

Otimização de condições de redução de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados com finalidade analítica.

Soraya M. Ochs¹(IC), Renata P. Barreto²(PG), Daniel M. Brum²(PG), Flávio C. Albuquerque³(PQ), Josef Cvacka⁴(PQ), Annibal D. Pereira Netto^{1,2*}(PQ), *annibal@vm.uff.br, sorayaochs@yahoo.com.br*

¹Depto de Química Analítica, IQ-UFF, ²Programa de Pós-Graduação em Química, IQ-UFF - Outeiro de São João Batista s/n, - Campus do Valonguinho, Centro, Niterói, RJ - CEP: 24.020-150; ³PETROBRAS-CENPES; ⁴Depto de Produtos Naturais, Academia de Ciências, República Checa

Palavras Chave: NHPAs, cromatografia a líquido de alta eficiência, CLAE.

Introdução

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados (NHPAs) são substâncias tóxicas persistentes com propriedades mutagênicas e/ou carcinogênicas^{1,2}. NHPAs podem ser formados durante a queima de combustíveis fósseis, principalmente óleo diesel ou posteriormente na atmosfera através de reações entre óxidos de nitrogênio e radicais livres^{1,2}.

NHPAs se distribuem no ar, entre a fase gasosa e o material particulado atmosférico (MPA) e há dados sobre NHPAs na atmosfera de vários locais.

Técnicas cromatográficas são utilizadas para a determinação de NHPAs em MPA e fuligens devido à sua seletividade e sensibilidade. Cromatografia a líquido de alta eficiência com detecção por fluorescência (CLAE-FLUO) pode ser utilizada após redução dos NHPAs (não fluorescentes) a amino-HPAs (AHPAs) cuja fluorescência é suficiente para detecção nos níveis de interesse^{2,3}. Entretanto, para a redução de NHPAs nos níveis de interesse, as condições de reação devem ser otimizadas, para evitar perdas na redução e assegurar taxas de conversão altas e, principalmente, constantes.

Resultados e Discussão

Na primeira etapa do trabalho foram avaliados os comprimentos de onda máximos de excitação (λ_{exc}) e de emissão (λ_{em}) de AHPAs selecionados (2-aminobifenila, 4-aminobifenila e 1-aminonaftaleno). Coeficientes de correlação melhores que 0,98 foram obtidos para curvas analíticas entre 10^{-7} e 10^{-5} M para os AHPAs nas condições empregadas.

Condições de separação isocrática (EDTA/NaOAc + metanol 1:1) de AHPAs foram otimizadas em sistema Agilent 1100 e coluna Zorbax 300 SB-C18 (5 μ m; 4,6 x 250 mm), que posteriormente usados na análise dos AHPAs e dos produtos de reação. Esta composição de fase móvel foi escolhida devido ao uso de HOAc para a reação de redução.

A concentração de íons H_3O^+ afeta a fluorescência de soluções de AHPAs pois altera a razão entre a amina livre e a protonada. Embora o pH não seja diretamente relacionado à $[H_3O^+]$ da solução por se

tratar de meio contendo solvente orgânico, o pH foi considerado indicativo da $[H_3O^+]$ e a área do sinal dos AHPAs foi avaliada em função do pH. O pH = 4,5 representou um compromisso para máximo de sinal para os AHPAs estudados.

Fe e Zn foram avaliados. Os rendimentos da redução em batelada com Zn e HOAc 2M foram sempre superiores aos obtidos com Fe, próximos a 100% e cinética mais rápida. Rendimentos médios de redução de 1-nitronaftaleno 10^{-5} M em condições otimizadas são apresentados na Tabela 1. Eles indicam que reações realizadas em dias diferentes (1-3) têm rendimentos altos e idênticos aos obtidos em paralelo (1A-1C).

Tabela 1. Rendimentos médios de redução do 1-nitronaftaleno com Zn e HOAc 2M.

Reação	% redução	Desvio padrão(*)
1 ^A	93,8	0,879
1B	89,4	1,837
1C	95,2	0,705
2	93,2	0,316
3	88,7	0,169

(*) Três determinações da mesma solução

Conclusões

O método de redução tem potencial para aplicação em amostras de interesse ambiental, porém menores concentrações de NHPAs precisam ser estudadas pois as concentrações finais em extratos de amostras reais encontram-se entre 10^{-8} e 10^{-6} M.

Agradecimentos

CNPQ (PIBIC/UFF), FAPERJ, CTPETRO

¹ Barek J., Cvacka J., Moreira J.C., Zima J.. *Chem. Listy* **1996**, 90, 805.

² Pereira Netto A.D., Moreira J.C., Dias A.E.X.O., Arbilla G., Ferreira L.F.V., Oliveira A.S., Barek J. *Química Nova* **2000**, 23, 765.

³ Cvacka J., Barek, J., Fogg, A.G., Moreira, J.C., Zima, J. *Analyst*, **1998**, 123, 9R.