

Estudo do comportamento voltamétrico de dienos conjugados

Francisco de A. Oliveira Júnior¹ (IC), Adelir A. Saczk^{*1} (PQ), Leonardo L. Okamura² (PG), Nelson R. Stradiotto² (PQ), Marcelo F. de Oliveira³ (PQ).

* *adelir@ufla.br*

1 – Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química. 2 - Departamento de Química Analítica - IQ / Unesp – Araraquara/SP; 3 - Departamento de Química - USP – FFCLRP.

Palavras Chave: dienos conjugados, técnicas voltamétricas, petróleo.

Introdução

Em um mundo cada vez mais dependente do petróleo, tornam-se evidentes pesquisas em relação a possíveis interferentes que possam afetar a qualidade de seus subprodutos, neste caso a gasolina. O teor de dienos conjugados é importante, pois os mesmos formam depósitos nos injetores de automóveis, provavelmente devido a sua grande tendência à polimerização^[1].

O primeiro método usado para determinar dienos conjugados foi o UOP-326, no entanto este apresenta algumas desvantagens como longo tempo de análise, reação incompleta com alguns dienos e reatividade de álcoois com anidrido maléico, impossibilitando a análise de gasolinas comercializadas. Desta forma, busca-se a substituição do método UOP-326 por outros métodos analíticos, com maior precisão, menor tempo de análise e baixo custo. Os métodos voltamétricos se destacam por possuírem menor tempo de análise (15 minutos) e maior precisão^[2].

Assim o objetivo do trabalho foi estudar o comportamento voltamétrico dos dienos conjugados através das técnicas voltametria de pulso diferencial (DPV) e voltametria de onda quadrada (SWV) visando caracterizar a etapa de redução destes compostos para posterior análise em matrizes derivadas do petróleo.

Resultados e Discussão

Para estudar o comportamento voltamétrico dos dienos conjugados (estireno, 1,3-ciclooctadieno, 1,7-octadieno e 2,4-dimetil-1,3-pentadieno), foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30; uma célula eletroquímica convencional contendo um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de mercúrio como eletrodo de trabalho, um fio de Pt como eletrodo indicador e um eletrodo de Ag/AgCl_{sat} como eletrodo de referência. O eletrólito suporte foi o tetrafluorborato de tetrabutilamônio (TBABF₄) 0,1 M em meio de dimetilformamida (DMF). Foram otimizados os parâmetros experimentais para cada técnica, tais como amplitude, frequência e tempo de pulso com objetivo de definir melhores condições experimentais.

Os resultados dos voltamogramas utilizando as técnicas DPV e SWV apresentaram picos de redução bem definidos e os seguintes potenciais de redução: estireno -2,3V, 1,3-ciclooctadieno -2,7V, 1,7-octadieno -2,6V e 2,4-dimetil-1,3-pentadieno - 2,8V.

Os parâmetros amplitude foi de 50 mV para todos os dienos conjugados e o tempo de pulso foi de 5 m s⁻¹ para o estireno e para o 1,7-octadieno-1,3-ciclooctadieno e 2,4-dimetil-1,3-pentadieno foi de 25 m s⁻¹ com a técnica DPV.

Os parâmetros amplitude para o estireno foi de 25 mV e 50 mV para os outros dienos conjugados e a frequência foi de 50 Hz para todos os compostos utilizando a técnica SWV.

Como os dienos apresentaram uma boa linearidade i vs V foi possível determinar a sensibilidade de cada composto. Os dienos 2,4-dimetil-1,3-pentadieno, 1,3-ciclooctadieno e 1,7-octadieno apresentaram valores de 3,10 mmol/μA, 5,77 mmol/μA e 62,434 mol/μA respectivamente com a técnica DPV, sendo esta a mais sensível. O estireno obteve maior sensibilidade pela técnica SWV cujo valor foi de 43,85 mmol/μA.

Conclusões

Com os resultados foi possível estudar o comportamento voltamétrico de cada dieno conjugado e a partir da linearidade observou-se que para o estireno a técnica mais sensível foi a SWV e para os outros compostos foi a técnica DPV. Desta forma o estudo nos fornece a condição de aplicar este método na determinação de dienos conjugados em amostras derivadas do petróleo.

Agradecimentos

A FAPEMIG pela auxílio financeiro e a UNESP – IQ/Araraquara.

¹ Polak, J., Janacek, L., Volke, J. Analyst, v. 111, p. 1207-1210, 1986.

² Andrade, D.F.; Azevedo, D.A.; Troise, M. H. F.; Tristão, M. L.; Miranda, J. L.; D'Elia, E. Fuel, v. 85, p.1024-1031, 2006.