

## 7 Conclusão

Neste trabalho, três métodos analíticos foram avaliados para a determinação de azaarenos básicos em amostras de querosene. Um método sensível envolvendo extração em fase sólida (SPE), cromatografia líquida de alta eficiência e detecção de fluorescência (HPLC-FD), foi desenvolvido para a determinação de azaarenos básicos em querosene de aviação (QAV) e querosene comercial. O procedimento de SPE, usando uma resina trocadora de cátions como adsorvente, permitiu a separação seletiva da fração básica dos azaarenos da matriz complexa do querosene, com valores de recuperação entre 49 e 118%. Um programa de detecção de fluorescência foi utilizado nas análises por HPLC, com comprimentos de onda de excitação e emissão de máxima intensidade, permitindo a determinação de cada analito individualmente, em amostras de QAV, num nível de  $0,88$  a  $14,4 \mu\text{g L}^{-1}$  (LOQ). Esse método foi considerado apropriado para monitorar a presença de azaarenos básicos e os seus teores em amostras de querosene. O conteúdo total das substâncias básicas em estudo ficou entre  $3,1$  e  $9,5 \mu\text{g L}^{-1}$  nas amostras de QAV analisadas, e na amostra de querosene comercial, nenhum analito foi detectado. Além disso, a aplicação do método em amostras de QAV percoladas em bauxita serviu para mostrar que este tipo de tratamento reduz a quantidade das substâncias básicas presentes no QAV. Com os estudos realizados até o momento, a comparação entre os métodos avaliados mostrou que o método HPLC-FD foi o que gerou resultados mais satisfatórios, apesar da baixa recuperação para um dos analitos.

Os métodos baseados em eletroforese capilar são considerados alternativas viáveis para a substituição da HPLC, pois quando comparadas, a eletroforese capilar apresenta, na maioria dos casos, vantagens como diminuição no consumo de solventes, diminuição do tempo de análise, maior simetria de picos e melhores eficiência e seletividade, mantendo a precisão e a exatidão [45]. Métodos baseados em eletroforese capilar de zona (CZE) e cromatografia eletrocinética capilar micelar (MECC) foram avaliados para a determinação dos azaarenos básicos em amostras de QAV. No caso de MECC, apenas estudos preliminares foram realizados, e a separação dos seis analitos,

em 23 min, foi obtida utilizando-se tampão borato como eletrólito, SDS como surfactante e metanol e uréia como aditivos. Os analitos foram dissolvidos em 40% metanol:amônia (9:1) – 60% água para aproveitar o mesmo procedimento de extração utilizado nas análise por HPLC. Os resultados obtidos indicam que é possível aplicar MECC para a determinação dos azaarenos básicos. Entretanto, um esforço maior no sentido de se encontrar composição do eletrólito e parâmetros instrumentais mais adequados para melhor resolução e menor tempo de análise ainda se faz necessário. Além disso, visando melhorar a sensibilidade do método, procedimentos de pré-concentração em linha devem ser estudados, o que inclui o estudo da influência do solvente da amostra.

Como os analitos de interesse têm caráter básico e, em pH ácido, apresentam-se carregados positivamente, optou-se por avaliar a separação dos mesmos por CZE antes de realizar os estudos mais detalhados em MECC. Nesse caso, uma modificação no procedimento de extração, com o objetivo de eliminar a amônia, foi necessária. A separação dos seis analitos, em 20 min de análise, foi obtida com tampão fosfato pH 2,65 como eletrólito de trabalho, adicionado de 25% de acetonitrila (ACN). Um procedimento de pré-concentração em linha do tipo *stacking* foi avaliado e permitiu a injeção hidrodinâmica dos analitos por até 150 s. Os analitos foram dissolvidos em tampão fosfato 1 mmol L<sup>-1</sup> contendo 20% de ACN. A presença de ACN no tampão permitiu uma melhor solubilização dos analitos, diminuindo a adsorção dos mesmos à parede do capilar, e a presença de ACN na amostra permitiu que um grande volume de amostra pudesse ser injetado. Como a própria ACN tem baixa condutividade, a sua presença na amostra beneficia o mecanismo de *stacking* devido à geração de campo elétrico elevado na banda da amostra dentro do capilar. A detectabilidade do método foi avaliada pelas estimativas dos limites de detecção (LOD) e dos limites de quantificação (LOQ) e seus valores ficaram entre 0,68 e 3,2 µg L<sup>-1</sup> e entre 1,0 e 7,7 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

O método CZE foi aplicado para a determinação dos seis azaarenos básicos em uma amostra de QAV fortificada com os seis analitos. O procedimento de extração 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 e pelo método HPLC-FD, utilizado como método de referência. Os valores de recuperação obtidos para o procedimento de extração realizado com a eluição dos analitos com Metanol:amônia (9:1) foram maiores que os obtidos com ACN:amônia (9:1), indicando que o primeiro solvente foi mais eficiente na eluição

dos azaarenos básicos que o segundo. No entanto, a presença de metanol no solvente final da amostra ocasionou perda de resolução entre os picos da 9MA e da 78BQ na análise por CZE. Além disso, a presença do metanol na composição de sistema de solventes final da amostra, mesmo que em pequena quantidade, interferiu negativamente no mecanismo de pré-concentração utilizado, já que os valores de recuperação obtidos com o procedimento de extração realizado com metanol:amônia, foram maiores quando determinados pelo método HPLC-FD que quando determinados pelo método CZE. Os resultados obtidos indicam que é possível aplicar CZE com pré-concentração em linha para a determinação dos azaarenos básicos em QAV. No entanto, um estudo mais detalhado no sentido de otimizar os parâmetros da análise visando melhorar a resolução e a sensibilidade e diminuir o tempo de análise ainda se faz necessário. Além disso, o procedimento de extração dos analitos da amostra de QAV deve ser ajustado para proporcionar bons resultados de recuperação e ser compatível com o método de análise desenvolvido.

Um método alternativo aos métodos de separação, usando a aquisição de espectros de fluorescência e a análise dos dados por mínimos quadrados parciais (PLS), para a determinação simultânea dos seis analitos em QAV também foi desenvolvido. O uso da calibração multivariada dos dados espectrais permitiu a modelagem dos interferentes junto com os analitos de interesse, substituindo a separação física das espécies pela separação quimiométrica de seus sinais. A detectabilidade do método foi avaliada pelas estimativas dos limites de detecção (LOD) e dos limites de quantificação (LOQ) e seus valores ficaram entre 0,045 e 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e entre 0,15 e 6,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Extratos de amostras de QAV fortificado foram analisados por HPLC-FD, usado como método de referência, e pelo método Fluorescência-PLS. Os erros relativos encontrados para a determinação de 79DMBA, 9MA e DBA foram todos menores que 15%, o que é bastante razoável para o método em estudo, e os erros para a determinação de A+9MA foram menores que 20%. Não foi possível determinar 9ATHA e 78BQ nas amostras de QAV, visto que os erros de predição foram muito altos. Isso ocorreu devido à interferência espectral proveniente de outras substâncias presentes no extrato de QAV sobre o sinal da 9ATHA e porque a 78BQ apresenta fluorescência muito baixa quando comparado com a dos outros analitos.

Esforços devem ser feitos para adaptar os métodos desenvolvidos para a análise de amostras mais complexas, como o diesel, onde se deve encontrar uma maior gama de compostos nitrogenados.