

Estimativa de dienos conjugados em nafta craqueada e seu produto hidrogenado por cromatografia gasosa com calibração multivariada

Aline Telma Benatto¹
Carlos Itsuo Yamamoto²

Resumo

Para a produção de gasolina com baixo teor de enxofre, a nafta craqueada precisa ser hidrotratada. No entanto, antes deste processo, é necessário reduzir a quantidade de dienos conjugados presentes nesta corrente por conversão em compostos menos reativos, como as olefinas. Portanto, a quantificação desses compostos é imprescindível para a Unidade de Hidrogenação Seletiva (SHU) tanto para nafta craqueada quanto para produto hidrogenado. O objetivo deste trabalho é propor uma metodologia para a quantificação dos dienos conjugados nestas correntes de nafta utilizando a técnica de cromatografia gasosa associada à norma de referência UOP-326 por meio de calibração multivariada pelo método *Partial Least Squares* (PLS). Esta metodologia apresenta um potencial considerável de redução de tempo de análise e diminuição da relação homem-hora, devido à automação do procedimento experimental. Em um universo de 102 amostras de nafta, divididas em dois grupos, A e B, dois modelos de calibração foram criados e tiveram seus desempenhos avaliados. O modelo obtido para as naftas A e B e separadamente apenas para a nafta B apresentou boa correlação, com fatores de correlação de 0,940 e 0,748, respectivamente, resultando em baixos valores de erro de predição para os conjuntos de amostras utilizadas para validação externa, 0,48 e 0,19, respectivamente.

Palavras-chave: Nafta craqueada; Dienos conjugados; Calibração multivariada.

Abstract

For the production of gasoline with low sulfur content, the cracked naphtha needs to be hydrotreated. However, prior to this process it is necessary to reduce the amount of conjugated dienes present in this stream by conversion to less reactive compounds such as olefins. Therefore, the quantification of these compounds is indispensable for the Selective Hydrogenation Unit (SHU) for both cracked naphtha and hydrogenated product. The goal of this work is proposing a

¹ Graduada em Química pela UFPR e mestranda em Engenharia e Ciências dos Materiais pela mesma Universidade. E-mail: alinebenatto@hotmail.com

² Graduado em Engenharia Química pela USP e mestrado e doutorado também em Engenharia Química pela USP

methodology for the conjugated dienes quantification in these naphtha streams using the gas chromatography technique associated to the reference standard UOP-326 by means of multivariate calibration using the method PLS, with a considerable potential of analysis time and man-hour ratio reducing, due to the automation of experimental produce. In a universe of 102 naphtha samples divided in two types, A and B, two calibration models were created and had their performance evaluated. The model obtained for both naphthas A and B and separately only for naphtha B showed good correlation, with correlation factors of 0.940 and 0.748, respectively, resulting in low prediction error values for the samples sets used for external validation, 0.48 and 0.19, respectively.

Keywords: Cracked naphtha; Conjugated dienes; Multivariate calibration.

1 Introdução

A produção de gasolina com baixo teor de enxofre requer o tratamento da corrente da nafta craqueada na Unidade de Hidrodesulfurização (HDS). No entanto, esta corrente de nafta possui grande quantidade de dienos conjugados, compostos bastante indesejáveis devido à sua reatividade, aumentando a formação de goma durante o processo de armazenamento do combustível e promovendo a desativação do catalisador utilizado na HDS para redução do teor de enxofre, e entupimento de o leito catalítico. A formação de polímeros é a principal causa de paradas das unidades de processo de craqueamento da nafta (FAN et al., 2013; MIGUEL, 2010; PEREIRA et al., 2006). Considerando que o catalisador é composto por um material de alto valor agregado, a preservação de sua atividade permite um processo mais barato além de garantir um produto com a qualidade desejada (DO BRASIL et al., 2014).

A fim de evitar os efeitos indesejáveis mencionados acima e controlar a qualidade das correntes processadas na Unidade de Hidrogenação Seletiva (SHU), vários métodos analíticos alternativos para quantificar os dienos conjugados em misturas de hidrocarbonetos podem ser encontrados na literatura, mas nenhum deles tem tornou-se usual em laboratórios de análise de combustível, seja pela complexidade da análise, necessidade de aquisição de equipamentos, ou mesmo pela dificuldade de aquisição de padrões representativos da amostra a ser analisada (ALBUQUERQUE, 2007; ANDRADE et al., 2010; HILGEMANN et al., 2011; LÓPEZ-GARCÍA et al., 2007;

NASCIMENTO et al., 2007; MEDEIROS et al., 2011; VIJAY et al., 2017; YADAV et al., 2018). A determinação do Valor de Dienos (VD) pelo mecanismo de reação de Diels-Alder proposto pelas normas internacionais UOP-326, e IFP-9407 são as metodologias mais usuais e recomendadas, considerando que a determinação direta destes compostos é impraticável. Por outro lado, além de serem procedimentos demorados, possuem alto consumo de solvente, grande período de manipulação e controle de temperatura, o que pode levar a erros na quantificação (ANDRADE et al., 2010).

Tendo em vista a demanda por metodologias otimizadas para que a unidade operacional tenha uma resposta rápida sobre a qualidade de seus produtos, há necessidade de procedimentos alternativos para esta quantificação com técnicas simplificadas e confiáveis. Sendo assim, a cromatografia gasosa, que é rotineiramente utilizada em laboratórios de análise de combustível para determinar a composição de amostras de gasolina, apresenta-se como uma boa alternativa. Uma das normas utilizadas para esta quantificação é a ASTM-6730, que determina os tipos de hidrocarbonetos presentes nas amostras e permite a relação com a quantidade de dienos conjugados presentes nas amostras de naftas.

O objetivo deste estudo é propor uma metodologia para a quantificação dos dienos conjugados nas correntes de nafta que compõe a SHU, utilizando a técnica de cromatografia gasosa, com o auxílio do programa de Análise Detalhada de Hidrocarbonetos (DHA), associado com a metodologia da norma internacional UOP-326 pela ferramenta PLS.

2 Materiais e Métodos

2.1 Amostras

Um conjunto de 102 amostras de nafta foi coletado em uma refinaria do sul do Brasil entre janeiro e novembro de 2018. Dois pontos diferentes da SHU foram escolhidos para a quantificação dos dienos conjugados, sendo a nafta craqueada o ponto A e produto hidrogenado o ponto B.

2.2 Valor de Dieno (VD)

O VD foi determinado para cada uma das 102 amostras de acordo com o procedimento da norma UOP-326. Os dienos conjugados da amostra reagem com anidrido maleico em excesso por três horas com fervura suave. O anidrido maleico que não reagiu é hidrolisado, formando ácido maleico, e é extraído do meio de reação com metil-terc-butil-éter (MTBE) e titulado com solução de hidróxido de sódio. Aparelhos, reagentes e soluções, bem como suas purezas, foram selecionados de acordo com a descrição da norma.

O VD é definido como o número em gramas de iodo equivalente à quantidade de anidrido maleico que reagiu com 100 g de amostra nas condições de reação descritas acima e é obtido através da equação 1, em que **A** é o volume (em mL) de NaOH necessário para titular a amostra, **B** é o volume (em mL) de NaOH necessário para a titulação do branco, **M** é a concentração da solução de NaOH, expressa em mol.L⁻¹, e **W** é a massa (em g) da amostra (UOP-326, 1982).

$$DV = \frac{(B-A)(M)(12.69)}{W} \quad (1)$$

2.3 Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama

O teor de hidrocarbonetos das mesmas amostras de nafta foi determinado por cromatografia gasosa usando um equipamento Agilent Technologies, modelo 7890A com sistema de injeção split/splitless, equipado com uma coluna capilar (controles analíticos, número de peça 25190.300) de 100 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e revestido com filme de metil silicone de 0,50 µm e Detector de Ionização de Chama (FID). As condições cromatográficas foram baseadas na norma ASTM D-6730-16.

A análise cromatográfica foi realizada simultaneamente com o procedimento da norma UOP-326, para garantir que a composição da amostra analisada fosse a mesma. As naftas utilizadas continham grande quantidade de compostos leves, que poderiam ser volatilizados com o tempo devido à manipulação, além de ocorrer a decomposição de alguns componentes.

O registro e a avaliação dos resultados foram processados com os softwares DHA Online e Dragon_DHA©. O software Dragon_DHA fornece a porcentagem em massa (% em massa) dos grupos de hidrocarbonetos.

Parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos (PIONA) e resultados não identificados foram usados para calibração multivariada.

2.4 Método PLS

Para construir o PLS, os resultados obtidos na análise de cromatografia gasosa foram utilizados para cada grupo de hidrocarbonetos nas amostras de nafta. As matrizes X e Y foram construídas pelos dados obtidos na cromatografia gasosa e o método de referência UOP-326, respectivamente.

Os modelos PLS foram avaliados de acordo com os parâmetros RMSECV (*Root of the Mean Square Error Cross Validation*) e RMSEP (*Root of the Mean Square Error of Prediction*), conforme definido nas equações 2 e 3 (FERREIRA, 2015; RODRIGUES et al. 2018):

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (y_p - y_m)^2}{I}} \quad (2)$$

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^P (y_p - y_m)^2}{P}} \quad (3)$$

Em que i é o número de amostras utilizadas na validação cruzada pelo método *Leave-one-out*, y_p e y_m são respectivamente o DV previsto pelo modelo e o VD medido pelo método de referência UOP-326. Na equação 3, p é o número de amostras usadas no conjunto de validação externa.

Os modelos foram processados em ambiente Matlab 7.0.1, com o pacote PLSR Toolbox 3.0 e utilizando o algoritmo *Non-Interactive Partial Least Squares* (NIPLS).

3 Resultados e Discussão

3.1 Valor de Dienos

A maior parte dos resultados de VD obtidos para a nafta coletada no ponto A concentrou-se na faixa de 2,80 a 4,90 g l₂.100 g⁻¹ de amostra. Já para as amostras de nafta B, os resultados variaram de 0,50 g l₂.100 g⁻¹ a 2,00 g l₂.100 g⁻¹ de amostra. Essas diferenças no valor de VD eram esperadas pelo fato das amostras pertencerem a diferentes pontos de controle do processo na SHU, portanto, possuem concentração diferente de dienos. As amostras

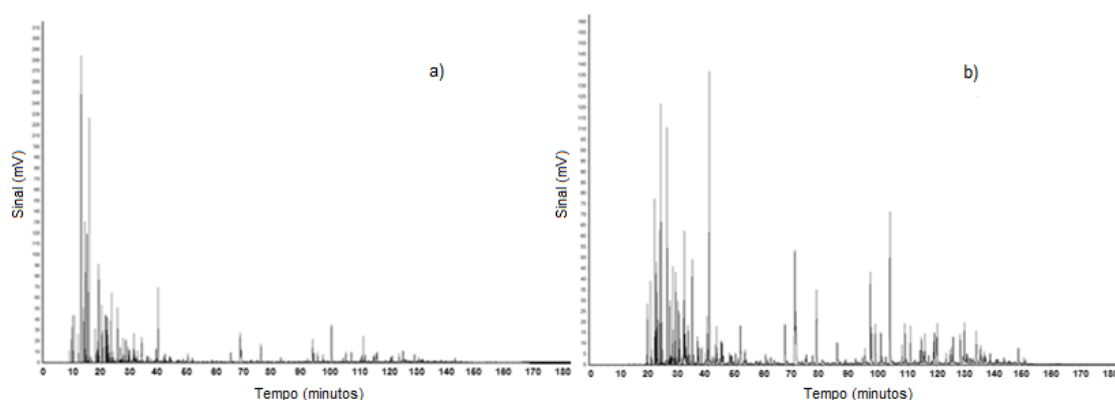
coletadas no ponto A possuem maior teor de olefinas e, conseqüentemente, maior teor de dienos conjugados. Enquanto que o ponto B, que representa o produto de saturação da nafta, possui quantidade reduzida de dienos conjugados (SRINIVAS et al., 2017).

3.2 Análise Cromatográfica

A identificação dos compostos presentes nas naftas foi realizada com auxílio do software de Análise Detalhada de Hidrocarbonetos, que conta com um banco de dados de cerca de 450 componentes. O processamento de dados resultou na determinação dos grupos de hidrocarbonetos: Parafinas (P), Iso-parafinas (I), Olefinas (O), Naftênicos (N) e Aromáticos (A) e não identificados (NI), que representa o grupo de hidrocarbonetos que ainda não foram identificados pela ciência.

O perfil de eluição das amostras de nafta do tipo A (Figura 1a) indica a presença de hidrocarbonetos leves, especialmente compostos da cadeia carbônica alifática contendo entre 6 e 8 carbonos, enquanto as amostras de nafta do tipo B (Figura 1b) é composta por cadeias carbônicas leves e pesadas contendo entre 5 e 12 átomos de carbonos, sendo observada ao longo do cromatograma. Por outro lado, a quantidade relativamente grande de componentes com natureza química semelhante nas naftas resulta em uma separação cromatográfica ineficiente, gerando cromatogramas com picos coeluídos que não podem ser caracterizados por DHA, o que torna a determinação direta dos dienos conjugados por cromatografia gasosa inviável. Normalmente, esses compostos não identificados são hidrocarbonetos contendo nitrogênio e enxofre, bem como olefinas e aromáticos. Não é possível identificar cerca de 8% dos componentes de amostras de gasolina, pois são compostos que ainda não foram incorporados ao banco de dados (CÔCCO et al., 2005).

Figura 1. Cromatograma típico para amostras de nafta do tipo A (a) e naftas do tipo B (b).

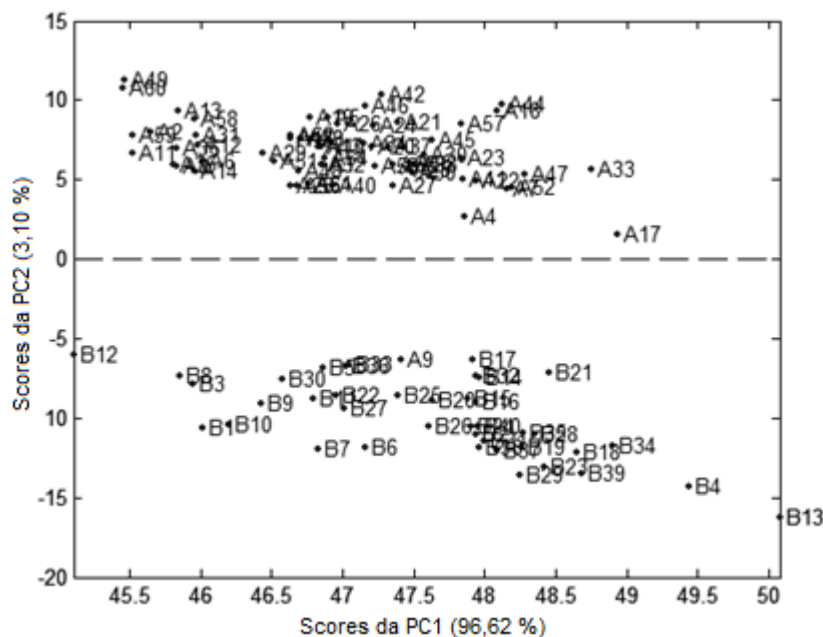


3.3 Calibração Multivariada

Durante o processo de modelagem foi realizada a Análise de Componentes Principais (PCA) para observar padrões de reconhecimento como diferenças e semelhanças dentro do conjunto de amostras.

O PCA construído com duas componentes principais (PCs) foi capaz de explicar 99,73% da variação dos dados sem o pré-tratamento dos dados. Vale ressaltar que para os casos em que pré-tratamentos foram empregados, como auto escalonamento, centragem na média e normalização, bem como o uso de maior número de componentes principais, não foi obtido ganho significativo na variância explicada. Apenas duas componentes principais distinguiram os dois tipos de nafta utilizados, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2. Gráfico de scores da PC 1 vs. PC 2 para a nafta A e B.



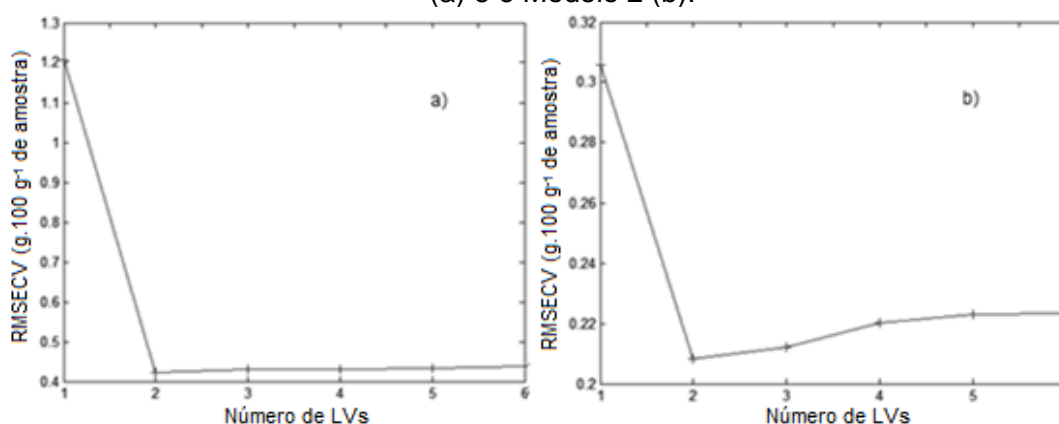
Utilizando a ferramenta PLS, três modelos foram construídos. O modelo obtido com base exclusivamente em amostras de nafta A apresentou baixa correlação, 0,62, entre VD e grupos de hidrocarbonetos tanto para o conjunto de calibração quanto para o conjunto de predição, e um alto valor de erro de predição (2,691) considerando a faixa de concentração utilizada, portanto, foi desconsiderado na discussão deste trabalho.

Os conjuntos de calibração e predição foram separados após a aplicação de PCA para os dois modelos considerados, seguindo a recomendação do número de amostras do conjunto de validação externa ter pelo menos 30% do número de amostras do conjunto de calibração (FERREIRA, 2015; LIU et al., 2018). O modelo 1 foi composto por 77 amostras dos dois tipos de nafta para o conjunto de calibração (45 amostras de nafta A e 32 amostras de nafta B), enquanto 25 amostras foram utilizadas para validação (17 amostras de nafta A e 8 amostras de nafta B). Para o Modelo 2, foram consideradas apenas amostras de nafta B, de modo que 30 amostras foram utilizadas para o conjunto de calibração e 10 amostras para validação. Conforme descrito para a análise de PCA, o pré-tratamentos de dados como auto escalonamento e centralização

média foram aplicados durante a modelagem, no entanto, nenhuma melhora significativa de desempenho foi observada em termos de RMSECV.

O número de Variáveis Latentes (*Latent Variables* - LVs) utilizadas para construir cada modelo foi determinado de acordo com o valor obtido para RMSECV, que pode ser observado na Figura 3. O RMSECV permite uma estimativa mais realista do número de LVs (FERREIRA, 2015). Sendo que é desejável o menor valor de LVs possível.

Figura 3. Variação do RMSECV com o número de variáveis latentes para o Modelo 1 (a) e o Modelo 2 (b).

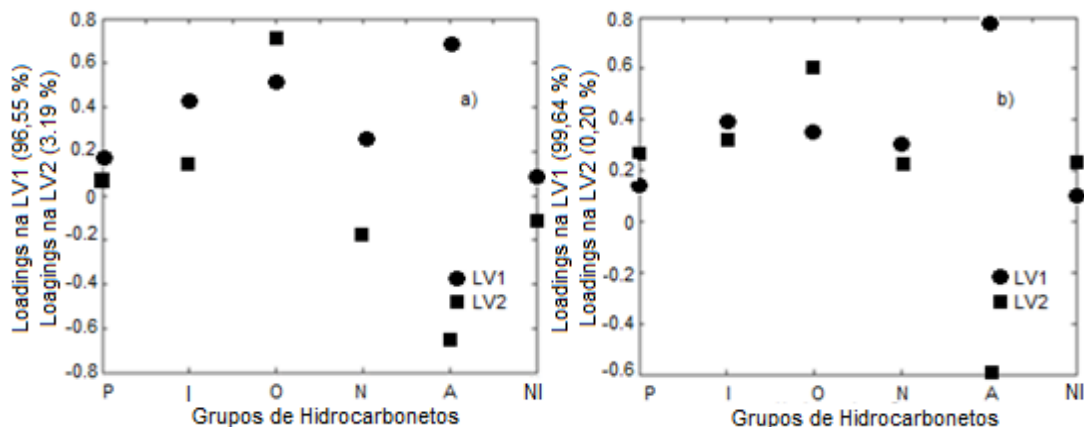


Os dois modelos foram construídos com duas variáveis latentes por este o menor valor de RMSECV obtido, respectivamente, 0,42 e 0,21.

O modelo 1 apresentou a variância explicada em 99,74% para as variáveis independentes e 97,77% para as variáveis dependentes. Por outro lado, o modelo 2 teve a variância dos dados explicada em 99,84% para a matriz X e 97,64% para a matriz Y.

Os gráficos de *Loadings* (Figura 4) apresentam a contribuição relativa de cada variável para a variabilidade dos dados (ALEME et al. 2012), mostrando a influência que cada variável tem nas amostras.

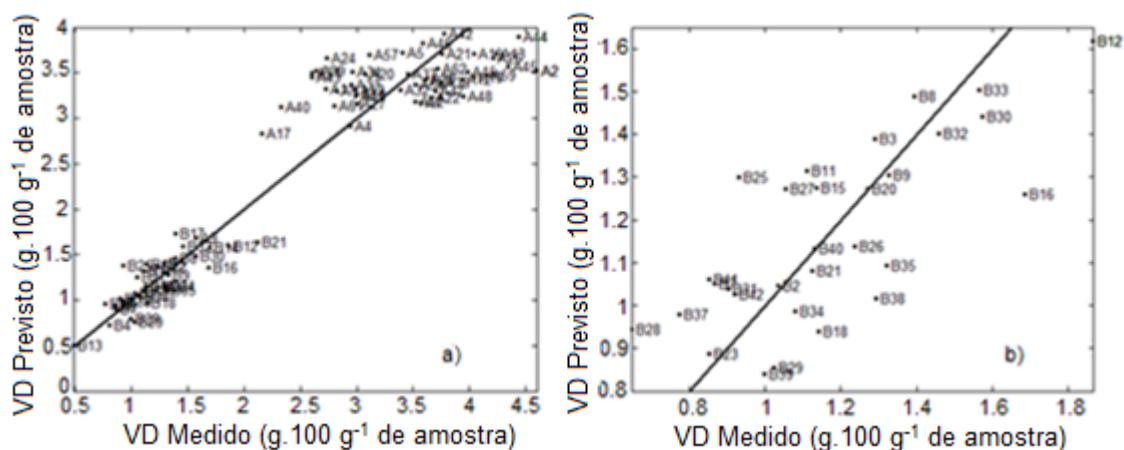
Figura 4. Gráfico de *Loadings* das variáveis (PIONA) para a primeira variável latente (LV1) e a segunda variável latente (LV2) na construção do Modelo 1 (a) e Modelo 2 (b).



Como pode ser visto nas Figuras 4a e 4b, para ambos os modelos, o grupo de aromáticos teve maior influência na LV1 e LV2. Além disso, vale ressaltar que a LV1 teve grande influência tanto para o modelo 1 (responsável por 96,55% da variabilidade dos dados) quanto para o modelo 2 (responsável por 99,64% da variabilidade dos dados).

Os valores de VD previstos versus medidos para cada amostra de conjunto de calibração para ambos os modelos são mostrados na Figura 5.

Figura 5. Valor previsto versus valor medido para o Modelo 1 (a) e Modelo 2 (b).



Para o Modelo 1, as amostras estão concentradas na região equivalente à sua faixa de concentração, uma vez que foi utilizada para prever o VD para os dois tipos de nafta. No caso do Modelo 2, as amostras estão bem distribuídas ao longo da bissetriz do quadrante, não apresentando evidências de erro sistemático (DA SILVA et al., 2015).

Ao processar os modelos de regressão para os conjuntos de amostras separados para validação externa, os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros obtidos para a construção dos modelos.

	Modelo 1	Modelo 2
Pré-tratamentos	Não	Não
Número de Variáveis Latentes	2	2
Coeficiente de correlação (R^2)	0,94	0,75
Variância Explicada-X LV1 (%)	96,55	99,64
Variância Explicada-X LV2 (%)	3,19	0,20
RMSECV	0,42	0,21
RMSEP	0,48	0,19
teste t (t_{calc}) para o conjunto de validação	2,41	1,12
teste t (t_{tab}) para o conjunto de validação	2,06	2,26

Conforme mostrado na Tabela 1, foi observada uma boa correlação entre os valores medidos e previstos para os modelos de calibração e um alto percentual de variância explicada em x, obtido com apenas duas variáveis latentes (99,74% para o Modelo 1 e 99,84% para o Modelo 2).

Na comparação com o modelo 2, o Modelo 1 apresentou o melhor coeficiente de determinação, com valor de 0,94. Embora as amostras utilizadas no conjunto de dados tenham origens distintas (nafta craqueada e produto hidrogenado que compõe a SHU), valores baixos de RMSEP foram obtidos ao se considerar a faixa de calibração de cada tipo de nafta. No entanto, embora o Modelo 2 possua coeficiente de calibração de 0,75, ele foi mais eficiente para

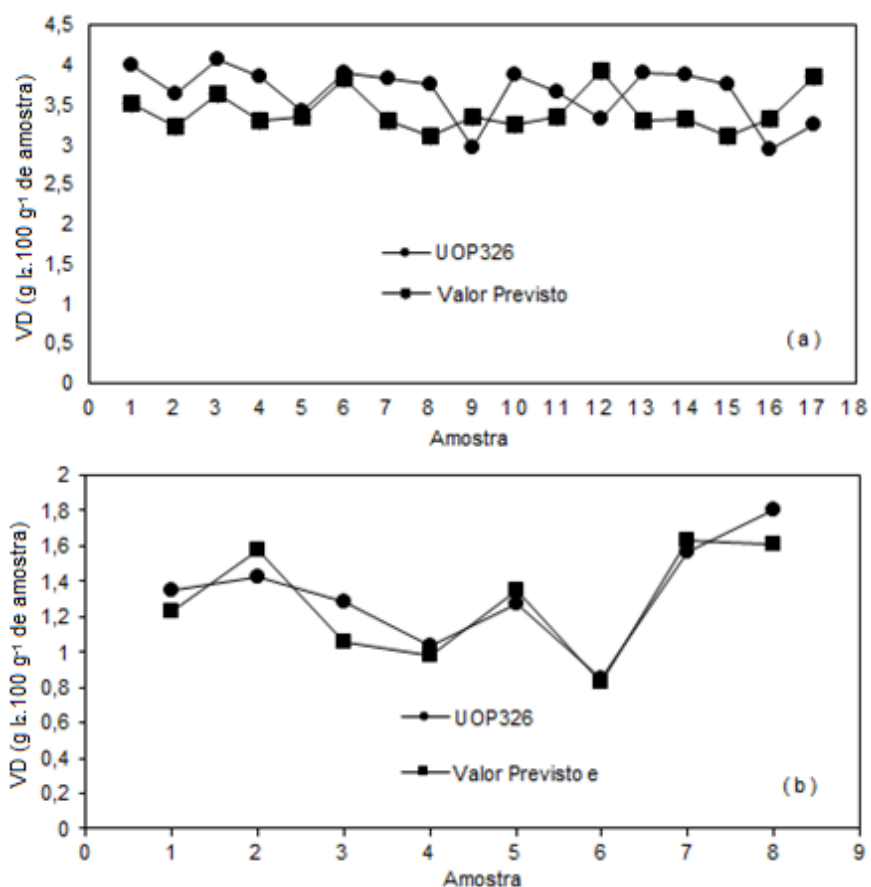
prever VD para amostras de nafta tipo B, pois foi o modelo com o menor erro tanto para o conjunto de calibração quanto para o conjunto de previsão.

Além disso, como pode ser visto na Tabela 1, cada modelo apresentou valores RMSECV e RMSEP bastante próximos, indicando que as amostras do conjunto de calibração e predição são representativas do conjunto de dados e os modelos não estão com *overfitting*, o que poderia resultar em erros elevados para a validação externa (RODRIGUES et al., 2018).

O teste t para os dois modelos produziu essencialmente os mesmos resultados com um nível de confiança de 95%. No caso do modelo 2, que apresentou a maior diferença entre o t calculado (1,12) e o valor t tabelado (2,26), pode-se concluir que não há diferença significativa entre o valor obtido pelo método PLS com base na análise cromatográfica e o método UOP-326, pois o valor de t_{tabelado} é maior que o valor $t_{\text{calculado}}$.

A validação externa dos modelos 1 e 2 foi realizada com conjuntos de amostras independentes, que são amostras reais de concentração conhecida, mas não utilizadas no conjunto de calibração. A diferença entre o valor obtido pelo procedimento da norma UOP-326 e o valor previsto pelo modelo é mostrada na Figura 6.

Figura 6. Comparação entre o Valor Previsto obtido pelo método de regressão PLS e o Valor Medido pelo procedimento da norma UOP-326 para as amostras de nafta A (a) no Modelo 1 e B (b) no Modelo 2.



Os modelos de calibração foram construídos segundo o método UOP-326, pois os erros associados à abordagem multivariada têm a mesma magnitude. De acordo com a literatura, os erros associados são de 10 % (ANDRADE et al., 2010). O modelo 1 foi eficiente para variações de nafta do tipo A. As naftas tipo B permaneceram com menor desvio quando o modelo 2 foi utilizado. O maior erro obtido no modelo 1 foi para a amostra 8, com desvio de 17,3 %. Enquanto, para o modelo 2, o maior erro foi de 17,2 % para a amostra 3. Os erros podem ser justificados por desvios do procedimento analítico, como falta de controle da temperatura do meio reacional, tempo de refluxo, perda de amostra durante a extração, entre outros. Como resultado, a capacidade preditiva dos modelos é afetada. Essa variação não é considerada significativa pelo processo de engenharia, com base na precisão requerida para o controle do processo de hidrogenação seletiva.

3.4 Ganho de Tempo

Tabela 2. Comparação entre os tempos para obtenção dos resultados nas duas técnicas.

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

A Tabela 2 permite comparar o tempo gasto para obtenção do VD pelas duas metodologias. A estimativa foi calculada somando o tempo gasto pelo operador para programar a corrida cromatográfica e realizar a avaliação dos resultados.

Além de reduzir a relação homem-hora e a quantidade de erros durante a execução do procedimento em relação ao UOP-326 devido à automação da análise, a metodologia proposta não requer a preparação e padronização de soluções. É importante ressaltar que a automação das análises é uma tendência mundial visto que as tecnologias permitem otimizar os resultados, para agilidade na entrega dos relatórios, redução de erros e diminuição de custos com insumos.

4. Conclusão

A quantificação do valor dos dienos conjugados nas naftas da SHU pode ser realizada por meio de calibração multivariada. O valor dos dienos obtido com o procedimento da norma UOP-326 foi correlacionado com os resultados da análise de cromatografia gasosa, por meio da ferramenta PLS, e apresentou resultados satisfatórios, principalmente quando se utiliza um modelo separado para nafta que apresenta menores valores de dienos.

A metodologia proposta tem potencial de reduzir o tempo de entrega dos resultados, acelerando o ajuste do processo, e assim preservar o catalisador HDS, entre outros benefícios. Ao se automatizar a análise, reduz-se possíveis

erros do procedimento experimental, aumentando-se a confiabilidade nos resultados e diminui-se o tempo de realização do procedimento analítico.

A técnica apresentou grande potencial para a quantificação de VD com valores previstos pela metodologia proposta próximos aos valores obtidos com a norma de referência, quando um conjunto externo de amostras foi aplicado aos modelos.

Portanto, a cromatografia gasosa com calibração multivariada pode ser um método alternativo para estimar o valor de dienos conjugados de naftas da unidade SHU em um tempo mais curto e confiável, permitindo um ajuste de processo mais rápido caso a amostra não esteja dentro do limite esperado. Além disso, a análise por cromatografia gasosa gera menos resíduos e já é utilizada rotineiramente em laboratórios de análise de combustíveis, dispensando aquisição de equipamentos ou treinamento de técnicos.

Por fim, é importante observar que novas amostras podem ser inseridas nos modelos de calibração, uma vez que sua manutenção é necessária para torná-los mais robustos e representativos do conjunto de amostras. Vale ressaltar também que esses modelos de regressão são válidos apenas dentro da faixa de concentração do conjunto de calibração, sendo para o modelo 1 a faixa entre 0,49 e 4,9 g l⁻¹ de amostra e para o modelo 2 entre 0,49 e 2,0 g l⁻¹ de amostra.

Referências

ALBUQUERQUE, F.C. Determination of conjugated dienes in petroleum products by supercritical fluid chromatography and ultravioleta detection. *Journal Separation Science*, v.26, 1403–1406, 2003.

ALEME, H.G. et al. Determination of specific gravity and kinematic viscosity of diesel using distillation curves and multivariate calibration. *Fuel Processing Technology*, v.102, 90-95, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D-6730-2016: Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 metre Capillary (with precolumn) High Resolution Gas Chromatography*. West Conshohocken, 2016.

ANDRADE, D.F.; FERNANDES, D.R.; MIRANDA, J.L. Methods for the determination of conjugated dienes in petroleum products: a review. *Fuel*, v.89, n.8, 1796-1805, 2010.

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

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

FAN, Y.; SHI, G.; BAO X. A process for producing ultraclean gasoline by coupling efficient hydrodesulphurisation and directional olefin conversion. *AIChE Journal*, v.59, n.2, 571-581, 2013.

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

HILGEMANN, M. et al. Fast assessment of diene values in pyrolysis gasoline by UV-visible spectroscopy and multivariate calibration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.78, n.2, 283-287, 2011.

LIU, Y.J. et al. Estimating the number of components and detecting outliers using Angle Distribution of Loading Subspaces (ADLS) in PCA analysis. *Analytica Chimica Acta*, v.1020, 17-29, 2018.

LÓPEZ-GARCÍA, C.; BIGUARD, H.; MARCHAL-GEORGE, N.; SCHILDKNECHT-SZYDLOWSKI, N. Near Infrared monitoring of low conjugated diolefins content in hydrotreated FCC gasoline streams. *Oil Gas Sci. and Technology*, v.62, n.1, 57-68, 2007.

MEDEIROS E.A.; NICODEM D.E.; CÔRREA, R.J. A new fast methodology to measure total diene content in gasoline. *Fuel*, v.90, n.4, 1696-1699, 2011.

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

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

PEREIRA, R.C.C.; PASA, V.M.D. Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline. *Fuel*, v.85, n.12, 1860-1865, 2006.

RODRIGUES E.V.A. et al. Determination of crude oil physicochemical properties by high-temperature gas chromatography associated with multivariate calibration. *Fuel*, v.220, n.15, 389-395, 2018.

SILVA, V.H. da et al. Determination of naphtha composition by near infrared spectroscopy and multivariate regression to control steam cracker processes. *Fuel Processing Technology*, v.131, 230-237, 2015.

SRINIVAS B.K. et al. A molecular lump based model for simulation of industrial naphtha hydro treaters. *Fuel Processing Technology*, v.166, 146-163, 2017.

UNIVERSAL OIL PRODUCTS. *UOP-326: Diene Value by Maleic Anhydride Addition Reaction*. Illinois, 1982.

VIJAY, P. et al. Estimation of conjugated dienes in gasoline by GC-MS. *Petroleum Science and Technology*, v.35, n.20, 1982-1988, 2017.

YADAV, A. et al. Novel HPLC-RI-UV based method for simultaneous estimation of saturates, olefins, conjugated dienes and aromatics in full range cracked gasoline. *Journal of Petroleum Science and Technology*, v.36, 21, 1805–1811, 2018.