

2 Carbazol e Dibenzotiofeno

O carbazol (CBZ) e o dibenzotiofeno (DBT) são dois hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) contendo respectivamente nitrogênio e enxofre em substituição de um átomo de carbono na estrutura principal da molécula, como se pode observar na Figura 1. Os HPA's nitrogenados (HPAN's) ou sulfurados (HPAS's) são formados no curso de algumas reações geológicas, incluindo fossilização de plantas ou da atividade antropogênica em relação às indústrias de petróleo, produção de gás, preservação de madeira, fumaça de cigarro, exaustão de automóveis entre outros¹²⁻¹⁶. Por suas características químicas (polaridade e basicidade) são consideradas substâncias indesejáveis no nível de refino do petróleo e são definidos como potenciais poluentes ambientais, por terem mostrado atividade carcinogênica e mutagênica nos seres vivos^{17,18}.

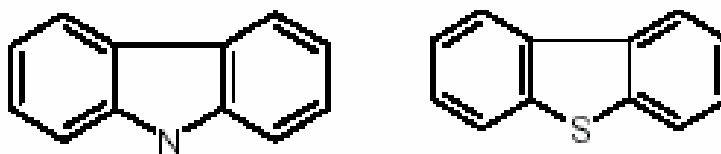


Figura 1. Estrutura química do carbazol e do dibenzotiofeno.

Duas classes principais de substâncias nitrogenadas são encontradas nos combustíveis fósseis: os carbazóis (fração neutra) e as quinolinas (fração básica)¹⁹. No caso de rochas geradoras de petróleo, a presença específica do carbazol e de seus derivados tem sido usada como marcador de migração de hidrocarbonetos em reservatórios de petróleo e como ferramenta de correlação entre o petróleo de reservatórios distintos²⁰⁻²³. Já as substâncias contendo enxofre, representam uma fração importante dos combustíveis fósseis, sendo o dibenzotiofeno e seus derivados os maiores representantes^{8,18}. Estas estão amplamente distribuídas no petróleo e em rochas-mãe e são importantes marcadores de maturidade²⁴.

A presença de nitrogênio e de enxofre no petróleo e em seus derivados combustíveis é indesejável pela liberação dos respectivos óxidos durante sua combustão (NO_x e SO_2). Estes óxidos são considerados principais poluentes atmosféricos, estritamente regulamentados por serem responsáveis pelas chuvas ácidas e efeito estufa. Atualmente, uma das estratégias para diminuir os níveis de emissão de NO_x e SO_2 consiste na remoção do nitrogênio e enxofre do carvão, petróleo e derivados antes da sua combustão. Processos biológicos têm sido aplicados com sucesso na remoção do nitrogênio, mas no caso do enxofre, a remoção tem sido muito mais complicada, devido a sua difícil biodegradabilidade em meios anaeróbicos, pelo que, geralmente os hidrocarbonetos contendo enxofre são denominados de recalcitrantes^{21,25}. Técnicas de dessulfurização deste enxofre ligado covalentemente estão sendo aplicadas em escala piloto, onde o dibenzotiofeno (DBT) é a substância-modelo utilizada para avaliar a eficiência desses processos²².

Adicionalmente, a presença de substâncias nitrogenadas e sulfuradas na gasolina e no óleo diesel leva a corrosão de partes do motor, promove a formação de gomas, afeta a estabilidade da coloração e do odor destes produtos⁸. Os derivados de enxofre são também responsáveis pela queda da octanagem da gasolina.

O conhecimento dos tipos e níveis de concentração das substâncias nitrogenadas e sulfuradas nos produtos derivados do petróleo se faz claramente necessário do ponto de vista econômico e ambiental dado à necessidade de aperfeiçoar os métodos para sua remoção e de classificação de matérias primas e derivados em função da quantidade e tipos de componentes menores e traço²⁶. A combustão incompleta de material de origem orgânico natural ou por atividades humanas fazem que estes poluentes estejam amplamente presentes nos compartimentos ambientais (água, ar, solo, sedimento e biota) pelo que sua detecção pode indicar o tipo e o grau de impacto ambiental¹⁶.

O monitoramento ambiental pode ser feito no meio ambiente (meio receptor) ou no agente poluidor (no caso, petróleo e seus derivados). O monitoramento ambiental permite verificar as alterações no meio ambiente, quantificar as mudanças ocorridas e identificar os agentes impactantes. No caso do agente poluidor, devem estar estabelecidos os padrões de referência (ou de aceitabilidade) por meio das regulamentações oficiais ou dos padrões definidos

pelas licenças ambientais¹⁶. Isso exige técnicas e estratégias analíticas adequadas para a aplicação em cada tipo de amostra e para as substâncias-problema em questão.

A identificação e quantificação dos HPA's e seus semelhantes sulfurados e nitrogenados é rotineiramente realizada por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção UV-visível, fluorimétrica ou amperométrica ou ainda por cromatografia gasosa e cromatografia a gás (GC) acoplada a espectrometria de massas (GC MS)²⁷. Arpino *et al.*⁸ fizeram a determinação direta de HPAS's em petróleo e derivados na fração aromática após o *clean-up* utilizando os sistemas de GC com detecção fotométrica de emissão em chama e GC-MS. Dorbon *et al.*²³ estudaram do ponto de vista geoquímico a distribuição de derivados do carbazol em amostras de petróleo, as quais foram caracterizadas por GC com detecção fotométrica de emissão em chama e detector seletivo de nitrogênio-fósforo, após serem realizadas sucessivas etapas de extração. Carlsson *et al.*¹² desenvolveram um método para caracterização e classificação de acridinas e carbazóis usando HPLC para o isolamento, GC-MS para identificação e GC com detecção seletiva de nitrogênio-fósforo para quantificação dessas espécies.

Devido os baixos níveis de concentração destas substâncias no meio ambiente, muita dessas técnicas analíticas nomeadas acima para a determinação de HPA's incluem necessárias etapas de pré-concentração. A complexidade e o custo da instrumentação e do material usado no seu consumo rotineiro de operação justificam a busca de metodologias analíticas alternativas para a determinação dos mesmos.

A fosforimetria na temperatura ambiente tem sido utilizada no desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação direta de alguns HPA's minimizando o uso de etapas prévias de separação do analito da matriz. Isto se baseia na seletividade na indução de fosforescência desses HPA's usando condições experimentais cuidadosamente otimizadas no sentido do aumento da seletividade da emissão luminescente. No entanto, a aplicação das técnicas fosforimétricas em química analítica estava principalmente orientada para o uso de substratos rígidos, que facilitam a observação da fosforescência.

A maioria dos trabalhos com as técnicas fosforimétricas para HPA's reportada até 1994 foram todos desenvolvidos a 77 K, em substratos sólidos (papel de filtro, sílica gel, alumina, asbestos, e fibra de vidro) ou em meio

organizado por micelas de detergente²⁸⁻³⁹. Mesmo assim, são poucas as referências que indicam estudos voltados para o CBZ e para o DBT.

Skrilec *et al.*⁴⁰ reportaram o primeiro estudo de FTA do carbazol e seus derivados em meio micelar. Eles acharam que o fator mais importante na indução da FTA, na presença de dodecil sulfato de sódio (SDS), foi à solubilidade relativa das distintas espécies, aparentemente influenciada pela polaridade do substituinte, e a eficiência da micela de promover o acoplamento spin-orbital entre o átomo pesado e o carbazol. Femia e colaboradores³⁷ caracterizaram onze HPA's, entre eles o DBT, a partir de padrões sintéticos usando FTA de varredura sincronizada induzida por micelas de SDS e mostraram a possibilidade de usar esta técnica na identificação de uma substância específica em amostras com multicomponentes. Mallik *et al.*⁴¹ estudaram o efeito do átomo pesado na emissão fosforescente do CBZ em n-hexano e metilcicloexano na presença dos ácidos cloroacético e bromoacético a 300 K e a 77 K. Boutilier e Winefordner⁴² caracterizaram o CBZ e outras dez moléculas orgânicas fosforimetricamente, na temperatura do nitrogênio líquido, usando pela primeira vez, como fonte de excitação, o laser pulsado de N₂ obtendo resultados satisfatórios. Scypinski e colaboradores⁴³ avaliaram a seletividade da técnica FTA induzida por ciclodextrinas a partir da determinação de fluoreno na presença de várias substâncias aromáticas, entre elas CBZ e DBT. O'Reilly e Winefordner⁴⁴ usaram o CBZ como modelo na avaliação da influência de partículas de magnetita incorporadas em vesículas de dihexadecilfosfato (DHP) sobre as propriedades luminescentes de diferentes moléculas. O estudo foi feito na presença e ausência de magnetita e nestas condições encontraram menores limites de detecção e melhor precisão nos casos onde a magnetita estava ausente. Segura-Carretero *et al.*⁴⁵ demonstraram a aplicabilidade, em química analítica, da técnica FTA induzida por átomo pesado em meio aquoso para diferentes HPA's, entre eles o CBZ.