

Aline N. Silva¹, Gabriela P. S. Maciel¹, Elina B. Caramão^{1,2*}

¹ Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, elina@ufrgs.br

² INCT E&A., RS, Brasil

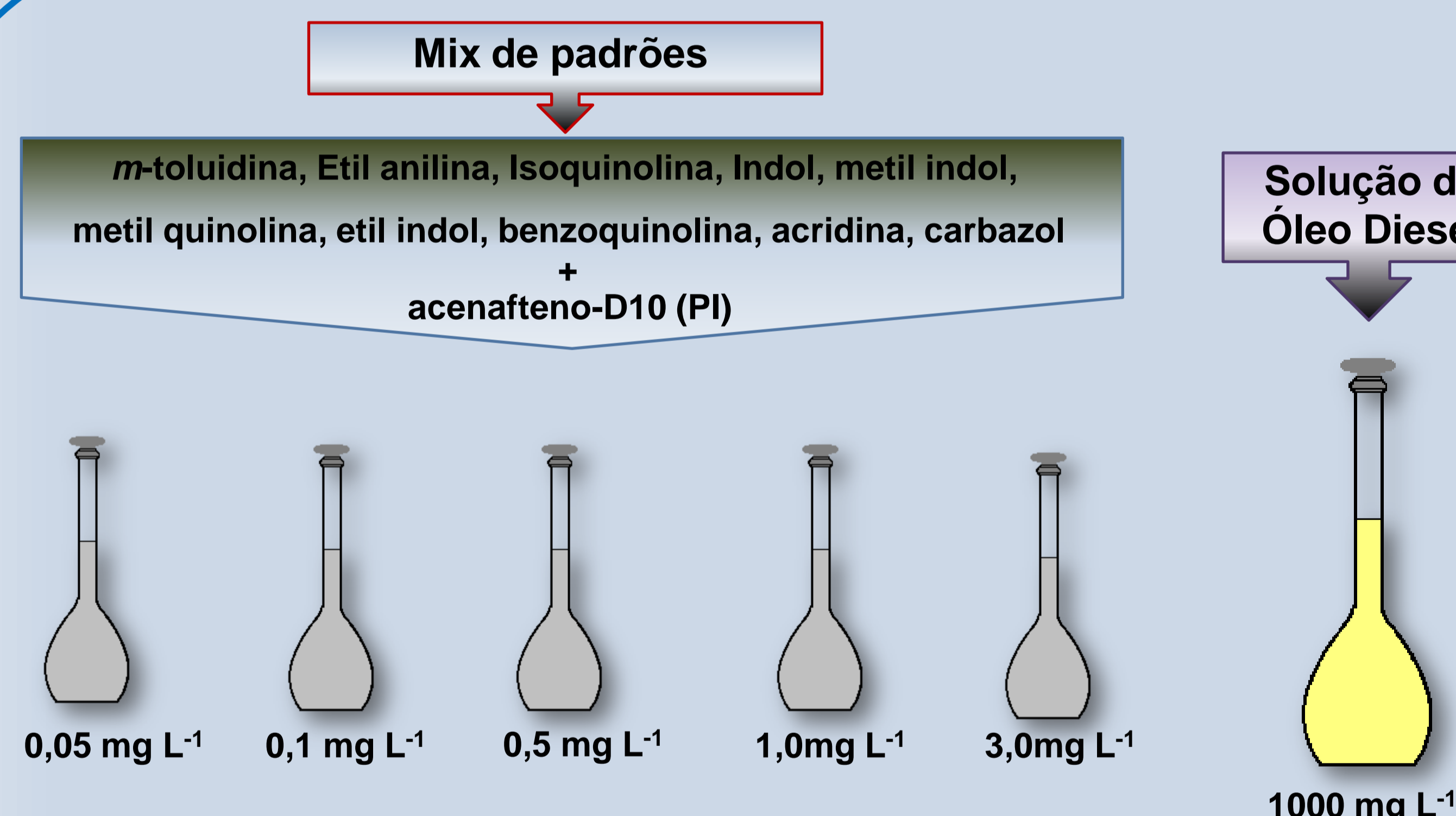
Introdução

No Brasil a predominância do transporte rodoviário faz do diesel o derivado de petróleo mais consumido no país. Atualmente, em termos de controle de emissões de poluentes ambientais as especificações técnicas dos combustíveis estão cada vez mais rigorosas. Compostos nitrogenados ocorrem naturalmente em amostras de petróleo e seus derivados. No diesel combustível, os compostos nitrogenados podem ser separados em compostos básicos e neutros. Piridinas, quinolinas e benzoquinolinas têm sido reconhecidas como as principais classes de contaminantes básicos, enquanto indóis e carbazóis são considerados contaminantes neutros. Essas substâncias contribuem para a contaminação do meio ambiente e seu controle é necessário porque a maioria delas são potencialmente cancerígenas e mutagênicas. Embora vários métodos de análise de compostos nitrogenados em diesel sejam conhecidos, a demanda por maior sensibilidade de análise tem aumentado nos últimos anos. Por estas razões, um método rápido e sensível foi desenvolvido utilizando GC-BID Tracera®, cromatógrafo gasoso equipado com detector de ionização de plasma (PID), um novo detector capaz de alta detecção e sensibilidade para compostos orgânicos e inorgânicos.

Objetivo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e validar um método no GC-BID para a determinação e quantificação de compostos nitrogenados em três amostras de diesel comercial brasileiro sem tratamento prévio, a partir da análise quantitativa de adição de padrão.

Experimental



Figuras de Mérito: Seletividade, linearidade, sensibilidade (LD e LQ), precisão, exatidão e robustez

- ❖ A linearidade foi analisada pela construção da curva de calibração com solução de mix de padrões de nitrogenados em 5 níveis de concentração. Todas as análises foram realizadas em quintuplicata. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados baseando-se em parâmetros da curva analítica.
- ❖ A precisão intermediária foi avaliada por análises no GC-BID, em um único dia, com solução do mix de padrões de concentração de 1 mg L⁻¹ após dez injeções consecutivas (n=10). A precisão foi calculada utilizando o desvio padrão relativo (DPR%) das áreas obtidas.

GC/BID

DB-5 (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm)
70°C (2min) - 3°C/min - 200°C - 5°C/min -
280°C (3 min)
Injetor/detector: 280°C
Gás de arraste/Fluxo: He/0,95 mL/min
Modo de injeção: Splitless
Modo de análise: scan



Referências

- [1] Adam, F.; Bertoni, F.; Brodusch, N.; Durand, E.; Thiébaud, D.; Espinat, D.; Hennion, M-C. Journal of Chromatography A 1148, 2007, 55-64.
[2] Lissitsyna, K.; Huertas, S.; L.C. Quintero, L.C.; Polo, L.M. Fuel 104, 2013, 752-757.

Resultados e Discussão

A linearidade para os compostos nitrogenados foi analisada em um range de massas de 0,05– 3,0 mg L⁻¹. A curva de calibração mostrou-se linear para o range estudado com coeficiente de correlação (R²) > 0,995 para todos os compostos.

Tabela 1. Parâmetros de validação: linearidade, coeficiente de correlação, range, limite de detecção e quantificação.

Composto	Equação da reta	R ^{2a}	Range(mg L ⁻¹)	LD ^b (mg L ⁻¹)	LQ ^c (mg L ⁻¹)
m-toluidina	y = 0,6859x + 0,0829	0,9976	0,05 - 3,0	0,0133	0,0444
etilanilina	y = 0,8566x + 0,1207	0,9974	0,05 - 3,0	0,0796	0,2652
isoquinolina	y = 0,6622x + 0,0533	0,9959	0,05 - 3,0	0,0421	0,1402
indol	y = 0,4637x + 0,0831	0,9970	0,05 - 3,0	0,0628	0,2092
metil indol	y = 0,5109x + 0,0824	0,9978	0,05 - 3,0	0,0233	0,0776
metil quinolina	y = 0,8244x + 0,1416	0,9979	0,05 - 3,0	0,0150	0,0500
etil indol	y = 0,6337x + 0,0953	0,9985	0,05 - 3,0	0,0379	0,1263
benzoquinolina	y = 0,5740x + 0,0803	0,9975	0,05 - 3,0	0,0338	0,1126
acridina	y = 0,4953x + 0,0626	0,9987	0,05 - 3,0	0,0291	0,0970
carbazol	y = 0,7853x + 0,1143	0,9957	0,05 - 3,0	0,0305	0,1018

^aR² - coeficiente de correlação

^bLD - limite de detecção

^cLQ - limite de quantificação

Tabela 2. Precisão Intermediária (n=10).

Composto	R ^a (min)	Média A/A _{PI} ± DP ^b	DPR ^d (%)
m-toluidina	12,2	1,58 ± 0,02	1,32
etilanilina	16	4,72 ± 0,03	0,61
isoquinolina	20	1,50 ± 0,02	1,29
indol	21,4	1,82 ± 0,01	0,72
metil indol	24,5	0,93 ± 0,002	0,24
metil quinolina	25	3,30 ± 0,01	0,42
etil indol	27,7	1,79 ± 0,008	0,47
benzoquinolina	41,1	3,38 ± 0,02	0,66
acridina	41,4	1,64 ± 0,01	0,63
carbazol	42,6	1,01 ± 0,009	0,91

^at_R - tempo de retenção

^bA/A_{PI} - área/área do padrão interno

^cDP - desvio padrão

^dDPR - desvio padrão relativo

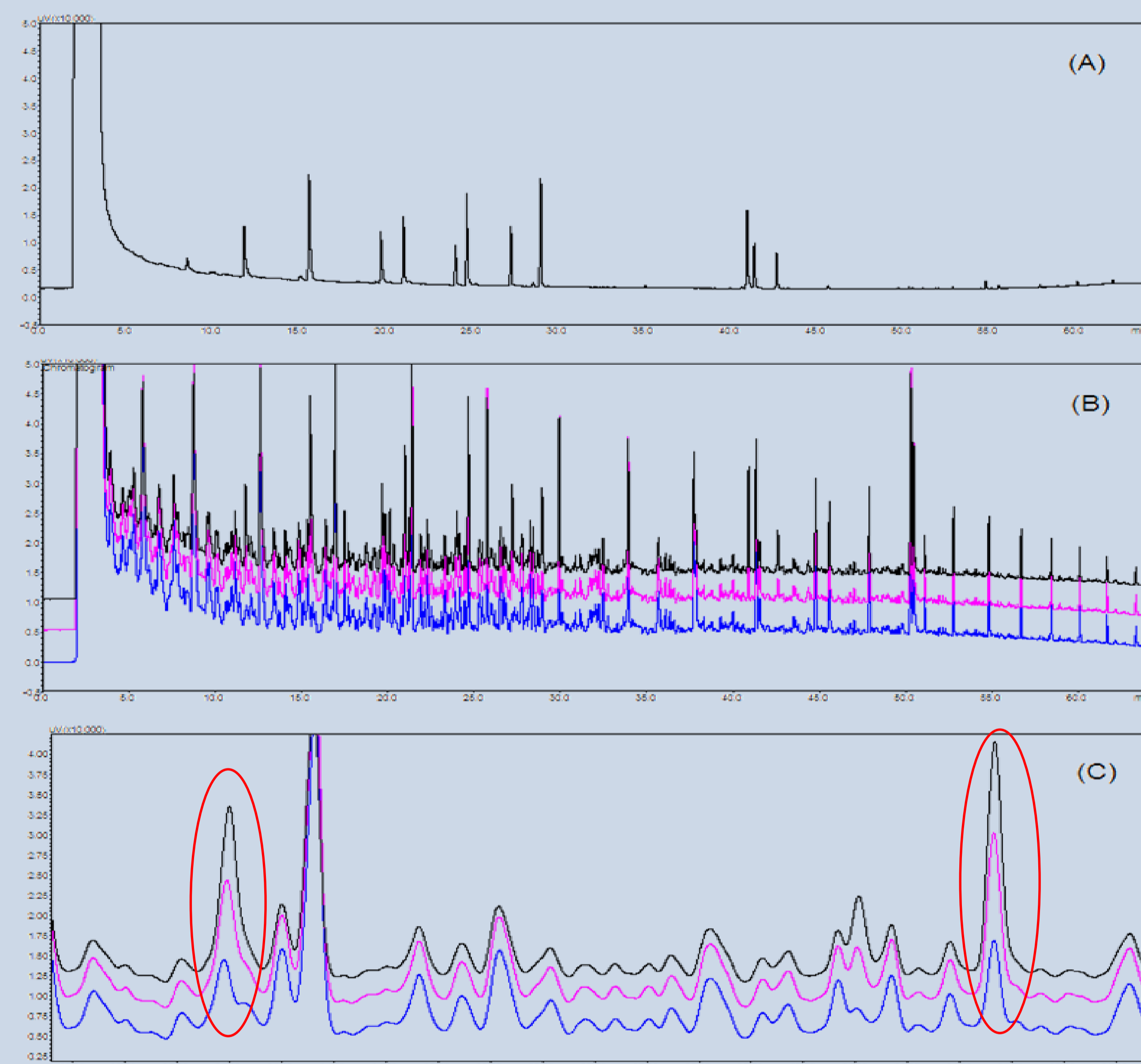


Figura 1. Cromatograma (GC/BID):(A) Solução padrão dos compostos nitrogenados 1,0 mg L⁻¹ (B) Comparativo da amostra A de diesel com adição de padrão em 3 concentrações: 2, 1, 0,1 mg L⁻¹, respectivamente (C) Cromatograma (B) expandido para visualização da diferença das áreas nos 3 níveis de concentração.

Tabela 3. Concentração dos nitrogenados nas amostras de diesel.

Composto	Concentração na amostra (mg L ⁻¹)		
	A	B	C
m-toluidina	0,5300	0,5157	0,2407
etilanilina	0,4053	0,7725	0,6675
isoquinolina	0,3120	0,2841	0,3602
indol	1,1852	0,7996	0,7996
metil indol	0,5832	0,7874	0,6069
metil quinolina	0,8261	0,6865	0,7816
etil indol	0,5314	0,4823	0,5626
benzoquinolina	0,1558	0,1475	0,1863
carbazol	0,6759	0,5362	0,7703

➤ Indol → composto majoritário para todas as amostras.

➤ Benzoquinolina → composto de menor concentração nas amostras analisadas.

Conclusões

O método desenvolvido mostrou-se sensível e seletivo na quantificação dos compostos nitrogenados estudados. A resposta linear do detector, sua alta precisão e repetibilidade permitiu a quantificação de 9 dos 10 compostos analisados. Apenas a quantificação da acridina não foi possível devido a coluição, provavelmente por ser uma amostra complexa injetada sem *clean up*. A quantificação por adição de padrão eliminou o efeito de matriz e foi possível obter concentrações de 0,15 a 1,2 mg L⁻¹ para os compostos nitrogenados nas amostras de diesel comercial mostrando a alta sensibilidade do detector.