo, empregou-se a técnica da DPV. Em todos os ensaios realizados neste trabalho, foi utilizado o HMDE como eletrodo de trabalho, fio de platina como contra-eletrodo e o eletrodo de Ag/AgCl/Cl⁻ saturado como eletrodo de referência. Neste tipo de eletrodo de trabalho (HMDE), toda a análise é feita em apenas uma gota suspensa, isto é, não há renovação da gota durante a análise. O HMDE apresenta um menor consumo de mercúrio quando comparado com o DME e o SMDE. Uma solução de iodeto de tetrabutilamônio 0,02 mol/L em DMF foi utilizada como eletrólito suporte. Vale ressaltar que os parâmetros experimentais (crescimento da gota de Hg, pressão, tempo de purga, velocidade de agitação, tamanho do capilar e tempo de estabilização) foram previamente otimizados neste trabalho (FIGUEIREDO, 2001). Neste trabalho foi realizado um estudo estatístico com a finalidade de validar o método voltamétrico. Os limites de detecção (LD) ($1,15 \times 10^{-6}$ mol ou 0,39g I₂/100 g da amostra) e de quantificação (LQ) ($2,15 \times 10^{-6}$ mol ou 0,73 g I₂/100 g da amostra) do método em questão foram determinados a partir de 45 repetições da amostra do branco. Foi observado que o limite de detecção do método voltamétrico é equivalente ao do método UOP-326 (0,4g I₂/100 g da amostra). Os resultados da recuperação do método voltamétrico em amostras sintéticas utilizando *n*-heptano como solvente, indicaram uma melhor recuperação do método eletroquímico do que o tradicional UOP-326 (70% contra 30%, respectivamente). A avaliação da precisão do método mostrou a necessidade do uso de um operador treinado, de Hg puro e de controle rigoroso da pressão, pois estes parâmetros não são robustos, além de ser necessária a construção de uma curva de calibração para cada conjunto de análises. Constatou-se que o método proposto é heterocedástico, necessitando da sua transformação em homocedástico (FIGUEIREDO, 2001).

É importante ressaltar que uma análise comparativa criteriosa entre o método cromatográfico, voltamétrico e UOP-326 para a determinação de dienos conjugados em amostras de gasolina ainda faz-se necessário, visto que os métodos já citados para tal determinação não foram bem discutidos. Por exemplo, Polák e colaboradores (POLÁK *et al.*, 1986) fizeram uma análise comparativa entre estes três métodos utilizando-se apenas quatro amostras de gasolina, ou seja, um número de amostras insuficiente para uma boa análise comparativa. Swarin e Perry (SWARIN *et al.*, 1989) embora tenham analisado um grande número de amostras, realizaram a análise comparativa apenas entre os métodos voltamétrico e UOP-326.

Capítulo II - MATERIAIS E MÉTODOS

II.1 - Material

- Bureta de 50mL
- Condensador de bolas
- Erlenmeyer de 250mL
- Balão volumétrico de 1, 5, 10, 50, 100, 200, 250 e 1000mL
- Funil de separação de 250mL
- Funil para sólidos
- Balão redondo de 300mL
- Proveta de 50mL
- Manta térmica regulável
- Bécher de 250 e 50 mL
- Bastão de vidro
- Pipeta de 1, 10, 20, 25 e 100mL.
- Pipeta automática de 10 e 50 μ L - Gilson
- Pipeta automática regulável de 20-200 μ L – Eppendorf
- Seringa de 10, 100 e 500 μ L - Agilent
- Papel de filtro
- Anel de rash
- Éter etílico 99%– Baker Analyzed
- Álcool etílico 99,8% – Merck
- Anidrido maleico 99% - Merck
- Tolueno 99,5% - Merck
- Fenolftaleína 99% – Merck
- Hidróxido de sódio em lentilhas 99% - Merck
- Biftalato de potássio 99,8% – Merck
- Dimetilformamida 99,5% – Merck
- Iodeto de tetrabutilamônio >98% - Merck
- Diclorometano 99% - Tédia
- Hexano 99% – Merck

- Benzeno 99% – Merck
- Tiofeno > 99% – EM Science
- 2-Metil-2-propanotiol >98% – EM Science
- Benzotiofeno >99% – EM Science
- Butanotiol >98% – Merck
- Propanotiol >96% – Merck
- Dipropil-dissulfeto >98% – Merck
- Ácido oxálico >99% – VETEC
- 2-Metil-naftaleno >96% – Merck
- 2-Metil-1,3-pentadieno ($d = 0,718\text{g.mL}^{-1}$) >98% – Merck
- 2,4-Dimetil-1,3-pentadieno ($d = 0,744\text{g.mL}^{-1}$) 98% - Aldrich
- 1,3-Ciclooctadieno ($d = 0,869\text{g.mL}^{-1}$) 98% – Fluka
- Estireno ($d = 0,906\text{g.mL}^{-1}$) >98% – Merck
- 3-Metil-1,3-pentadieno, mistura *cis/trans* ($d = 0,730\text{g.mL}^{-1}$) 99% – Aldrich
- 1,3-Ciclohexadieno ($d = 0,841\text{g.mL}^{-1}$) 97% – Aldrich
- 1,5–Ciclooctadieno 99% – Aldrich
- 2,5-Dimetil-2,4-hexadieno ($d = 0,773\text{g.mL}^{-1}$) 99% - Aldrich
- 1,4-Pentadieno ($d=0,659\text{g.mL}^{-1}$) 99% - Aldrich
- 2-Metil-1,4-pentadieno ($d = 0,692\text{g.mL}^{-1}$) 99% – Aldrich
- 1,3-Cicloheptadieno ($d = 0,868\text{g.mL}^{-1}$) 97% – Aldrich
- *Trans*-1,3-pentadieno ($d=0,683\text{g.mL}^{-1}$) 96% - Aldrich
- *Cis*-1,3-pentadieno ($d=0,691\text{g.mL}^{-1}$) 98% - Aldrich
- 1,7-Octadieno ($d=0,746\text{g.mL}^{-1}$) 98% - Aldrich
- 1,5-Hexadieno ($d=0,692\text{g.mL}^{-1}$) 97% -Merck
- Diciclopentadieno ($d=0,986\text{g.mL}^{-1}$) 96% - Aldrich
- 2,4-Hexadieno, mistura *cis/trans* ($d=0,720\text{g.mL}^{-1}$) 90% - Aldrich
- 2-Metil-1,3-butadieno ($d=0,68\text{g.mL}^{-1}$) >98% - Merck
- Naftas de craqueamento, isentas de álcool, cedidas pelo Cenpes/Petrobras

II.2 - Método UOP– 326

II.2.1 - Preparo das Amostras de Nafta Dopadas com Diferentes Padrões

As amostras de nafta dopadas com diferentes padrões foram preparadas conforme os procedimentos descritos a seguir:

Amostra A (1,3-ciclo-octadieno $2,41 \times 10^{-2}$ mol/L): pipetou-se 300 μ L do padrão 1,3-ciclo-octadieno para um balão de 100mL e completou-se o volume com a nafta 8/2002.

Amostra B (2-metil-1,3-butadieno $2,99 \times 10^{-2}$ mol/L): pipetou-se 300 μ L do padrão 2-metil-1,3-butadieno para um balão de 100mL e completou-se o volume com a nafta 2/2002.

Amostra C (2,5-dimetil-2,4-hexadieno $2,10 \times 10^{-2}$ mol/L): pipetou-se 300 μ L do padrão 2,5-dimetil-2,4-hexadieno para um balão de 100mL e completou-se o volume com a nafta 12/2002.

Amostra D (trans-1,3-pentadieno $3,01 \times 10^{-2}$ mol/L): pipetou-se 300 μ L do padrão trans-1,3-pentadieno para um balão de 100mL e completou-se o volume com a nafta 12/2002.

Amostra E (2,4-hexadieno $2,63 \times 10^{-2}$ mol/L): pipetou-se 300 μ L do padrão 2,4-hexadieno para um balão de 100mL e completou-se o volume com a nafta 2/2002.

II.2.2 – Procedimento Experimental

Vinte gramas da amostra a ser analisada foi colocada para reagir com excesso de solução saturada de anidrido maleico em tolueno sob condições de refluxo, durante aproximadamente 3 horas. Esta solução de anidrido maleico em tolueno foi preparada dissolvendo-se 60 g de anidrido maleico (P.F. 52-54⁰ C) em tolueno quente. Ao final da reação (após 3 horas de refluxo), o anidrido maleico que não reagiu foi hidrolisado à ácido maleico. Esta hidrólise foi realizada após colocar 10 mL de água no meio reacional e deixar sob refluxo por mais 15 minutos. Após a hidrólise, resfriou-se o meio reacional até alcançar a temperatura ambiente. Em seguida, iniciou-se três extrações com 20 mL de éter etílico e mais três extrações com 25 mL de água. A fase aquosa foi novamente extraída com 25, 10 e 10 mL de água. Ao final das extrações, a fase aquosa foi titulada com uma solução padrão de NaOH ~1,0 mol/L, usando uma solução de fenolftaleína como indicador. A análise do branco foi realizada de modo idêntico ao procedimento descrito para a análise da amostra.

O valor de dienos conjugados presentes nas amostras de nafta foi determinado da seguinte forma:

$$\text{Valor de dienos} = \frac{(B - A) M 25,38}{2P} = \text{g I}_2 / 100\text{g amostra} \quad \text{equação 1}$$

Onde:

B = volume da solução titulante gastos na titulação do branco

A = volume da solução titulante gastos na titulação da amostra

M = concentração molar da solução de NaOH

P = peso da amostra em gramas

Obs: Segundo o procedimento realizado pelo Cenpes/Petrobras, se o valor calculado for menor que 0,4 então, o resultado é emitido como sendo < 0,4 g I₂/ 100g amostra.

II.2.3 – Avaliação da Recuperação do Método

Foi realizado um estudo de recuperação empregando o método UOP-326, em cinco amostras de nafta dopadas com diferentes padrões (amostras de nafta com valor de dieno conjugado conhecido). Estas amostras foram preparadas mediante a adição de padrões de dienos conjugados a um determinado volume de nafta. O preparo das amostras de nafta dopadas encontra-se no item II.2.1 (página 40).

O cálculo do valor de dienos conjugados estimado foi realizado somando-se a quantidade de dienos conjugados adicionado à amostra de nafta, com o valor de dienos conjugados presente na nafta pura (sem dopagem), sendo este determinado experimentalmente pelo método UOP-326. Vale ressaltar que cada amostra de nafta dopada foi analisada em triplicata, sendo o valor de dienos conjugados experimental expresso através da média dessas três determinações.

II.2.4 – Avaliação da Repetibilidade do Método

A repetibilidade do método UOP-326 foi avaliada mediante a análise de trinta e três amostras de nafta. Estas amostras foram selecionadas de acordo com a quantidade de dienos conjugados presentes. É importante ressaltar que cada amostra de nafta foi analisada em triplicata.

II.3– Método Voltamétrico

II.3.1 – Preparo das Amostras de Nafta Dopadas com Diferentes Padrões

As amostras de nafta dopadas com diferentes padrões foram preparadas conforme os procedimentos descritos no item II.2.1 (página 40).

II.3.2 – Procedimento Experimental

Dez mililitros de uma solução de iodeto de tetrabutilamônio 0,02 mol/L em DMF, utilizada como eletrólito suporte, foram adicionados a uma célula polarográfica de vidro da Radiometer Analytical Electrochemistry com capacidade máxima de 15mL. Em todas as análises utilizou-se três eletrodos:

- O eletrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE) como eletrodo de trabalho, sendo a gota gerada a partir de um capilar de 50 μm de diâmetro;
- Um fio de platina de aproximadamente 5 cm de altura como contra-eletrodo e
- O eletrodo de prata/ cloreto de prata saturado em KCl 3 mol/L – solução padrão Radiometer como eletrodo de referência.

O sistema foi purgado com nitrogênio durante 200 s a fim de expelir o oxigênio dissolvido na solução. As análises foram feitas utilizando-se a técnica de pulso diferencial. Todas as medidas foram realizadas em um potenciostato modelo Voltalab 80 da Radiometer Analytical Electrochemistry.

Injetou-se 100 μL da amostra a ser analisada na célula contendo o eletrólito de suporte, e, após 100 s de purga, fez-se a análise da amostra em triplicata.

A análise do branco assim como de todas as amostras analisadas foi realizada em triplicata, utilizando-se os parâmetros experimentais previamente otimizados por Figueiredo em sua dissertação de mestrado (FIGUEIREDO, 2001). Estes parâmetros encontram-se disponível no apêndice I (página 107).

II.3.3 – Avaliação da Recuperação do Método

Foi realizado um estudo de recuperação empregando o método voltamétrico, em cinco amostras de nafta dopadas com diferentes padrões (mesmas amostras analisadas na avaliação da recuperação do método UOP-326) apresentando diferentes constituições. O preparo destas amostras encontra-se descrito no item II.2.1 (página 40). Todas as curvas de calibração utilizadas para a determinação de dienos conjugados pelo método voltamétrico, encontra-se no apêndice VI, página 120.

O valor de dienos conjugados estimado foi calculado somando-se a quantidade de dienos conjugados adicionados à amostra de nafta, com o valor de dienos conjugados presente na nafta pura (sem dopagem), sendo este determinado experimentalmente pelo método voltamétrico. Vale ressaltar que cada amostra de nafta dopada foi analisada em triplicata, sendo o valor de dienos conjugados experimental expresso através da média dessas três determinações. As informações necessárias (área correspondente a cada amostra analisada, densidade das amostras, assim como suas respectivas curvas de calibração obtidas com a utilização do padrão 2-metil-1,3-pentadieno) para a determinação experimental de cada uma das amostras analisadas encontram-se no apêndice IX (página 134).

II.3.4 – Avaliação da Repetibilidade do Método

A repetibilidade do método voltamétrico foi realizada analisando-se trinta e uma amostras de nafta. Assim como descrito no item II.3.3 (página 44), as amostras foram selecionadas de acordo com a quantidade de dieno conjugado presente. É importante ressaltar que cada amostra de nafta foi analisada em triplicata.

II.4 – Método CG/EM

II.4.1 – Preparo das Amostras de Nafta Dopadas com Diferentes Padrões

As amostras de nafta dopadas com diferentes padrões foram preparadas conforme os procedimentos descritos a seguir:

Amostra F (mistura de padrões de dienos conjugados $2,97 \times 10^{-2}$ mol/L): pipetou-se 30 μ L de cada padrão de dieno conjugado (2-metil-1,3-pentadieno $2,62 \times 10^{-3}$ mol/L, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno $2,32 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,3-ciclo-octadieno $2,41 \times 10^{-3}$ mol/L, 3-metil-1,3-pentadieno $2,66 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,3-ciclo-hexadieno $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno $2,10 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,3-ciclo-heptadieno $2,76 \times 10^{-3}$ mol/L, trans-1,3-pentadieno $3,01 \times 10^{-3}$ mol/L, cis-1,3-pentadieno $3,01 \times 10^{-3}$ mol/L, 2,4-hexadieno $2,63 \times 10^{-3}$ mol/L e 2-metil-1,3-butadieno $2,99 \times 10^{-3}$ mol/L) para um balão de 100mL e completou-se o volume com a nafta 3/2002.

Amostra G (mistura de padrões de dienos conjugados $4,95 \times 10^{-2}$ mol/L): pipetou-se 50 μ L de cada padrão de dieno conjugado (2-metil-1,3-pentadieno $4,36 \times 10^{-3}$ mol/L, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno $3,86 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,3-ciclo-octadieno $4,01 \times 10^{-3}$ mol/L, 3-metil-1,3-pentadieno $4,43 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,3-ciclo-hexadieno $5,25 \times 10^{-3}$ mol/L, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno $3,50 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,3-ciclo-heptadieno $4,60 \times 10^{-3}$ mol/L, trans-1,3-pentadieno $5,00 \times 10^{-3}$ mol/L, cis-1,3-pentadieno $5,00 \times 10^{-3}$ mol/L, 2,4-hexadieno $4,38 \times 10^{-3}$ mol/L e 2-metil-1,3-butadieno $4,98 \times 10^{-3}$ mol/L) para um balão de 100mL e completou-se o volume com a nafta 3/2002.

Amostra H (mistura de padrões de dienos conjugados $2,97 \times 10^{-2}$ mol/L): pipetou-se 30 μ L de cada padrão de dieno conjugado (2-metil-1,3-pentadieno $2,62 \times 10^{-3}$ mol/L, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno $2,32 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,3-ciclo-

octadieno $2,41 \times 10^{-3}$ mol/L, 3-metil-1,3-pentadieno $2,66 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,3-ciclo-hexadieno $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno $2,10 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,3-ciclo-heptadieno $2,76 \times 10^{-3}$ mol/L, trans-1,3-pentadieno $3,01 \times 10^{-3}$ mol/L, cis-1,3-pentadieno $3,01 \times 10^{-3}$ mol/L, 2,4-hexadieno $2,63 \times 10^{-3}$ mol/L e 2-metil-1,3-butadieno $2,99 \times 10^{-3}$ mol/L) para um balão de 100mL e completou-se o volume com a nafta 6/2002.

Amostra I (mistura de padrões de dienos conjugados $2,97 \times 10^{-2}$ mol/L): pipetou-se 30 μ L de cada padrão de dieno conjugado (2-metil-1,3-pentadieno $2,62 \times 10^{-3}$ mol/L, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno $2,32 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,3-ciclo-octadieno $2,41 \times 10^{-3}$ mol/L, 3-metil-1,3-pentadieno $2,66 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,3-ciclo-hexadieno $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno $2,10 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,3-ciclo-heptadieno $2,76 \times 10^{-3}$ mol/L, trans-1,3-pentadieno $3,01 \times 10^{-3}$ mol/L, cis-1,3-pentadieno $3,01 \times 10^{-3}$ mol/L, 2,4-hexadieno $2,63 \times 10^{-3}$ mol/L e 2-metil-1,3-butadieno $2,99 \times 10^{-3}$ mol/L) para um balão de 100mL e completou-se o volume com a nafta 7/2002.

Amostra J

Esta amostra de gasolina dopada com padrão de dieno conjugado, foi obtida pipetando-se 150 μ L do padrão 2,4-dimetil-1,3-pentadieno (1000 ppm), 50 μ L do padrão 1,3-ciclo-hexadieno (1000 ppm), 50 μ L da nafta 015/2003 e 250 μ L de diclorometano.

Amostra K

Esta amostra de gasolina dopada com padrão de dieno conjugado, foi obtida pipetando-se 150 μ L do padrão 2,4-dimetil-1,3-pentadieno (1000 ppm), 50 μ L do padrão 1,3-ciclo-hexadieno (1000 ppm), 50 μ L do padrão 1,3-ciclo-octadieno (1000 ppm), 50 μ L do padrão 2,5-dimetil-2,4-hexadieno (1000 ppm), 50 μ L da nafta 016/2003 e 150 μ L de diclorometano.

II.4.2 – Procedimento Experimental

Todas as amostras analisadas pelo método CG/EM foram realizadas em um cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890 série II interfacetado ao detector seletivo de massas Hewlett Packard 5972, utilizando o hélio como gás carreador. Todas as amostras analisadas foram diluídas 10 vezes, usando o solvente diclorometano. Injetou-se 1,0 µL da amostra a ser analisada (amostra previamente diluída) no equipamento, utilizando o modo de injeção “Splitless” (modo de injeção sem divisão de fluxo). Para todas as análises, utilizou-se as condições cromatográficas descritas a seguir: Coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária DB-5 (J & W, Folsom, CA, USA; 60 m x 0,25 mm, $d_f = 0,25 \mu\text{m}$); programação de temperatura de 40°C (15 minutos) a 220°C com taxa de aquecimento de 4°C / minuto; temperatura do detector e injetor foi de 270°C; impacto de elétrons a 70 eV.

Todas as amostras foram analisadas por monitoramento seletivo de íons (MSI), para identificação e quantificação dos compostos em estudo. O modo de análise por varredura linear (SCAN) de 35–450 daltons foi utilizado para a obtenção dos espectros de massas e confirmação do tempo de retenção dos compostos em questão. A identificação dos compostos foi realizada utilizando a biblioteca eletrônica de espectros de massas Willey275 e espectros de massas de compostos padrões.

II.4.3 – Avaliação da Recuperação do Método

Foi realizado um estudo de recuperação empregando-se o método CG/EM, em seis amostras de nafta dopadas com diferentes padrões (amostras de nafta com valor de dieno conjugado conhecido). Estas amostras foram preparadas mediante a adição de padrões de dienos conjugados e não conjugados, em amostras de nafta. O preparo das amostras de nafta dopadas encontra-se no item II.4.1 (páginas 46 e 47).

O cálculo do valor de dienos estimado foi realizado somando-se a quantidade de dienos conjugados adicionado à amostra de nafta, com o valor de dienos conjugados presente na nafta pura (sem dopagem), sendo este determinado experimentalmente pelo método CG/EM. Vale ressaltar que cada amostra de nafta dopada foi analisada apenas uma vez pelo método CG/EM.

II.4.4 – Avaliação da Repetibilidade do Método

A repetibilidade do método CG/EM foi avaliada pela análise de cinco amostras. Estas amostras foram selecionadas de acordo com a quantidade de dieno conjugado presente. É importante ressaltar que cada amostra de nafta foi analisada em triplicata.

Capítulo III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 – Método UOP-326

III.1.1 – Determinação de Dienos Conjugados em Amostras de Nafta

A tabela 2 (página 51) apresenta os resultados obtidos na determinação do valor de dienos conjugados pelo método UOP-326, em cinquenta amostras de nafta de diferentes procedências que foram cedidas pelo Cenpes/Petrobras. Conforme pode ser visto nesta tabela, as naftas analisadas apresentam diferentes teores de dienos conjugados.

Tabela 2: Resultados das análises de dienos conjugados pelo método UOP-326 em amostras de nafta.

Amostra	Valor de Dienos (g I₂/ 100g da amostra)	Amostra	Valor de Dienos (g I₂/ 100g da amostra)
1/2002	2,2	016/2003	2,0
2/2002	0,7	017/2003	0,8
3/2002	1,4	018/2003	0,8
4/2002	0,9	019/2003	0,8
5/2002	2,4	020/2003	< 0,4
6/2002	1,1	021/2003	< 0,4
7/2002	0,9	022/2003	< 0,4
8/2002	1,2	023/2003	< 0,4
9/2002	1,3	024/2003	1,6
10/2002	0,9	025/2003	<u>6,5</u>
12/2002	2,8	026/2003	1,3
002/2003	1,8	029/2003	<u>4,9</u>
003/2003	< 0,4	030/2003	<u>6,1</u>
004/2003	1,0	031/2003	1,8
005/2003	1,5	032/2003	2,8
006/2003	1,3	033/2003	1,2
007/2003	3,8	034/2003	2,8
008/2003	1,2	035/2003	4,1
009/2003	< 0,4	036/2003	4,0
010/2003	<u>5,0</u>	037/2003	<u>4,5</u>
011/2003	<u>5,1</u>	038/2003	2,1
012/2003	1,6	039/2003	3,3
013/2003	1,5	040/2003	4,0
014/2003	2,1	041/2003	4,1
015/2003	1,1	042/2003	3,5

A partir destes resultados, verificou-se que o valor de dieno conjugado encontrado nas cinquenta amostras de nafta analisadas encontra-se na faixa de 0,4 a 6,5 g I₂ / 100 g amostra, apresentando um valor médio de 2,1g I₂ / 100 g amostra pelo método UOP-326. Diante deste fato, observou-se que das cinquenta amostras analisadas, apenas dezoito (em negrito) apresentaram valor de dieno conjugado alto, ou seja, acima do valor médio encontrado. No entanto, destas dezoito amostras, apenas seis (negrito e sublinhado) apresentaram índices de dienos conjugados bem elevados, isto é, valores de dienos superiores ao dobro deste valor médio. Sendo assim, pode-se afirmar que a maioria das amostras analisadas pelo método UOP-326 (trinta e duas amostras) apresentou índices de dienos conjugados abaixo do valor médio.

III.1.2 – Avaliação da Recuperação do Método

Foi realizado um estudo de recuperação empregando o método UOP-326, em cinco amostras de nafta dopadas com diferentes padrões (amostras de nafta com valor de dieno conjugado conhecido). Estas amostras foram preparadas mediante a adição de padrões de dienos conjugados a um determinado volume de nafta. O preparo das amostras de nafta dopadas encontra-se descrito no item II.2.1 (página 40).

A tabela 3 (página 53) apresenta o valor de dienos conjugados obtido experimentalmente pelo método UOP-326, para uma alíquota de 25 mL de cada amostra de nafta dopada, assim como os seus respectivos valores estimados e de recuperação. Estes resultados encontram-se melhor visualizados graficamente, conforme mostra a figura 3 (página 54). A figura 4 (página 54), apresenta um gráfico de correlação do valor de dienos conjugados estimado com o experimental, obtido pelo método UOP-326 em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.

O cálculo do valor de dienos conjugados estimado foi realizado somando-se a quantidade de dienos conjugados adicionado à amostra de

nafta, com o valor de dienos conjugados presente na nafta pura (sem dopagem), sendo este determinado experimentalmente pelo método UOP-326. Vale ressaltar que cada amostra de nafta dopada foi analisada em triplicata, sendo o valor de dienos conjugados experimental expresso através da média dessas três determinações.

Tabela 3: Resultado do estudo da recuperação do método UOP-326 em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.

Código da Amostra	Amostra	Valor de Dienos Estimado (g I₂ / 100g amostra)	Valor de Dienos Experimental (g I₂ / 100g amostra)	Recuperação (%)
A	Nafta 8/2002 + 1,3-ciclo-octadieno	2,0	1,2	60
B	Nafta 2/2002 + 2-metil-1,3-butadieno	1,8	1,6	90
C	Nafta 12/2002 + 2,5-dimetil-2,4-hexadieno	3,6	3,0	83
D	Nafta 12/2002 + Trans-1,3-pentadieno	3,8	3,3	88
E	Nafta 2/2002 + 2,4-hexadieno	1,6	1,1	68

Os resultados apresentados na tabela 3 mostram que o método UOP-326 apresenta uma faixa de recuperação variando de 60 a 90% para as amostras de nafta dopadas com padrões de dienos conjugados.

A figura 4 (página 54) mostra que o método UOP-326 apresenta uma correlação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental, em torno de 95%, para as amostras de nafta dopadas com padrões de dienos conjugados.

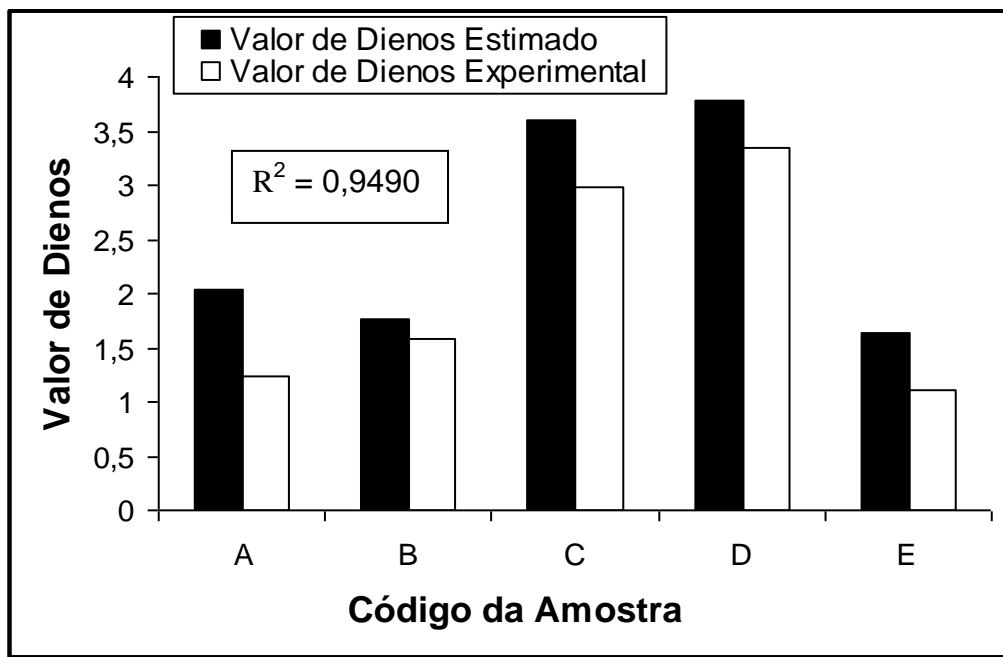


Figura 3: Relação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental pelo método UOP-326 em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões

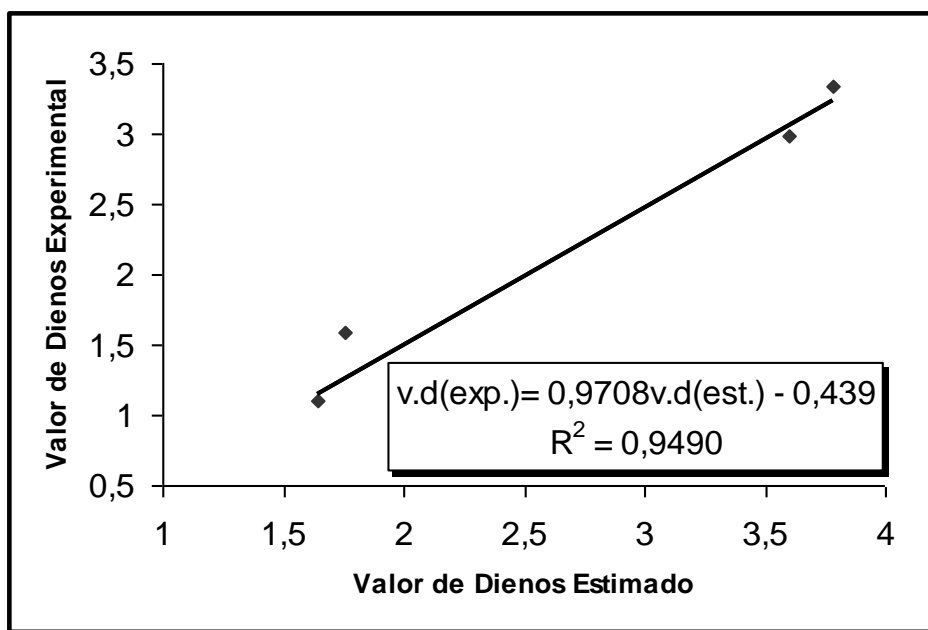


Figura 4: Gráfico de correlação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental pelo método UOP-326, em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões

III.1.3 – Avaliação da Repetibilidade do Método

A repetibilidade do método UOP-326 foi avaliada mediante a análise de trinta e três amostras de nafta. Estas amostras foram selecionadas de acordo com a quantidade de dienos conjugados presentes. É importante ressaltar que cada amostra de nafta foi analisada em triplicata. A tabela 4 (página 56) apresenta os resultados da média dos valores de dienos conjugados, o limite de confiança, o desvio padrão e o desvio padrão relativo das amostras analisadas.

Tabela 4: Resultados da repetibilidade dos dados pelo método UOP-326.

Amostra	Média (n=3)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo	Limite de Confiança (90%)
002/2003	1,80	0,04	1,97	0,04
004/2003	0,97	0,05	5,13	0,06
005/2003	1,46	0,01	0,49	0,01
006/2003	1,27	0,06	4,45	0,07
007/2003	3,81	0,01	0,37	0,02
008/2003	1,21	0,05	4,11	0,06
010/2003	4,97	0,15	2,99	0,17
011/2003	5,07	0,03	0,56	0,03
012/2003	1,57	0,10	6,31	0,12
013/2003	1,54	0,07	4,59	0,08
014/2003	2,06	0,14	6,87	0,16
015/2003	1,11	0,04	3,82	0,05
016/2003	2,01	0,03	1,76	0,04
017/2003	0,84	0,04	5,05	0,05
018/2003	0,78	0,04	5,44	0,05
019/2003	0,82	0,01	0,87	0,01
024/2003	1,58	0,05	3,14	0,06
025/2003	6,50	0,49	7,51	0,57
026/2003	1,26	0,01	0,56	0,01
029/2003	4,90	0,01	0,29	0,02
030/2003	6,08	0,10	1,63	0,12
031/2003	1,78	0,11	6,36	0,13
032/2003	2,80	0,01	0,51	0,02
033/2003	1,18	0,01	1,20	0,02
034/2003	2,83	0,36	12,77	0,42
035/2003	4,08	0,05	1,21	0,06
036/2003	4,03	0,10	2,46	0,12
037/2003	4,48	0,49	10,90	0,57
038/2003	2,09	0,01	0,68	0,02
039/2003	3,34	0,06	1,91	0,07
040/2003	4,05	0,01	0,35	0,02
041/2003	4,08	0,08	2,08	0,10
042/2003	3,46	0,10	2,86	0,12

A partir dos resultados apresentados na tabela 4, observou-se que o desvio padrão relativo do método UOP-326 é inferior a 13%. Este resultado corrobora os resultados apresentados por Swarin e Perry (SWARIN *et al.*, 1989) onde foi exibido um desvio padrão relativo de aproximadamente 10% para as amostras analisadas.

III.2 – Método Voltamétrico

III.2.1 – Escolha do padrão a ser utilizado na determinação de dienos conjugados em amostras de nafta

Um dos modos para a quantificação de dienos conjugados presentes nas amostras de nafta é a construção de uma curva de calibração com um padrão de dieno conjugado. No entanto, como há uma grande variedade de padrões de dienos conjugados, é imprescindível a realização de um estudo comparativo entre eles de modo a garantir se qualquer um dos padrões de dienos conjugados pode ser utilizado para a quantificação dos dienos conjugados presentes nas amostras de nafta e qual deles é o mais indicado para tal determinação.

A análise comparativa foi realizada estudando-se o comportamento eletroquímico dos seguintes padrões de dienos conjugados: 2-metil-1,3-pentadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno, 1,3-ciclo-octadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 1,3-ciclo-hexadieno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 1,3-ciclo-heptadieno, *trans*-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno e 2-metil-1,3-butadieno. As curvas voltamétricas dos padrões 1,3-ciclo-octadieno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno e 2-metil-1,3-butadieno encontram-se nas figuras 5, 6 e 7 (páginas 58 e 59), respectivamente. As demais curvas voltamétricas encontram-se disponíveis no apêndice II (página 108).

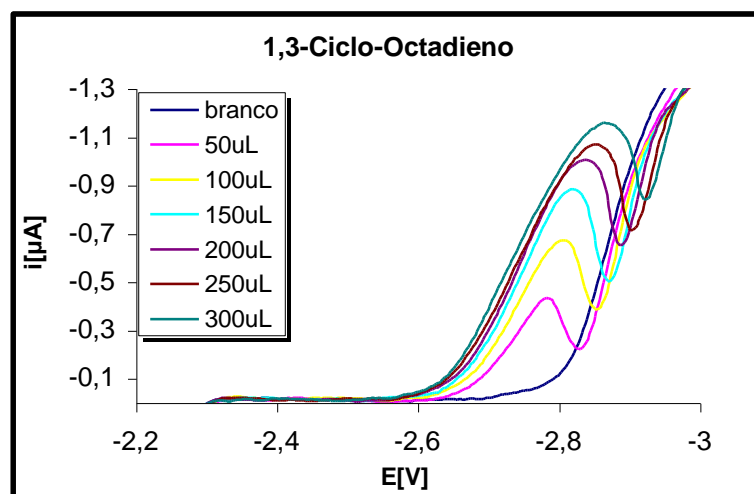


Figura 5: Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50µL de solução padrão de 1,3-ciclo-octadieno $8,03 \times 10^{-2}$ mol/L.

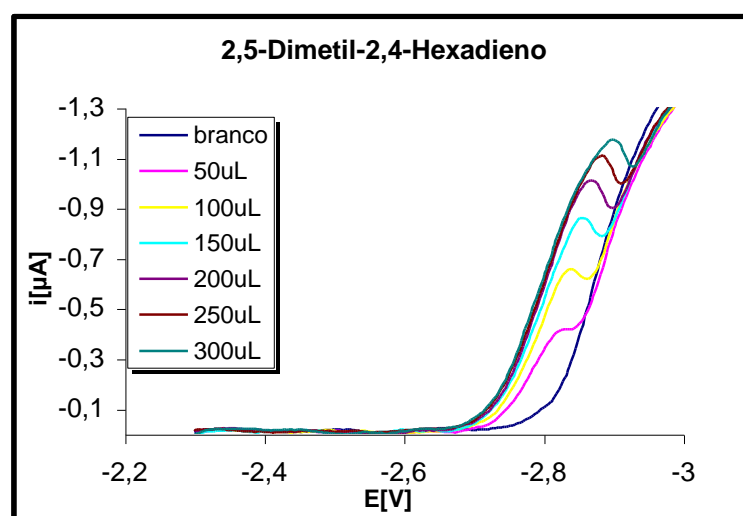


Figura 6: Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50µL de solução padrão de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno $7,01 \times 10^{-2}$ mol/L.

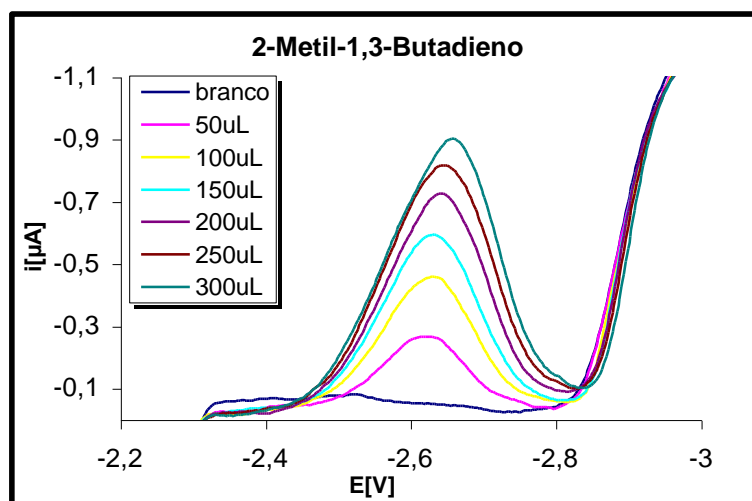


Figura 7: Curvas corrente (*i*) versus potencial (*E*) obtidas para sucessivas adições de 50 μL de solução padrão de 2-metil-1,3-butadieno $9,98 \times 10^{-2}$ mol/L.

A partir dos voltamogramas dos padrões de dienos conjugados apresentados nas figuras 5, 6 e 7 (páginas 58 e 59) e no apêndice II (página 108), construiu-se a tabela 5. Esta tabela apresenta a faixa de eletroatividade de todos os padrões de dienos conjugados estudados.

Tabela 5: Faixa de eletroatividade dos padrões de dienos conjugados.

Padrão	Faixa de Potencial (V)
2-metil-1,3-pentadieno	-2,60 a -2,90
2,4-dimetil-1,3-pentadieno	-2,65 a -2,95
3-metil-1,3-pentadieno	-2,55 a -2,90
2-metil-1,3-butadieno	-2,45 a -2,85
2,4-hexadieno	-2,65 a -2,90
2,5-dimetil-2,4-hexadieno	-2,70 a -2,90
<i>Trans</i> -1,3-pentadieno	-2,60 a -2,85
1,3-ciclo-hexadieno	-2,50 a -2,90
1,3-ciclo-heptadieno	-2,50 a -2,85
1,3-ciclo-octadieno	-2,60 a -2,90

Os resultados apresentados na tabela 5 (página 59) mostram que os dienos conjugados estudados apresentam eletroatividade na faixa de -2,45 a -2,95 V. Vale ressaltar que não foi observada nenhuma correlação entre a estrutura do dieno conjugado e a sua faixa de eletroatividade. A partir dos voltamogramas obtidos com sucessivas adições de 50 µL de cada solução padrão, foi possível construir uma curva de calibração de número de mols versus a área da curva correspondente, referente a cada padrão estudado. Esta área foi calculada por integração, utilizando o próprio programa matemático fornecido pelo equipamento. A área utilizada para a construção da curva de calibração foi obtida descontando-se a área da curva obtida com a análise do branco. As curvas de calibração de todos os padrões de dienos conjugados estudados encontram-se no apêndice III (página 112).

Para avaliar se as inclinações destas curvas de calibração obtidas com diferentes padrões de dienos conjugados são semelhantes, aplicou-se o tratamento estatístico descrito a seguir:

1- Calcula-se a variância agrupada (Se_p^2) mediante a utilização da equação 2 (MASSART *et al.*, 1997);

$$Se_p^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 / n - 2 \quad \text{equação 2}$$

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_i)^2 - \left(\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) (Y_i - \bar{Y}) \right)^2 / \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$$

Onde:

X_i = nº de mols

\bar{X} = média do nº de mols

Y_i = área

\bar{Y} = média das áreas

n = nº de leituras

2- Aplica-se o teste de hipótese (F de Snedecor) entre as variâncias das retas para avaliar o desvio bilateral das variâncias a um nível de significância de 5%, mediante a utilização da equação 3 (MASSART *et al.*, 1997);

$$F = S_1^2 / S_2^2 \quad \text{equação 3}$$

Onde:

S_1^2 = maior variância

S_2^2 = menor variância

3- Se a hipótese não for rejeitada ($F_{\text{calc}} < F_{\text{crit}}$), as variâncias são iguais, então calcula-se t_{calc} (equação 4) e compara-se com t_{crit} para n_1+n_2-4 graus de liberdade a um nível de significância de 5%. Se $t_{\text{crit}} > t_{\text{calc}}$ as inclinações das curvas são iguais (MASSART *et al.*, 1997);

$$t_{\text{calc}} = (b_{11} - b_{12}) / \sqrt{S_{b11}^2 + S_{b12}^2} \quad \text{equação 4}$$

$$S_{b11}^2 = S_{e1}^2 / \sum_{i=1}^n (xi_1 - \bar{x})^2 \quad \text{e} \quad S_{b12}^2 = S_{e2}^2 / \sum_{i=1}^n (xi_2 - \bar{x})^2$$

Onde:

b_{11} – coeficiente angular da equação da reta 1

b_{12} – coeficiente angular da equação da reta 2

4- Se a hipótese for rejeitada ($F_{\text{calc}} > F_{\text{crit}}$), então $S_{ep1}^2 \neq S_{ep2}^2$, calcula-se t' (equação 5)

$$t' = (t_1 S_{b11}^2 + t_2 S_{b12}^2) / S_{b11}^2 + S_{b12}^2 \quad \text{equação 5}$$

Onde :

$t_1 = t_{\text{tab}}$ para $n_1 - 1$ graus de liberdade

$t_2 = t_{\text{tab}}$ para $n_2 - 1$ graus de liberdade

5- Se $n_1 \neq n_2$, calcula-se t_{calc} (equação 4, página 61) e compara-se com t' . Se $t_{\text{calc}} < t'$, pode-se afirmar que as inclinações das retas são diferentes.

A tabela 6 apresenta todos os valores calculados para a avaliação das inclinações das curvas de calibração obtidas para diferentes padrões de dienos conjugados.

Tabela 6: Dados obtidos na validação do método voltamétrico para diferentes padrões de dienos conjugados.

Padrão	n	Equação	R^2	R	S_{ep}^2
2-metil-1,3-pentadieno	4	$A = 4 \times 10^6 n + 15,9140$	0,9745	0,9872	$2,4380 \times 10^1$
2,4-dimetil-1,3-pentadieno	3	$A = 5 \times 10^6 n + 3,0684$	0,9974	0,9987	$2,0726 \times 10^0$
3-metil-1,3-pentadieno	3	$A = 4 \times 10^6 n + 2,4210$	0,9988	0,9994	$8,3807 \times 10^{-1}$
2-metil-1,3-butadieno	3	$A = 3 \times 10^6 n + 12,0350$	0,9999	0,9999	$6,0792 \times 10^{-2}$
2,4-hexadieno	3	$A = 4 \times 10^6 n + 10,1600$	0,9960	0,9979	$2,4260 \times 10^0$
2,5-dimetil-2,4-hexadieno	3	$A = 5 \times 10^6 n + 0,6055$	0,9999	0,9999	$8,8069 \times 10^{-2}$
cis-1,3-pentadieno	3	$A = 2 \times 10^6 n + 9,1302$	1	1	$3,2509 \times 10^{-3}$
trans-1,3-pentadieno	3	$A = 2 \times 10^6 n + 6,5297$	0,9974	0,9987	$3,5332 \times 10^{-1}$
1,3-ciclo-hexadieno	3	$A = 5 \times 10^6 n + 14,6180$	0,9982	0,9991	$2,7216 \times 10^0$
1,3-ciclo-heptadieno	3	$A = 7 \times 10^6 n + 3,5909$	0,9999	0,9999	$1,5525 \times 10^{-1}$
1,3-ciclo-octadieno	3	$A = 7 \times 10^6 n + 5,4907$	0,9999	0,9999	$1,9039 \times 10^{-1}$

O valor da variância agrupada (S_{ep}^2) apresentado na tabela 6 foi calculado pela equação 2 (página 60). A partir destes resultados, foi possível observar que os padrões 2-metil-1,3-pentadieno e cis-1,3-pentadieno apresentaram a maior e a menor variância, respectivamente. Sendo assim, aplicou-se o teste de hipótese (F de Snedecor) para avaliar o desvio bilateral destas variâncias a um nível de significância de 5%, utilizando-se a equação 3 (página 61). Os valores críticos de F de Snedecor para uma prova bilateral ($P=0,05$) encontram-se no apêndice IV (página 118). A aplicação deste teste

mostrou que o F_{calc} (7499) é maior que o $F_{\text{crit } 3,2}$ (39,17), logo podemos afirmar que a variância agrupada da reta 1 é diferente da variância agrupada da reta 2. A tabela com a distribuição T de student encontra-se no apêndice V (página 119). Calculou-se então o t' pela equação 5 (página 61) e comparou-se com t_{calc} pela equação 4 (página 61). Observou-se que o valor de t_{calc} foi de 3,96, maior que t' (3,18). Diante destes resultados, pode-se afirmar que as inclinações das retas são semelhantes a um nível de significância 0,05 (95%), logo o valor de dienos conjugados independe do padrão utilizado na curva de calibração.

O 2-metil-1,3-pentadieno foi adotado como padrão para a construção das curvas de calibração nas análises voltamétricas devido ao seu baixo custo e a sua baixa toxicidade, em comparação aos demais padrões. Os resultados apresentados na avaliação da precisão do método voltamétrico por Figueiredo em sua dissertação de mestrado (FIGUEIREDO, 2001), mostraram a necessidade da realização de uma curva de calibração diariamente. Todas as curvas de calibração utilizadas para a determinação de dienos conjugados pelo método voltamétrico encontram-se no apêndice VI (página 120).

III.2.2 – Quantificação dos dienos conjugados presentes nas Amostras de Nafta

Como em amostras de nafta estão presentes vários dienos conjugados, para a sua quantificação faz-se necessário a determinação da área da curva de cada amostra analisada. Vale ressaltar que o valor da área obtido para cada amostra analisada foi calculado mediante a utilização do programa matemático fornecido pelo Voltalab 80 – Radiometer Analytical Electrochemistry, através da integração equivalente a utilização de 100 μL da amostra de nafta.

A figura 8 apresenta o voltamograma obtido de uma solução de eletrólito suporte mediante a adição de 100 μL de uma amostra de nafta (3/2002). As curvas voltamétricas de outras amostras de nafta encontram-se no apêndice VII (página 126).

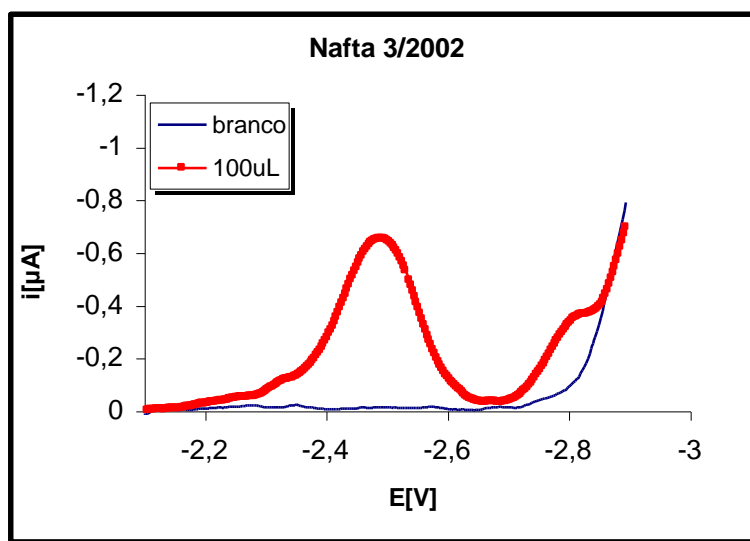


Figura 8: Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para adição de 100 μL da nafta 3/2002.

A eletroatividade dos dienos conjugados presentes nas amostras de nafta, pode ser constatada na figura 8. Conforme pode ser visto nesta figura, as amostras de nafta apresentam dois picos de corrente, um no intervalo de -

2,20 a -2,70 V e o outro no intervalo de -2,70 a -2,90 V, sendo a solução de eletrólito suporte eletroinativa nestes intervalos.

A figura 9 apresenta a curva de calibração obtida utilizando-se o padrão 2-metil-1,3-pentadieno. Esta curva de calibração foi usada para calcular o valor de dienos conjugados da amostra de nafta 3/2002.

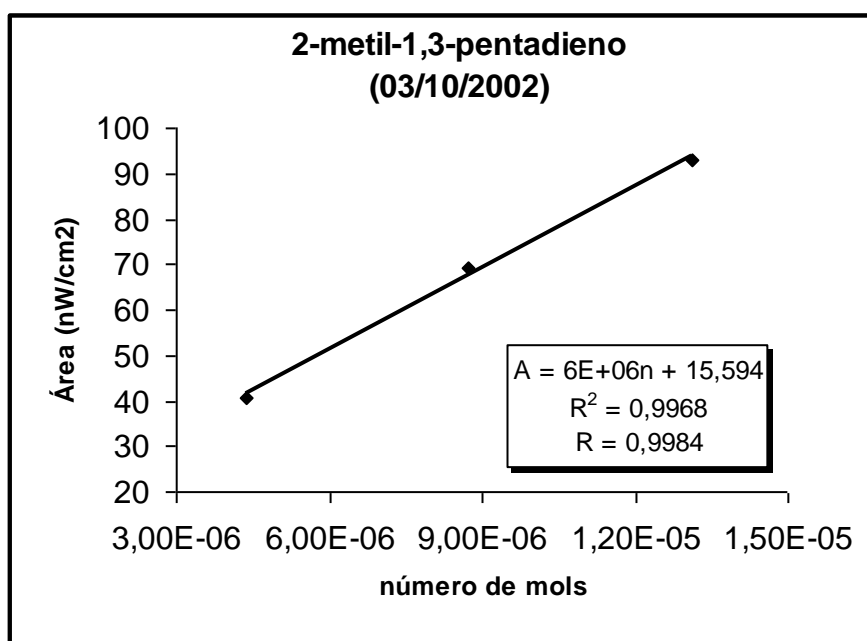


Figura 9: Curva de Calibração obtida com solução padrão de 2-metil-1,3-pentadieno $8,74 \times 10^{-2}$ mol/L em DMF no dia 03/10/2002.

A partir da equação da reta da curva de calibração do padrão 2-metil-1,3-pentadieno, obtida no dia da análise ($A = 6E+06n + 15,594$), e da área correspondente a 100 μ L da amostra analisada (46,33 nW), foi possível determinar o número de mols de ligações duplas conjugadas presentes na amostra de nafta e, multiplicando-se por 253,8 g (massa molecular do iodo) obtêm-se o número de dienos conjugados em g de I_2 / 100 g da amostra (1,25 g de I_2 / 100 g da amostra). É importante ressaltar que a área de cada amostra utilizada é o valor médio encontrado após três medidas sucessivas da mesma amostra.

III.2.3 – Avaliação da Seletividade do Método

Dentre os compostos que se mostraram eletroinativos na faixa de eletroatividade dos dienos conjugados (-2,3 a -2,9 V), destacam-se: metanol, etanol, benzeno, tolueno, xileno, hexano, n-heptano, as olefinas (penteno-1 e hexeno-1) e as diolefinas não conjugadas (1,5-ciclo-octadieno, 1,4-pentadieno, 2-metil-1,4-pentadieno, 1,7-octadieno e 1,5-hexadieno). Todos estes compostos apresentaram o mesmo perfil voltamétrico, como pode ser observado na figura 10. Solventes diversos, tolueno, metanol e álcool anidro em excesso, são as substâncias mais comumente utilizadas pelos fraudadores de combustíveis. Diante deste fato, torna-se de grande importância o estudo da eletroatividade destes solventes na faixa de eletroatividade dos dienos conjugados.

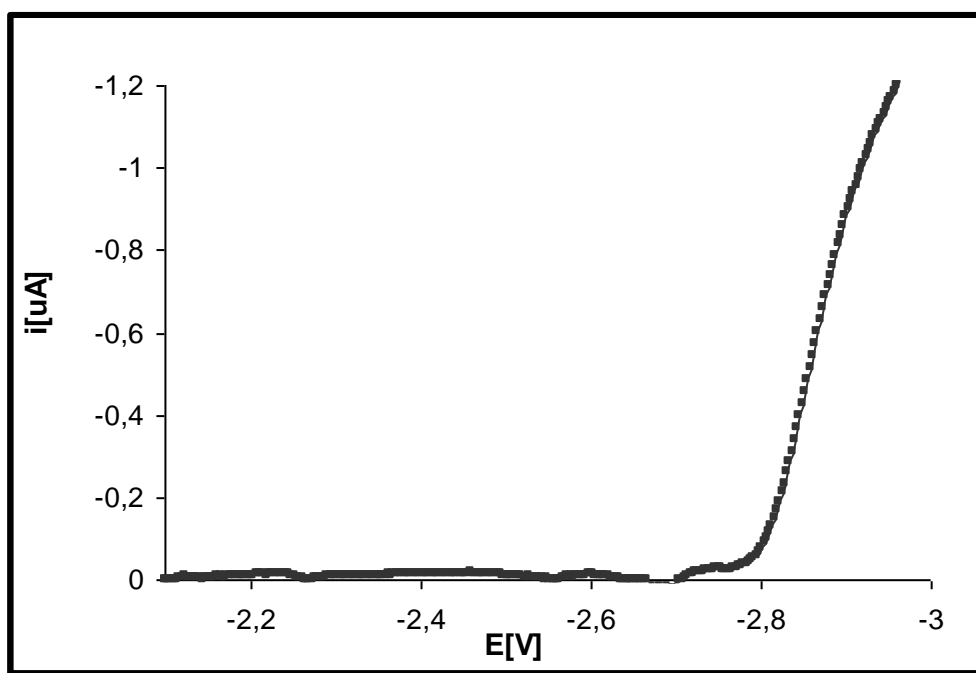


Figura 10: Perfil voltamétrico dos compostos eletroinativos na faixa de eletroatividade dos dienos conjugados.

No entanto, os compostos de enxofre, tais como: dissulfetos alifáticos (dipropil-dissulfeto), tióis (propanotiol, butanotiol e 2-metil-2-propanotiol), tiofenos e derivados (tiofeno e benzotiofeno) mostraram-se eletroativos na faixa

de eletroatividade dos dienos conjugados, conforme mostram as figuras 11 a 16, páginas 67 a 69.

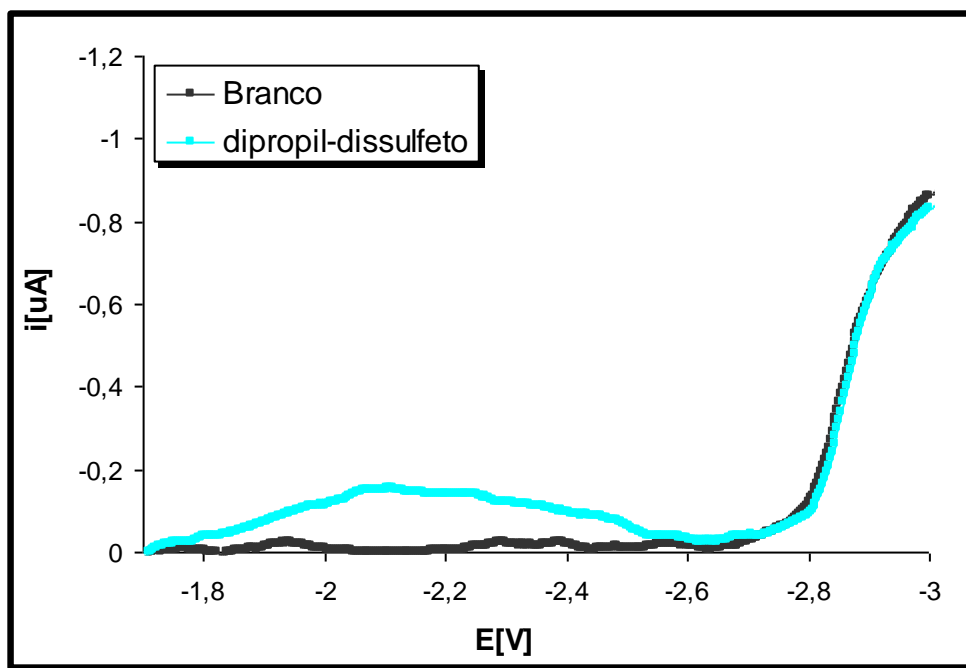


Figura 11: Curva corrente (i) versus potencial (E) para o dipropil-dissulfeto na faixa de -1,7 a -2,9 V.

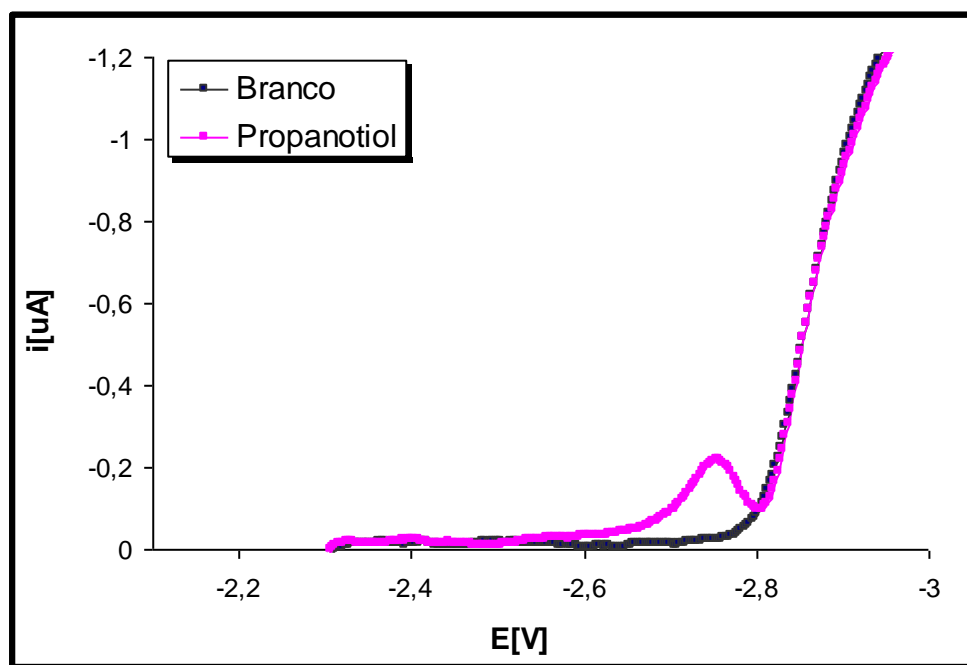


Figura 12: Curva corrente (i) versus potencial (E) para o propanotiol na faixa de -2,3 a -2,9 V.

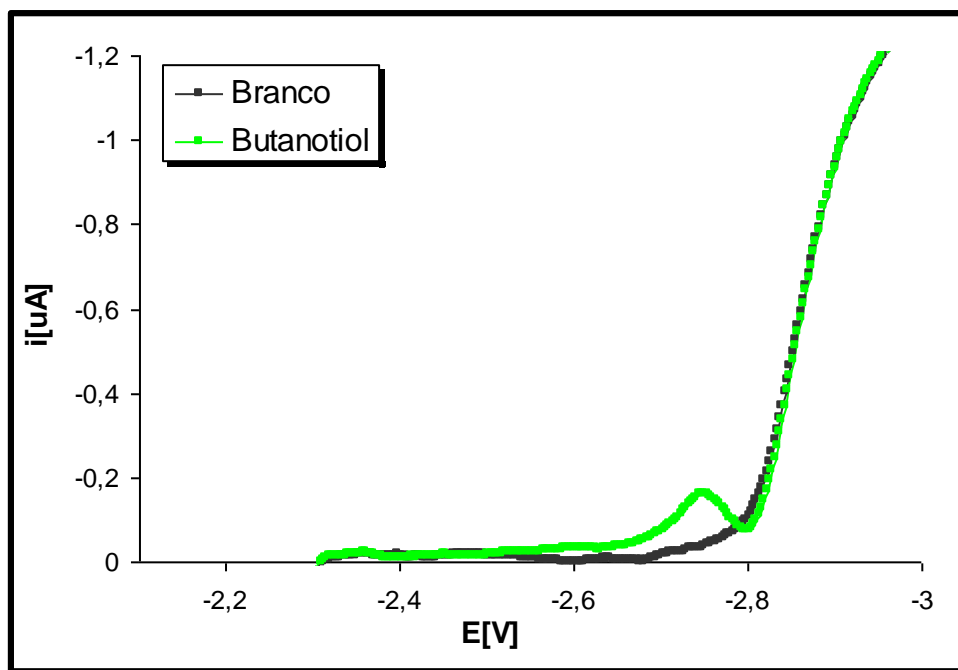


Figura 13: Curva corrente (i) versus potencial (E) para o butanol na faixa de -2,3 a -2,9 V.

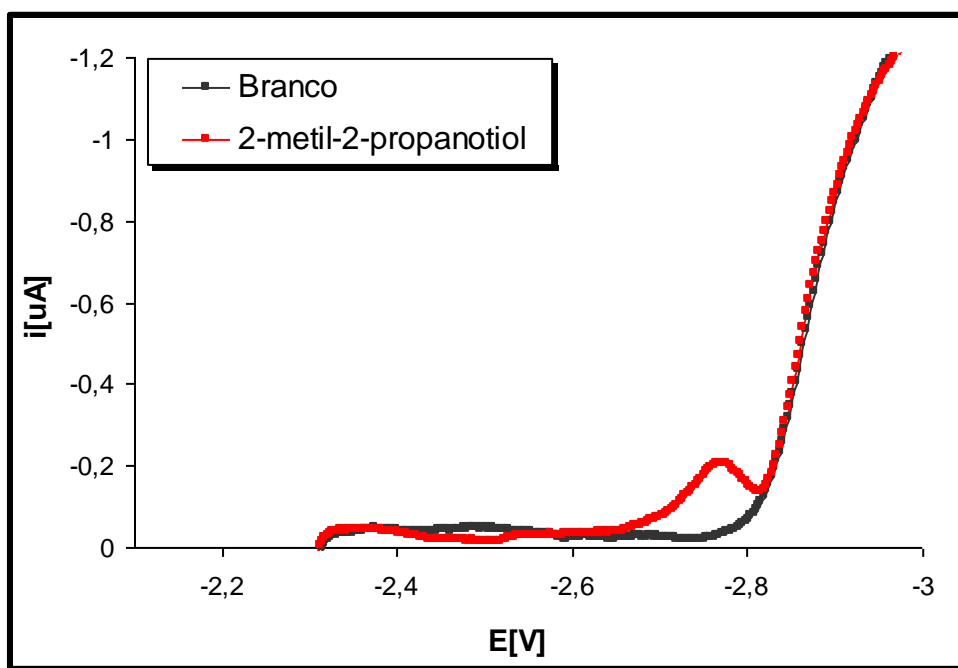


Figura 14: Curva corrente (i) versus potencial (E) para o 2-metil-2-propanol na faixa de -2,3 a -2,9 V.

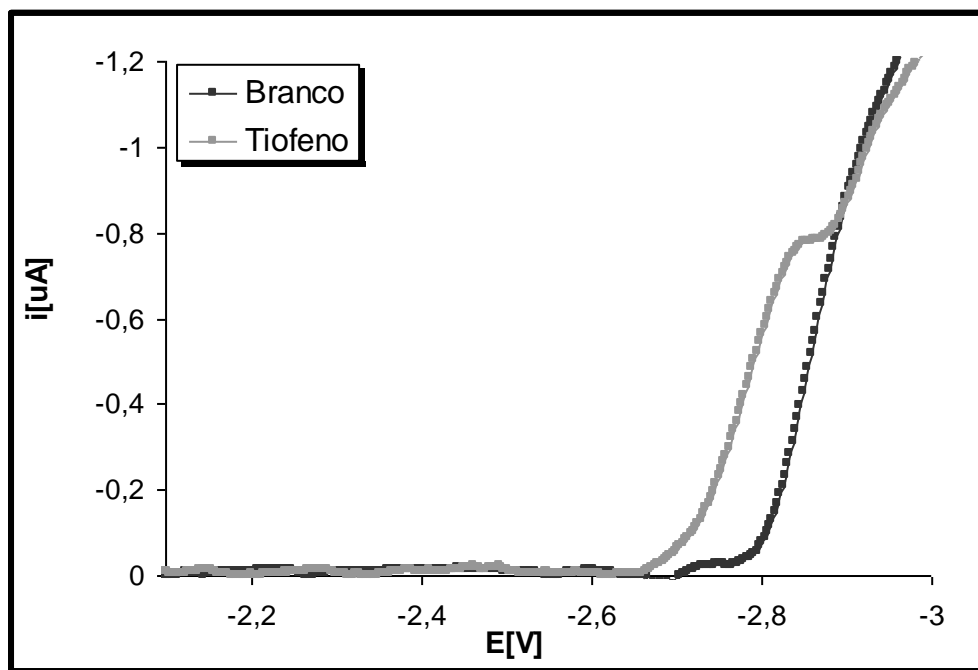


Figura 15: Curva corrente (i) versus potencial (E) para o tiofeno na faixa de -2,1 a -2,9 V.

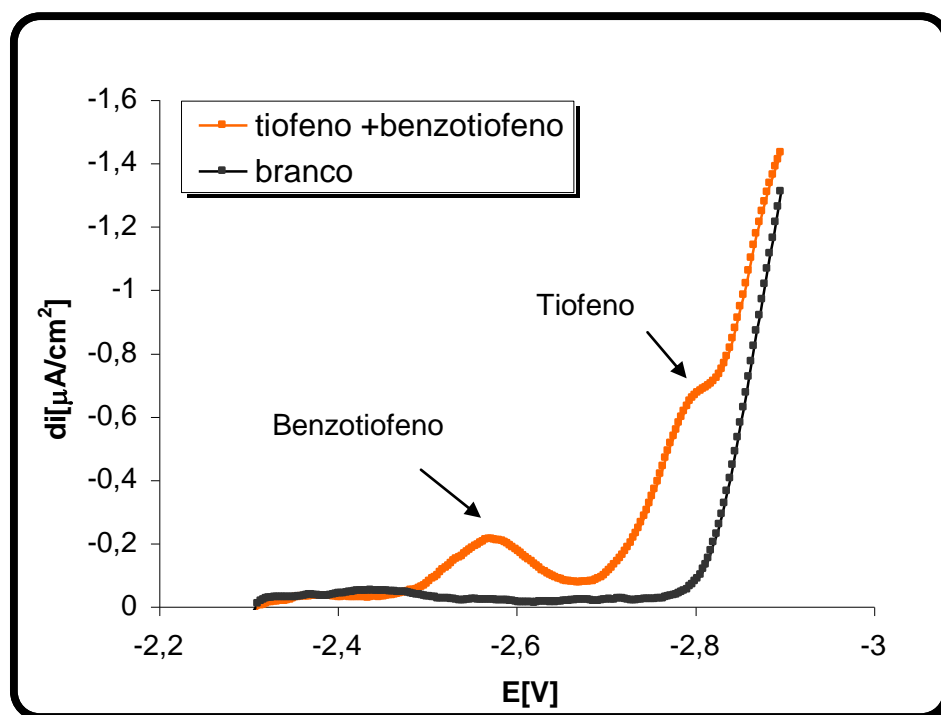


Figura 16: Curva corrente (i) versus potencial (E) para a mistura de benzotiofeno e tiofeno na faixa de -2,3 a -2,9 V.

Previamente à análise da mistura de benzotiofeno com tiofeno, realizou-se uma análise somente com o tiofeno, onde foi possível observar uma eletroatividade na faixa de -2,7 a -2,8 V. Sendo assim, identificou-se a outra banda apresentada no voltamograma da mistura de benzotiofeno com tiofeno, como sendo característica do benzotiofeno (figura 16, página 69).

Observou-se mediante as figuras 11 a 16 (página 67 a 69) que compostos como dissulfetos alifáticos, tióis, tiofenos e os seus derivados quando presentes na nafta podem atuar como interferentes na análise de dienos conjugados. No entanto, a análise de algumas amostras de nafta por CG/EM mostrou que provavelmente estes compostos não devem estar presentes nas amostras de nafta analisadas, ou se estão devem encontrar-se abaixo do limite de detecção do método.

Dentre os possíveis adulterantes da gasolina encontra-se o óleo diesel. Baseado neste fato testou-se a eletroatividade deste derivado na faixa de eletroatividade dos dienos conjugados, conforme mostra a figura 17.

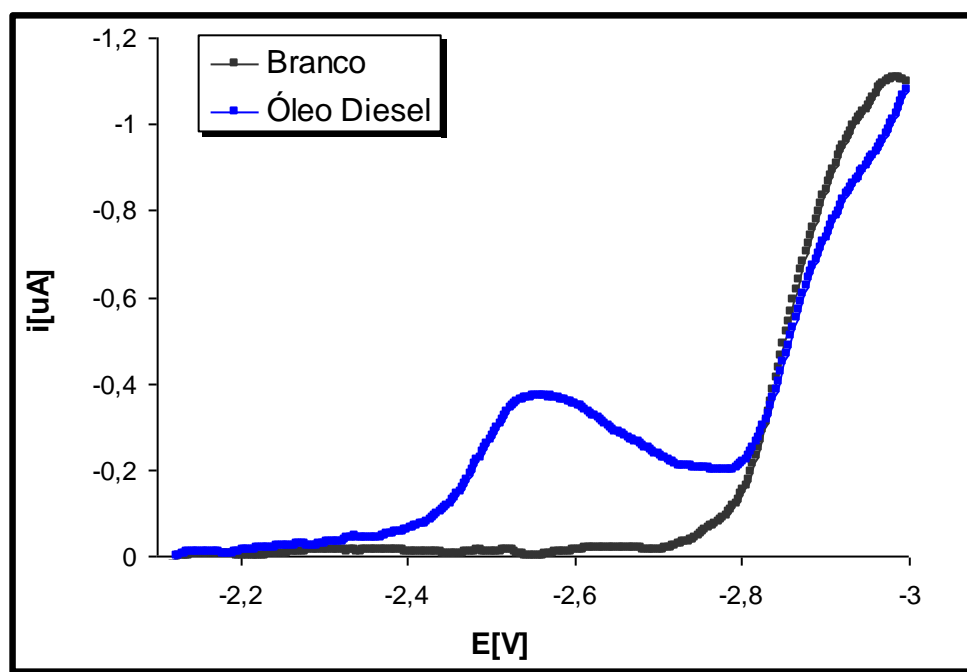


Figura 17: Curva corrente (i) versus potencial (E) para o óleo diesel na faixa de -2,1 a -2,9 V.

Foi possível observar, mediante a figura 17 (página 70) que o óleo diesel é eletroativo na faixa dos dienos conjugados. Este fato leva-nos a concluir que o óleo diesel mascara o resultado do valor de dienos conjugados na gasolina pelo método voltamétrico, isto é, fornece um valor de dienos relativamente maior do que a gasolina realmente apresenta. O óleo diesel deve ser então considerado um interferente neste tipo de análise. Vale ressaltar que neste trabalho estamos analisando amostras de naftas, sendo, portanto, impossível de se encontrar este interferente. Entretanto, se estivéssemos trabalhando com uma gasolina tipo C adulterada com óleo diesel, este derivado seria um interferente na análise. É importante ressaltar que a eletroatividade que o óleo diesel apresenta na faixa dos dienos conjugados é devida a presença de compostos sulfurados.

Como o estireno é uma substância que pode ser encontrada em algumas amostras de nafta, a sua análise torna-se de grande importância neste estudo. Sendo assim, testou-se a eletroatividade desta substância na faixa dos dienos conjugados, conforme pode ser observado na figura 18.

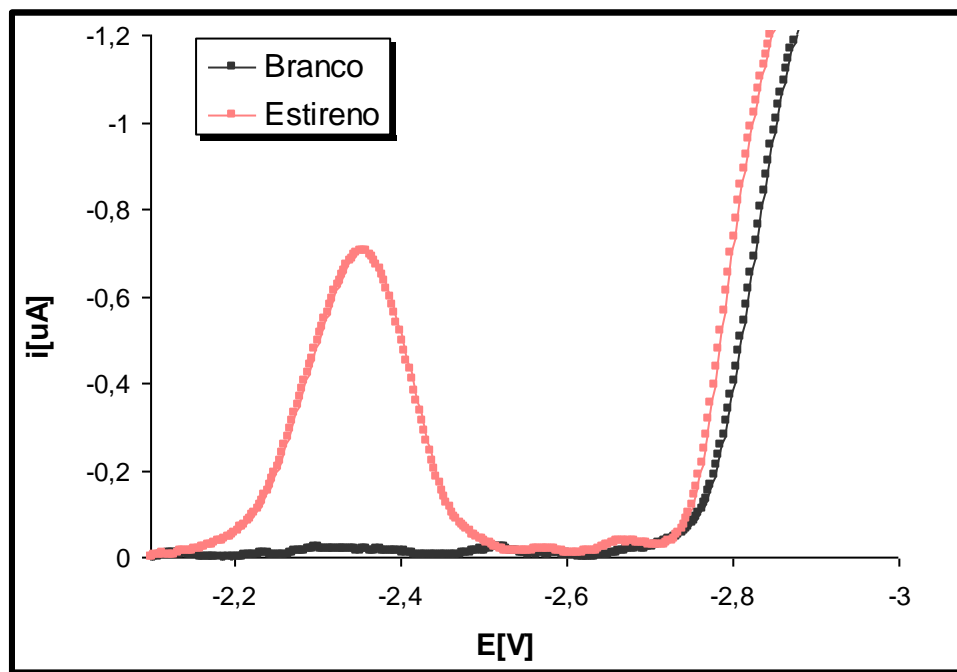


Figura 18: Curva corrente (i) versus potencial (E) para o estireno na faixa de -2,1 a -2,9 V.

Através da figura 18 (página 71), observou-se que o estireno não apresenta eletroatividade na faixa dos dienos conjugados, não sendo então considerado um interferente neste tipo de análise.

III.2.4 – Determinação de Dienos Conjugados em Amostras de Nafta

A tabela 7 (página 73) apresenta os resultados de um estudo voltamétrico realizado em cinquenta amostras de nafta contendo diferentes teores de dienos conjugados, e de diferentes procedências. As informações necessárias (área correspondente a cada amostra analisada, densidade das amostras, assim como suas respectivas curvas de calibração obtidas com a utilização do padrão 2-metil-1,3-pentadieno) para a determinação experimental de cada uma das amostras analisadas encontram-se no apêndice VIII (página 132). Todas as curvas de calibração utilizadas para a determinação de dienos conjugados pelo método voltamétrico, encontra-se no apêndice VI, página 120. As densidades das amostras foram determinadas pelo Cenpes/Petrobras utilizando-se o densímetro Anton Paar DMA 48. Entretanto, para as amostras cujas densidades não foram fornecidas, adotou-se o valor de $0,7400 \text{ g.mL}^{-1}$ que em geral, foi a densidade média obtida para as amostras de nafta.

Tabela 7: Resultados das análises de dienos conjugados pelo método voltamétrico em amostras de nafta.

Amostra	Valor de Dienos (g I₂/ 100g da amostra)	Amostra	Valor de Dienos (g I₂/ 100g da amostra)
1/2002	4,73	016/2003	3,11
2/2002	2,35	017/2003	4,52
3/2002	1,25	018/2003	< 0,39
4/2002	3,45	019/2003	< 0,39
5/2002	4,17	020/2003	< 0,39
6/2002	1,01	021/2003	< 0,39
7/2002	2,74	022/2003	3,31
8/2002	3,12	023/2003	3,23
9/2002	4,26	024/2003	2,20
10/2002	2,38	025/2003	5,08
12/2002	5,87	026/2003	1,28
002/2003	4,52	029/2003	6,13
003/2003	6,12	030/2003	5,61
004/2003	<u>10,74</u>	031/2003	<u>13,69</u>
005/2003	6,18	032/2003	<u>11,59</u>
006/2003	0,88	033/2003	<u>11,86</u>
007/2003	9,23	034/2003	6,70
008/2003	6,44	035/2003	6,50
009/2003	8,05	036/2003	4,38
010/2003	<u>10,29</u>	037/2003	1,24
011/2003	1,24	038/2003	6,49
012/2003	2,89	039/2003	6,58
013/2003	2,93	040/2003	6,25
014/2003	1,51	041/2003	8,88
015/2003	2,40	042/2003	5,98

A partir dos resultados apresentados na tabela 7 (página 73), verificou-se que o valor de dienos conjugados encontrado nas cinquenta amostras de nafta analisadas encontra-se na faixa de 0,39 a 13,69 g I₂ / 100 g amostra, apresentando um valor médio de 4,67 g I₂ / 100 g amostra pelo método voltamétrico. Diante deste fato, observou-se que das cinquenta amostras analisadas, vinte e duas (em **negrito**) apresentaram valor de dienos conjugados alto, ou seja, acima do valor médio encontrado. No entanto, destas vinte e duas amostras, apenas cinco (**negrito e sublinhado**) apresentaram índices de dienos conjugados bem elevados, isto é, valores de dienos conjugados superiores ao dobro do valor médio encontrado. Sendo assim, podemos afirmar que a maioria das amostras analisadas (vinte e oito amostras) apresentou índices de dienos abaixo do valor médio encontrado.

Ao compararmos estes resultados com os obtidos pelo método UOP-326 no item III.1.1 (página 50) podemos observar que o método voltamétrico apresenta valores de dienos conjugados consideravelmente maiores do que os obtidos pelo método UOP-326. Este fato sugere que estejam ocorrendo reações incompletas entre o anidrido maleico e alguns dienos conjugados presentes nas amostras de nafta (reação de Diels-Alder). Foi possível observar mediante a análise dos resultados obtidos, que o método UOP-326 não apresentou boa correlação com o método voltamétrico. Vale ressaltar, que as amostras foram analisadas pelos dois métodos no mesmo dia ou em um intervalo de tempo pequeno para que o fator envelhecimento, interferente na determinação de dienos conjugados em amostras de nafta, não invalidasse as análises.

III.2.5 – Avaliação da Recuperação do Método

Foi realizado um estudo de recuperação empregando o método voltamétrico, em cinco amostras de nafta dopadas com diferentes padrões (mesmas amostras analisadas na avaliação da recuperação do método UOP-326) apresentando diferentes constituições. O preparo destas amostras encontra-se descrito no item II.2.1 (página 40). Todas as curvas de calibração utilizadas para a determinação de dienos conjugados pelo método voltamétrico, encontra-se no apêndice VI, página 120.

O valor de dienos conjugados estimado foi calculado somando-se a quantidade de dienos conjugados adicionados à amostra de nafta, com o valor de dienos conjugados presente na nafta pura (sem dopagem), sendo este determinado experimentalmente pelo método voltamétrico. Vale ressaltar que cada amostra de nafta dopada foi analisada em triplicata, sendo o valor de dienos conjugados experimental expresso através da média dessas três determinações. As informações necessárias (área correspondente a cada amostra analisada, densidade das amostras, assim como suas respectivas curvas de calibração obtidas com a utilização do padrão 2-metil-1,3-pentadieno) para a determinação experimental de cada uma das amostras analisadas encontram-se no apêndice IX (página 134).

Os resultados obtidos comparando-se o valor de dienos conjugados estimado com o experimental encontram-se na tabela 8 (página 76). Estes resultados estão representados graficamente na figura 19 (página 77). A figura 20 (página 77), mostra um gráfico de correlação obtido entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental.

Tabela 8: Resultado do estudo da recuperação do método voltamétrico em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.

Código da Amostra	Amostra	Valor de Dienos Estimado (g I₂ /100g amostra)	Valor de Dienos Experimental (g I₂ / 100g amostra)	Recuperação (%)
A	Nafta 8/2002 + 1,3-ciclo-octadieno	3,93	4,27	109
B	Nafta 2/2002 + 2-metil-1,3-butadieno	3,36	2,91	87
C	Nafta 12/2002 + 2,5-dimetil-2,4-hexadieno	6,58	6,11	93
D	Nafta 12/2002 + Trans-1,3-pentadieno	6,89	5,72	83
E	Nafta 2/2002 + 2,4-hexadieno	3,24	3,52	107

Os resultados apresentados na tabela 8 mostram que o método voltamétrico apresenta uma faixa de recuperação variando de 83 a 109% para as amostras de nafta dopadas com padrões de dienos conjugados. Os percentuais de recuperação que se encontram acima de 100% podem ser atribuídos à presença de erros aleatórios.

A figura 20 (página 77) mostrou que o método voltamétrico apresenta uma correlação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental, em torno de 91%, para as amostras de nafta dopadas com padrões de dienos conjugados.

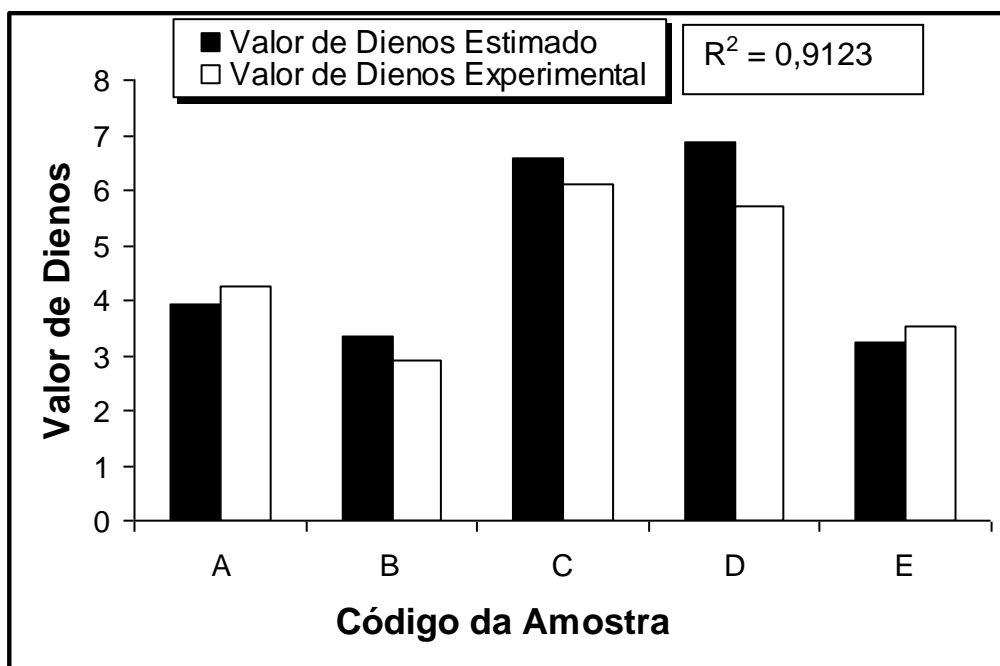


Figura 19: Relação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental pelo método voltamétrico em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.

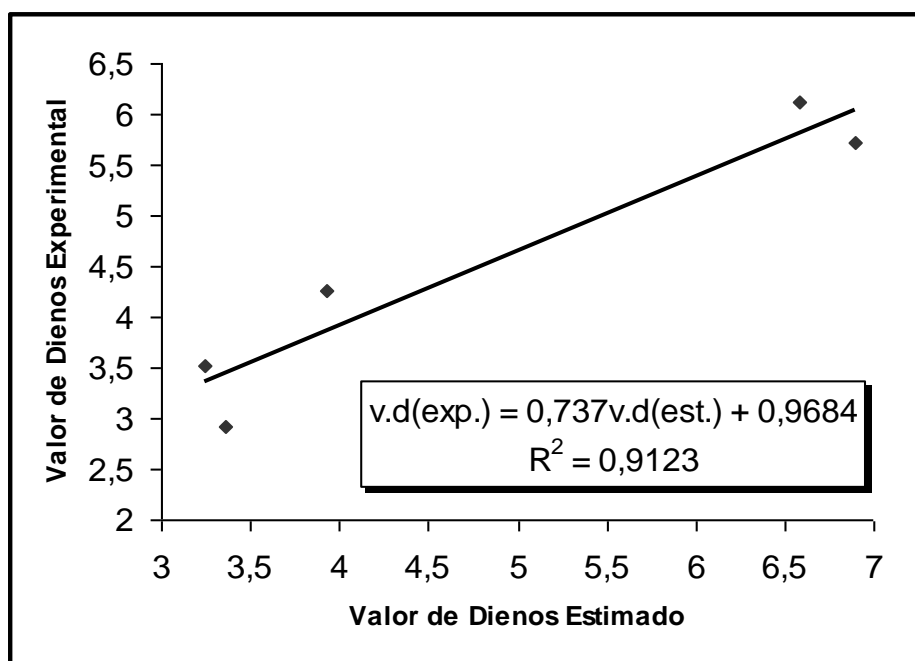


Figura 20: Gráfico de correlação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental pelo método voltamétrico, em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.

III.2.6 – Avaliação da Repetibilidade do Método

A repetibilidade do método voltamétrico foi realizada analisando-se trinta e uma amostras de nafta. Assim como descrito no item II.3.3 (página 44), as amostras foram selecionadas de acordo com a quantidade de dieno conjugado presente. É importante ressaltar que cada amostra de nafta foi analisada em triplicata. A tabela 9 (página 79) apresenta os resultados do valor médio de dieno, o limite de confiança, o desvio padrão e o desvio padrão relativo das amostras analisadas.

Tabela 9: Resultados da repetibilidade dos dados pelo método voltamétrico.

Amostra	Média (n=3)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo	Limite de Confiança (90%)
002/2003	4,52	0,22	4,85	0,25
004/2003	10,74	0,04	0,33	0,04
005/2003	6,18	0,10	1,68	0,10
006/2003	0,88	0,02	2,42	0,02
007/2003	9,23	0,30	3,30	0,35
008/2003	6,44	0,13	1,98	0,12
009/2003	8,05	0,08	0,97	0,09
010/2003	10,29	0,21	2,05	0,20
012/2003	2,89	0,06	2,23	0,06
013/2003	2,93	0,04	1,20	0,03
014/2003	1,51	0,06	4,04	0,06
015/2003	2,40	0,09	3,70	0,06
016/2003	3,11	0,04	1,13	0,08
017/2003	4,52	0,03	0,68	0,03
024/2003	2,20	0,04	1,61	0,04
025/2003	5,08	0,07	1,39	0,08
026/2003	1,28	0,04	2,75	0,04
029/2003	6,13	0,07	1,18	0,07
030/2003	5,61	0,12	2,11	0,11
031/2003	13,69	0,22	1,57	0,20
032/2003	11,59	0,11	0,93	0,10
033/2003	11,86	0,21	1,73	0,19
034/2003	6,70	0,26	3,89	0,25
035/2003	6,50	0,28	4,32	0,27
036/2003	4,38	0,16	3,55	0,18
037/2003	1,24	0,01	1,14	0,02
038/2003	6,49	0,06	0,87	0,07
039/2003	6,58	0,06	0,86	0,07
040/2003	6,25	0,23	3,85	0,27
041/2003	8,88	0,08	0,96	0,10
042/2003	5,98	0,23	3,86	0,22

Mediante os resultados apresentados na tabela 9, observou-se que o desvio padrão relativo do método voltamétrico é inferior a 5%, corroborando os resultados apresentados por Swarin e Perry (SWARIN *et al.*, 1989) onde foi exibido um desvio padrão relativo de aproximadamente 5% para as amostras analisadas.

III.3 – Método CG/EM

Para viabilizar a identificação dos dienos conjugados presentes nas amostras de nafta foram utilizados treze padrões de dienos, sendo nove dienos conjugados e quatro dienos não conjugados. Os respectivos tempos de retenção e íons característicos encontram-se ilustrados na tabela 10. As equações das curvas de calibração e os valores de R^2 para cada um dos compostos em estudo se encontram apresentados na tabela 11 (página 81).

Tabela 10: Tempo de retenção e íons característicos, utilizando o modo de análise MSI para os padrões de dienos por CG/EM. Em negrito, encontra-se o pico base.

Número	Compostos	t_R (min)	Íons Característicos
1	2-Metil-1,3-butadieno	8,34	67 / 68/ 53
2	1,3-Ciclo-pentadieno	8,36	65 / 66
3	2-Metil-1,4-pentadieno	9,40	82 / 67
4	1,5-Hexadieno	9,73	67 / 54/ 41
5	2-Metil-1,3-pentadieno	14,30	82 / 67 / 65
6	2,4-Hexadieno	16,37	82/ 67
7	1,3-Ciclo-hexadieno	17,90	79 / 80
8	2,4-Dimetil-1,3-pentadieno	21,22	96/ 81 / 79
9	1,7-Octadieno	27,71	67 / 41/ 54/ 82
10	1,3-Ciclo-heptadieno	30,47	94/ 79 / 77
11	2,5-Dimetil-2,4-hexadieno	33,53	110/ 95 / 67
12	1,3-Ciclo-octadieno	35,76	108/ 93/ 79
13	1,5-Ciclo-octadieno	37,62	67 / 54/ 80

Tabela 11: Curvas de calibração e coeficientes de correlação (R^2) utilizando o modo de análise MSI para os padrões de dienos.

Compostos	Equação da Curva de Calibração	R^2
2-Metil-1,4-pentadieno	$Y = 92910X - 47067$	0,9998
1,5-Hexadieno	$Y = 56028X - 720264$	0,9994
2-Metil-1,3-pentadieno	$Y = 1E+06X - 627395$	0,9995
2,4-Hexadieno	$Y = 67647X - 40586$	0,9997
1,3-Ciclo-hexadieno	$Y = 136144X - 33696$	0,9996
2,4-Dimetil-1,3-pentadieno	$Y = 75685X + 31747$	0,9981
1,7-Octadieno	$Y = 142041X - 57297$	0,9868
1,3-Ciclo-heptadieno	$Y = 157978X + 611961$	0,9986
2,5-Dimetil-2,4-hexadieno	$Y = 168531X - 47711$	0,9942
1,3-Ciclo-octadieno	$Y = 186886X - 27912$	0,9963
1,5-Ciclo-octadieno	$Y = 181891X - 50634$	0,9992

Todas as amostras analisadas foram monitoradas com relação aos íons diagnósticos de cada um dos dienos conjugados em estudo. A confirmação da identificação dos dienos conjugados presentes nas amostras de nafta foi obtida através do tempo de retenção de cada um dos compostos, juntamente com pelo menos dois íons característicos. Somente após a confirmação destas três características do composto, o mesmo foi considerado presente na amostra. Os dienos conjugados identificados nas amostras de nafta analisadas neste trabalho foram o 2-metil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-ciclo-hexadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno e 2,5-dimetil-2,4-hexadieno. Dentre estes dienos conjugados, os encontrados com maior frequência e em maior concentração foram o 2,4-hexadieno e o 2,4-dimetil-1,3-pentadieno.

Na figura 21 (página 82), está representado o fragmentograma composto dos íons m/z 65, m/z 67 e m/z 79, ilustrando a presença de todos os padrões

que contenham estes íons. Os números especificados nesta figura correspondem aos dienos identificados na tabela 10 (página 80).

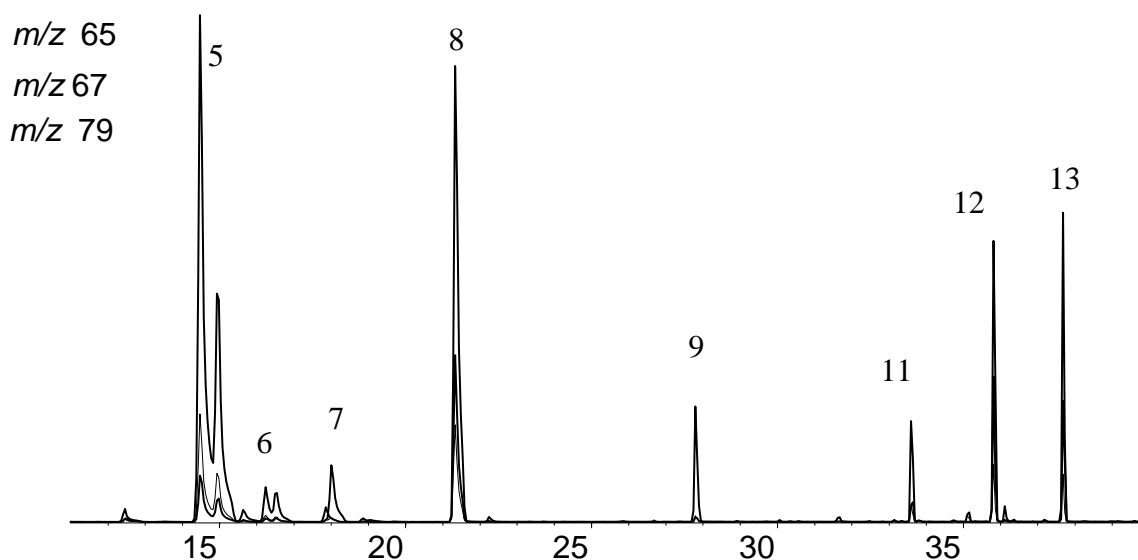


Figura 21: Fragmentograma composto dos íons m/z 65, m/z 67, m/z 79 de uma solução padrão a aproximadamente 10 mg/L de cada dieno.

A figura 22 (página 83) ilustra a detecção do íon m/z 79, característico do padrão 1,3-ciclo-hexadieno, na amostra de nafta 015/2003 com e sem a adição do padrão, onde verifica-se a seletividade do método CG/EM. Já a figura 23 (página 84) ilustra a identificação dos íons m/z 81 e 95, característicos dos padrões 2,4 dimetil-1,3-pentadieno e 2,5 dimetil-2,4-hexadieno, nas naftas 9/2002 e 7/2002, respectivamente. Para a identificação dos padrões 2,4 dimetil-1,3-pentadieno e 2,5 dimetil-2,4-hexadieno, utilizou-se uma solução do padrão em questão a uma concentração de 154 mg/L e 8 mg/L, respectivamente.

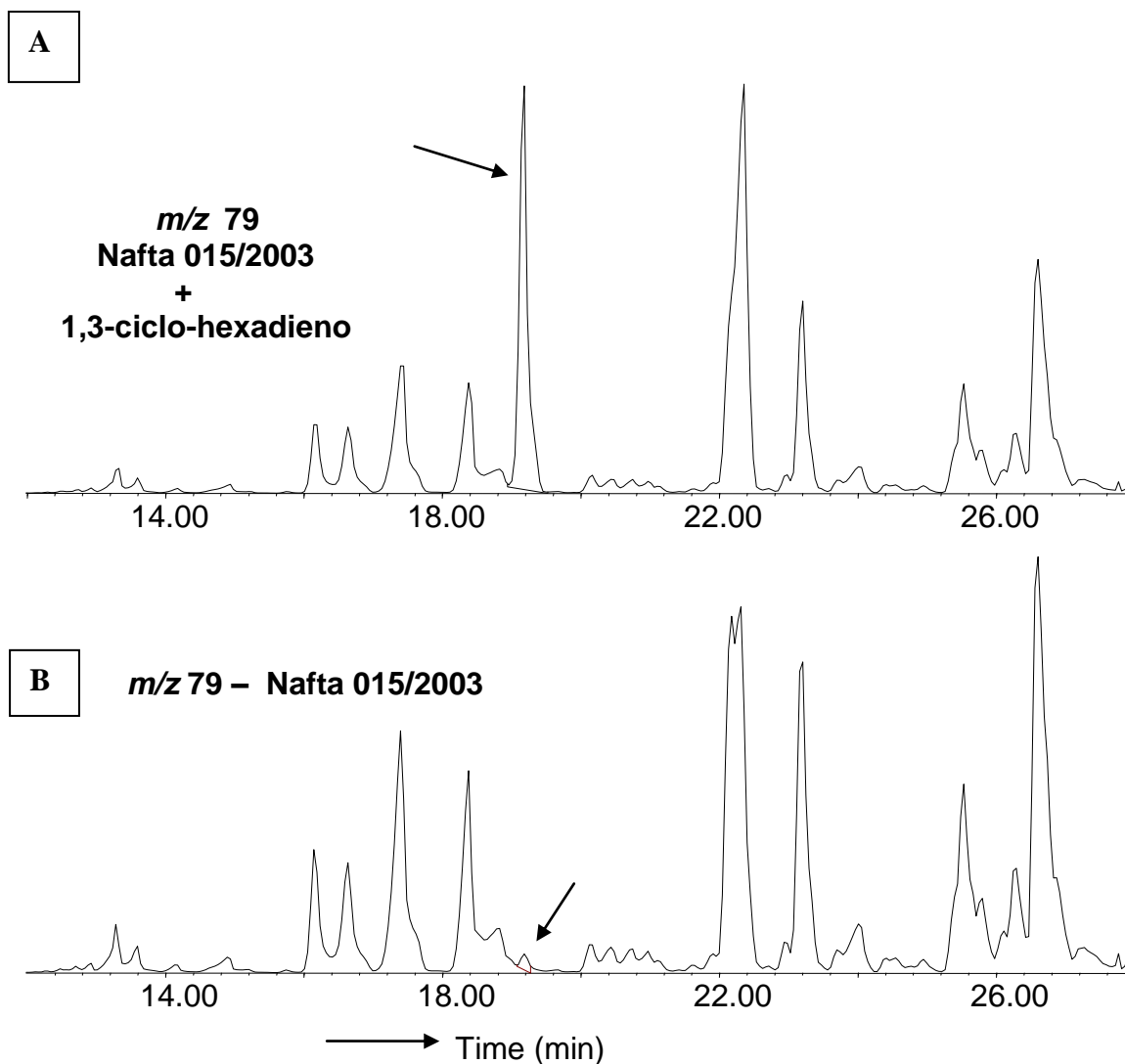


Figura 22: (A) Fragmentograma *m/z* 79, da amostra de nafta 015/2003 dopada com o padrão 1,3-ciclo-hexadieno; (B) Fragmentograma *m/z* 79, da amostra de nafta 015/2003.

O valor de dienos conjugados determinado pelo método CG/EM foi calculado a partir das porcentagens em massa dos compostos identificados. Sabendo-se a massa molar destes compostos, pode-se calcular o número de mols de dienos conjugados e, multiplicando-se por 253,8 g (massa molecular do Iodo) obteve-se o número de dienos conjugados em g I₂/ 100 g da amostra.

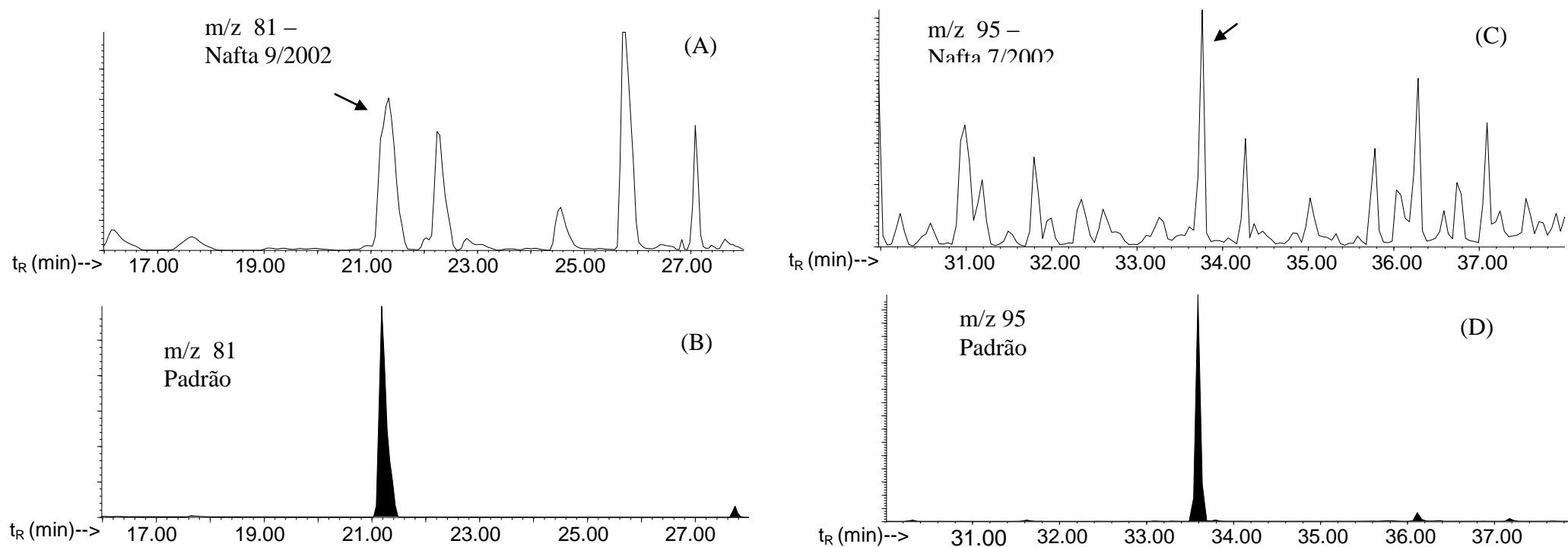


Figura 23: (A) Fragmentograma m/z 81, da amostra de nafta 9/2002;
 (B) Fragmentograma m/z 81, da solução padrão de 2,4-Dimetil-1,3-pentadieno a uma concentração de 154 mg/ L.
 (C) Fragmentograma m/z 95, da amostra de nafta 7/2002;
 (D) Fragmentograma m/z 95, da solução padrão de 2,5-Dimetil-2,4-hexadieno a uma concentração de 8 mg/ L.

III.3.1 – Determinação de Dienos Conjugados em Amostras de Nafta

A tabela 12 apresenta os resultados obtidos na determinação do valor de dienos conjugados pelo método CG/EM, em dezoito amostras de nafta cedidas pelo Cenpes/Petrobras. As amostras de nafta analisadas apresentam diferentes teores de dienos conjugados, assim como diferentes procedências.

Tabela 12: Resultados das análises de dienos conjugados pelo método CG/EM em amostras de nafta.

Amostra	Valor de Dienos (g I₂ / 100 g da amostra)
003/2003	7,26
004/2003	10,95
005/2003	12,02
006/2003	8,02
007/2003	10,24
008/2003	7,63
009/2003	9,30
010/2003	6,06
011/2003	2,86
017/2003	4,57
3/2002	4,11
4/2002	4,12
6/2002	4,26
7/2002	4,43
8/2002	4,75
9/2002	5,81
10/2002	4,33
12/2002	6,54

Mediante os resultados apresentados na tabela 12 (página 85), foi possível observar que o valor de dieno conjugado encontrado nas dezoito amostras de nafta analisadas encontra-se na faixa de 2,86 a 12,02 g I₂ / 100 g amostra, apresentando um valor médio de 6,51 g I₂ / 100 g amostra pelo método CG/EM. Diante deste fato, observou-se que das dezoito amostras analisadas, apenas oito (em negrito) apresentaram valor de dieno conjugado alto, ou seja, acima da média estabelecida. Sendo assim, podemos afirmar que a maioria das amostras analisadas (dez amostras) apresentou índice de dienos abaixo da média estabelecida.

III.3.2 – Avaliação da Recuperação do Método

Foi realizado um estudo de recuperação empregando o método CG/EM, em seis amostras de nafta dopadas com diferentes padrões (amostras de nafta com valor de dieno conjugado conhecido). Estas amostras foram preparadas mediante a adição de padrões de dienos conjugados em amostras de nafta. O preparo das amostras de nafta dopadas encontra-se descrito no item II.4.1 (página 46 e 47).

A tabela 13 (página 87) mostra o valor de dienos conjugados obtido experimentalmente pelo método CG/EM, para uma alíquota de 1µL de cada amostra de nafta dopada, assim como os seus respectivos valores estimados e recuperação. Estes resultados encontram-se melhor visualizados graficamente, conforme mostra a figura 24 (página 88). A figura 25 (página 88), mostra um gráfico de correlação obtido pela comparação do valor de dienos conjugados teórico e experimental, utilizando o método CG/EM, em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.

O cálculo do valor de dienos estimado foi realizado somando-se a quantidade de dienos conjugados adicionado à amostra de nafta, com o valor de dienos conjugados presente na nafta pura (sem dopagem), sendo este

determinado experimentalmente pelo método CG/EM. Vale ressaltar que cada amostra de nafta dopada foi analisada apenas uma vez pelo método CG/EM.

Tabela 13: Resultado do estudo da recuperação do método CG/EM em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.

Código da Amostra	Amostra	Valor de Dienos Estimado (g I₂ / 100g amostra)	Valor de Dienos Experimental (g I₂ / 100g amostra)	Recuperação (%)
F	Nafta 3/2002 + Mistura (11 padrões)	5,11	5,10	100
G	Nafta 3/2002 + Mistura (11 padrões)	5,78	5,34	92
H	Nafta 6/2002 + Mistura (11 padrões)	5,26	4,95	94
I	Nafta 7/2002 + Mistura (11 padrões)	5,43	5,67	104
J	Nafta 15/2003 + Mistura (2 padrões)	8,90	8,02	90
K	Nafta 16/2003 + Mistura (4 padrões)	10,54	9,54	91

Os resultados apresentados na tabela 13 mostram que o método CG/EM apresenta uma faixa de recuperação variando de 90 a 104% para as amostras de nafta dopadas com padrões de dienos conjugados. Os percentuais de recuperação que se encontram acima de 100% podem ser atribuídos à presença de erros aleatórios.

A figura 25 (página 88) mostra que o método CG/EM apresenta uma ótima correlação entre o valor de dieno conjugado estimado e o experimental, em torno de 98%, para as amostras de nafta dopadas com padrões de dienos conjugados.

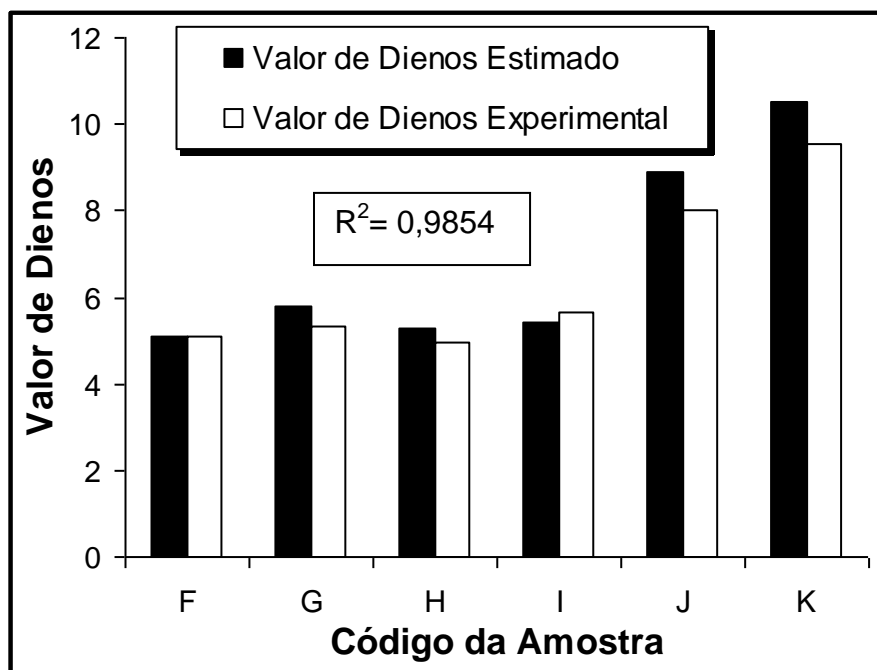


Figura 24: Relação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental pelo método CG/EM, em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.

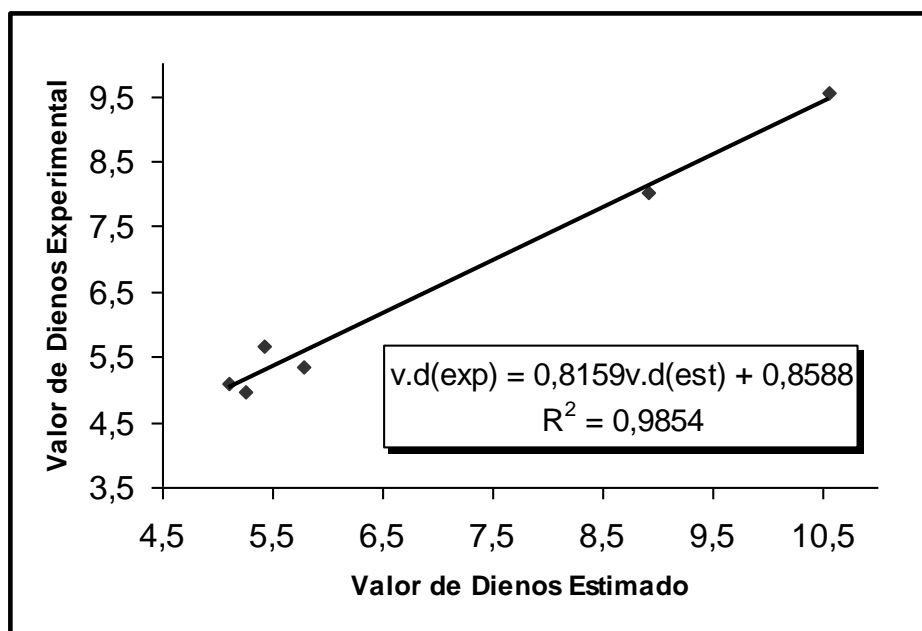


Figura 25: Gráfico de correlação entre o valor de dienos conjugados estimado e o experimental pelo método CG/EM, em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões.

III.3.3 – Avaliação da Repetibilidade do Método

A repetibilidade do método CG/EM foi avaliada pela análise de cinco amostras. Estas amostras foram selecionadas de acordo com a quantidade de dieno conjugado presente. É importante ressaltar que cada amostra de nafta foi analisada em triplicata. A tabela 14 apresenta os resultados do valor médio de dieno, o limite de confiança, o desvio padrão e o desvio padrão relativo das amostras analisadas.

Tabela 14: Resultados da repetibilidade dos dados pelo método CG/EM.

Amostra	Média (n=3)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo	Limite de Confiança (90%)
014/2003	10,71	0,51	4,8	0,86
015/2003	6,93	0,30	4,4	0,51
J	8,02	0,20	2,5	0,34
016/2003	7,54	0,31	4,2	0,52
K	9,54	0,06	0,6	0,10

Os resultados apresentados na tabela 14 mostraram que o desvio padrão relativo do método CG/EM é inferior a 5%. Ao compararmos os resultados do desvio padrão relativo pelos três métodos estudados, pode-se concluir que o método UOP-326 apresentou a pior repetibilidade (desvio padrão relativo inferior a 13%) quando comparado aos outros métodos (desvio padrão relativo inferior a 5%).

III.4 – Comparação entre os Métodos UOP-326, Voltamétrico e CG/EM

Realizou-se um estudo comparativo entre os métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM em treze amostras de nafta. Vale ressaltar que as amostras de nafta foram analisadas em um intervalo de tempo pequeno para que o fator envelhecimento, interferente na determinação de dienos conjugados em amostras de nafta, não invalidasse as análises. Estes resultados encontram-se na tabela 15 e estão representados graficamente na figura 26 (página 91). A figura 27 (página 92), mostra um gráfico de correlação obtido entre o valor de dienos conjugados determinado pelos métodos voltamétrico e CG/EM, em amostras de nafta.

Tabela 15: Valor de dienos conjugados determinado pelos métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM em amostras de nafta.

Código da Amostra	Amostra	MÉTODOS		
		UOP-326	Voltamétrico	CG/EM
1	003/2003	< 0,4	6,20	7,26
2	004/2003	1,0	10,73	10,95
3	007/2003	3,8	9,22	10,24
4	008/2003	1,2	6,51	7,63
5	009/2003	< 0,4	8,04	9,30
6	011/2003	5,1	1,24	2,86
7	017/2003	0,8	4,50	4,57
8	4/2002	1,0	5,80	4,12
9	7/2002	0,9	3,28	4,43
10	8/2002	1,4	3,80	4,75
11	9/2002	1,3	5,50	5,81
12	10/2002	0,8	2,84	4,33
13	12/2002	2,5	7,05	6,54

Os resultados apresentados na tabela 15 (página 90) mostram que os métodos voltamétrico e CG/EM apresentam valores de dienos conjugados consideravelmente maiores do que os obtidos pelo método UOP-326. Este fato sugere que estejam ocorrendo reações incompletas entre o anidrido maleico e alguns dienos conjugados presentes nas naftas (reação de Diels-Alder). O método UOP-326 não apresentou boa correlação com os métodos voltamétrico e CG/EM. No entanto, observou-se uma boa correlação, em torno de 88%, entre os métodos voltamétrico e CG/EM.

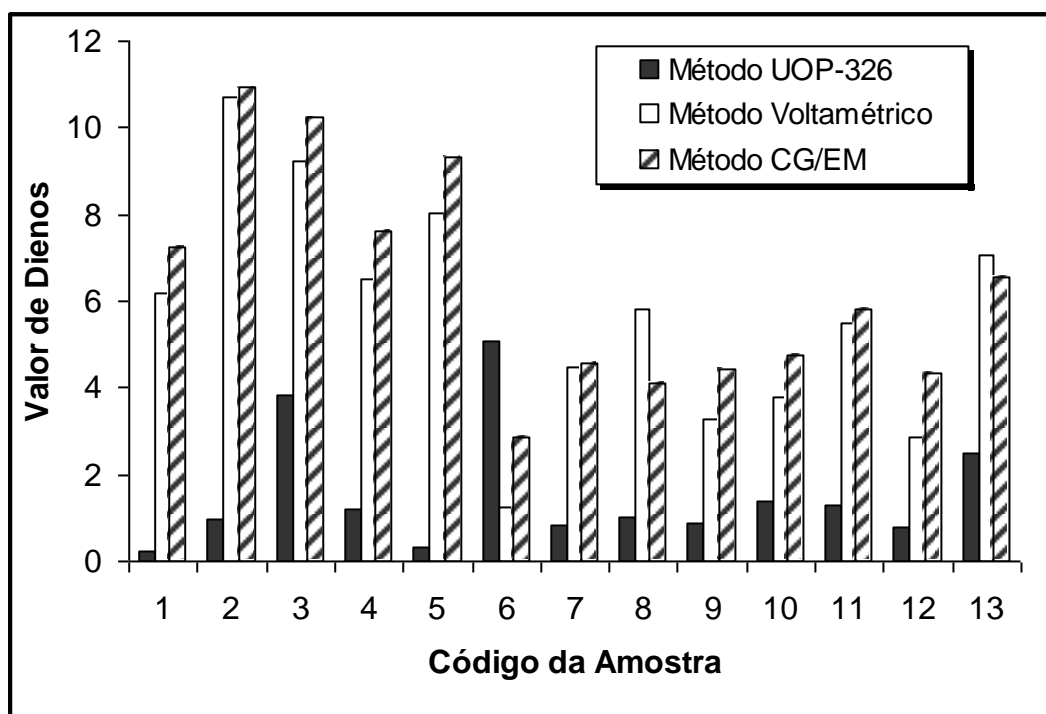


Figura 26: Relação entre o valor de dienos conjugados determinado pelos métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM em amostras de nafta.

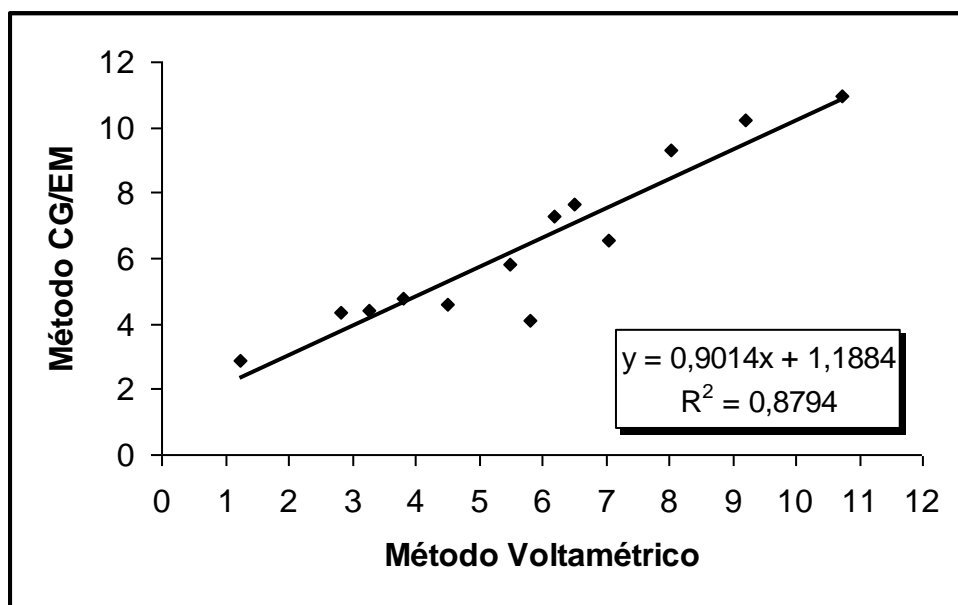


Figura 27: Gráfico de correlação obtido entre os métodos voltamétrico e CG/EM em amostras de nafta.

A tabela 16 apresenta os resultados de um estudo comparativo entre a recuperação, o desvio padrão relativo, o tempo de análise e o limite de detecção obtidos através dos métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM.

Tabela 16: Comparação entre a recuperação, o desvio padrão relativo, o tempo de análise e o limite de detecção obtidos através dos métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM.

Método	Recuperação (%)	Desvio Padrão Relativo (%)	Tempo de Análise (Horas)	Limite de Detecção (g I ₂ / 100 g amostra)
UOP-326	60-90	< 13	8	0,4
CG/EM	90-104	< 5	4	0,02
Voltamétrico	83-109	< 5	1	0,39

Os resultados do estudo da recuperação entre os métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM em amostras de nafta dopadas com padrões de dienos conjugados, apresentados na tabela 16 (página 92), indicaram uma pior recuperação do método UOP-326 (faixa de 60 a 90%) quando comparado com os métodos voltamétrico (faixa de 83 a 109%) e CG/EM (faixa de 90 a 104%). Este fato sugere que estejam ocorrendo reações incompletas entre o anidrido maleico e alguns dienos conjugados presentes nas amostras de nafta analisadas (reação de Diels-Alder).

A partir dos resultados apresentados na tabela 16 (página 92) observou-se que os métodos voltamétrico e CG/EM apresentaram uma melhor repetibilidade (desvio padrão relativo inferior a 5%) quando comparado com os resultados apresentados pelo método UOP-326 (desvio padrão relativo inferior a 13%). Quanto ao tempo de análise, observou-se mediante a tabela 16 (página 92) que o método voltamétrico apresentou algumas vantagens em relação ao método cromatográfico, tais como menor tempo de análise e menor custo, uma vez que para a determinação de dienos conjugados pelo método CG/EM faz-se necessário a utilização de uma grande variedade de padrões, que apresentam um custo elevado, além da necessidade do equipamento (cromatógrafo a gás interfacetado ao detector seletivo de massas) que é extremamente caro.

Os resultados obtidos através da comparação entre o limite de detecção obtido pelos métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM mostraram um menor limite de detecção do método CG/EM ($0,02\text{g I}_2 / 100\text{ g amostra}$) quando comparado aos métodos UOP-326 ($0,4\text{g I}_2 / 100\text{ g da amostra}$) e voltamétrico ($0,39\text{ g I}_2 / 100\text{ g da amostra}$). Este fato mostra uma vantagem do método CG/EM em relação aos métodos UOP-326 e voltamétrico, uma vez que é possível detectar quantidades menos de dienos conjugados em amostras de nafta.

Capítulo IV – CONCLUSÕES

O estudo da recuperação entre os métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM em amostras de nafta dopadas com padrões de dienos conjugados mostrou uma pior recuperação do método UOP-326 (faixa de 60 a 90%, com média de 78%) quando comparado com os métodos voltamétrico (faixa de 83 a 109%, com média de 96%) e CG/EM (faixa de 90 a 104%, com média de 95%).

A avaliação da repetibilidade dos métodos, caracterizada pelo desvio padrão relativo, mostrou que os métodos voltamétrico e CG/EM apresentaram uma melhor repetibilidade (desvio padrão relativo inferior a 5%) quando comparado com os resultados apresentados pelo método UOP-326 (desvio padrão relativo inferior a 13%).

O limite de detecção obtido pelos métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM, mostrou um menor limite de detecção do método CG/EM ($0,02\text{g I}_2 / 100\text{ g amostra}$) quando comparado aos métodos UOP-326 ($0,4\text{g I}_2 / 100\text{ g da amostra}$) e voltamétrico ($0,39\text{ g I}_2 / 100\text{ g da amostra}$). Este fato mostra uma vantagem do método CG/EM em relação aos métodos UOP-326 e voltamétrico, uma vez que é possível detectar quantidades menos de dienos conjugados em amostras de nafta.

A avaliação da seletividade do método voltamétrico mostrou que compostos como dissulfetos alifáticos, tióis, tiofenos e os seus derivados quando presentes na nafta podem atuar como interferentes na análise de dienos conjugados. No entanto, a análise de algumas amostras por CG/EM mostrou que provavelmente estes compostos não devem estar presentes nas amostras de nafta analisadas, ou se estão devem encontrar-se abaixo do limite de detecção do método.

A análise comparativa entre os métodos UOP-326, voltamétrico e CG/EM na determinação quantitativa de dienos conjugados em amostras de

nafta mostraram que os métodos voltamétrico e CG/EM apresentam resultados concordantes, exibindo uma boa correlação (88%).

Os métodos voltamétrico e CG/EM mostraram-se capazes de quantificar dienos conjugados em amostras de nafta, entretanto, o método voltamétrico apresentou algumas vantagens em relação ao método cromatográfico, como: menor tempo de análise (1 hora versus 4 horas) e menor custo, uma vez que para a determinação de dienos conjugados pelo método CG/EM faz-se necessário a utilização de uma grande variedade de padrões, que apresentam um custo elevado, além da necessidade do equipamento (cromatógrafo a gás interfacetado ao detector seletivo de massas) que é extremamente caro. Analisando-se comparativamente os três métodos estudados neste trabalho, pôde-se concluir que o método voltamétrico é o mais apropriado para substituir o método UOP-326 na determinação de dienos conjugados em amostras de nafta. Vale ressaltar que o método voltamétrico pode ser aplicado diretamente em amostras comercializadas, isto é, que contenham álcool em sua composição, uma vez que o álcool não é eletroativo na faixa dos dienos conjugados, fato este que não ocorre com o método UOP-326, devido à reação de esterificação entre o anidrido maleico e os álcoois primários.

Recomenda-se então a aplicação do método voltamétrico na determinação do valor de dienos conjugados pela indústria petroquímica em substituição ao método atual, o UOP-326, visto que o método proposto necessita de um pequeno volume de amostra (100 μ L), apresenta uma boa repetibilidade (desvio padrão relativo inferior a 5%), além de apresentar um tempo de análise relativamente curto (1 hora).

Capítulo V- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; DE JONGH, D.C. *et al.* Química Orgânica, 2ª edição, Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1978.
2. BARBEIRA, P. J. S. Using statistical tools to detect gasoline adulteration. *Eng. Term.*, v. 2, n. 2, p. 48-50, 2002.
3. BARMAN, B. N. Determination of Hydrocarbon Types in Gasoline Range Samples by Multidimensional Gas Chromatography, Fluorescent Indicator Absorption and Bromine Number Methods. *Fuel*, v.74, p.401-406, 1995.
4. BENDER, R. O. *et al.* Stability of present-day gasolines. Wilmington, E. I. Du Pont de Nemours & Company, p.12, 1952. *Apud* D'ORNELLAS, Cláudia V. Estabilidade à oxidação de gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL'96, Rio de Janeiro, p.1-8, 1996.
5. BOND, A. M. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry. 1.ed. New York: Marcel Dekker, 1980.
6. BRIKER, Y.; RING, Z.; IACCHELLI, A. *et al.* Diesel Fuel Analysis by GC-FIMS: Aromatics, n-Paraffins, and Isoparaffins. *Energy & Fuels*, v.15, p.23-37, 2001.
7. CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E. Petróleo & derivados: obtenção, especificações, requisitos de desempenho. São Paulo: Editora Técnica, 1990.
8. CASSIDY, R. F.; SCHUERCH, C. Gas Chromatographic Analysis of Gasoline. *Journal of Chemical Education*, v. 53, p. 51-52, 1976.

9. CHOQUETTE, S. J.; CHESLER, S. N.; DUEWER, D. L. *et al.* Identification and quantification of oxygenates in gasoline ampules using fourier transform near-infrared and fourier transform Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, v.68, p.3525-3533, 1996
10. CIÊNCIA HOJE, Combustíveis de qualidade: Uma busca constante. v.28, nº 165, p. 2-7, outubro de 2000.
11. CROW, D. R. Principles and Applications of Electrochemistry. 4th ed., New York: Blackie Academic & professional, 1994.
12. D'AVILA, L. A.; CHRISMAN, E. C. A. N.; MIRANDA, A. C. *et al.* Influência da adição de Solventes na Qualidade de Gasolinas Brasileiras através de técnicas Quimiométricas. In: 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 15 a 18 de Junho de 2003, p.403.
13. DI CORCIA, A.; SAMPERI, R.; CAPPONI, G. Gas Chromatographic Analysis of Gasoline and pure Naphtha using Packed Columns. *Journal of Chromatography*. v. 160, p.147-154, 1978.
14. DIEHL, J. W.; FINKBEINER, J. W.; DI SANZO, F. P. Determination of Aromatic Hydrocarbons in Gasoline by Gas Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, v.67, p.2015-2019, 1995.
15. DOBLE, P.; SANDERCOCK, M.; PASQUIER, E. D. *et al.* Classification of premium and regular gasoline by gas chromatography/mass spectrometry, principal component analysis and artificial neural networks. *Forensic Science International*, v.132, p.26-39, 2003.

16. D'ORNELLAS, C. V. Estabilidade à oxidação de gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL'96, Rio de Janeiro, p.1-8, 1996.
17. _____. ALCHORNE, J. A. Adequação da estabilidade da gasolina quanto à estabilidade e à estocagem. In CENPES. DIPROD, Rio de Janeiro, Relatório DIPROD-003/97, PETROBRAS, p.1-6, 1997.
18. DURAND, J. P. *et al.* Automatic gas chromatographic determination of gasoline components. *Journal of Chromatography.*, n. 395, p.229-240, 1987.
19. FIGUEIREDO, E. Dienos Conjugados em Gasolina: Estudo da Viabilidade de um método Eletroquímico na sua Determinação Quantitativa; Dissertação de Mestrado; Departamento de Química Inorgânica da UFRJ, 2001.
20. FONSECA, M. M.; YOSHIDA, M. I.; FORTES, I. C. P. Uso de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no monitoramento da Qualidade da Gasolina. In: 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 15 a 18 de Junho de 2003, p.408.
21. FONSECA, M. M.; YOSHIDA, M. I.; FORTES, I. C. P. Correlação entre as técnicas termogravimétrica (TG) e cromatografia acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) na análise de Combustíveis. In: 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 15 a 18 de Junho de 2003, p.390.
22. GARTENMANN, E. Test methods and experience of switzerland on long-term storage stabilities of gasolines and middle distillates. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON LONG-TERM STORAGE STABILITIES OF LIQUID FUELS, 2. San Antonio, 1986. Proceedings of

- 2nd International conference on Long-Term Storage Stabilities of Liquid Fuels, San Antonio, Southwest Research Institute, p.51-65, 1986. *Apud* D'ORNELLAS, Cláudia V. Estabilidade à oxidação de gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL'96, Rio de Janeiro, p.1-8, 1996.
23. GHAZVINI, V. M.; HANY, R.; JAKLE, H. W. *et al.* Nachweis Konjugierter Diolefine in Benzenen mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie. *Analytik – Erdöl Erdgas Kohle*, 112, Jahrgang, heft 5, p.210-212, 1996.
24. GUIMARÃES, A. P.; CESÍDIO, E. H.; MARTINS, M. T. *et al.* Utilização da técnica de CG/EM para caracterização de gasolinas. In: 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 15 a 18 de Junho de 2003, p.381.
25. JENKINS, E. F.; COSTELLO, E. J. An Improved Synthesis of cis- Δ -Tetrahydrophthalic Anhydride and cis-Hexahydrophthalic Acid. *Journal of the American Chemical Society*, v. 68, p. 2733, 1946.
26. JOHANSEN, N.G.; ETTRE, L.S.; MILLER, R.L. Quantitative Analysis of Hydrocarbons by Structural Group Type in Gasolines and Distillates. *Journal of Chromatography*, v.256, p.393-417, 1983.
27. KIM, C.; TSEREGUNES, S. I.; SCRUGGS, B. E. SAE 326-1982 paper 87211Z, 1987. *Apud* NAGPAL, J. M.; JOSHI, G. C.; RASTOGI, S. N. Stability of Cracked Naphthas from Thermal and Catalytic Processes and their Additive Response. Part II. Composition and Effect of Olefinic Structures. *Fuel*, v.74, n^o 5, p. 720-724, 1995.
28. MANN, D. C. Comparison of Automotive Gasolines using Capillary gas Chromatography I: Comparison Methodology. *JFSCA.*, v.32, n^o 3, p.606-615, 1987.

29. MARQUES, C. A. X.; TEIXEIRA, L. S. G.; PONTES, L. A. M. *et al.* Avaliação da adição de aditivos do tipo “BOOSTER” de octanagem no poder antidetonante da gasolina Automotiva Brasileira. In: 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 15 a 18 de Junho de 2003, p.387.
30. MASSART, D. L. *et al.* Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A, V. 20A, Elsevier: New York, 1997.
31. MENDONÇA, M. A.; ENGELMANN, M.; MOTA, M. F. P. S. *et al.* Comparação de Metodologias para determinação do teor de benzeno em gasolinas comerciais. In: 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 15 a 18 de Junho de 2003, p.401.
32. MEUSINGER, R., Qualitative and Quantitative Determination of Oxygenates in Gasolines using ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v. 391, p. 277- 288, 1999.
33. MOCSÁRY, E. N.; TOLVAJ, K.; JUHÁSZ, M. Identification of Compounds in Gasoline range mixtures using combined group- Type and capillary GC separation. *Chromatography*, v.51, p. s-261-s-266, 2000.
34. MOREIRA, L. S.; D’AVILA, L. A.; AZEVEDO, D. A. Influência da adição de Solventes hidrocarbônicos nos perfis cromatográficos. In: 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 15 a 18 de Junho de 2003, p.392.
35. MORRIS, D. L. Evaluation of motor gasoline stability. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STABILITY AND HANDLING OF LIQUID FUELS, 3. London, 1988. Proceedings of 3rd International

- Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels, Institute of Petroleum, London, p.374-388, 1988. *Apud* D'ORNELLAS, Cláudia V. Estabilidade à oxidação de gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL'96, Rio de Janeiro, p.1-8, 1996.
36. NAGPAL, J. M.; JOSHI, G. C.; RASTOGI, S. N. Stability of Cracked Naphthas from Thermal and Catalytic Processes and their Additive Response. Part I. Evaluation of Stability and additive response. *Fuel*, v.74, nº 5, p. 714-719, 1995.
37. _____. _____. Part II. Composition and Effect of Olefinic Structures. *Fuel*, v.74, nº 5, p. 720-724, 1995.
38. NERY, L. L. O.; SOUZA, J. C.; TEIXEIRA, L. S. G. *et al.* Influência do cobre na formação de goma em gasolina Automotiva. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 15 a 18 de Junho de 2003, p.398.
39. NETO, F. R. A.; NUNES, D. S. S, *Cromatografia: Princípios Básicos e Técnicas Afins*. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda., 2003.
40. OGUNTOYE, E.; SZUNERITS, S.; UTLEY, J. H. P. *et al.* Electro-organic Reactions. Part. 46. Diels-Alder Trapping of o-Quinodimethane Generated by Redox- α,α' -Dibromo- o-Xylene in the Presence of Hindered Dienophiles. *Tetrahedron*, v.52, nº 22, p. 7771-7778, 1996.
41. OLSON, K. L.; SINKEVITCH, R. M.; SLOANE, T. M. Speciation and Quantification of Hydrocarbons in gasoline Engine Exhaust. *Journal of Chromatographic Science*, v. 30, p.500-508, 1992.
42. PEREIRA, C. L. M.; KAISER, C. R.; SAN GIL, R. A. S. Otimização da Reação de Diels-Alder utilizada no método UOP-326 para Quantificação

- de Dienos Conjugados em Gasolinas de FCC. In: 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 15 a 18 de Junho de 2003, p.386.
43. PENG, S. W.; LIZHI, L.; XIFUEN. W. *et al.*, *Raulio Huaxue Xuebao*, v. 11, p.74, 1983. *Apud* POLÁK, J.; JANÁČEK, L.; VOLKE, J. Polarographic Determination of Conjugated Dienes in Hydrogenation Products of Pyrolysed Gasoline. *Analyst*, v.111, p.1207-1210, 1986.
44. POLÁK, J.; JANÁČEK, L.; VOLKE, J. Polarographic Determination of Conjugated Dienes in Hydrogenation Products of Pyrolysed Gasoline. *Analyst*, v.111, p.1207-1210, 1986.
45. Portaria n^o 309, de 28 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Publicado no diário oficial. Brasília - D.F, 27 de dezembro de 2001.
46. Portaria n^o 266, de 21 de junho de 2002. Dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Publicado no diário oficial da União de 24 de junho de 2002.
47. POWER, W. R. The Invalid Induction Period. *ASTM Bulletin*. Set/ 1954. *Apud* D'ORNELLAS, Cláudia V. Estabilidade à oxidação de gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL'96, Rio de Janeiro, p.1-8, 1996.
48. PRAZEN, B. J.; BRUCKNER, C. A.; SYNOVEC, R. E. *et al.* Enhanced Chemical Analysis Using Parallel Column Gas Chromatography with

- Single-Detector Time-of-Flight Mass Spectrometry and Chemometric Analysis. *Analytical Chemistry*, v.71, p.1093-1099, 1999.
49. ROBINSON, R. E.; COE, R. H.; O' NEAL, M. J. Rapid Hydrocarbon- type Analysis of gasoline by Dual Column Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*, v.43, n^o 4, p. 591-594, 1971.
50. ROGERS, F. E.; QUAN, S. W. Thermochemistry of the Diels-Alder Reaction. III. Heat of Addition of cyclopentadiene to Maleic Anhydride. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 77, p. 828-831, 1973.
51. SANTOS, D. P.; TEIXEIRA, L. S. G.; ALMEIDA, S. Q. *et al.* Influência da adição de solventes na formação de goma em gasolinas Automotivas. In: 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 15 a 18 de Junho de 2003, p.388.
52. SANTOS, H. C.; TEIXEIRA, L. S. G. Classificação de amostra de gasolina em relação a adulteração por solvente baseada na análise de componente principal (PCA) usando espectrometria FT-IR. In: 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 15 a 18 de Junho de 2003, p.402.
53. SCHREPFER, M. W.; STANSKY, C. A. Gasoline stability testing and inhibitor application. In: NATIONAL FUELS AND LUBRICANTS MEETING. Houston, Paper N^o FL-81-79, p. 20, 1981. *Apud* D'ORNELLAS, Cláudia V. Estabilidade à oxidação de gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL'96, Rio de Janeiro, p.1-8, 1996.
54. SCHWARTZ, F. G. *et al.* Storage Stability of Gasoline, Bulletin, n^o 626, p.1-44, 1964.

55. SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. Principles of Instrumental Analysis, 4th ed, Saunders College Publishing: Florida, 1992.
56. SODEOKA, M.; HIDEIMITSU, K., *Acomotikkusu*, v. 35, p.169, 1983.
Apud POLÁK, J.; JANÁČEK, L.; VOLKE, J. Polarographic Determination of Conjugated Dienes in Hydrogenation Products of Pyrolysed Gasoline. *Analyst*, v.111, p.1207-1210, 1986.
57. STAVINOHA, L. L. Hydrocarbon – Type Analysis of Gasoline Using Stabilized Olefin Absorption and Gas Chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, v. 13, p. 72-78, 1975.
58. STAVINOHA, L. L. *et al.*, Motor gasoline stability requirements: results of a five year test program. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STABILITY AND HANDLING OF LIQUID FUELS, 4. Orlando, 1991. Proceedings of 4th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels, U. S. Department of Energy, Washington, p. 340-356, 1991. *Apud* D'ORNELLAS, Cláudia V. Estabilidade à oxidação de gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL'96, Rio de Janeiro, p.1-8, 1996.
59. SWARIN, S. J.; PERRY, K. L. Determination of Conjugated Dienes in Gasoline by Differential Pulse Polarography. *Analytical Chemistry*, v.61, p.1502-1504, 1989.
60. TAYLOR, W. F. *Ind. Eng. Chem., Process Res. Dev.* v.8, p.375, 1969. *Apud* NAGPAL, J. M.; JOSHI, G. C.; RASTOGI, S. N. Stability of Cracked Naphthas from Thermal and Catalytic Processes and their Additive Response. Part I. Evaluation of Stability and additive response. *Fuel*, v.74, nº 5, p. 714-719, 1995.

61. TEIXEIRA, L. S. G. *et al.* Study of the Effect of Petroleum Fractions Addition in the Quality of Automotive Gasoline. *Ciência-Técnica-Petróleo*, Seção Química. v.3, p. 155-164, 2001.
62. 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.
63. UOP-326-65, Diene Value by maleic acid anhydride addition reaction, UOP method 326-65, Universal Oil Products, Des Plaines, IL, 1965.
64. UOP BOOKLET N^o 266-A, The use of UOP inhibitors in petroleum products, Universal Oil Products, Des Plaines, p.82, 1961. *Apud* D'ORNELLAS, Cláudia V. Estabilidade à oxidação de gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL'96, Rio de Janeiro, p.1-8, 1996.
65. VELASCO-ARJONA, A.; DE CASTRO, M.D.L. Fully Robotic Method for the Determination of Diene Value in Several Types of Fuels. *Analyst*, v.123, p.1867-1869, 1998.
66. VERIOTTI, T.; SACKS, R. High-Speed GC/MS of Gasoline-Range Hydrocarbon Compounds Using a Pressure-Tunable Column Ensemble and Time-of-Flight Detection. *Analytical Chemistry*, v.72, p.3063-3069, 2000.
67. YAXIAN X. *et al.* A Determinação de Dienos conjugados nos Produtos Petrolíferos. Artigo original em chinês, traduzido por OU YEE FEN (CENPES), 1999.
68. ZANIER, A. Thermal – Oxidative stability of motor gasolines by pressure d.s.c, *Fuel*, v. 77, p. 865-870, 1998.

69. WEININGER, S. J.; MAI, V. T.; THORNTON, E. R. Mass Spectral Mechanism. Homoallytic Participation in Fragmentation of Butadiene-Maleic Anhydride Adduct. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, p. 3732-3735, 1964.

Capítulo VI- APÊNDICES

APÊNDICE I

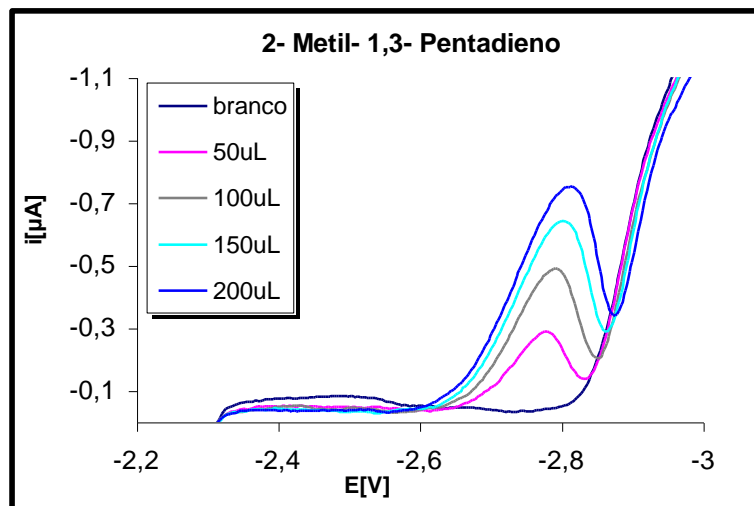
Parâmetros experimentais para determinação de dienos conjugados em amostras de nafta por voltametria

Técnica Voltamétrica	DPV
Maior faixa de corrente (mA)	Auto
Menor faixa de corrente (nA)	Auto
Eletrodo	HMDE
*Tamanho do capilar (μm)	50
*Tempo de crescimento da gota (ms)	500
Velocidade de agitação (rpm)	500
*Pressão (bar)	0,5
Tempo para estabilização (s)	15
Potencial inicial (V)	-2,3
Potencial final (V)	-2,9
Degrau de voltagem (mV)	3
Amplitude do pulso (mV)	-10
Tempo do pulso (s)	0,0400
Tempo no degraude voltagem (s)	0,1000

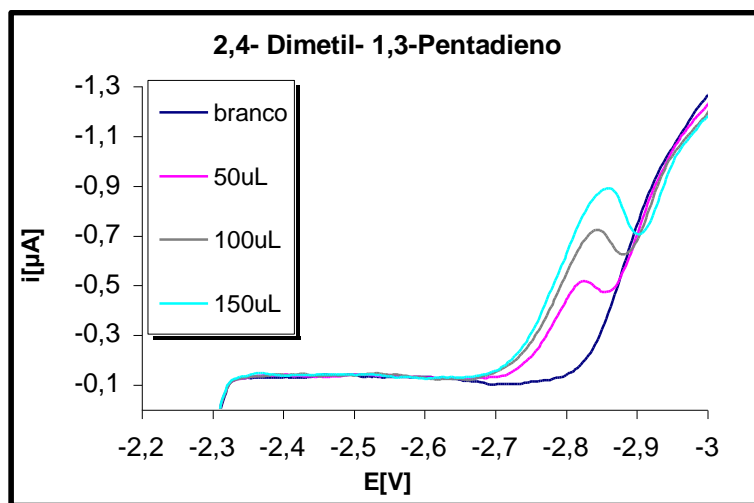
* Estes parâmetros são específicos do Voltalab 80 – Radiometer Analytical Eletrochemistry.

APÊNDICE II

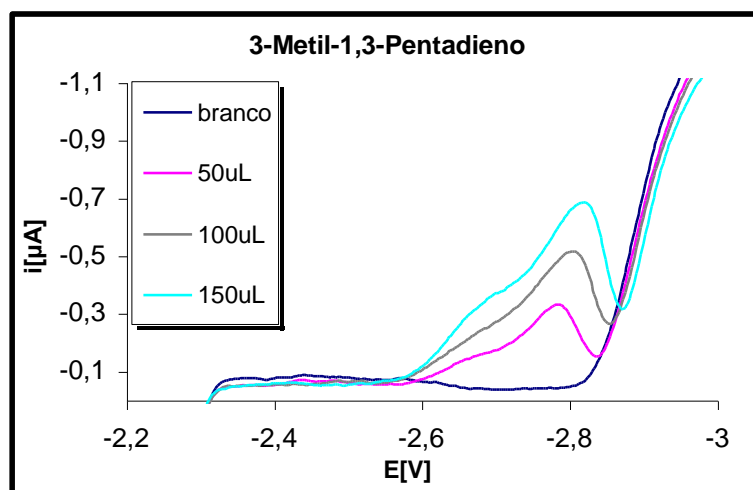
Curvas voltamétricas dos padrões de dienos conjugados



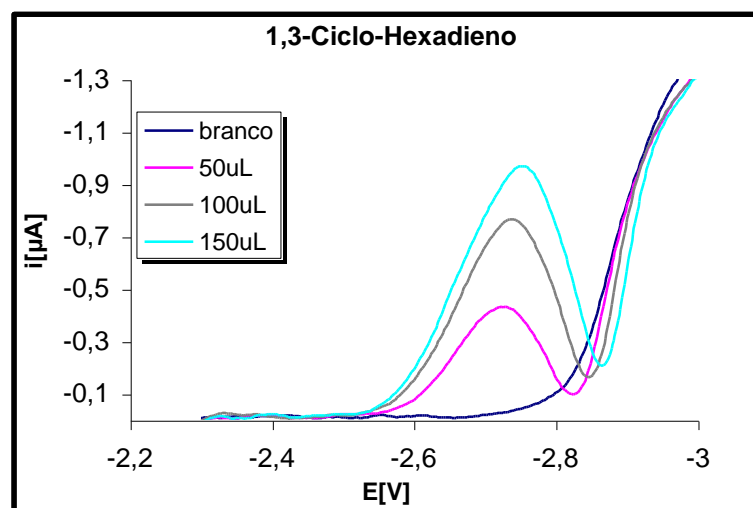
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μ L de solução padrão de 2-metil-1,3-pentadieno $8,74 \times 10^{-2}$ mol/L.



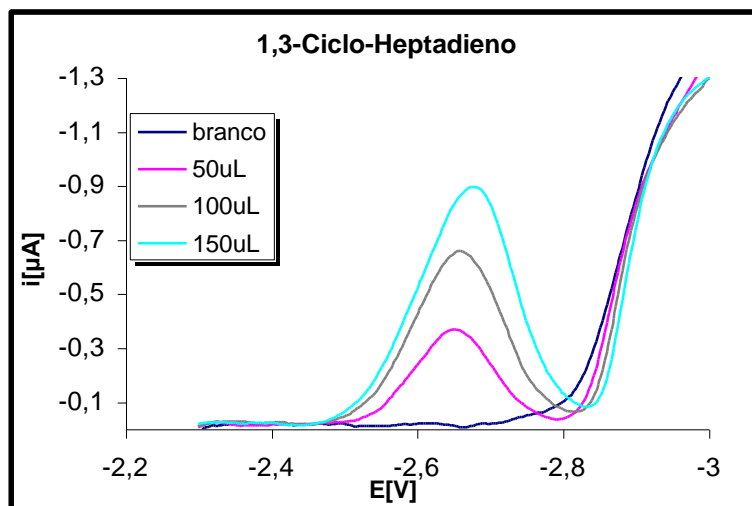
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μ L de solução padrão de 2,4-dimetil-1,3-pentadieno $7,74 \times 10^{-2}$ mol/L.



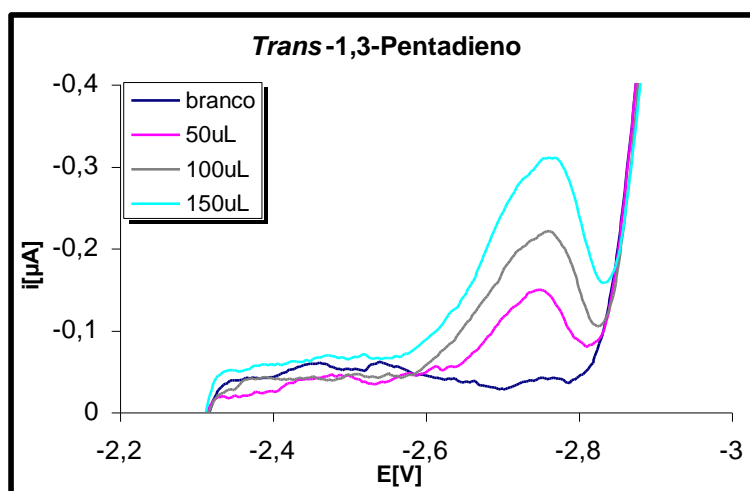
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μ L de solução padrão de 3-metil-1,3-pentadieno $8,89 \times 10^{-2}$ mol/L.



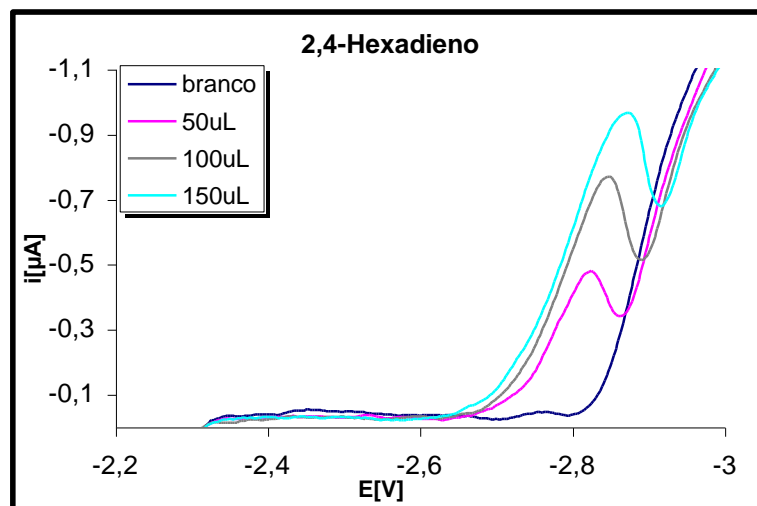
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μ L de solução padrão de 1,3-ciclo-hexadieno $1,05 \times 10^{-1}$ mol/L.



Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 µL de solução padrão de 1,3-ciclo-heptadieno $9,22 \times 10^{-2}$ mol/L.



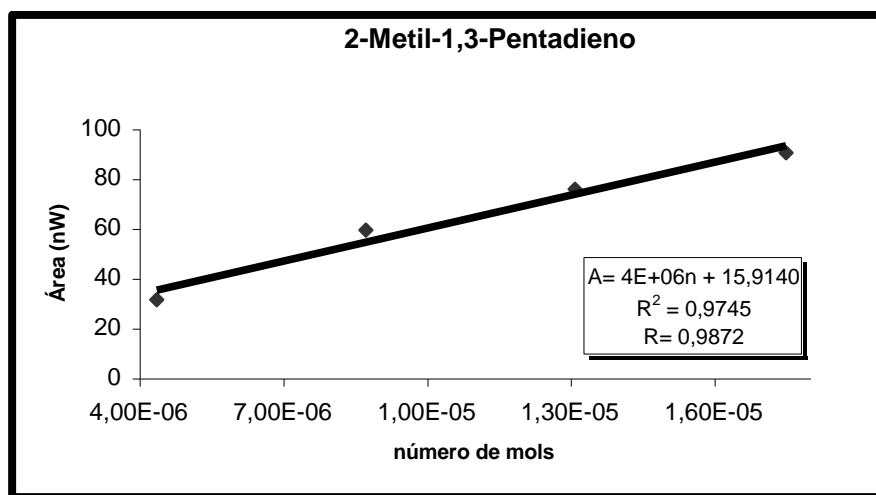
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 µL de solução padrão de *trans*-1,3-pentadieno $1,00 \times 10^{-1}$ mol/L.



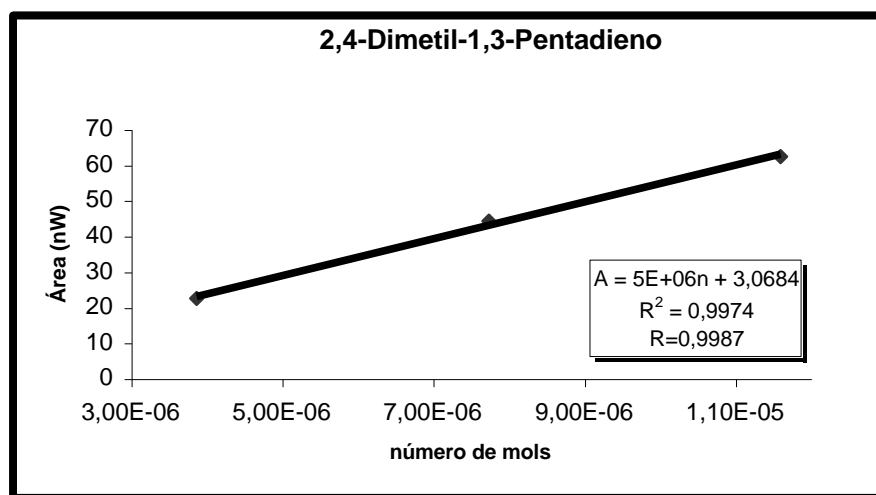
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μL de solução padrão de 2,4-hexadieno $8,76 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

APÊNDICE III

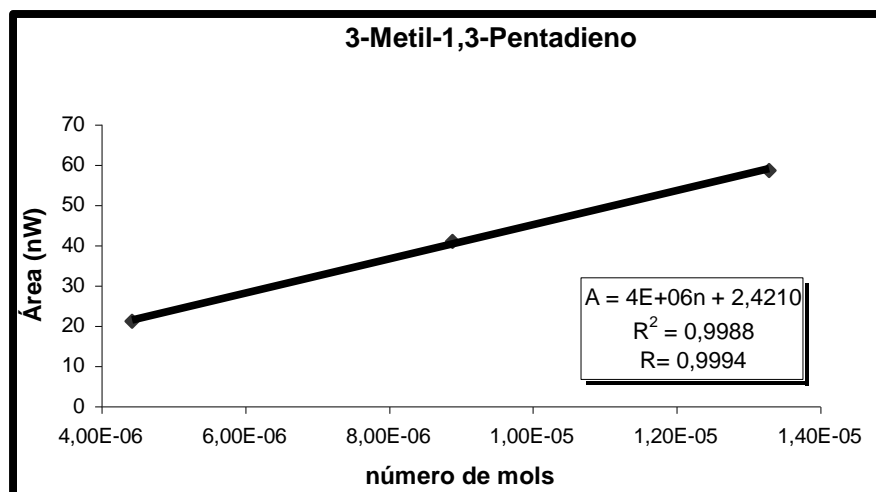
Curvas de Calibração dos Padrões de Dienos Conjugados



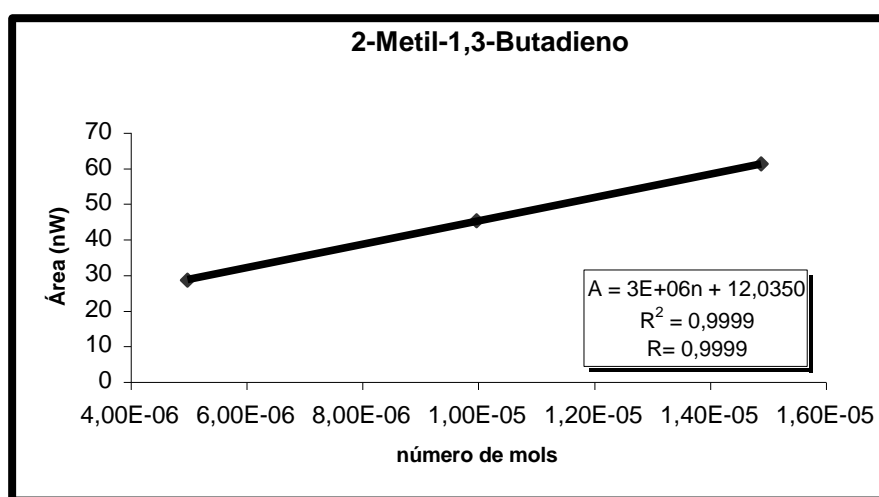
Curva de calibração obtida com solução padrão de 2-metil-1,3-pentadieno $8,74 \times 10^{-2}$ mol/L em DMF em 09/04/2003.



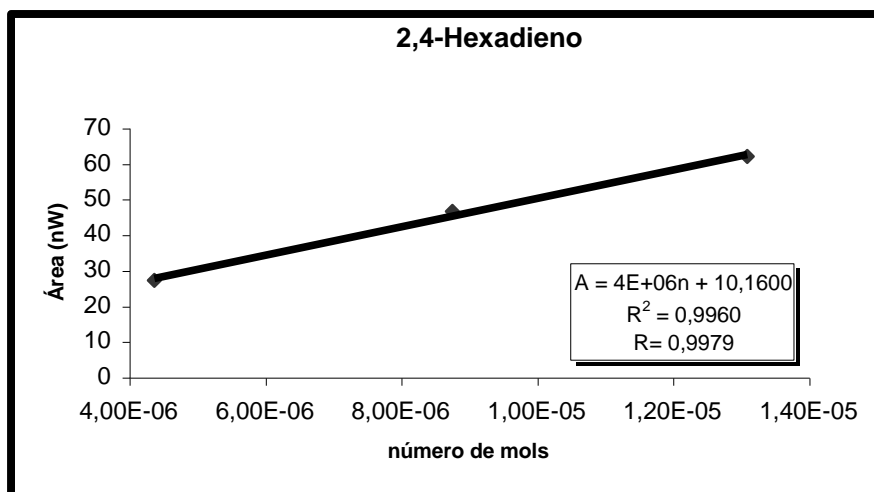
Curva de calibração obtida com solução padrão de 2,4-dimetil-1,3-pentadieno $7,74 \times 10^{-2}$ mol/L em DMF em 11/04/2003.



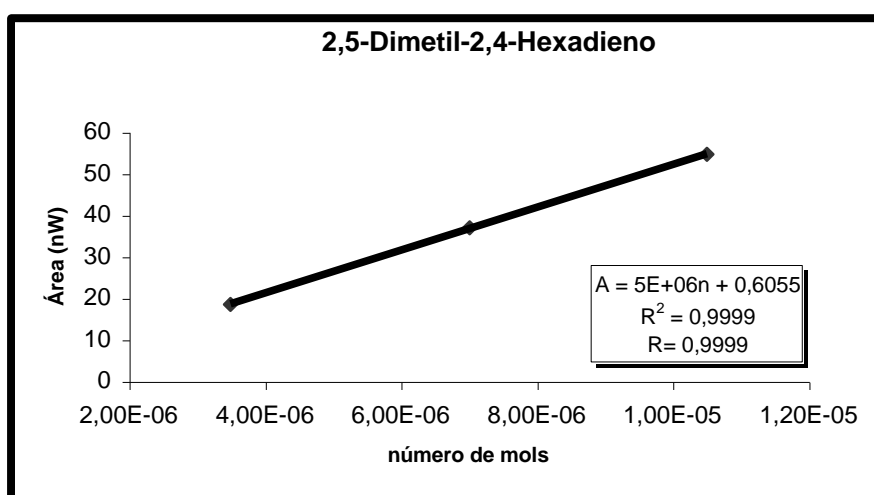
Curva de calibração obtida com solução padrão de 3-metil-1,3-pentadieno $8,89 \times 10^{-2}$ mol/L em DMF em 11/04/2003.



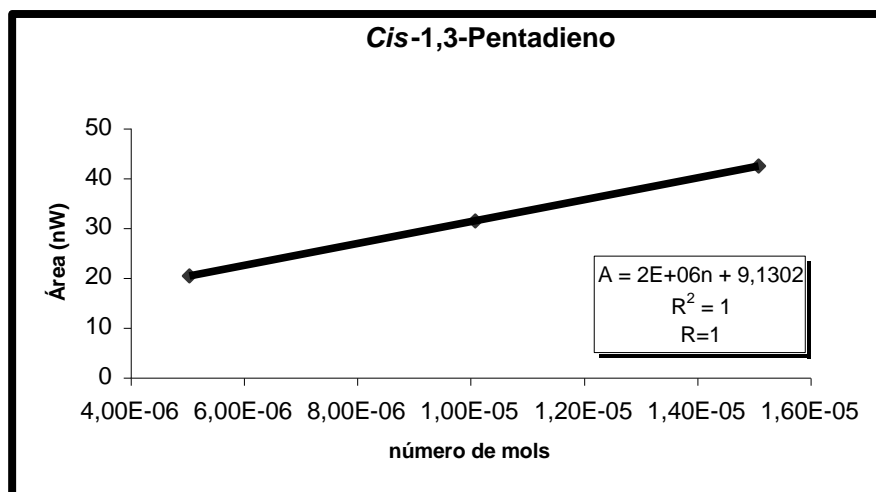
Curva de calibração obtida com solução padrão de 2-metil-1,3-butadieno $9,98 \times 10^{-2}$ mol/L em DMF em 09/04/2003.



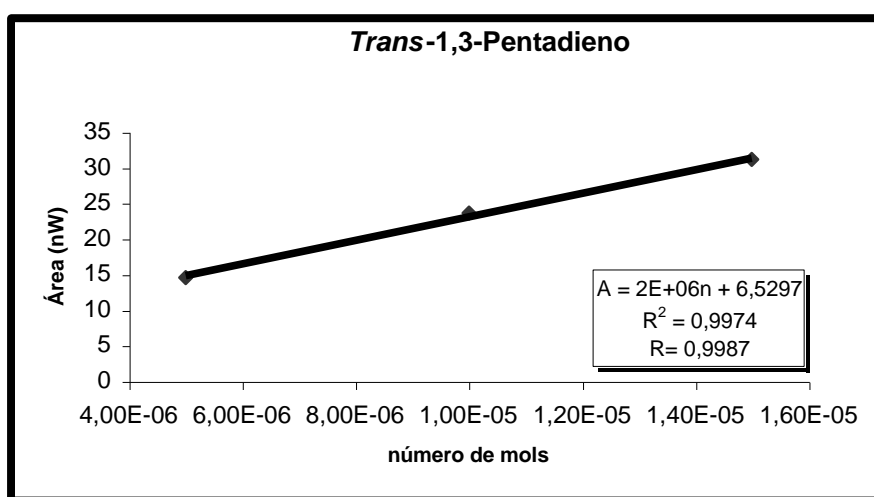
Curva de calibração obtida com solução padrão de 2,4-hexadieno $8,76 \times 10^{-2}$ mol/L em DMF em 11/04/2003.



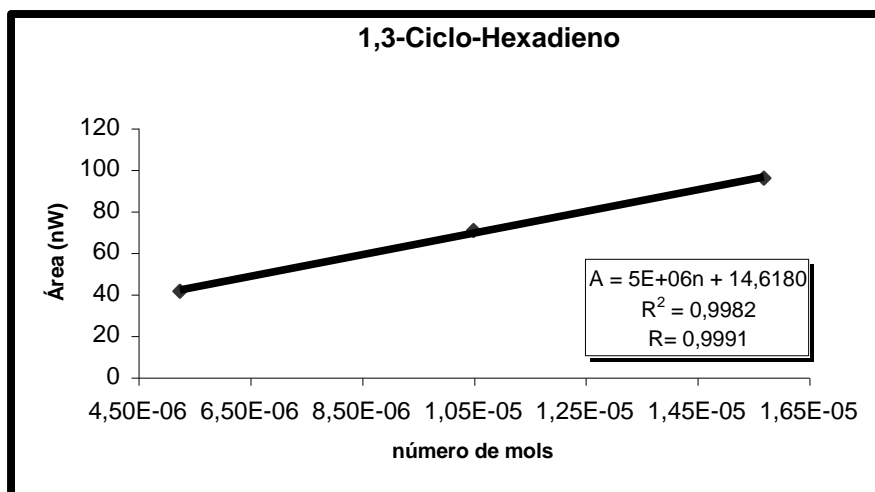
Curva de calibração obtida com solução padrão de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno $7,01 \times 10^{-2}$ mol/L em DMF em 11/04/2003.



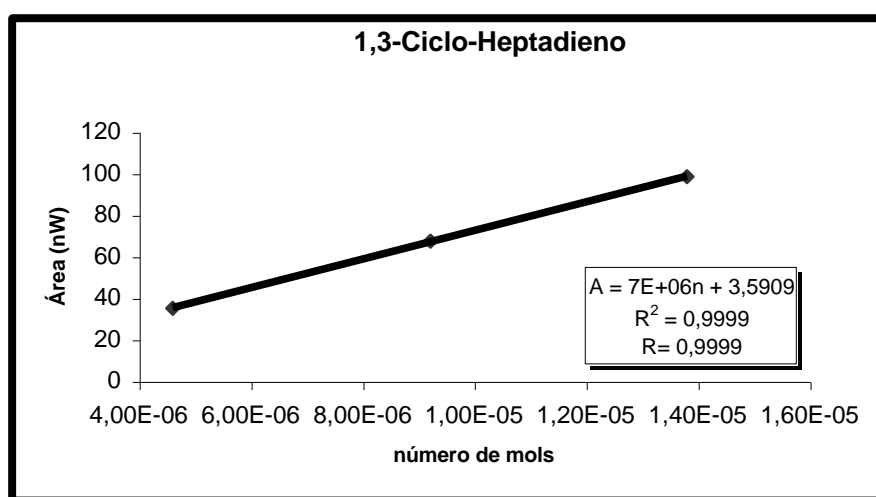
Curva de calibração obtida com solução padrão de *cis*-1,3-pentadieno em DMF $1,01 \times 10^{-1}$ mol/L em 11/04/2003.



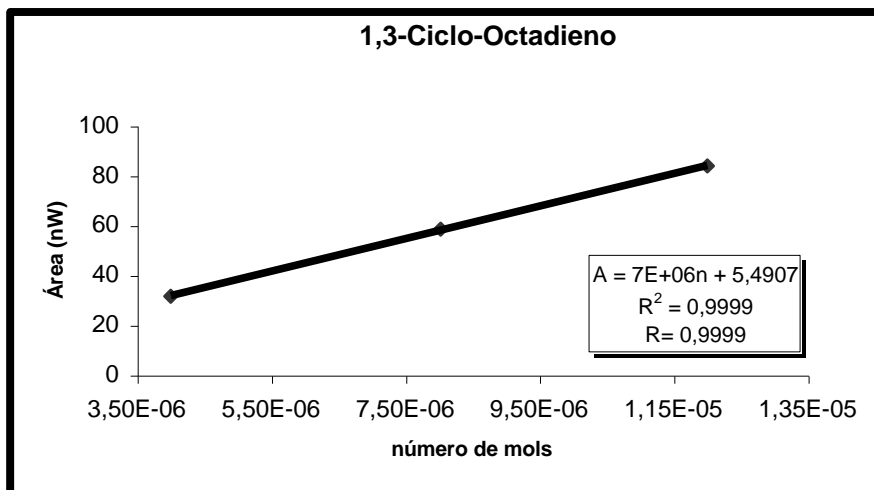
Curva de calibração obtida com solução padrão de *trans*-1,3-pentadieno $1,00 \times 10^{-1}$ mol/L em DMF em 09/04/2003.



Curva de calibração obtida com solução padrão de 1,3-ciclo-hexadieno $1,05 \times 10^{-1}$ mol/L em DMF em 09/04/2003.



Curva de calibração obtida com solução padrão de 1,3-ciclo-heptadieno $9,22 \times 10^{-2}$ mol/L em DMF em 11/04/2003.



Curva de calibração obtida com solução padrão de 1,3-ciclo-octadieno $8,03 \times 10^{-2}$ mol/L em DMF em 09/04/2003.

APÊNDICE IV

Valores Críticos de F de Snedcor para uma prova bilateral ($P=0,05$)

ν_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
ν_2													
1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	976.7	984.9	993.1
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.41	39.43	39.45
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17
4	12.22	10.65	9.979	9.605	9.364	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844	8.751	8.657	8.560
5	10.01	8.434	7.764	7.388	7.146	6.978	6.853	6.757	6.681	6.619	6.525	6.428	6.329
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.695	5.600	5.523	5.461	5.366	5.269	5.168
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761	4.666	4.568	4.467
8	7.571	6.059	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295	4.200	4.101	3.999
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964	3.868	3.769	3.667
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717	3.621	3.522	3.419
11	6.724	5.256	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526	3.430	3.330	3.226
12	6.554	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.607	3.512	3.436	3.374	3.277	3.177	3.073
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250	3.153	3.053	2.948
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	3.209	3.147	3.050	2.949	2.844
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060	2.963	2.862	2.756
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986	2.889	2.788	2.681
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.277	3.156	3.061	2.985	2.922	2.825	2.723	2.616
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866	2.769	2.667	2.559
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817	2.720	2.617	2.509
20	5.871	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.837	2.774	2.676	2.573	2.464

Tabela extraída do MILLER & MILLER, 1993

ν_1 – número de graus de liberdade para o numerador.

ν_2 – número de graus de liberdade para o denominador.

APÊNDICE V

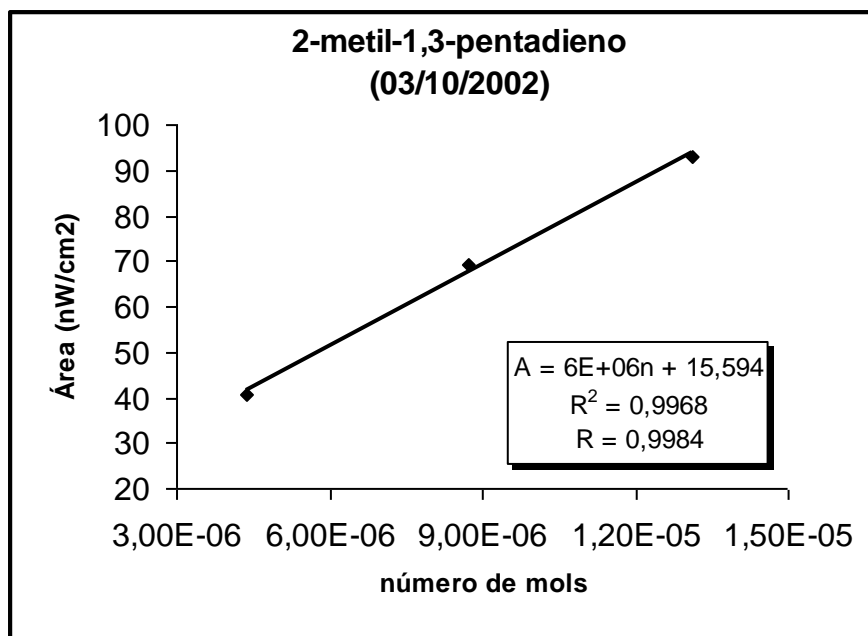
Tabela com a distribuição T de student

Valor de t para um intervalo de confiança de	90%	95%	98%	99%
Valor crítico de t para valores de P de	0,10	0,05	0,02	0,01
Número de graus de liberdade				
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

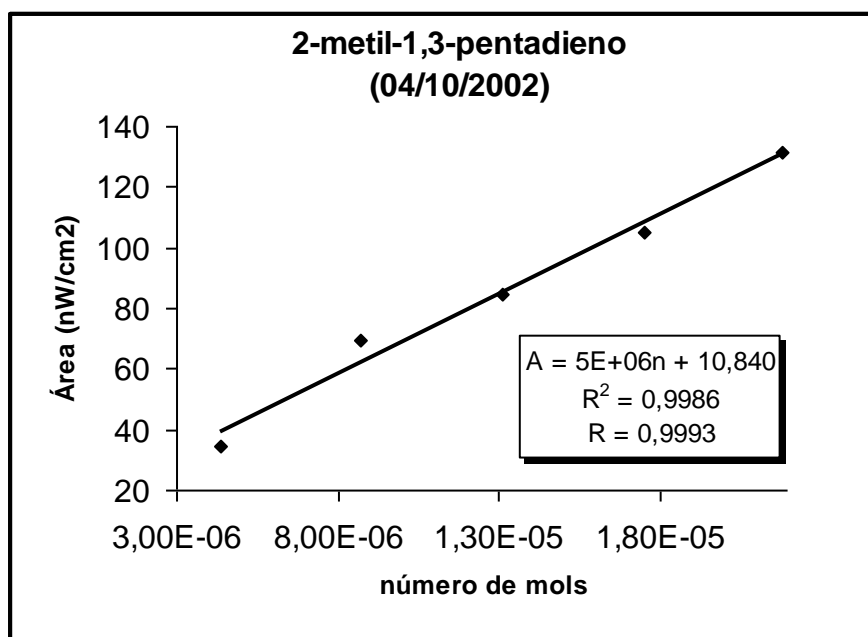
Tabela extraída do MILLER & MILLER, 1993

APÊNDICE VI

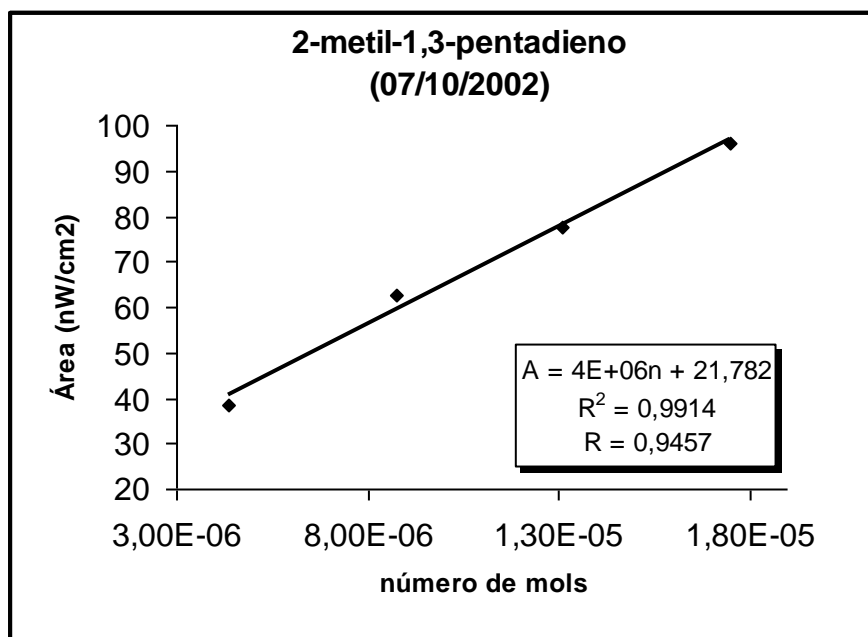
Curvas de Calibração obtidas com solução padrão de 2-metil-1,3-pentadieno
 $8,74 \times 10^{-2}$ mol/L em DMF



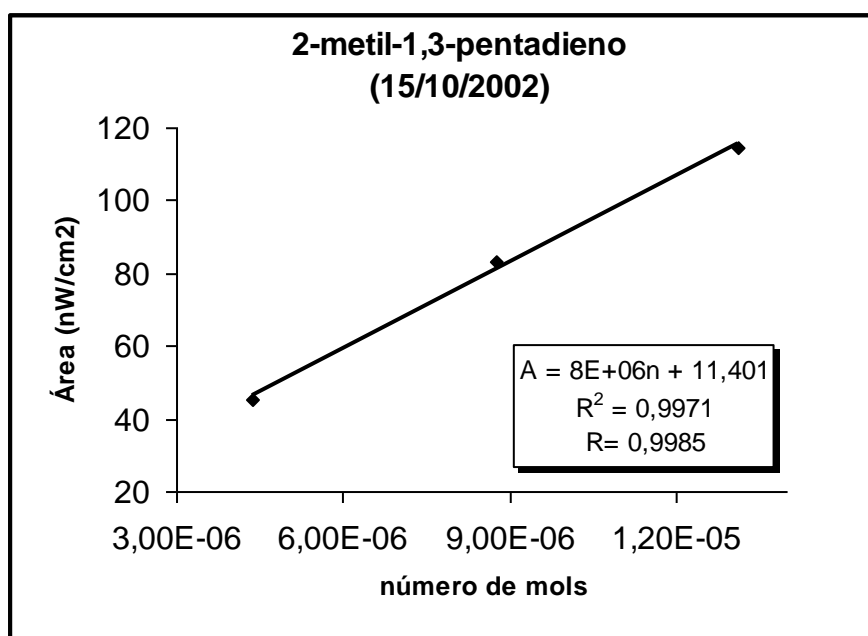
Nº de mols	Área (nW)
4,37E-06	40,78
8,74E-06	69,38
1,31E-05	92,79



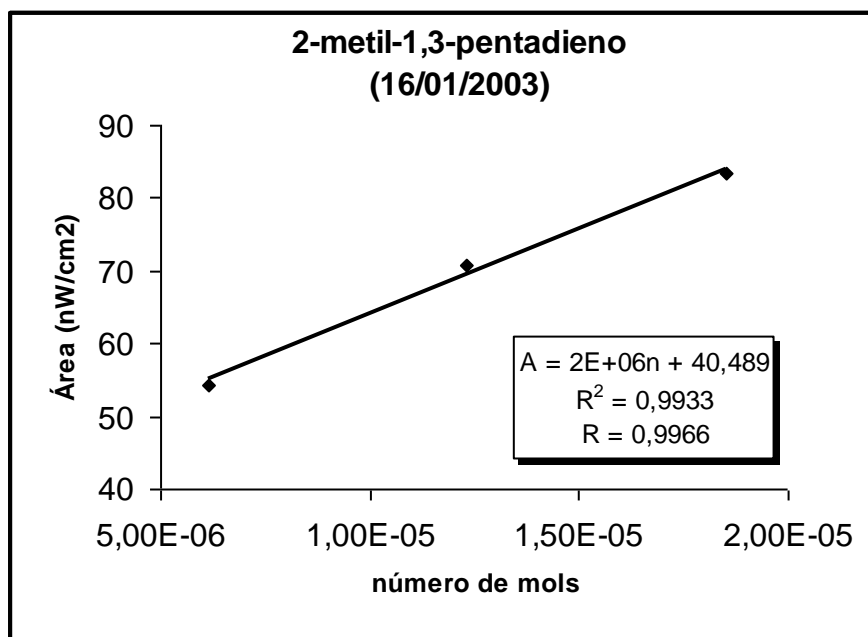
Nº de mols	Área (nW)
4,37E-06	34,48
8,74E-06	69,46
1,31E-05	84,52
1,75E-05	105,05
2,18E-05	131,24



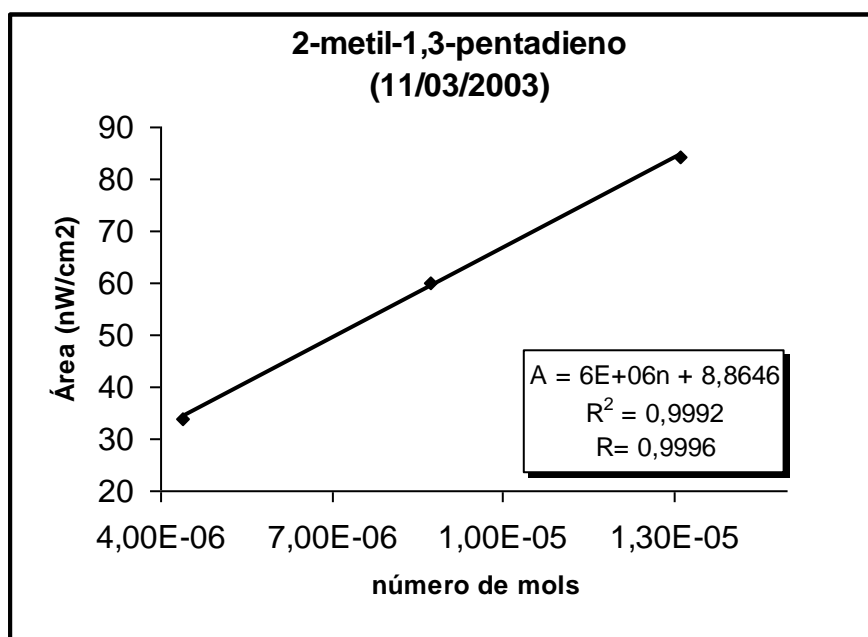
Nº de mols	Área (nW)
4,37E-06	38,54
8,74E-06	62,51
1,31E-05	77,44
1,75E-05	96,10



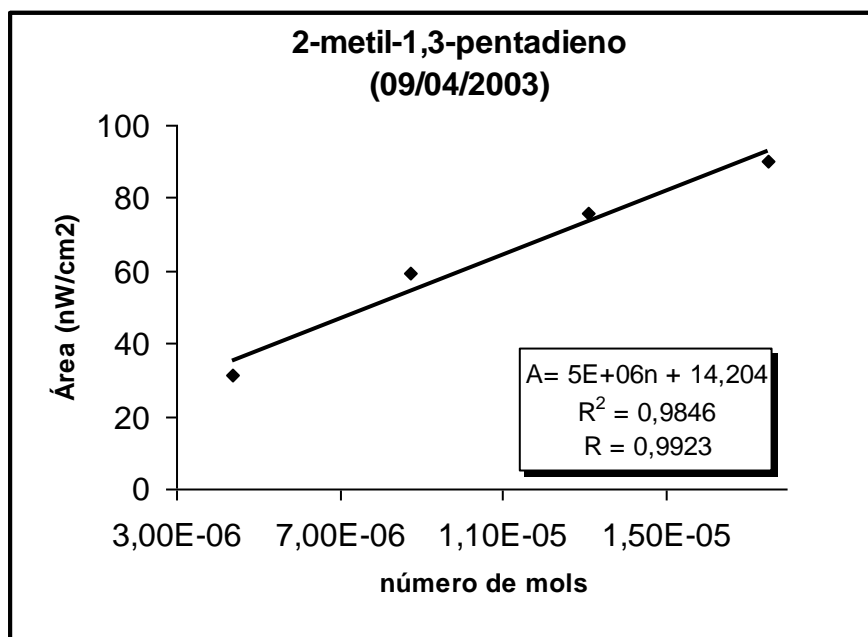
Nº de mols	Área (nW)
4,37E-06	45,05
8,74E-06	82,99
1,31E-05	114,42



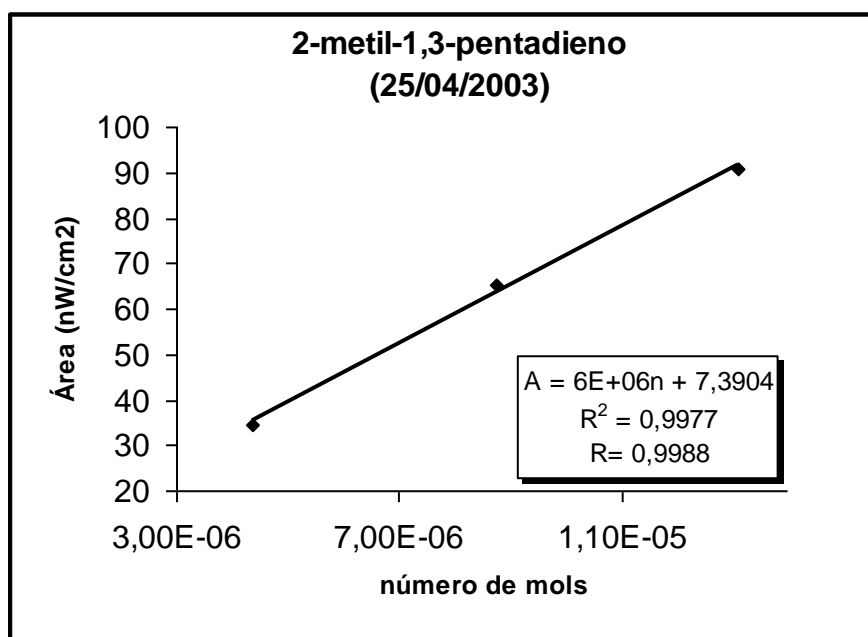
Nº de mols	Área (nW)
6,17E-06	54,31
1,23E-05	70,80
1,85E-05	83,33



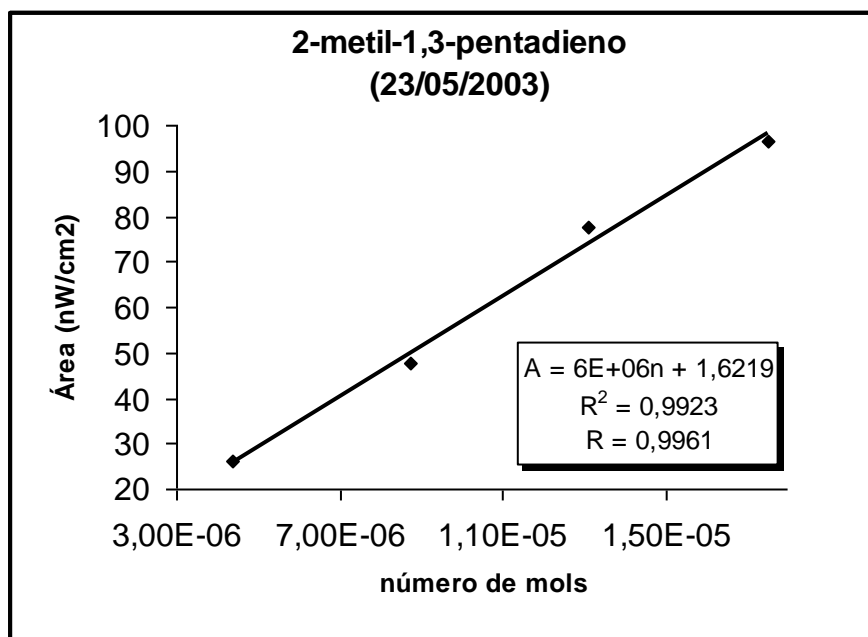
Nº de mols	Área (nW)
4,37E-06	33,70
8,74E-06	60,17
1,31E-05	84,13



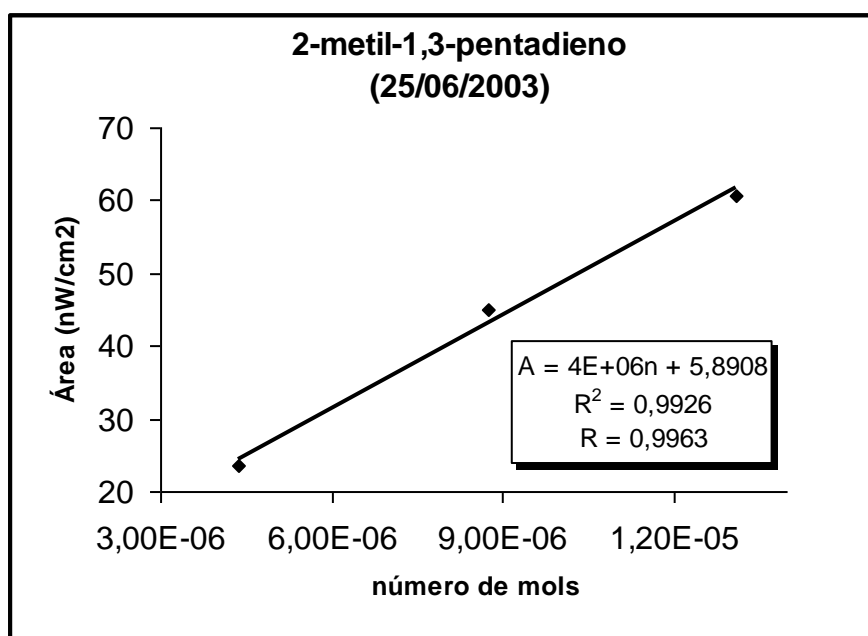
Nº de mols	Área (nW)
4,37E-06	31,40
8,74E-06	59,14
1,31E-05	75,75
1,75E-05	90,22



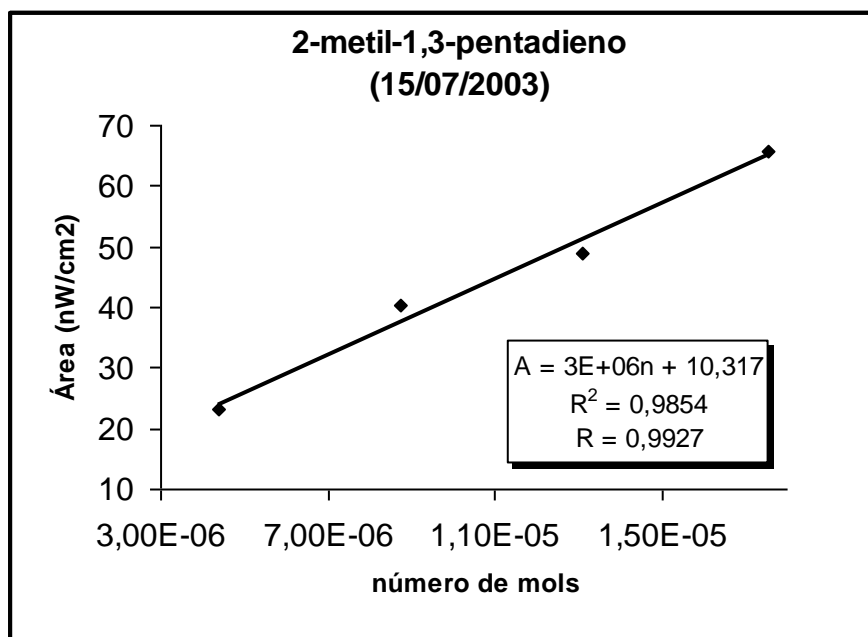
Nº de mols	Área (nW)
4,37E-06	34,67
8,74E-06	65,08
1,31E-05	90,72



Nº de mols	Área (nW)
4,37E-06	26,00
8,74E-06	47,54
1,31E-05	77,65
1,75E-05	96,42



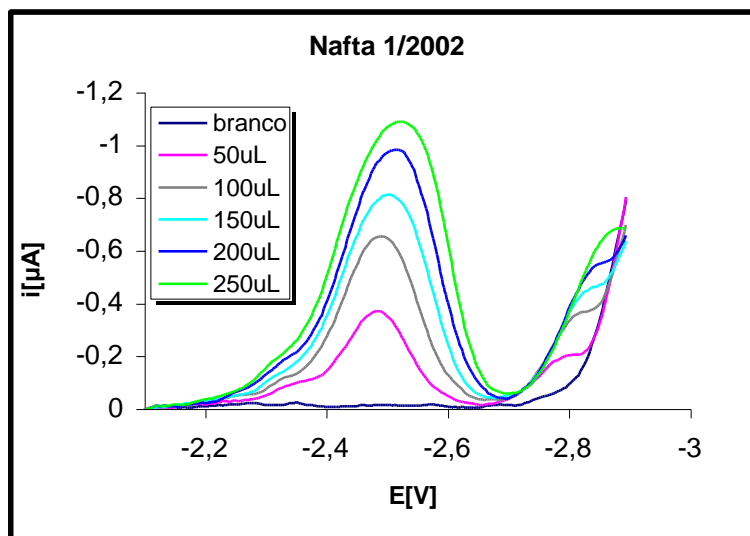
Nº de mols	Área (nW)
4,37E-06	23,57
8,74E-06	44,95
1,31E-05	60,75



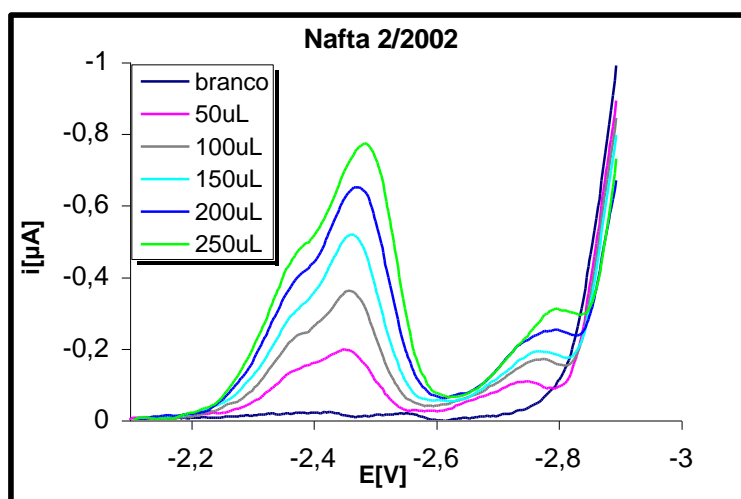
Nº de mols	Área (nW)
4,37E-06	23,03
8,74E-06	44,22
1,31E-05	48,86
1,75E-05	65,70

APÊNDICE VII

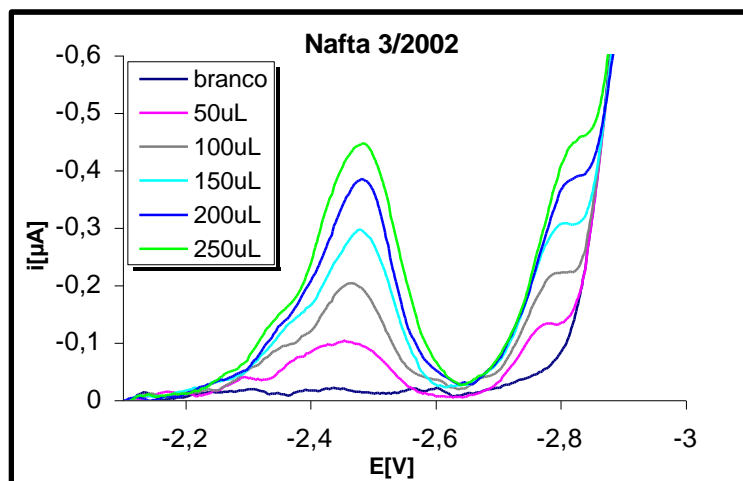
Curvas Voltamétricas das amostras de nafta



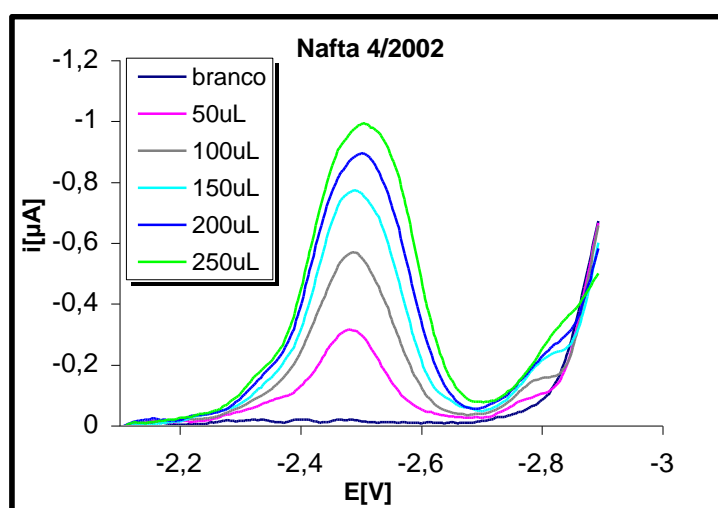
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μL da nafta 1/2002.



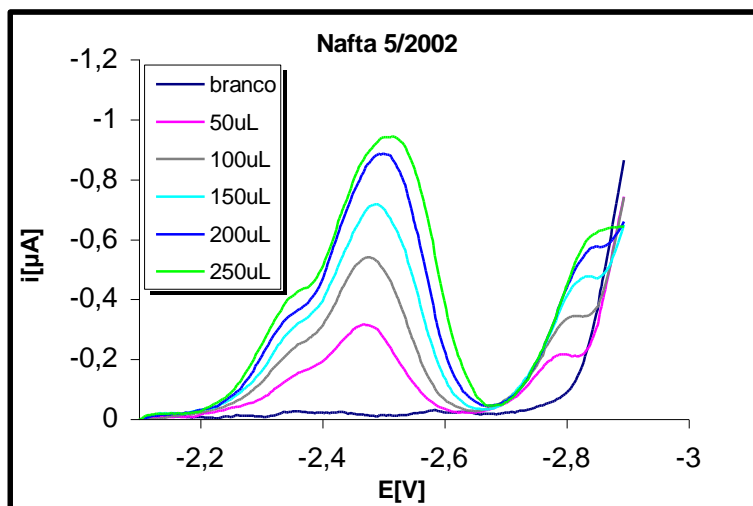
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μL da nafta 2/2002.



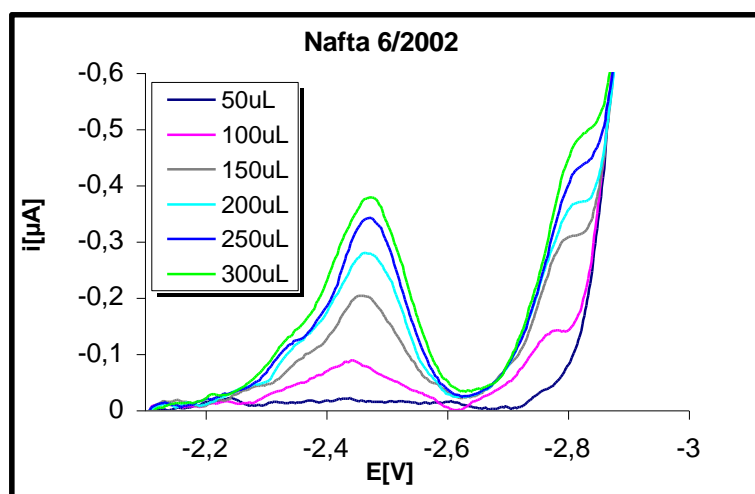
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μ L da nafta 3/2002.



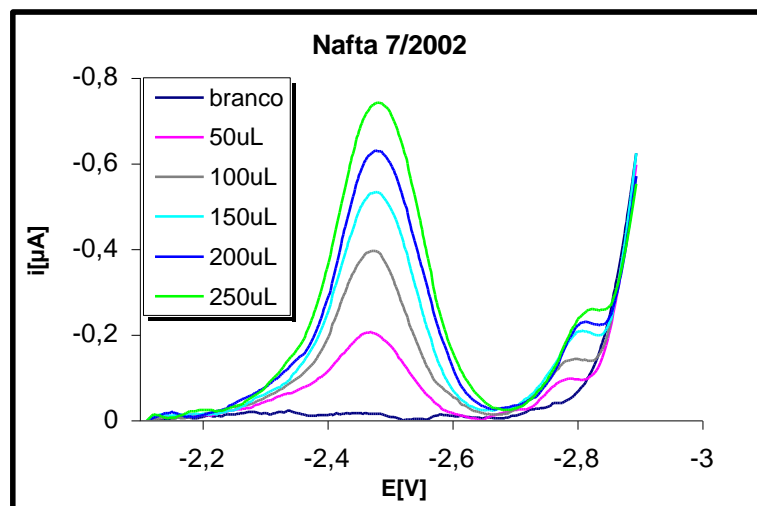
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μ L da nafta 4/2002.



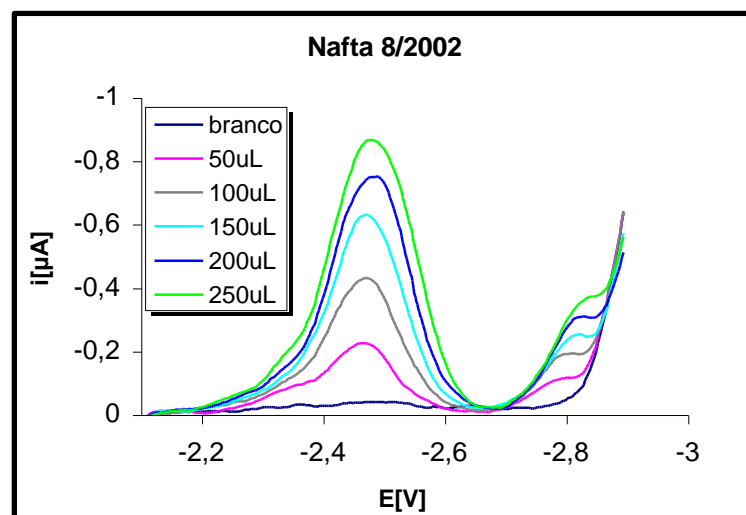
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μ L da nafta 5/2002.



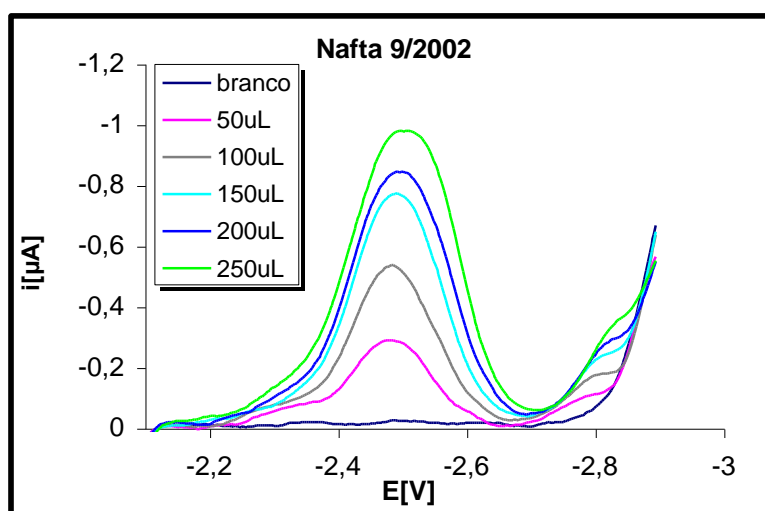
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μ L da nafta 6/2002.



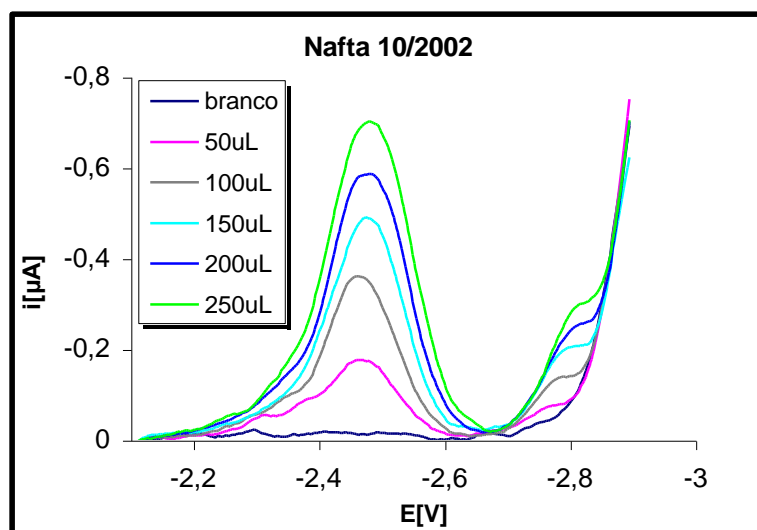
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μ L da nafta 7/2002.



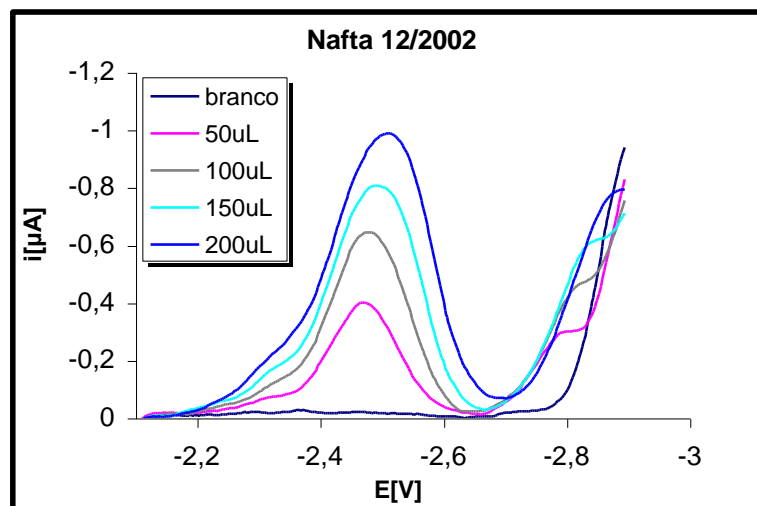
Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μ L da nafta 8/2002.



Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μL da nafta 9/2002.



Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μL da nafta 10/2002.



Curvas corrente (i) versus potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μ L da nafta 12/2002.

APÊNDICE VIII

Resultados das análises de dienos conjugados pelo método voltamétrico em amostras de nafta

Data	Curva de Calibração do Padrão	R ²	R	Amostra	d(g.mL ⁻¹)	Área da amostra (nW)	Valor de Dienos (gl ₂ /100g amostra)
03/10/2002	$A = 6 \times 10^6 n + 15,594$	0,9968	0,9984	1/2002	0,7400	131,38	4,73
				2/2002		73,20	2,35
				3/2002		46,33	1,25
				4/2002		100,33	3,45
				5/2002		117,62	4,17
				6/2002		40,37	1,01
04/10/2002	$A = 5 \times 10^6 n + 10,840$	0,9986	0,9993	7/2002	0,7400	66,98	2,74
				8/2002		74,47	3,12
				9/2002		98,02	4,26
				10/2002		59,39	2,38
				12/2002		130,71	5,87
16/01/2003	$A = 2 \times 10^6 n + 40,489$	0,9933	0,9966	002/2003	0,7400	69,5649	4,52
				003/2003	0,7400	86,8995	6,12
				004/2003	0,7400	123,9259	10,74
				005/2003	0,7400	87,4309	6,18
				006/2003	0,7400	47,4213	0,88
				007/2003	0,7433	120,6798	9,23
				008/2003	0,7442	89,6689	6,44
				009/2003	0,7400	102,8845	8,05
				010/2003	0,7400	118,4740	10,29
				011/2003	0,7225	43,7903	1,24
11/03/2003	$A = 6 \times 10^6 n + 8,8646$	0,9992	0,9996	012/2003	0,7400	75,4211	2,89
				013/2003		76,3168	2,93
				014/2003		43,7381	1,51
				015/2003		64,2126	2,40
				016/2003		80,6780	3,11
				017/2003		113,0372	4,52
				018/2003		3,8638	< 0,39
				019/2003		2,8022	< 0,39
09/04/2003	$A = 5 \times 10^6 n + 14,204$	0,9846	0,9923	020/2003	0,7400	6,1217	< 0,39
				021/2003		5,9773	< 0,39
				022/2003		62,5466	3,31
				023/2003		61,2867	3,23
				024/2003		46,2111	2,20

Data	Curva de Calibração do Padrão	R ²	R	Amostra	d(g.mL ⁻¹)	Área da amostra (nW)	Valor de Dienos (gl ₂ /100g amostra)
23/05/2003	$A = 6 \times 10^6 n + 1,6219$	0,9923	0,9961	025/2003	0,7400	94,9413	5,08
				026/2003		23,0506	1,28
				027/2003		39,1909	2,15
				028/2003		60,1824	3,35
				029/2003		108,4579	6,13
				030/2003		99,6779	5,61
				031/2003		241,0450	13,69
				032/2003		204,4713	11,59
				033/2003		209,1694	11,86
				034/2003		118,8094	6,70
25/06/2003	$A = 4 \times 10^6 n + 5,8908$	0,9926	0,9963	035/2003	0,7400	82,7740	6,50
				036/2003		56,0144	4,38
				037/2003		23,7840	1,24
				038/2003		82,9096	6,49
15/07/2003	$A = 3 \times 10^6 n + 10,317$	0,9854	0,9927	039/2003	0,7400	68,6350	6,58
				040/2003		65,7455	6,06
				041/2003		89,0341	8,88
				042/2003		63,3407	5,98

APÊNDICE IX

Resultados das análises de dienos conjugados pelo método voltamétrico em amostras de nafta dopadas com diferentes padrões

Data	Curva de Calibração do Padrão	R ²	R	Código da Amostra	d(g.mL ⁻¹)	Área da amostra (nW)	Valor de Dienos (gl ₂ /100g amostra)
07/10/2002	$A = 4 \times 10^6 n + 21,782$	0,9914	0,9957	A	0,7400	92,06	4,27
				B		69,35	2,91
				C		121,54	6,11
				D		115,16	5,72
				E		79,24	3,52