



Carlos Eduardo Cardoso

**Utilização da fosforimetria na temperatura ambiente
suportada em substrato sólido para a determinação
seletiva de compostos policíclicos aromáticos
nitrogenados e sulfurados em gasolina e em sedimento**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências na área de concentração de Química Analítica pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Ricardo Queiroz Aucélio

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2007



Carlos Eduardo Cardoso

Utilização da fosforimetria na temperatura ambiente suportada em substrato sólido para a determinação seletiva de compostos policíclicos aromáticos nitrogenados e sulfurados em gasolina e em sedimento

Tese apresentada ao Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências na área de concentração de Química Analítica pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Orientador – Centro Técnico Científico Departamento de Química - PUC-Rio

Profa. Maria Luíza Bragança Tristão
CENPES/PETROBRAS

Prof. Ricardo Jorgensen Cassella

Centro de Estudos Gerais, Departamento de Química Analítica – UFF

Prof. Arthur de Lemos Scofield

Centro Técnico Científico - Departamento de Química - PUC-Rio

Profa. Kátia Maria Peiselt da Silva

Centro de Ciências Exatas, Tecnológicas e da Natureza
Universidade Severino Sombra

Profa. Judith Felcman

Centro Técnico Científico - Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Pércio A. M. Farias

Centro Técnico Científico - Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação e Pesquisa - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 6 de fevereiro de 2007

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da Universidade, do autor e do orientador.

Carlos Eduardo Cardoso

Graduou-se em Química na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS) em 1991. Em 1995 obteve o título de Técnico em Cervejaria da Câmara de Indústria e Comércio da Baviera, Alemanha (Industrie und Handelskammer für München und Oberbayern, IHK) em 1995. Desenvolveu projetos nas áreas de produção e controle de qualidade de imunobiológicos e, posteriormente, supervisão, implantação, controle de qualidade e certificação ISO em processos da indústria cervejeira. É licenciado em Química pela Universidade Severino Sombra (Vassouras/RJ) e Mestre em Química Analítica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

Ficha Catalográfica

Cardoso, Carlos Eduardo

Utilização da fosforimetria na temperatura ambiente suportada em substrato sólido para a determinação seletiva de compostos policíclicos aromáticos nitrogenados e sulfurados em gasolina e em sedimento / Carlos Eduardo Cardoso ; orientador: Ricardo Queiroz Aucélio. – 2007.

191 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Compostos policíclicos aromáticos nitrogenados e sulfurados. 2. Fosforimetria na temperatura ambiente. 3. Efeito do átomo pesado. 4. Substrato de celulose. 5. Seletividade. 6. Gasolina. 7. Sedimento. I. Aucélio, Ricardo Queiroz. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

A Deus, o Grande Arquiteto do Universo, pela dádiva da vida.

A meus pais, Miguel e Iracema, pelo
esforço incansável com minha formação e crescimento.

E, em especial,

para Mary, Maria Isabel e Maria Clara
pelo apoio, confiança e paciência.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Ricardo Queiroz Aucélio pelo estímulo, confiança e pela orientação segura durante a realização deste trabalho.

Ao CNPq, ao CENPES/PETROBRAS e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos meus colegas da PUC-Rio, em especial Wagner, Flavia Marques, Flávia Figueiredo, Ilfran, Yaneth, Selma, Alessandra, Sônia e Roseli pelo companheirismo e apoio.

Ao laboratório de estudos marinhos e ambientais (LABMAN) da PUC-Rio, pela doação das amostras de sedimento.

Aos professores do Departamento de Química da PUC-Rio, pela contribuição na minha formação acadêmica.

Aos professores que participaram da banca examinadora.

Aos funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio.

Aos amigos e parentes não mencionados nominalmente, pelo apoio e tolerância durante a realização deste trabalho.

Resumo

Cardoso, Carlos Eduardo; Aucélio, Ricardo Queiroz. **Utilização da fosforimetria na temperatura ambiente suportada em substrato sólido para a determinação seletiva de compostos policíclicos aromáticos nitrogenados e sulfurados em gasolina e em sedimento.** Rio de Janeiro, 2007. 191 p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho, métodos analíticos baseados na fosforimetria na temperatura ambiente foram desenvolvidos para a determinação de sete compostos policíclicos aromáticos (CPA) sulfurados e nitrogenados presentes do petróleo. Mais especificamente, o objetivo foi o de fornecer ferramentas analíticas que permitissem avaliar e quantificar estes CPA em gasolina e em uma amostra ambiental (sedimento). Adicionalmente, a informação obtida através da fosforimetria mostrou potencial para permitir diferenciar amostras (por exemplo, a identificação de amostras contaminadas) por meio de perfil em três dimensões ou curvas de nível. A aplicação de técnica de varredura sincronizada e o uso do efeito externo seletivo do átomo pesado aumentaram o grau de seletividade e de discriminação entre amostras, pois induziu fosforescência de componentes específicos na amostra e melhorou a resolução espectral dos resultados. Inicialmente, foi feito um estudo das características fosforescentes das substâncias em diferentes condições experimentais, seguido da maximização do sinal fosforescente de cada uma das substâncias nas condições experimentais mais propícias para observação do sinal fosforescente. Para tal, o papel filtro, previamente tratado para redução do sinal de fundo, foi utilizado como substrato sólido para imobilização dos analitos, permitindo a observação de intensa fosforescência na temperatura ambiente. Os parâmetros de mérito das metodologias desenvolvidas para cada um dos analitos em questão foram obtidos. As faixas lineares se estenderam entre $1,0 \times 10^{-7}$ e $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, considerando as concentrações das soluções dos analitos aplicadas no substrato. Os coeficientes de determinação (r^2) obtidos ficaram sempre acima de 0,9784. Os limites de detecção absolutos (para 5 µL de amostra) foram todos na ordem do ng, mostrando a capacidade para detecção sensível em termos de massa efetiva de analito. Os testes de repetibilidade mostraram valores variando entre 12 e 18%, o que pode ser considerado satisfatório para a técnica realizada em substrato sólido. Também foram conduzidos estudos de robustez e reprodutibilidade. Alternativamente, sinais fosforescentes foram maximizados em condições experimentais secundárias do ponto de vista da magnitude de sinal,

mas potencialmente relevantes do ponto de vista da seletividade. Testes de recuperação indicaram, na maioria dos casos, resultados bastante satisfatórios no caso das misturas sintéticas contendo quantidades equimolares de componentes (nesse caso, foram testadas várias combinações de analitos e de interferentes) ou contendo interferentes, em concentrações cinco vezes maior que a do analito de interesse. Nos casos mais críticos em termos de interferências, recursos instrumentais ou quimiométricos foram aplicados para melhorar a seletividade e possibilitar a quantificação. Os métodos desenvolvidos foram testados em amostras simuladas de gasolina, em gasolina comercial e em uma matriz ambiental (sedimento) fortificadas com os analitos de interesse. As recuperações obtidas foram bastante satisfatórias e compreendidas entre 90% e 117%. Estudos envolvendo varreduras de fosforescência total (TPS) também foram realizados, com o intuito de se obter uma impressão digital característica para cada um dos analitos. Testes de TPS em gasolina comercial indicaram a presença de pelo menos seis dos sete analitos estudados, devido à obtenção de perfis espectrais muito semelhantes aos dos padrões. Testes adicionais mostraram a capacidade de identificar contaminações (misturas) na gasolina pela adição de diesel e de querosene.

Palavras-chave

Compostos policíclicos aromáticos nitrogenados e sulfurados; Fosforimetria na temperatura ambiente; Efeito do átomo pesado; Substrato de celulose; Seletividade; Gasolina; Sedimento.

Abstract

Cardoso, Carlos Eduardo; Aucélio, Ricardo Queiroz. **Solid Surface Room-Temperature Phosphorimetry for the selective determination of nitrogenated and sulphurated polycyclic aromatic compounds in gasoline and sediment sample.** Rio de Janeiro, 2007. 193 p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work, analytical methods based on room-temperature phosphorimetry were developed aiming the quantification of seven polycyclic aromatic compounds (PAC) containing sulfur and nitrogen present in petroleum. More specifically, the goal was to obtain analytical tool to allow the evaluation and the quantification of these PCA in sediment and gasoline. In addition, the phosphorimetric information displayed potential for the discrimination of samples (for instance, the identification of contaminated samples) by means of three dimension plots or level curves. The application of synchronized sweeping technique and the use of the selective external heavy atom effect had increased the degree of selectivity and discrimination between samples, since it induces phosphorescence from specific components of the sample and improved the spectral resolution of the results. Initially, a study of the phosphorescent characteristics of the compounds in different experimental conditions was made, followed of the signal maximization in the most appropriate experimental conditions for the observation of phosphorescence. Filter paper, previously treated for background reduction, was employed as solid substrate for the immobilization of analytes. The analytical figures of merit for each one of the methods had been obtained. The linear range varied between $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ and $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, taking into consideration the concentration of the solutions spotted on the substrate. The determination coefficient values (r^2) were always above of 0.9784. The absolute limits of detection ($5 \mu\text{L}$ sample) were in ng order, showing the sensitivity of the developed methods. The repeatability tests had enabled values varying between 12 and 18%, which can be considered satisfactory for solid substrate technique. Robustness and reproducibility studies were also carried out. Additionally, secondary experimental conditions, in terms of signal magnitude, were optimized since these could be relevant from the selective point of view. Recovery tests indicated, in most of the cases, satisfactory results for synthetic mixtures containing equimolar quantities of components (in these cases, several analyte/interferent combinations were

tested) and containing interferences in concentrations five times higher than the one of the analytes. In the most critical cases in terms of interferences, instrumental or quimiometric approaches had been applied to improve selectivity and make the quantification possible. The developed methods had been tested in simulated gasoline samples, commercial gasoline and in a sediment sample fortified with the analytes of interest. The obtained recoveries had been considered satisfactory and within 90 and 117%. Total phosphorescence scanning (TPS) studies had been also carried out in order to get the characteristic fingerprint for each one of the compounds of interest. TPS tests in gasoline had indicated the presence of six out of seven of the studied analytes, since very similar fingerprints were obtained. Additional tests had demonstrated the capability of this procedure to detect gasoline contaminations with diesel or kerosene.

Keywords

Sulphurated and nitrogenated polycyclic aromatic compounds; Room-temperature phosphorimetry; Heavy atom effect; Cellulose substrate; Selectivity; Gasoline; Sediment.

“Veni, vidi, vici.”

Caio Julius Cesar

Sumário

1	Introdução.....	21
1.1	Petróleo e derivados: Considerações gerais.....	21
1.2	Quantificação de compostos sulfurados e nitrogenados em petróleo e derivados	25
2	Experimental.....	32
2.1	Reagentes materiais diversos	32
2.2	Instrumentação.....	33
2.2.1	Espectrômetro de luminescência.....	33
2.2.2	Reator fotoquímico	33
2.2.3	Sistema de lavagem dos papéis.....	34
2.2.4	Outros equipamentos auxiliares	34
2.3	Procedimentos.....	35
2.3.1	Procedimentos gerais	35
2.3.2	Procedimento de preparação de substrato de celulose de baixo sinal de fundo.....	36
2.3.3	Procedimento para medição do sinal fosforescente.....	36
2.4	Aplicativos para tratamento dos dados.....	37
3	Metodologia	38
3.1	Fosforimetria.....	38
3.2	Varredura de fosforescência total (TSP)	44
3.3	Análise multivariada.....	47
4	Caracterização de compostos policíclicos aromáticos de N e S utilizando a fosforimetria na temperatura ambiente em substrato sólido	51
4.1	Escolha dos analitos de interesse	51
4.2	Escolha e tratamento do substrato sólido para redução do sinal de fundo.....	55
4.3	Características fosforescentes do dibenzotiofeno (DBT), do benzonaftotiofeno (BNT) e do benzotiofeno (BTF) na temperatura ambiente e em substrato sólido	64
4.3.1	Efeito da presença de íons de átomo pesado e de surfactante	65
4.3.2	Efeito do tratamento fotoquímico.....	71

4.4	Características fosforescentes do carbazol (CB), da 7,8-benzoquinolina (78BQ), da dibenzo(a,j)acridina (DBA) e da 7,9-dimetilbenzoacridina (79DMBA) na temperatura ambiente e em substrato sólido	74
4.4.1	Efeito da presença de íons de átomo pesado e de surfactante	76
4.4.2	Efeito do tratamento fotoquímico.....	82
5	Otimizações experimentais e instrumentais para maximização do sinal fosforescente	86
5.1	Otimizações experimentais e instrumentais para maximização do sinal fosforescente do DBT, do BNT e do BTF	90
5.2	Otimizações experimentais e instrumentais para maximização do sinal fosforescente do CB, da 78BQ, da 79DMBA e da DBA	98
6	Validação parcial das metodologias: Parâmetros analíticos de mérito e avaliação de interferências mútuas	105
6.1	Calibração.....	105
6.2	Linearidade	111
6.3	Sensibilidade, limite de detecção e limite de quantificação	118
6.4	Exatidão e Precisão	120
6.5	Seletividade	122
6.6	Robustez.....	124
7	Aplicação das metodologias	125
7.1	Determinação de DBT, BNT, BTF, CB, 78BQ, 79DMBA e DBA em amostras simuladas.....	127
7.2	Determinação de DBT, BNT, BTF, CB, 78BQ, 79DMBA e DBA em gasolina.....	155
7.3	Determinação de DBT, BNT, BTF, CB, 78BQ, 79DMBA e DBA em sedimento certificado (IAEA 417).....	156
8	A varredura de fosforescência total como ferramenta para obtenção de impressões digitais	160
8.1	Impressões digitais dos compostos estudados	160
8.2	Impressões digitais de gasolinas.....	168
9	Conclusões.....	183
10	Referências	186

Lista de figuras

Figura 1: Reator fotoquímico	34
Figura 2: Exemplo de Mapa de Contorno.....	46
Figura 3: Exemplo de Superfície 3D da variável	47
Figura 4: Fórmula estrutural plana dos compostos selecionados	54
Figura 5: Espectro fosforescente do papel-filtro Qualy	62
Figura 6: (A) Espectros fosforescentes do DBT ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em meio etanólico na ausência (b) e na presença de KI (a) e (B), na presença de TINO_3/SDS (a) e do (b) branco (TINO_3/SDS).	69
Figura 7: Espectros fosforescentes do BNT ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de TINO_3 e SDS (a) e respectivo branco (b).....	70
Figura 8: Espectros fosforescentes do BTF ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de TINO_3 e SDS (a) e respectivo branco (b).....	71
Figura 9: Espectros fosforescentes do CB ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de KI (a) e respectivo branco (b).	78
Figura 10: Espectros fosforescentes da 79DMBA ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e em meio NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a) e respectivo branco (b).	80
Figura 11: Espectros fosforescentes da DBA ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de AgNO_3 preparada em meio cm HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (A) e respectivo branco (B).	81
Figura 12: Espectros fosforescentes da BQ ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de AgNO_3 (a) e respectivo branco (b).....	82
Figura 13: : Espectros fosforescentes da 79DMBA ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) após 30 minutos de irradiação com UV em presença de TINO_3 (a) e respectivo branco (b).	84
Figura 14: Efeito da concentração de solução de TINO_3 no sinal fosforescente do DBT (46 ng) em etanol e na presença de $100 \mu\text{g}$ SDS (a) e efeito da concentração de solução de SDS no sinal fosforescente do DBT (46 ng) em etanol e na presença de $67 \mu\text{g}$ de TINO_3 (b).	92
Figura 15: Efeito da concentração de TINO_3 no sinal fosforescente do BNT (58 ng) em etanol e na presença de $100 \mu\text{g}$ de SDS (a) e efeito da concentração de solução de SDS no sinal fosforescente do BNT (58 ng) em etanol e na presença de $333 \mu\text{g}$ de TINO_3 (b).	94

Figura 16: Efeito da concentração de $Pb(NO_3)_2$ no sinal fosforescente do BTF (33 ng) em etanol e na presença de 100 μg de SDS (a) e efeito da concentração de solução de SDS no sinal fosforescente do BNT (33 ng) em etanol e na presença de 414 μg $Pb(NO_3)_2$ (b).	95
Figura 17: Curvas de otimização do sinal fosforescente do DBT, BNT e BTF (5 μL de solução $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo de abertura do detector. AP e SDS conforme otimizações anteriores. Tempo de retardo de 3 ms.	96
Figura 18: Curvas de otimização do sinal fosforescente do DBT, BNT e BTF (5 μL de solução $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo de retardo do detector. AP e SDS conforme otimizações anteriores. Tempo de abertura do detector de 9 ms.	97
Figura 19: Efeito da concentração de solução de KI no sinal fosforescente do CB (42 ng) preparado em etanol.	99
Figura 20: Efeito da concentração de solução de $AgNO_3$ no sinal fosforescente da 78BQ (45) em etanol.	100
Figura 21: Efeito da concentração de $TiNO_3$ no sinal fosforescente da 79DMBA (64 ng) preparada em etanol e tratada por 30 minutos com radiação UV.	101
Figura 22: Efeito da concentração de $AgNO_3$ no sinal fosforescente da DBA (45 ng) em meio HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	102
Figura 23: Curvas de otimização do sinal fosforescente do CB, da 78BQ, da 79DMBA e da DBA (5 μL de solução $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo de abertura do detector. AP conforme otimizações anteriores. Tempo de retardo de 3 ms.	103
Figura 24: Curvas de otimização do sinal fosforescente do CB, da 78BQ, da 79DMBA e da DBA (5 μL de solução $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo de retardo do detector. AP conforme otimizações anteriores. Tempo de abertura do detector de 9 ms.	103
Figura 25: Regressão linear (curvas analíticas) para o DBT, para o BNT e para o BTF obtidas nas condições otimizadas da Tabela 11. As linhas curvas são as hipérbolas que definem os intervalos de confiança (95%) da reta de regressão. O intervalo de confiança para a concentração estimada a partir de um sinal observado I_p , pode ser obtido no eixo x.	114
Figura 26: Regressão linear (curvas analíticas) para o CB, para a 78BQ, para a 79DMBA e para a DBA obtidas nas condições otimizadas da Tabela 11. As linhas curvas são as hipérbolas que definem os intervalos de confiança (95%) da reta de regressão. O intervalo de confiança para a concentração estimada a partir de um sinal observado I_p , pode ser obtido no eixo x.	115
Figura 27: Esquema proposto para a determinação dos sulfurados e dos nitrogenados nas misturas.	129
Figura 28: Espectros fosforescentes dos 3 sulfurados e da mistura dos 3 sulfurados (DBT, BNT e BTF $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em iso-octano e na presença de 100 μg de SDS e 133 μg de $TiNO_3$ (smooth de 10 pontos). Velocidade de	

- varredura: 600 nm min⁻¹. Bandas espectrais de passagem de excitação e emissão: 10 nm. Tempo de retardo do detector: 0,1 ms e tempo de abertura do detector: 9 ms..... 131
- Figura 29: Espectros fosforescentes dos 3 nitrogenados e da mistura dos 3 nitrogenados (CB, 78BQ e 79DMBA 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) em iso-octano e na presença de 133 µg de TINO₃ (smooth de 10 pontos). Velocidade de varredura: 600 nm min⁻¹. Bandas espectrais de passagem de excitação e emissão: 10 nm. Tempo de retardo do detector: 0,1 ms e tempo de abertura do detector: 9 ms..... 132
- Figura 30: Espectro fosforescente da mistura dos 6 compostos (DBT, BNT, BTF, CB, 78BQ e DBA) nas proporções de 10, 30, 20, 20, 10 e 10%, respectivamente, em iso-octano e na presença de 100 µg de SDS 0,07 mol L⁻¹ e 133 µg de TINO₃ (smooth de 10 pontos). Velocidade de varredura: 600 nm min⁻¹. Bandas espectrais de passagem de excitação e emissão: 10 nm. Tempo de retardo do detector: 0,1 ms e tempo de abertura do detector: 9 ms. ... 133
- Figura 31: Regressão linear (curvas analíticas) para o DBT, BNT, CB, 78BQ, 79DMBA e DBA obtidas em iso-octano nas condições otimizadas. As linhas curvas são as hipérbolas que definem os intervalos de confiança (95%) da reta de regressão. O intervalo de confiança para a concentração estimada a partir de um sinal observado I_p, pode ser obtido no eixo x. 135
- Figura 32: (A) Espectros fosforescentes sincronizados ($\Delta\lambda = 200$ nm) do DBT (46 µg), do BNT (58 µg) e do BTF (33 µg) usando solução vetora de iso-octano em substrato contendo 100 µg SDS e 133 µg de TINO₃ (smooth de 10 pontos) e (B) derivadas de 2^a ordem dos espectros mostrados em A. Velocidade de varredura: 600 nm min⁻¹. Bandas espectrais de passagem de excitação e emissão: 10 nm. Tempo de retardo do detector: 0,1 ms e tempo de abertura do detector: 9 ms..... 138
- Figura 33: Derivadas de 2^a ordem dos espectros fosforescentes sincronizados ($\Delta\lambda = 250$ nm) do CB (8,4 ng), da 78BQ (9,0 ng) e da 79DMBA (12,8 ng) usando solução vetora de iso-octano e na presença de 133 µg de TINO₃. Velocidade de varredura: 600 nm min⁻¹. Bandas espectrais de passagem de excitação e emissão: 10 nm. Tempo de retardo do detector: 0,1 ms e tempo de abertura do detector: 9 ms..... 139
- Figura 34: Espectros de emissão fosforescente das misturas 1 a 13 da Tabela 18. (DBT+BNT+BTF) na presença de 133 µg de TINO₃ e 100 µg de SDS . Outras condições: $\lambda_{excitação}=255$ nm. Smooth de 10 pontos. Velocidade de varredura: 600 nm min⁻¹. Bandas espectrais de passagem de excitação e emissão: 10 nm. Tempo de retardo do detector: 0,1 ms e tempo de abertura do detector: 9 ms. 145
- Figura 35: Espectros de emissão fosforescente das misturas 14 a 23 da Tabela 18 (CB+78BQ+79DMBA) na presença de 133 µg de TINO₃ e 100 µg de SDS . Outras condições: $\lambda_{excitação}=255$ nm. Smooth de 10 pontos. Velocidade de varredura: 600 nm min⁻¹. Bandas espectrais de passagem de excitação e emissão: 10 nm. Tempo de retardo do detector: 0,1 ms e tempo de abertura do detector: 9 ms..... 148
- Figura 36: Retas de regressão da etapa de calibração para CB, 78BQ e 79DMBA na presença de 133 µg de TINO₃. Outras condições: $\lambda_{excitação}=265$

nm. Velocidade de varredura: 600 nm min ⁻¹ . Bandas espectrais de passagem de excitação e emissão: 10 nm. Tempo de retardo do detector: 0,1 ms e tempo de abertura do detector: 9 ms.....	
Figura 37: Espectros de emissão fosforescente das misturas 24 a 38 da Tabela 18 (DBT+BNT+BTF+CB+78BQ+DBA) na presença de 133 µg de TINO ₃ e 100 µg de SDS . Outras condições: λ _{excitação} =265 nm. Smooth de 10 pontos. Velocidade de varredura: 600 nm min ⁻¹ . Bandas espectrais de passagem de excitação e emissão: 10 nm. Tempo de retardo do detector: 0,1 ms e tempo de abertura do detector: 9 ms.....	152
Figura 38: Espectros fosforescentes da mistura dos 3 sulfurados (DBT, BNT e BTF) 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em solução vetora de iso-octano (A) e em gasolina enriquecida (B). Condições experimentais: I ⁻ 1,0 mol L ⁻¹ e de NaOH 0,5 mol L ⁻¹ (smooth de 50 pontos). Condições instrumentais: Velocidade de varredura: 600 nm min ⁻¹ . Bandas espectrais de passagem de excitação e emissão: 10 nm. Tempo de retardo do detector: 0,1 ms e tempo de abertura do detector: 9 ms.....	156
Figura 39: Fosforescência na Temperatura Ambiente do substrato sólido na presença de 414 µg de Pb(NO ₃) ₂ e 100 µg de SDS (a), do extrato de sedimento não enriquecido na presença de Pb(NO ₃) ₂ /SDS (b) e do extrato de sedimento enriquecido com 58 ng de BNT na presença de Pb(NO ₃) ₂ /SDS (c). λ _{exc} /λ _{em} = 274/593 nm.	159
Figura 40: Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) de 46 ng de DBT na presença de 67 µg de TINO ₃ e 100 µg de SDS (número de contornos = 15).....	161
Figura 41: Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) de 58 ng BNT na presença de 333 µg de TINO ₃ e 14 µg de SDS (número de contornos = 15). .	162
Figura 42: Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) de 33 ng de BTF na presença de 133 µg de TINO ₃ e 100 µg de SDS (número de contornos = 15).....	163
Figura 43: Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) de 42 ng de CB na presença de 829 µg de KI (número de contornos = 15).....	164
Figura 44: Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) de 45 ng de 78BQ na presença de 850 µg de AgNO ₃ (número de contornos = 15).....	165
Figura 45: Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) de 64 ng de 79DMBA (após 30 minutos de irradiação com luz UV na presença de 133 µg de TINO ₃ (número de contornos = 15).	166
Figura 46: Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) de 45 ng de DBA em meio ácido (etanol/HNO ₃ 0,5 mol L ⁻¹) na presença de 850 µg de AgNO ₃ (número de contornos = 15).	167
Figura 47: Espectro de fosforescência total da gasolina tipo C.....	172
Figura 48: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com DBT na presença de 67 µg de TINO ₃ e 100 µg de SDS.....	173

Figura 49: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com BNT na presença de 333 µg de TINO ₃ e de 14 µg de SDS	173
Figura 50: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com BTF na presença de 414 µg de Pb(NO ₃) ₂ e de 29 µg de SDS	174
Figura 51: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com CB na presença de 829 µg de KI	174
Figura 52: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com a 78BQ na presença de 850 µg de AgNO ₃	175
Figura 53: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com 79DMBA na presença de 133 µg de TINO ₃ após tratamento com UV	175
Figura 54: Espectros de varredura de fosforescência total da (A) gasolina tipo C e da (B) gasolina tipo C enriquecida com DBA em meio ácido na presença de 133 µg de AgNO ₃	176
Figura 55: Mapa de Contorno da gasolina (A), da gasolina adulterada com 5% de óleo diesel e (C) da gasolina adulterada com 30% de óleo diesel. Condições experimentais: 133 µg de TINO ₃ e 100 µg de SDS (número de contornos = 15)	181
Figura 56: Mapa de Contorno da gasolina (A), da gasolina adulterada com 5% de querosene e (C) da gasolina adulterada com 30% de querosene. Condições experimentais: 133 µg de TINO ₃ e 100 µg de SDS (número de contornos = 15)	182

Lista de Tabelas

Tabela 1 : Principais compostos sulfurados encontrados no petróleo.	52
Tabela 2: Principais compostos nitrogenados encontrados no petróleo.	53
Tabela 3: Resultado completo da otimização do tratamento para redução de sinal de fundo de papéis-filtro (Condições instrumentais: tempo de abertura do detector e tempo de retardo: 3 ms; Fendas de excitação e emissão: 10 nm; Velocidade de Varredura: 200 nm min ⁻¹).	58
Tabela 4: Estudo da fosforescência do DBT, BNT e BTF (5,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em substrato sólido (celulose) em diferentes meios.	65
Tabela 5: Efeito de sais de átomos pesados ^a no sinal fosforescente do DBT, do BNT e do BTF (5,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em substrato sólido (celulose) com e sem a presença de SDS 0,07 mol L ⁻¹	67
Tabela 6: Estudo da fosforescência ^a do DBT, do BNT e do BTF (5,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em substrato sólido (celulose) em diferentes meios após 30 minutos de irradiação UV.	72
Tabela 7: Efeito de íons de átomos pesados no sinal fosforescente do DBT, do BNT e do BTF (5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) após 30 minutos de irradiação UV em substrato sólido (celulose) com e sem a presença de SDS 0,07 mol L ⁻¹	73
Tabela 8: Estudo da fosforescência ^a do CB, da 78BQ, da DBA e da 79DMBA (5 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em substrato sólido (celulose) em diferentes meios.	75
Tabela 9: Efeito de sais de átomos pesados ^a no sinal fosforescente do CB, da 78BQ, da 79DMBA e da DBA (5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em substrato sólido (celulose) com e sem a presença de SDS 0,07 mol L ⁻¹	77
Tabela 10: Efeito de sais de átomos pesados ^a no sinal fosforescente do CB, da 78BQ, da 79DMBA e da DBA (5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em substrato sólido (celulose) após 30 minutos de irradiação UV com e sem a presença de SDS 0,07 mol L ⁻¹	83
Tabela 11: Condições experimentais e instrumentais otimizadas para o DBT, para o BNT e para o BTF.	98
Tabela 12: Condições experimentais e instrumentais otimizadas para o CB, para a 78BQ, para a 79DMBA e para a DBA.	104
Tabela 13: Resumo da análise de variância (ANOVA) das regressões.	117
Tabela 14: Parâmetros de sensibilidade e faixa de aplicação. Condições instrumentais e experimentais otimizadas (Tabela 11 e Tabela 12).	120
Tabela 15: Recuperações obtidas para a análise seqüencial em misturas	

sintéticas contendo (A) os CPA's sulfurados e (B) os CPA's nitrogenados (preparadas em iso-octano).....	136
Tabela 16: Recuperações obtidas para a análise simultânea dos sulfurados e dos nitrogenados em misturas sintéticas (iso-octano).....	141
Tabela 17: Limites de detecção absolutos para os CPA's utilizando as condições experimentais e instrumentais para determinação usando fosforimetria sincronizada e derivada de 2ª ordem.....	142
Tabela 18: Planejamento dos experimentos para a análise pela regressão dos componentes principais (PCR). A Tabela mostra as diferentes proporções (%) dos analitos nas misturas. A concentração final é, em todos os casos, igual a $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	143
Tabela 19: Resultados obtidos na calibração multivariada (100% = $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de analito na solução vetora) para o modelo empregando cinco componentes principais (misturas 1 a 13).....	147
Tabela 20: Resultados obtidos na calibração multivariada (100% = $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de analito na solução vetora) para o modelo empregando cinco componentes principais (misturas 14 a 23).....	151
Tabela 21: Resultados obtidos na calibração multivariada (100% = $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de analito na solução vetora) para o modelo empregando oito componentes principais (misturas 24 a 38).....	153
Tabela 22: Mapa de Contorno de gasolinas Tipo C em diferentes condições experimentais (número de contornos=15).....	178

Abreviaturas

HC = Hidrocarbonetos

°API = gravidade API (American Petroleum Institute)

°API = $(141,5/\text{gravidade específica}_{60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}}) - 131,5$

UOP = K_{UOP} = fator de caracterização criado pelo United States Bureau of Mines e utilizado para identificar os óleos crus.

ASTM = American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Testes e Materiais).

GC = Gas Chromatography (cromatografia em fase gasosa)

MS = Mass Spectrometry (espectrometria de massa)

HPA = Hidrocarboneto policíclico aromático

CPA = Composto policíclico aromático

HPLC = High Performance Liquid Chromatography (cromatografia em fase líquida de alta eficiência)

SSF = Synchronous Scanning Fluorimetry (fluorimetria com varredura sincronizada)

UV = radiação ultra-violeta

LTF = Low Temperature Fluorimetry (fluorimetria a baixa temperatura)

SSRTP = Solid Surface Room Temperature Phosphorimetry (fosforimetria em temperatura ambiente em superfície sólida)

M RTP = Micelle-Stabilized Room-Temperature Phosphorimetry (fosforimetria em temperatura ambiente em solução micelar)

SDS = Sodium Dodecil Sulfate (dodecil sulfato de sódio)

DBT = dibenzotiofeno

BTF = benzotiofeno

BNT = benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno

CB = carbazol

78BQ = 7,8-benzoquinolina

79DMBA = 7,9-dimetilbenzo[c]acridina

DBA = dibenzo(a,j)acridina