

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS ESPECTROFLUORIMÉTRICOS E ELETROANALÍTICOS PARA COMPOSTOS DE INTERESSE FARMACOLÓGICO: DETERMINAÇÃO DE AZAARENOS BÁSICOS POR ELETROFORESE CAPILAR DE ZONA.

Aluno: Renata K. S. Martins
Orientador: Ricardo Q. Aucélio

Introdução

Os azaarenos pertencem à classe dos compostos policíclicos aromáticos heterocíclicos contendo nitrogênio (CPAN) e podem estar presentes no petróleo, afetando o processo de refino, a qualidade de seus derivados, além de contribuírem para emissões gases NO_x. Além disso, as fuligens contendo CPAN são carcinogênicas. Assim o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de determinar essas substâncias em combustíveis fósseis é de extrema importância. Neste contexto, o trabalho realizado nesse projeto visou estudar as condições necessárias para a separação de seis azaarenos básicos por eletroforese capilar para posterior detecção fotométrica. Os azaarenos escolhidos foram: 7,8-Benzoquinolina (78BQ), 7,9-Dimetilbenzoacridina (79DMBA), 9-Amino-1,2,3,4-tetrahidroacridina (9ATHA), 9-Metilacridina (9MA), Acridina (A), e Dibenzoacridina (DBA) [1].

Objetivos

O objetivo do trabalho foi desenvolver um método analítico para a determinação seletiva de seis azaarenos básicos em querosene de aviação utilizando eletroforese capilar por zona (CZE). As condições instrumentais e experimentais para a separação dos azaarenos básicos foram otimizadas e um estudo foi realizado para aumentar a sensibilidade do método. O método foi aplicado em amostras reais, como os extratos de QAV.

Resultados

Os estudos foram realizados em um equipamento de eletroforese capilar Hewlett-Packard (HP) CE – Agilent, com um capilar de sílica fundida de 56 cm e 50 µm d.i, o potencial aplicado foi de +25 kV e temperatura de 25 °C. O tempo de injeção das soluções em modo hidrodinâmico foi de 150 s com pressão de 50 mbar. Os eletroferogramas foram obtidos com detecção fotométrica em comprimentos de onda variados (de 230 a 300 nm). O eletrólito de trabalho contendo tampão fosfato foi preparado com ajuste de pH para 2,65 com NaOH 1 mol L⁻¹. As soluções de trabalho dos azaarenos foram obtidas através da diluição de soluções estoque de 200 mg L⁻¹ previamente preparadas em etanol. CZE foi o modo de separação utilizado no estudo, pois os azaarenos apresentam carga positiva em solução ácida.

A otimização da separação eletroforética foi realizada através de um estudo das propriedades do eletrólito de trabalho e também das condições de preparo da solução dos analitos. Testes foram realizados com as soluções padrões preparadas em diferentes solventes: (i) metanol:amônia (9:1)/água 40/60% v/v; (ii) metanol/água 40/60% v/v; e (iii) água. Este estudo mostrou que no meio contendo metanol/água os picos foram mais intensos. O estudo realizado para determinar o pH ideal para a separação eletroforética dos azaarenos foi realizado numa faixa entre 2,3 (pH original da solução) e 5,0. O pH igual a 2,65 foi selecionado como sendo ideal por apresentar melhor resolução entre os seis picos dos analitos. Um teste variando a concentração do eletrólito (tampão fosfato) entre 5 e 50 mmol L⁻¹, usando tempo de injeção de 100 s para aumentar a sensibilidade do método, mostrou que esse parâmetro

influenciava muito na eficiência da separação. Para melhorar a resolução e o alargamento dos picos, diferentes porcentagens de um modificador orgânico (solvente orgânico) foram adicionados ao eletrólito de trabalho. O mesmo teor de solvente orgânico foi adicionado à solução padrão (ou amostra). Os valores de 15 e 20% de metanol e 15 e 20% de acetonitrila (ACN) foram comparados. Com a utilização de 20% de ACN no eletrólito e na amostra, além de uma melhor resolução para os seis analitos, a intensidade dos picos da 79DMBA e DBA tornou-se maior, indicando que a ACN foi mais eficiente em solubilizar estes analitos e diminuir a adsorção dos mesmos à parede do capilar. Após essa etapa de otimização foi verificado que seria possível injetar a solução da amostra por 150 s. Além do tempo de injeção, foi realizado um teste com um capilar de caminho óptico estendido para aumentar a sensibilidade do método. Um aumento de sinal igual a 3 vezes o sinal obtido com capilar normal foi encontrado. Os parâmetros de mérito foram determinados. As determinação quantitativa dos azaarenos básicos realizada através de curvas analíticas, na faixa de concentração de 1,0 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, para A e 9MA, e de 5,0 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, para 78BQ, 9ATHA, 79DMBA e DBA, utilizando as áreas dos picos como resposta analítica. O comportamento linear na faixa de trabalho estudada foi indicado pelos valores dos coeficientes de determinação (r^2) superiores a 0,99. Os testes foram feitos em amostra de QAV cedidas pela Petrobras que foram fortificadas com todos os analitos e alguns possíveis interferentes. A detectabilidade do método foi avaliada pelas estimativas dos limites de detecção (LOD) e dos limites de quantificação (LOQ). Os LOD e os LOQ foram determinados como a concentração do analito que resultou em uma área do pico igual a três e dez vezes, respectivamente, o desvio padrão de dez medições da solução de menor concentração na curva analítica (menor concentração que pôde ser detectada), de acordo com a literatura [2,3]. Os valores de LOD ficaram entre 0,68 e 3,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os de LOQ entre 1,0 a 7,7 $\mu\text{g L}^{-1}$. O método CZE desenvolvido foi aplicado para a determinação dos seis azaarenos básicos em uma amostra de QAV. A exatidão do método foi avaliada pela fortificação de uma alíquota da amostra com 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de A e 9MA e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de 78BQ, 9ATHA, 79DMBA e DBA e submetida ao procedimento de extração com cartuchos para extração em fase sólida usando uma coluna trocadora de cátions. O procedimento foi realizado com a eluição dos analitos feita com metanol:amônia (9:1) e com ACN:amônia (9:1) e os extratos resultantes, assim como as soluções-padrão das curvas analíticas, foram analisados por CZE. Os valores de recuperação obtidos para o procedimento de extração realizado com a eluição dos analitos com metanol:amônia (9:1) foram maiores, entre 61 e 122%, do que os obtidos com ACN:amônia (9:1) que ficou entre 41 e 97%, indicando que o primeiro solvente foi mais eficiente na eluição dos azaarenos básicos que o segundo. O método desenvolvido pode ser aplicado para determinação de azaarenos em amostra de QAV.

Referências

- 1 - Speight, J. G. and Handbook of Petroleum Analysis. New York: John Wiley and Sons, 2001.
- 2 - Gonzalez, A. G. and Herrador, M. A., A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 26, 3, p. 227-238, 2007.
- 3 - Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Revisão 02 – JUNHO/2007.