

## 2 Procedimento experimental geral

### 2.1. Materiais e reagentes

Indol, 3-metilindol (3MI), 9-metilacridina (9MA), 7,9-dimetilbenzo[*c*]acridina (79DMBA), 9-amino-1,2,3,4-tetrahidroacridina (9ATHA) e carbazol (CBZ) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha); acridina (A), 7,8-benzoquinolina (78BQ), pireno (PIR), criseno (CRI) e benzo[*a*]pireno (BaP) foram adquiridos da Acros Organics (New Jersey, EUA); dibenzo[*a,j*]acridina (DBA) foi adquirida da Chem Service (West Chester, EUA). Soluções estoque 200 mg L<sup>-1</sup> dessas substâncias, preparadas em etanol, foram utilizadas no preparo das soluções de trabalho através de diluições posteriores.

Acetonitrila (ACN) e metanol, ambos em grau HPLC, etanol, diclorometano (DCM), solução de amônia 25%, ácido fosfórico 85%, hidróxido de sódio, ácido bórico, dodecil sulfato de sódio e ácido clorídrico, todos em grau analítico, foram provenientes da Merck (Darmstadt, Alemanha). O tampão fosfato, pH 6,5, foi uma solução 10 mmol L<sup>-1</sup> preparada com KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> anidro (Sigma-Aldrich, Alemanha) e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> anidro (Merck, Alemanha), ambos de grau analítico, e água ultrapura, obtida de um sistema de purificação de água da Millipore, modelo MilliQ A10 Gradiente (Massachusetts, EUA). Todas as soluções foram filtradas com filtros Millipore de 0,45 µm (membranas de PTFE) antes da injeção nos sistemas HPLC e eletroforese capilar. Cartuchos de sílica modificada por ácido propilsulfônico sob a forma de sal de sódio (PRS, 500 mg) para extração em fase sólida foram obtidos da Varian (Austrália). As amostras de QAV foram fornecidas pela Petrobras e a amostra de querosene comercial foi adquirida no comércio local. Gás nitrogênio 99,9% foi adquirido da AGA-Lynde (Rio de Janeiro, Brasil).

### 2.1.1. Instrumentação

As análises por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência (HPLC-FD) foram realizadas em um cromatógrafo Waters (Massachusetts, USA) da série 1525 equipado com um detector de fluorescência multicanal modelo 2475, um forno para a coluna e uma válvula de injeção manual com alça de amostragem de 5  $\mu\text{L}$ . O sistema analítico incluiu uma coluna C18 XTerra (150 mm x 4,6 mm x 5,0  $\mu\text{m}$ ) e uma pré-coluna de mesma fase estacionária (10 mm x 4,6 mm x 5,0  $\mu\text{m}$ ), ambas fabricadas pela Waters. As separações foram realizadas a 35°C com uma vazão de fase móvel igual a 1 mL  $\text{min}^{-1}$ , utilizando um gradiente de eluição composto de ACN e tampão fosfato 10 mmol  $\text{L}^{-1}$  pH 6,5.

Os espectros de excitação e emissão fluorescentes e de varredura sincronizada foram obtidos em um espectrômetro de luminescência modelo LS 45 (Perkin-Elmer, EUA). Este equipamento possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsátil do tipo descarga de xenônio de 20 kW com 8  $\mu\text{s}$  de duração de pulso. O detector é um tubo fotomultiplicador R928 sensível para detectar radiação até em torno de 900 nm. Monocromadores do tipo Monk-Gillieson cobrem as faixas espectrais de 200-800 nm para excitação e 200-900 nm para emissão. As medições dos sinais fluorescentes foram feitas em cubeta de quartzo, previamente limpa e condicionada com cada uma das soluções a ser medida. Todos os espectros foram manipulados no aplicativo FL Winlab Versão 4.00.02 (USA) da Perkin-Elmer. Os dados foram então transformados no formato "xls" para serem transferidos para o programa THE UNSCRAMBLER<sup>®</sup> 6.11 (CAMO S/A, Trondheim, Noruega), com o qual foram processados.

As análises por eletroforese capilar foram realizadas em um equipamento comercial Hewlett-Packard (HP) CE – Agilent. O instrumento era equipado com um detector espectrofotométrico do tipo arranjo de diodos de operação na faixa de 190 a 600 nm, um controlador de temperatura do tipo Peltier, um sistema automático de injeção de amostra e um programa de aquisição e tratamento de dados desenvolvido pela Agilent.

### 2.1.2. Procedimento de extração

Com o auxílio de uma bureta, um volume de 10,00 mL de amostra foi aplicado ao cartucho PRS (500 mg de ácido propilsulfônico) previamente condicionado com 4 mL de diclorometano (DCM). Mais 4 mL de DCM foram passados pelo cartucho para eluir as substâncias neutras. Os azaarenos básicos, retidos no PRS, foram eluídos com 2 mL de metanol:amônia (9:1 em volume) em balão volumétrico de 2,00 mL depois de o cartucho ter sido seco com um fluxo suave de nitrogênio. O volume da solução foi ajustado para 2 mL com metanol e a solução final analisada por HPLC-FD. Esse procedimento de extração resultou em um fator de pré-concentração (FPC) de cinco vezes.

Para a espectrofluorimetria e para as separações por eletroforese capilar em solução livre foi necessária uma modificação no procedimento de extração. Com o objetivo de eliminar a presença de amônia, após a eluição com metanol:amônia, o volume da solução foi reduzido até 300  $\mu\text{L}$ , aproximadamente, com um fluxo suave de nitrogênio e o balão foi avolumado com o solvente adequado para cada situação. No caso das medições de fluorescência, metanol:HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, e no caso da eletroforese capilar, solução 1 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 20% de acetonitrila.