Estudo do comportamento voltamétrico de compostos organonitrogenados

Leonardo L. Okumura^{1*} (PG), Adelir Ap. Saczk² (PQ), Marcelo F. de Oliveira¹ (PG), Nelson R. Stradiotto¹ (PQ)
e-mail:leonardo@posgrad.iq.unesp.br

¹ NDCOM – Núcleo de Desenvolvimento de Métodos de Análise em Combustíveis – Departamento de Química Analítica - Instituto de Química / Unesp – Araraquara/SP; ² Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química.

Palavras Chave: organonitrogenados, petróleo, voltametria cíclica.

Introdução

A utilização do petróleo como principal fonte de combustíveis no mundo, bem como, matéria-prima para diversos processos industriais tem impulsionado significativamente a pesquisa na determinação de seus contaminantes inorgânicos e orgânicos, seja na composição original ou na forma de derivados. Estas substâncias comumente presentes em derivados de petróleo, e também nos derivados da biomassa, apresentam importância ambiental e tecnológica. Ambientalmente, são poderosos carcinógenos e, por esta razão, representam um grande risco associado às plantas de produção de petróleo e a dispersão destes poluentes para a atmosfera. Da mesma forma, quando presentes em grandes quantidades, podem provocar danos nos processos catalíticos de transformação, devido ao envenenamento de catalisadores e a formação de compostos secundários indesejados.

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento voltamétrico dos compostos organonitrogenados através da técnica de voltametria cíclica, visando caracterizar as etapas de redução e/ou de oxidação destes compostos para posterior análise em matrizes derivadas do petróleo.

Resultados e Discussão

O comportamento voltamétrico dos compostos organonitrogenados (quinolina, piridina, carbazol e indol) foi estudado em meio de solventes não aquosos, tais como: acetonitrila (ACN), dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO) e eletrólitos suporte apropriados, tais como: tetrafluorborato de tetrabutilamônio (TBABF₄) e perclorato de tetrabutilamônio. Primeiramente, foram otimizados os parâmetros experimentais referentes ao efeito da composição do eletrólito suporte/solvente, velocidade de varredura de potencial e concentração, com o objetivo de definir as melhores condições experimentais.

Os resultados obtidos para o comportamento voltamétrico desses compostos mostra diferenças significativas nos diferentes meios reacionais utilizados.

Assim, a oxidação de 1 mM de carbazol, piridina e quinolina em meio de ACN/FBABF₄ 0,1 M pode ser observada em potenciais de 1,33; 2,07 e 2,14 V vs Ag/AgCl_{sat}, respectivamente. No entanto, para a oxidação do indol, os melhores resultados foram obtidos em DMF/FBABF₄ 0,1 M em potencial de 1,44 V vs Ag/AgCl_{sat}. Quanto à reversibilidade do sistema eletroquímico estudado, pode-se observar que os valores de $|E_p - E_{p2}|$ para o carbazol (0,087 mV) e piridina (0,090 mV) foram menores que aqueles obtidos para indol (0,193 mV) e quinolina (0,107 mV). Isso sugere que o comportamento voltamétrico desses compostos, em meio de solventes não-aquosos, é complexo e envolve uma marcante diferença na reversibilidade do sistema. Quanto à redução eletroquímica dos compostos organonitrogenados, em meio de DMF/FBABF₄ 0,1M, carbazol, indol e piridina apresentaram potenciais de pico em - 2,35; - 2,38 e - 2,61 V vs Ag/AgCl_{sat}, respectivamente. Todavia, a redução da quinolina somente foi observada em meio de ACN/FBABF₄ 0,1M em potencial de - 2,07 V. Semelhantemente aos resultados obtidos na oxidação, o parâmetro $|E_p - E_{p2}|$ mostra que o carbazol (0,035 mV) apresentou o menor valor quando comparado com indol (0,101 mV), piridina (0,103 mV) e quinolina (0,102 mV). Adicionalmente, as intensidades de corrente, anódica e catódica, obtidas no estudo desses compostos apresentaram-se satisfatórias e o comportamento de i vs v foi linear, evidenciando assim, o comportamento difusional das espécies em solução.

Conclusões

Os resultados obtidos evidenciaram que os potenciais de pico obtidos para os compostos organonitrogenados são muito próximos para carbazol e indol e, também, para quinolina e piridina, nos diferentes meios avaliados. Dessa maneira, técnicas mais apropriadas deverão ser empregadas, como voltametria de onda quadrada e pulso diferencial, na determinação desses compostos em amostras derivadas do petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro outorgado ao projeto.