



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

ANÁLISE QUANTITATIVA DE DIENOS CONJUGADOS EM GASOLINA

Débora E. de Andrade¹, Maria Helena T. Frank², Maria Luiza Tristão², Jussara L. de Miranda¹,
Eliane D'Elia¹

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química

1- Departamento de Química Inorgânica 2- CENPES -PETROBRAS- RJ
dfranca@iq.ufrj.br

Resumo – A qualidade da gasolina pode ser alterada com a presença de diversos compostos interferentes. Dentre eles, destacam-se os dienos conjugados que favorecem a formação da goma, ocasionando o entupimento dos injetores de combustíveis dos automóveis, afetando profundamente as propriedades dos produtos petrolíferos, ocasionando, assim, problemas indesejáveis nos mais diversos processos que os utilizam. Torna-se necessário, então, a análise destes dienos conjugados através de um método mais rápido e confiável. O principal objetivo deste estudo é desenvolver um método expedito de quantificação de dienos conjugados em gasolina, através da técnica voltamétrica, com a finalidade de substituir o método tradicional, o UOP-326. Este último é atualmente utilizado pela indústria nacional de petróleo, apesar de apresentar algumas desvantagens, como por exemplo, um alto valor homem/hora e a interferência do álcool, o que impossibilita a análise direta da gasolina comercial. Os resultados obtidos até o momento mostraram que o método voltamétrico é capaz de quantificar dienos conjugados em gasolina em um menor tempo, podendo, inclusive, ser utilizado em amostras comercializadas. Comparando-se os métodos, observou-se que o voltamétrico apresentou valores de dienos conjugados superiores ao do tradicional, condizentes, no entanto, com a melhor recuperação obtida por ele em amostras sintéticas, 70 % contra 30% do UOP-326, associado a um menor desvio-padrão. Também foi realizado o estudo de validação para o método proposto no trabalho, encontrando-se como limites de detecção e quantificação os valores de 0,39 e 0,73 g I₂ /100 g amostra, respectivamente.

Palavras-Chave: dienos conjugados, voltametria, qualidade de gasolina

Abstract – The quality of the gasoline may be affected by the presence of several compounds. Among them, the conjugated dienes play an important role due to the fact that their presence are strongly associated with gum formation increase, which causes deposits formation at the injector of automobiles and damages the petroleum derivatives. Therefore, it is necessary a faster and more reliable method able to substitute the traditional one, UOP-326. Although the latter is still being employed in the national petroleum industry, it has some disadvantages such as a high man/hour factor and the interference of alcohol, preventing the direct analysis of commercial gasoline. The data obtained until now showed that the voltammetric method is able to quantify the conjugated dienes in gasoline in a less analysis time and without the interference of alcohol, which makes possible the direct analysis of commercial gasoline. When the two methods were compared, it was observed a better recovery (70% against 30% for the UOP-326) and a lower standard derivation for the voltammetric one. A validation study for the proposed voltammetric method has been done and it was found the quantification limit (0,73 g I₂ / 100g sample) and a detection limit (0,39 g I₂ / 100g sample).

Keywords: conjugated dienes; voltammetric, quality of the gasoline

1. Introdução

O teor de dienos conjugados, assim como o das olefinas, de compostos aromáticos e ramificados, é um dos fatores capazes de alterar a qualidade dos combustíveis na indústria do petróleo (POLAK, JANACEK, VOLKE, 1986; VELASKO & CASTRO, 1998 e SWARIN & PERRY, 1989). Esses compostos são produzidos durante o processo de refino do petróleo, tendo a sua concentração aumentada proporcionalmente à elevação da temperatura. Sabe-se que na gasolina obtida pelo processo de craqueamento catalítico, o teor de dienos conjugados é de aproximadamente 4,80%, já aquela obtida por destilação pode apresentar um teor próximo de 6,00%. Nos produtos derivados de etileno, o teor de dienos pode atingir um valor de 20% (SWARIN & PERRY, 1989).

Esses compostos, devido às suas ligações duplas conjugadas, apresentam alta reatividade, polimerizando-se e diminuindo a qualidade dos produtos petrolíferos. Já foi evidenciado que existe uma forte correlação entre os depósitos formados nos injetores de automóveis e o teor de dienos conjugados presentes nos combustíveis utilizados (POLAK, JANACEK, VOLKE, 1986 e VELASKO & CASTRO, 1998). Torna-se, portanto, importante a análise de dienos conjugados na gasolina, exigindo deste setor industrial a adoção de um método rápido e preciso para determinação destes compostos. Sendo assim, o objetivo deste estudo é desenvolver um método expedito de quantificação de dienos conjugados em gasolina, utilizando a técnica voltamétrica. A finalidade será a proposição de um método capaz de quantificar os dienos conjugados presentes na gasolina, para posterior substituição do método UOP-326, atualmente utilizado pela indústria nacional de petróleo, que apresenta inúmeras desvantagens.

Em 1965, a Universal Oil Products Company dos Estados Unidos foi a primeira a adotar o método UOP-326 para determinar o teor de dienos conjugados (VELASKO & CASTRO, 1998). Este método tornou-se popular mundialmente, sendo usado até hoje, inclusive pelo CENPES. Este se baseia na reação de dienos conjugados com excesso de anidrido maleico, reação esta conhecida como de Diels-Alder (ALLINGER, 1978). 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. A detecção do ponto final desta titulação pode ser feita tanto fotometricamente quanto potenciometricamente, determinando-se o teor de dienos conjugados na amostra. O valor de dieno 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. Dentre as desvantagens do emprego deste método destacam-se: o longo tempo de análise, que pode chegar 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 (POLAK, JANACEK, VOLKE, 1986; SWARIN & PERRY, 1989 e YAXIAN, 1999).

Existem outros dois métodos que vem sendo investigados para a determinação do teor de dienos conjugados: a cromatografia gasosa de alta resolução e a polarografia (SWARIN & PERRY, 1989 e POLAK, JANACEK, VOLKE, 1986). O método que utiliza a cromatografia gasosa 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 a técnica de voltametria parece ser mais vantajosa em dois aspectos: menor tempo de análise (em torno de 60 minutos para cada análise) e maior precisão (5,3% de desvio-padrão relativo) (POLAK, JANACEK, VOLKE, 1986).

2. Procedimento Experimental

2.1. Método UOP-326

Uma quantidade em excesso de uma solução saturada de anidrido maleico em tolueno (20mL) foi colocada sob refluxo durante três horas, juntamente com cerca de 20 g da amostra de gasolina, em um balão de fundo redondo com capacidade de 300mL. O anidrido maleico reage com os dienos conjugados presentes na amostra, formando um aducto. Após as 3 horas de refluxo, o anidrido maleico que não reagiu foi hidrolisado, formando o ácido maleico. Esta hidrólise foi realizada sob refluxo de 15 minutos, adicionando-se 10mL de água ao balão. Em seguida, a mistura reacional passou por várias extrações com água e éter. A fase aquosa, onde se encontrava o ácido maleico, foi então titulada com hidróxido de sódio. O ponto final da titulação foi determinado pelo uso da fenolftaleína como indicador. O valor de dienos é expresso em g I₂/ 100g de amostra (massa necessária de iodo para ser adicionado a uma dupla ligação dos dienos conjugados presente em cem gramas de amostra de gasolina) (UOP-326, 1965)

2.2. Método Voltamétrico

Dez mililitros de uma solução de iodeto de tetrabutilamônio 0,02 mol/L em N,N-dimetilformamida (DMF), usada como eletrólito suporte, foram adicionados a uma célula polarográfica de vidro da Radiometer Analytical Electrochemistry com capacidade máxima de 15mL. Em todos os ensaios realizados neste trabalho, foi utilizado o eletrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE) como eletrodo de trabalho, um fio de platina de aproximadamente 5cm de altura como contra-eletrodo e um eletrodo de prata/ cloreto de prata saturado em KCl 3mol/L como eletrodo de referência. A técnica voltamétrica aplicada foi o pulso diferencial (DPV). O sistema foi purgado com nitrogênio durante 200s a fim de expelir o oxigênio dissolvido na solução. A análise do branco foi realizada em duplicata, utilizando-se os parâmetros experimentais a seguir: tamanho do capilar (50µm), tempo de crescimento da gota (500ms),

velocidade de agitação (500rpm), pressão (0,5bar), tempo para estabilização (15s), potencial inicial (-2,3V), potencial final (-2,9V), degrau de voltagem (3mV), amplitude do pulso (-10mV), tempo do pulso (0,0400s) e tempo no degrau de voltagem (0,1000s). As análises das amostras foram realizadas em duplicata injetando-se 50µL na célula contendo o eletrólito suporte após 100s de purga. Para todas as análises, utilizou-se os parâmetros previamente descritos.

2.3. Avaliação Estatística

2.3.1. Linearidade

A avaliação da linearidade do método tem como objetivo principal verificar se a relação entre a concentração e a resposta do mesmo apresenta-se de forma linear, significando que a resposta do equipamento é diretamente proporcional à quantidade do analito contida na amostra.

Para a realização desta avaliação, foi preparada uma solução padrão de estireno em dimetilformamida (DMF) na concentração de $8,83 \times 10^{-2}$ mol/L. Nesta avaliação, foram pipetadas três alíquotas em triplicata de 80µL, 90µL, 100µL, 110µL e 120µL, onde o valor de 100µL equivale aproximadamente à média do número de dienos conjugados encontrados em 50µL de gasolina. Este valor foi calculado pela média de todos os valores determinados pelo método UOP-326 para as mesmas amostras de gasolina. Os outros pontos correspondem a um acréscimo ou um decréscimo de 10% do valor médio.

2.3.2. Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção e quantificação foi determinado a partir de 45 repetições das leituras do branco. Para o cálculo do limite de detecção, foi utilizado o critério 3δ da leitura do branco (MILLER & MILLER, 1993), de acordo com a equação 1. Já para o limite de quantificação foi utilizado o critério 10δ da leitura do branco, conforme a equação 2.

$$LD = 3\delta + \overline{Y}_{Br} \quad \text{Equação 1}$$

$$LQ = 10\delta + \overline{Y}_{Br} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

LD= limite de detecção do método

LQ= limite de quantificação do método

δ = desvio padrão das leituras do branco

\overline{Y}_{Br} = média das leituras do branco

2.3.3. Repetibilidade

A avaliação da repetibilidade do método voltamétrico foi realizada analisando-se uma mesma amostra de gasolina 10 vezes, para isto, utilizou-se as mesmas condições de operação nas 10 análises. O resultado encontrado foi um desvio-padrão relativo de 5,5 %. Foi realizada também uma avaliação da repetibilidade para o método UOP-326, onde foi encontrado um valor de 10 % para o desvio-padrão relativo.

Para avaliar a reprodutibilidade, dois operadores B e C, em dias diferentes, com o mesmo aparelho, realizaram o procedimento de validação do método. Não foi possível realizar em diferentes laboratórios por não haver a disponibilidade de um laboratório com o mesmo equipamento utilizado neste trabalho. Cada um dos operadores preparou uma solução $8,83 \times 10^{-2}$ mol/L de estireno em DMF e analisaram três alíquotas em triplicata de 80µL, 90µL, 100µL, 110µL e 120µL desta solução nas mesmas condições realizadas pelo operador A.

2.3.4. Estudo da Recuperação

A fim de analisar comparativamente, os dois métodos, foi realizado um estudo de recuperação com amostras sintéticas, empregando o método voltamétrico e o método UOP-326 (Tabela 1). Alguns padrões de dienos conjugados (A até F na tabela 1) foram dissolvidos em hexano, formando soluções na faixa de concentração de 0,1 a 0,01 mol/L. Esta faixa de concentração utilizada é semelhante à encontrada nas amostras de gasolina analisadas.

2.3.5. Eletroatividade e Seletividade

Para quantificar os dienos conjugados presentes na gasolina pelo método voltamétrico, foi preciso investigar o comportamento eletroquímico de alguns dienos conjugados, trans-2-metil-1,3-pentadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, cis-1,3-pentadieno, trans-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 1,3-cicloheptadieno, 1,3-ciclohexadieno e 1,3-ciclooctadieno. O estireno também foi investigado, pois apesar de não ser um dieno conjugado, ele pode formar um aducto 1:1 com o anidrido maleico, em uma reação típica de Diels-Alder, portanto, é quantificado pelo método UOP-326.

A seletividade de um método analítico refere-se à extensão na qual consegue determinar o analito de interesse em uma mistura complexa, sem interferência dos outros componentes na mistura (INMETRO,2000). Sendo assim, também foram estudadas a eletroatividade de possíveis interferentes presentes nas amostras de gasolina analisadas, tais como: etanol, benzeno, tolueno, olefinas, diolefinas, dissulfetos e tióis.

3. Resultados e Discussão

3.1. Validação do Método Voltamétrico Proposto

Crítérios de Desempenho

Todos os dados foram previamente analisados conforme o teste de Grubb's para verificar a existência de valores aberrantes, que quando presentes foram descartados para o procedimento do estudo.

3.1.1. Avaliação da Linearidade do Método

Após um estudo estatístico, onde se aplicou o teste de hipótese (F de Snedecor), concluiu-se que o método voltamétrico para quantificação de dienos conjugados é heterocedástico, necessitando-se de sua conversão em homocedástico para aplicar o método dos mínimos quadrados. Para tal, aplicou-se a regressão ponderada.

3.1.2. Avaliação do Limite de Detecção e Quantificação

Após um estudo estatístico, onde se aplicou o teste F, concluiu-se que o método voltamétrico para quantificação de dienos conjugados apresenta como limites de detecção e quantificação os valores de 0,39 e 0,73 g I₂ / 100g amostra, respectivamente. Estes dados foram reproduzidos experimentalmente com grande concordância. Tais valores também estão concordantes com os do método vigente, UOP-326, onde o limite de detecção é de 0,40 g de I₂ / 100g amostra.

3.1.3. Avaliação da precisão do método

Mediante a utilização de testes estatísticos (teste F) constatou-se que as inclinações das retas obtidas pelos operadores A,B e C são diferentes. Portanto, para este método há a necessidade de um operador treinado, uma vez que este parâmetro não é robusto, ou seja, este parâmetro é crítico para este tipo de análise, podendo influenciar nos resultados obtidos.

3.1.4. Avaliação da Recuperação do Método

Os resultados obtidos para a recuperação dos dois métodos utilizando-se amostras sintéticas são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Análises de Recuperação realizadas em amostras sintéticas utilizando-se os métodos voltamétrico proposto e o UOP-326

| Amostras | | Valor teórico | Valor método UOP-326 | Valor método Voltamétrico | Recuperação do método UOP-326 (%) | Recuperação do método Voltamétrico (%) |
|----------|---|---------------|----------------------|---------------------------|-----------------------------------|--|
| A | 2-metil-1,3-pentadieno 0,08658mol/L | 3,33 | 1,25 | 1,85 | 37,69 | 55,56 |
| B | 1,3- ciclooctadieno 0,07957 mol/L | 2,95 | 0,98 | 2,00 | 33,21 | 67,80 |
| C | pentadieno+ estireno 0,17183mol/L | 6,61 | 2,12 | 4,99 | 32,07 | 75,49 |
| D | 1,3- ciclooctadieno + pentadieno 0,16542 mol/L | 6,36 | 1,77 | 2,88 | 27,83 | 45,28 |
| E | 1,3- ciclooctadieno+ estireno 0,16409mol/L | 6,07 | 0,45 | 3,79 | 7,45 | 62,46 |
| F | 1,3- ciclooctadieno+ estireno + pentadieno 0,25067mol/L | 9,64 | 1,22 | 7,82 | 12,61 | 81,12 |

Pode-se observar que o método UOP-326 apresentou um baixo rendimento, em torno de 30%, enquanto que o voltamétrico obteve um rendimento significativamente maior, na faixa de 50 a 80 %. Estes resultados corroboram a hipótese de que durante o método UOP-326 podem ocorrer reações incompletas com determinados dienos conjugados, implicando em valores finais de determinação menores que a quantidade efetiva destes compostos.

3.1.5. Avaliação da eletroatividade e seletividade do método voltamétrico

Observou-se que os dienos conjugados apresentam eletroatividade entre $-2,5$ a $-2,9$ $V_{Ag/AgCl sat.}$, como pode ser observado pela figura 1, no voltamograma do 2-metil-1,3-pentadieno. A eletroatividade do estireno, encontra-se em uma faixa de potencial próxima a dos dienos conjugados, entre $-2,3$ a $-2,6$ $V_{Ag/AgCl}$, figura 2. Uma série de dienos não conjugados (1,4-pentadieno, 2-metil-1,4-pentadieno, 1,7-octadieno e 1,5-hexadieno) também foi investigada, mas eles mostraram-se eletroinativos na faixa de potencial em estudo. As amostras de gasolina apresentaram o mesmo perfil de voltamograma, conforme mostrado na figura 3, representativa de uma solução de eletrólito suporte com sucessivas adições de amostra. Nesta figura foi possível observar 2 picos, um de $-2,3$ a $-2,6$ $V_{Ag/AgCl}$ e outro de $-2,6$ a $-2,9$ $V_{Ag/AgCl}$, respectivamente atribuídos provavelmente à presença do estireno e de dienos conjugados.

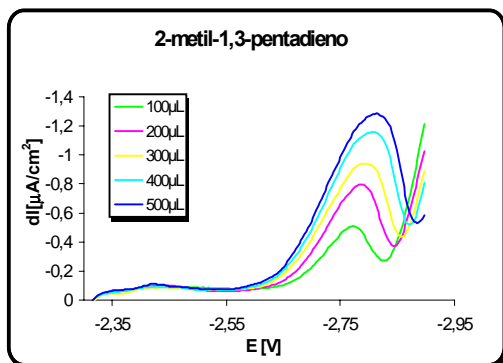


Figura 1. Curvas densidade de corrente (di) – potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 100 μ L de solução padrão $8,78 \times 10^{-2}$ mol/L de 2-metil-1,3-pentadieno.

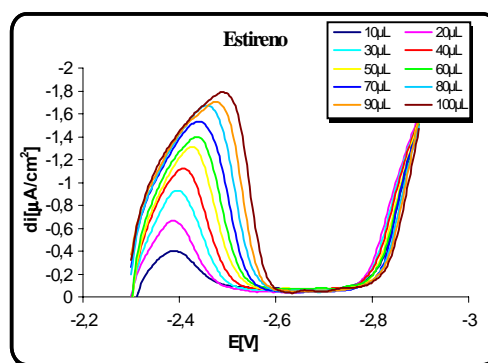


Figura 2: Curvas densidade de corrente (di) - potencial obtidas para sucessivas adições de 10 μ L de solução padrão $8,7 \times 10^{-1}$ mol/L de estireno em DMF

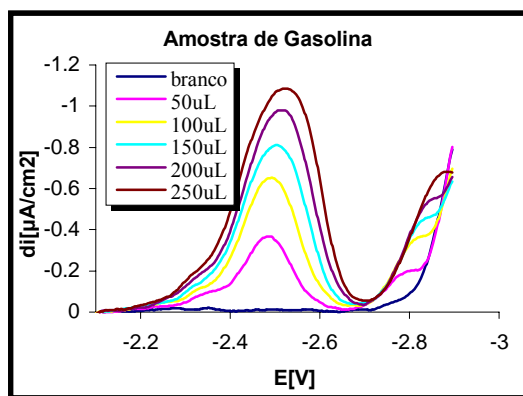


Figura 3. Curvas densidade de corrente (di) – potencial (E) obtidas para sucessivas adições de 50 μ L de uma amostra de gasolina.

Com exceção dos dissulfetos e tióis, todos os outros compostos estudados não apresentaram eletroatividade na faixa de $-2,3$ a $-2,9$ $V_{Ag/AgCl}$. Alguns compostos sulfurados, tais como os tióis e dissulfetos mostraram-se eletroativos na faixa de potencial dos dienos conjugados, de $-2,6$ a $-2,9$ $V_{Ag/AgCl}$. Procedeu-se, então, a determinação deste compostos eletroativos na mesma faixa dos dienos conjugados através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Os resultados obtidos a partir de tais análises mostraram que tióis e dissulfetos encontram-se em uma concentração abaixo do limite de quantificação do método voltamétrico, não atuando, portanto, como interferentes em nossa determinação. Foi realizado um estudo estatístico comparando-se as inclinações das curvas de calibração construídas com os padrões em estudo, e observou-se que as inclinações das retas são semelhantes a um nível de significância 0,02 (98%), logo os padrões de dienos conjugados devem apresentar coeficientes de difusão similares, diferindo apenas em suas faixas eletroativas. Este fato viabiliza a análise de mistura de dienos conjugados em uma amostra de gasolina.

3.1.6. Comparação entre o método UOP-326 e o método voltamétrico

A tabela 2 mostra o valor de dienos conjugados obtido pelo método UOP-326 e pelo método voltamétrico proposto em 11 amostras de gasolina. As análises empregando os dois métodos foram realizadas no mesmo dia, já que foi observado que o tempo de estocagem pode interferir no resultado da análise. De um modo geral, os resultados obtidos pelo método UOP-326 apresentaram-se inferiores aos do voltamétrico. Este fato pode ser atribuído à

possibilidade da ocorrência de reações incompletas no método UOP-326, entre o anidrido maleico e alguns dienos conjugados, fato este corroborado no estudo de recuperação, onde o método UOP-326 apresentou um baixo rendimento.

Tabela 2: Valor de dienos conjugados em g de I₂/ 100g de amostras de gasolina determinado pelo método UOP-326 e voltamétrico.

| Amostra | Método Voltamétrico | Método UOP-326 |
|---------|---------------------|----------------|
| 1 | 1,87 | 1,48 |
| 2 | 3,22 | 2,91 |
| 3 | 7,51 | 7,25 |
| 4 | 7,42 | 6,05 |
| 5 | 2,85 | 1,57 |
| 6 | 2,94 | 1,54 |
| 7 | 2,45 | 1,11 |
| 8 | 3,09 | 2,01 |
| 9 | 2,19 | 1,58 |
| 10 | < 0,4 | < 0,4 |
| 11 | < 0,4 | < 0,4 |

4. Conclusões

A determinação do teor de dienos conjugados pelo método voltamétrico apresentou algumas vantagens em relação ao método UOP-326, que tornam a sua aplicação mais adequada. Nas análises realizadas pelo método voltamétrico não há interferência nos resultados em razão da presença de álcool, podendo ser empregado em gasolinas comercializadas, o que não ocorre com o método UOP-326, devido à reação de esterificação entre o anidrido maleico e os álcoois primários. O tempo de análise do método voltamétrico (1 hora) é significativamente inferior ao do UOP-326 (6 horas). Além disso, os resultados da validação do método indicaram uma melhor recuperação - 70% contra 30% do método tradicional, associado a um menor desvio-padrão relativo (5,5%) contra (10%) do método UOP-326. Além disso, o método proposto apresentou limite de detecção muito próximo do obtido pelo UOP-326, (0,4g I₂/100g comparado a 0,39g I₂/100g) e limite de quantificação 0,73gI₂/100g bem abaixo da concentração média encontrada para estes compostos. O estudo da seletividade do método proposto indicou a interferência de compostos sulfurados, no entanto, verificou-se por CG/EM que eles estão presentes nas amostras de gasolina em concentração abaixo do limite de quantificação do método voltamétrico, não atuando como interferentes nesta determinação.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FINEP/CTPETRO e do programa de recursos humanos da Agência Nacional de Petróleo (ANP).

6. Referências

- ALLINGER, N.L. e COLABORADORES *Química Orgânica*, 2.ed. Rio de Janeiro : Editora Guanabara Dois S.A., 1978.
- ICH, Validation of Analytical Procedures : Methodology, Guidance for Industry. Q2B, 1996.
- INMETRO, Guia para laboratórios químicos : Um auxílio à organização e ao credenciamento. Editora Interciência : Rio de Janeiro, 2000.
- MILLER, J.C., MILLER, J.N. , *Estadística para Química Analítica*, 2ed., Addison-Wesley Wilmington : Delaware, EUA, 1993.
- POLAK, J., JANACEK, L., VOLKE, J. *Polarographic Determination of Conjugated Dienes in Hydrogenation Products of Pyrolysed Gasoline*. Analyst, Vol 111, Iss 10 , p.1207-1210,1986.
- POLAK, J., JANACEK, L. *Application of Polarography in Petrochemical Analysis*, Trends in Analytical Chemistry, vol.8, nº 4, p.145-150, 1989.
- SWARIN, S.J., PERRY, K.L., *Determination of Conjugated Dienes in Gasoline by Differential Pulse Polarography*. Analytical Chemistry, Vol 61, Iss 14, p.1502-1504,1989.
- UOP. Diene Value of Hydrocarbon Distillates and oils, by maleic anhydrid addition, 326-65 – Chicago 111, 1965.
- VELASCO-ARJONA, A., DE CASTRO, M.D.L. *Fully Robotic Method for the Determination of Diene Value in Several Types of Fuels*, Analyst. Vol 123, Iss 9, p.1867-1869, 1998.
- YAXIAN X. E COLABORADORES, *A Determinação de Dieno conjugado nos Produtos Petrolíferos*, artigo original em chinês traduzido por OU YEE FEN(CENPES), 1999.