

DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NITROGENADOS BÁSICOS EM QUEROSENE DE AVIAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA E DETECÇÃO POR FLUORESCÊNCIA (CLAE-DF)

Aluno: Thiago Fernando Mota Gonsalves

Orientador: Ricardo Aucélio

Introdução

Um método para a determinação simultânea de seis compostos policíclicos aromáticos nitrogenados básicos (CPAN) em querosene de aviação (QAV), usando cromatografia líquida de alta eficiência com detecção fluorimétrica (CLAE-DF), foi desenvolvido. A interferência dos CPAN neutros e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) que, em geral, estão em maior quantidade que os CPAN em amostras reais [1], como produtos derivados de petróleo, também foi avaliada.

Os CPAN são compostos básicos (excluindo o carbazol e os derivados de indol) e esta propriedade pode ser usada para separá-los das substâncias neutras. A extração em fase sólida, usando uma resina de troca iônica, foi escolhida como uma opção rápida e que requer pouco gasto de solvente. Para tanto, foram utilizados cartuchos PSR (“propylsulfonic”) de 500mg.

Metodologia

25 mL de amostra foram aplicados ao cartucho PSR (“propylsulfonic”) de 500 mg que foi previamente condicionado com 4 mL de diclorometano (DCM). O cartucho foi então lavado com 4 mL de DCM, eluindo os HPA e os CPAN neutros. Os CPAN básicos retidos no PRS foram eluídos com 2 mL de metanol-amônia (9:1 v/v) para um balão volumétrico de 5 mL, depois do cartucho seco em um fluxo constante de nitrogênio. O balão volumétrico foi avolumado com metanol e a solução final foi analisada por CLAE-DF.

Tabela1- Parâmetros usados para análise das amostras de querosene usando CLAE-DF

Gradiente de Eluição					
0 – 8,5 min	ACN:TF (40:60) para ACN:TF (68:32)		TF= Tampão Fosfato 10mM pH=6,5		
8,5 – 9,5 min	ACN:TF (68:32) para ACN:TF (82:18)				
9,5 - 15 min	ACN:TF (82:18) para ACN:TF (90:10)				
Programa de Detecção					
Canal 1	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ (nm)	Substância	Canal 2	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ (nm)	Substância
0 - 5 min	240/361	9ATHA	0 - 9 min	247/422	A/9MA
5 - 15 min	263/367	78BQ	9 - 12,5 min	290/410	DBA
			12,5 - 15 min	285/412	79DMBA

Para testar a eficiência do procedimento de extração e para avaliar o efeito da matriz do QAV na posição dos picos no cromatograma, uma amostra de QAV fortificada com 6 μ g L⁻¹ de cada analito foi analisada nas mesmas condições. Os valores de recuperação foram calculados considerando o fator de pré-concentração e a diferença entre a concentração do analito antes e após a fortificação. Para avaliar a eficiência da recuperação dos CPAN básicos, e a eliminação da interferência dos compostos neutros, o mesmo procedimento de extração foi feito com 25 mL de solução padrão em DCM contendo os seis CPAN mais carbazol, indol, 3-metilindol, pireno, criseno e benzo[a]pireno, com uma concentração final de 7,2 μ g L⁻¹ de cada substância. O extrato dessa solução, denominado “extrato controle”, foi analisado por CLAE-DF. As condições de eluição e detecção escolhida para a determinação dos seis compostos em estudo estão descritos na tabela 1.

Resultados e Discussão

Pode-se observar, através da figura 1, que o procedimento de extração apresentou resultados satisfatórios, já que no extrato controle não foi identificada a presença das substâncias neutras, e os resultados da recuperação dos CPAN básicos ficaram entre 94 e 104%, exceto para a 9ATHA, que apresentou um baixo valor de recuperação (82%). Os resultados de validação do método podem ser encontrados na tabela 2.

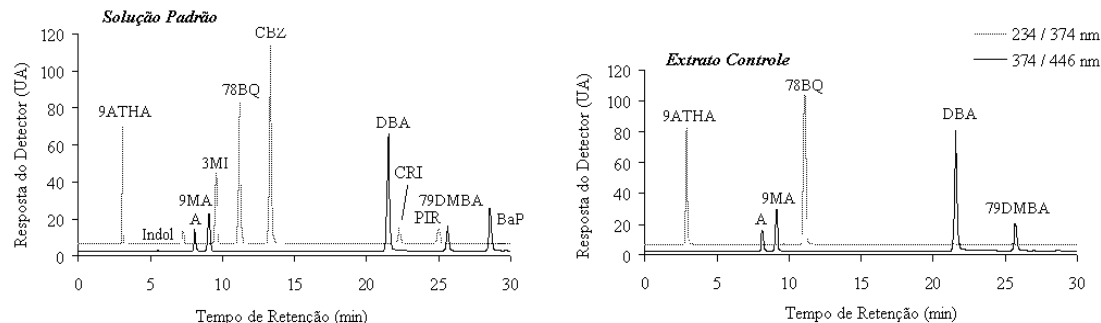


Figura 1 – Cromatogramas das soluções padrão e do extrato controle. Cromatógrafo Waters 1525 equipado com o detector Waters Multi Wavelength Fluorescence Detector 2475. Coluna C18-XTerra, fase móvel: 0-8 min: ACN-tampão fosfato (40:60) a ACN-tampão fosfato (50:50); 8-30min: ACN- tampão fosfato (50:50) a ACN- tampão fosfato (80:20). T = 35°C.

Tabela 2 – Resultados de validação e precisão do método CLAE-DF e recuperação dos CPAN básicos em QAV.

	Faixa linear ng	r^2	LOD ng injetado	LOQ ng injetado	Recuperação ^a %	Repetitividade ^a %CV	Precisão Intermediária ^a entre dias (%CV)
9ATHA	0,017 - 1,25	0,9963	0.005	0.017	68	13	40
78BQ	0,0044 - 1,25	0,9985	0.0013	0.0044	97	4,8	5,6
A	0,0083 - 1,25	0,9972	0.0025	0.0083	107	4,4	11
9MA	0,020 - 1,25	0,9980	0.0061	0.02	92	6,5	14
DBA	0,014 - 1,25	0,9978	0.0043	0.014	96	2,7	5,5
79DMBA	0,072 - 1,25	0,9966	0.021	0.072	105	4,7	6

^a Cada valor é a média de 7 ensaios independentes. A recuperação foi calculada a partir da área de pico do analito na amostra de QAV fortificado.

O método foi aplicado para a determinação dos seis CPAN básicos em amostras de QAV, e somente 78BQ e DBA foram detectados nos níveis de 1,6 a 2,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 1,0 a 6,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Conclusões

O método proposto para a determinação dos seis CPAN básicos permitiu a separação dos analitos da matriz complexa de QAV, e sua determinação com exatidão e precisão satisfatórias, em um nível de 0,88 a 14,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, com valores de recuperação entre 68 e 105%. Esse método mostrou-se adequado para o monitoramento da presença dos CPAN básicos e seus conteúdos em amostras de QAV.

Referências

- 1- Wilhelm, M. et al, *Journal of Chromatography A*, 878 (2000) 171