

Título: ESTUDO DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE DIENOS EM GASOLINA

Autores: Andrade, D.¹(PC), Figueiredo, E. (PG)¹, D'Elia, E.(PQ)¹, Miranda, J. (PQ)¹ e Troise, M. H.²

Instituições .: ¹Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, UFRJ (jussara@iq.ufrj.br)
²DIQUIM, CENPES, PETROBRAS

O teor de dienos conjugados é um dos parâmetros fundamentais para a determinação da qualidade dos combustíveis na indústria de petróleo. Eles são produzidos durante o processo de refino do petróleo, cujo teor aumenta proporcionalmente com a elevação da temperatura.

Esses compostos, devido às suas ligações duplas conjugadas, apresentam alta instabilidade, levando-os à polimerização, afetando profundamente as propriedades dos produtos petrolíferos, e assim, ocasionando problemas indesejáveis nos mais diversos processos que os utilizam. Torna-se, portanto, crescente a importância da análise de dienos, o que impulsiona uma premência para que este setor industrial adote um método rápido e, acima de tudo, preciso para tal determinação.

O principal objetivo deste estudo é desenvolver um método expedito eletroquímico para determinação quantitativa de dienos conjugados em gasolina. A finalidade será substituir o método UOP-326, que apesar de apresentar desvantagens como longo tempo de análise (~ 10 horas) e elevado desvio-padrão relativo, ainda é utilizado pela indústria nacional de petróleo.

A polarografia de pulso diferencial foi utilizada para a determinação quantitativa de dienos conjugados na gasolina. A corrente gerada no eletrodo de mercúrio medida pelo analisador é proporcional ao teor de dienos conjugados na amostra. Estudou-se o comportamento eletroquímico de vários dienos conjugados e observou-se que dienos conjugados alifáticos apresentam eletroatividade entre $-2,8$ a $-2,9V_{Ag/AgCl\ sat}$, enquanto que os aromáticos são eletroativos entre $-2,3$ a $-2,4V_{Ag/AgCl\ sat}$. Através da elaboração de curvas de calibração (área versus número de mols) com vários padrões de dienos conjugados, foram obtidas as equações das retas que estabeleceram uma correspondência com a quantidade de dienos. Todos os dienos estudados apresentaram equações de reta iguais, pôde-se determinar o número de mols de dienos conjugados na amostra. Comparando-se os valores encontrados pelo método UOP-326 e polarográfico, observou-se que o polarográfico apresenta valores bem maiores em relação ao método UOP-326. A análise de amostras sintéticas de dienos conjugados mostrou que o método polarográfico aproxima-se mais do valor teórico que o método UOP-326. O método polarográfico foi validado para amostras sintéticas de concentração conhecida.

Este método mostrou ser capaz de quantificar dienos conjugados em amostras de gasolina, podendo ser utilizado até em amostras comercializadas (inclusive as que contêm álcool) para identificação de adulteração das mesmas com solventes de alto índice de dienos, o que não poderia ser determinado pelo método UOP-326. Está sendo investigada a possibilidade de alguns compostos presentes na gasolina serem eletroativos na faixa de redução dos dienos conjugados.

Também foi realizado um estudo utilizando-se outro eletrodo de trabalho, o de mercúrio eletrodepositado sobre platina, utilizando-se as mesmas amostras de gasolina e os mesmos parâmetros experimentais a fim de verificar a viabilidade de determinar voltametricamente os dienos sem a necessidade de uma estação de mercúrio. Estudou-se a eletrodeposição galvanostática sobre o eletrodo de platina, aplicando-se uma corrente de 700 ampères durante um período de aproximadamente 1 hora. A utilização do eletrodo de mercúrio eletrodepositado sobre platina na determinação de dienos em gasolina mostrou resultados satisfatórios. No entanto, o método para quantificação dos dienos precisa ser previamente testado mediante a utilização de padrões. Foram, então, realizadas análises com o padrão estireno (1 a 7 mL de estireno em uma solução de iodeto de tetrabutylamônio 0,02 mol/L em DMF), observando-se a saturação da superfície do eletrodo a partir de 5 mL de acréscimo. A região de potencial de eletroatividade do estireno foi de $-1,7$ mV a $2,1$ mV, em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS), correspondendo ao valor de dienos equivalente a 243,68g de iodo/100g de amostra. As análises de gasolina realizadas apresentaram eletroatividade na região de $-1,9$ a $2,1$ mV (ECS).

As técnicas voltamétricas apresentaram portanto, resultados preliminares satisfatórios para determinação do índice de dienos na gasolina, entretanto, a análise de um maior número de amostras e a influência dos interferentes está sendo realizada para validação dos métodos com amostras de gasolina.