



Elaine Rocha da Luz

**Desenvolvimento de métodos analíticos cromatográficos,
espectrofluorimétricos e eletroforéticos para a
determinação de azaarenos básicos em querosene de
aviação**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Ricardo Queiroz Aucélio

Rio de Janeiro, 17 de setembro de 2009.

Elaine Rocha da Luz

**Desenvolvimento de métodos analíticos cromatográficos,
espectrofluorimétricos e eletroforéticos para a
determinação de azaarenos básicos em querosene de
aviação**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof.^a Adriana Gioda

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Anníbal Duarte Pereira Netto

Instituto de Química - UFF

Dr. Flávio Cortiñas Albuquerque

CENPES - Petrobras

Prof.^a Tatiana Dillenburg Saint'Pierre

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação e Pesquisa
do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 17 de setembro de 2009.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e dos orientadores.

Elaine Rocha da Luz

Mestre em Química Analítica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2003. Graduada em Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro em 1997 e em Licenciatura em Química pela mesma universidade em 2000. Professora dos ensinos técnico e superior do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro desde 2003.

Ficha Catalográfica

da Luz, Elaine Rocha

Desenvolvimento de métodos analíticos cromatográficos, espectrofluorimétricos e eletroforéticos para a determinação de azaarenos básicos em querosene de aviação / Eliane Rocha da Luz ; orientador: Ricardo Queiroz Aucélio. – 2009.

203 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Azaarenos. 3. HPLC. 4. Eletroforese capilar. 5. Fluorescência. 6. PLS. 7. SPE. 8. Querosene de aviação. I. Aucélio, Ricardo Queiroz. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

A todos aqueles que, de um jeito ou de outro, me fizeram sentir vontade de ser professora.

Agradecimentos

À equipe do IFRJ pela compreensão e pelo incentivo a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Ricardo Queiroz Aucélio, pela oportunidade de participar de uma equipe tão construtiva, pela troca de conhecimento, e pela confiança, compreensão e paciência.

A toda a equipe do LEEA, onde adquiri conhecimento técnico, mas, principalmente, onde convivi com colegas e amigos da mais alta qualidade.

Ao Thiago, aluno de iniciação científica e amigo, sem o qual não teria conseguido realizar este trabalho.

Aos amigos do LEEA, em especial à Cabrini, que, na reta final, com a presença de mais um membro da equipe em minha barriga, fizeram de tudo para tornar o meu trabalho mais leve.

À PUC-Rio pelo auxílio concedido, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado, e ao Departamento de Química e aos seus funcionários pela organização e qualidade do curso oferecido.

Aos meus familiares e amigos, pelo carinho e apoio, e pela paciência nos meus momentos de tensão pré-tese.

E, principalmente, ao meu marido Paulo, por todo carinho e incentivo e pelas conversas que me ajudaram a entender um pouco mais de química orgânica, e ao meu bebê, que se comportou tão direitinho na barriga da mamãe.

Resumo

da Luz, Elaine Rocha; Ricardo Queiroz Aucélio. **Desenvolvimento de métodos analíticos cromatográficos, espectrofluorimétricos e eletroforéticos para a determinação de azaarenos básicos em querosene de aviação.** Rio de Janeiro, 2009. 203p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

No presente trabalho foram desenvolvidos métodos analíticos para a determinação seletiva de azaarenos básicos. Extração em fase sólida (SPE, do inglês "*solid phase extraction*") em combinação com cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (HPLC-FD, do inglês "*high performance liquid chromatography with fluorescence detector*") foram utilizados como um método sensível para a determinação de seis azaarenos básicos (7,8-benzoquinolina - 78BQ, 7,9-dimetilbenzo[*c*]acridina – 79DMBA, 9-amino-1,2,3,4-tetrahydroacridina – 9ATHA, 9-metilacridina – 9MA, acridina - A, e dibenzo[*a,j*]acridina - DBA) em amostras de querosene de aviação (QAV) e querosene comercial. O procedimento de extração foi realizado em uma única etapa usando um cartucho de ácido propilsulfônico. Para HPLC, foram utilizados separação em fase reversa (C18) e um programa de detecção com os comprimentos de onda ótimos de excitação e de emissão. Um gradiente de eluição com acetonitrila (ACN) e tampão fosfato (pH 6,5) permitiu uma separação rápida e eficiente dos azaarenos em menos de 15 min. Os valores de LOD e LOQ, baseados na razão sinal-ruído de 3:1 e 10:1, respectivamente, ficaram entre 0,0013 e 0,021 e entre 0,0044 e 0,072 ng injetados. As curvas analíticas mostraram comportamento linear na faixa de trabalho estudada, LOQ a $250 \mu\text{g L}^{-1}$, ($r^2 > 0,99$). Para uma amostra de QAV fortificada com $6,0 \mu\text{g L}^{-1}$, as recuperações foram de 92 a 107%, exceto para a 9ATHA, que apresentou um valor de recuperação menor (68%). Finalmente, o método proposto foi aplicado para a quantificação dos seis azaarenos básicos em uma amostra de querosene doméstico e em três amostras de QAV. A presença de 78BQ e DBA foi confirmada nas amostras de QAV. Em seguida, estudos para o desenvolvimento de métodos por eletroforese capilar foram avaliados para a quantificação dos azaarenos básicos em QAV. Em cromatografia eletrocinética capilar micelar, as condições selecionadas para a separação dos analitos, na fase preliminar de estudo, foram: tampão borato 20 mmol L^{-1} contendo 40 mmol L^{-1} de SDS, 20% de metanol e 2 mol L^{-1} de uréia, pH 9,5; condições instrumentais: 30 kV, 30 °C e 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar. No caso de eletroforese

capilar de zona (CZE), as condições selecionadas para a separação e a pré-concentração dos analitos em linha foram: tampão fosfato 50 mmol L⁻¹ contendo 25% de ACN, pH 2,65; condições instrumentais: 25 kV, 25 °C e 150 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar; amostra dissolvida em tampão fosfato 1 mmol L⁻¹ contendo 20% de ACN. Um capilar de sílica fundida com 64,5 cm de comprimento (56 cm efetivos), 50 µm de diâmetro interno e 150 µm de caminho óptico foi utilizado. Os valores de LOD e LOQ para o método CZE ficaram entre 0,68 e 3,2 e entre 1,1 e 7,7 µg L⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos até o momento indicam, com perspectivas positivas, que é possível aplicar CZE com pré-concentração em linha para a determinação dos azaarenos básicos em QAV. Entretanto, um estudo mais detalhado para 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, além de proporcionar bons resultados de recuperação, ser compatível com o método de análise desenvolvido. Finalmente, um método alternativo foi desenvolvido, usando a aquisição de espectros de fluorescência por varredura sincronizada e a análise dos dados por mínimos quadrados parciais (PLS) para a determinação simultânea dos mesmos seis azaarenos em QAV. Foram utilizadas 40 amostras sintéticas, contendo os seis analitos em estudo, na faixa de 10 a 100 µg L⁻¹ em Metanol:HCl 0,01 mol L⁻¹. Os espectros de varredura sincronizada foram obtidos com $\Delta\lambda = 30, 120$ e 150 nm. Na construção dos modelos de regressão PLS foram empregadas 20 amostras para calibração e 20 para a previsão (etapa teste). O procedimento de extração para a amostra de QAV foi adaptado do método HPLC-FD, de modo que o solvente final do extrato fosse o mesmo utilizado no preparo das amostras sintéticas. Os extratos foram analisados por HPLC e os resultados utilizados como valores de referência. Os valores de LOD e LOQ, calculados a partir do sinal analítico líquido, ficaram entre 0,045 e 2,0 e entre 0,15 e 6,6 µg L⁻¹, respectivamente. Os valores de erro padrão relativo da predição foram de 3,0 a 10% para o conjunto de amostras teste, e de 4,9 a 11% para amostra de QAV fortificada para quatro dos seis analitos estudados, pois não foi possível determinar 78BQ e 9ATHA nas amostras de QAV devido a interferências espectrais.

Palavras-chave

Azaarenos; HPLC; Eletroforese capilar; Fluorescência; PLS; SPE; Querosene de aviação.

Abstract

da Luz, Elaine Rocha; Ricardo Queiroz Aucélio (Advisor). **Development of analytical methods based on chromatography, fluorescence and electrophoresis for the determination of basic azaarenes in jet fuel samples.** Rio de Janeiro, 2009. 203p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work, analytical methods were developed for the selective determination of basic azaarenes. Solid phase extraction (SPE) in combination with high performance liquid chromatography with fluorescence detection (HPLC-FD) has been used for the sensitive method determination of six basic azaarenes (7,8-benzoquinoline – 78BQ, 7,9-dimethylbenz[*c*]acridine – 79DMBA, 9-amino-1,2,3,4-tetrahydroacridine – 9ATHA, 9-methylacridine – 9MA, acridine - A, and dibenz[*a,j*]acridine - DBA) in jet fuel samples. The extraction process was performed in a single step using a propyl sulfonic acid cartridge (PRS). The HPLC system consisted of C18 column with a selected detection program of optimum excitation (λ_{exc}) and emission (λ_{em}) wavelengths. A gradient elution with ACN and phosphate buffer (pH 6.5) allowed an efficient and fast separation of the azaarenes within 15 min. The LOD and LOQ values, based on signal-to-noise ratio 3:1 and 10:1, respectively, were between 0.0013 and 0.021 and from 0.0044 to 0.072 ng per injection. The calibration curves showed linear behavior in range from LOQ to 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r^2 > 0.99$). For the spiked concentration of 6.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, the recoveries were from 92 to 107% for jet fuel samples, except for 9ATHA, which presented a lower recovery value (68%). Finally, the proposed method was applied to the quantification of those six basic azaarenes in a commercial kerosene sample and in three jet fuel samples. The presence of 78BQ and DBA was confirmed in the jet fuel samples. Capillary electrophoresis methods were evaluated for the quantification of the basic azaarenes in jet fuel samples. In MECC, the best conditions for the separation of the analytes, in the preliminary phase of study, have been: 20 mmol L⁻¹ borate buffer with 25% of methanol and 40 mmol L⁻¹ SDS (pH 9.5) as the background solution; instrumental conditions: 30 kV, 30 °C and hydrodynamic injection (50 mbar) for 10 s. In CZE, the best conditions for the separation of the analytes have been: 50 mmol L⁻¹ phosphate buffer with 25 % of acetonitrile (pH 2.65) as the background solution; instrumental conditions: 25 kV, 25 °C and hydrodynamic injection (50 mbar) for 150 s; sample solvent: 1 mmol L⁻¹ phosphate buffer with 20 % of acetonitrile. A fused-silica

capillary of 50 μm ID x 64.5 cm (56 cm effective length) x 150 μm path length has been used. The LOD and LOQ values were between 0.68 and 3.2 and from 1.1 to 7.7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The previous results showed positive perspectives to apply CZE with on-line pre-concentration for the determination of the basic azaarenes in jet fuel. However, a more detailed study to improve the resolution and sensitivity and to reduce the analysis time is still necessary. Moreover, the procedure of the analytes extraction from the kerosene sample must be adjusted for providing good results of recovery and to be compatible with the developed method of analysis. Finally, an alternative method was developed, using fluorescence spectra acquisition by synchronous scan and partial least square regression (PLS), for determination of the same basic azaarenes. 40 synthetic mixtures were used in the range of 10 to 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. The synchronous scan spectra were obtained using $\Delta\lambda = 30, 120$ and 150 nm. In the PLS models, 20 samples were used for calibration and 20 for test. The clean-up procedure was adapted from the HPLC-FD method employing Methanol:HCl 0,01 mol L^{-1} as the final solvent of the extraction. The extracts were analyzed by HPLC and the results were used as reference values. The LOD and LOQ values, calculated from the net analytical signal (NAS), were between 0.045 and 2.0 and from 0.15 to 6.6 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The relative standard errors of prediction (%RSEP) were from 3.0 to 10% for the sample test set. For the spiked jet fuel sample the %RSEP were between 4.9 and 11% for four of the six studied analytes, since it was not possible to determine 78BQ and 9ATHA, due to spectral interferences.

Keywords

Jet fuel; Azaarenes; Capillary Electrophoresis; Fluorescence; HPLC; PLS; SPE.

Sumário

1	Introdução	30
1.1.	Substâncias nitrogenadas em petróleo e derivados	30
1.2.	Métodos para a determinação de substâncias nitrogenadas em derivados de petróleo	33
1.3.	A proposta do trabalho	37
2	Procedimento experimental geral	40
2.1.	Materiais e reagentes	40
2.1.1.	Instrumentação	41
2.1.2.	Procedimento de extração	42
3	Determinação de azaarenos básicos em querosene por cromatografia líquida de alta eficiência e detecção por fluorescência	43
3.1.	Cromatografia líquida de alta eficiência	43
3.2.	Procedimentos experimentais para as separações por HPLC	45
3.2.1.	Avaliação do procedimento de extração	45
3.2.2.	A análise por HPLC-FD	46
3.3.	Resultados e discussão	48
3.3.1.	Avaliação do procedimento de extração	48
3.3.2.	A análise cromatográfica	51
3.3.3.	Análise das amostras de QAV e querosene comercial	59
4	Avaliação de técnicas eletroforéticas em capilar para a determinação de azaarenos básicos em querosene de aviação	67
4.1.	Eletroforese capilar	67
4.1.1.	Princípios gerais	68
4.1.2.	Eletroforese capilar de zona	72
4.1.3.	Cromatografia eletrocinética capilar micelar	73
4.1.4.	Detecção	76
4.1.5.	Concentração da amostra no capilar	77
4.2.	Procedimentos experimentais para as separações por eletroforese capilar	79
4.2.1.	Eletroforese capilar de zona - CZE	79
4.2.1.1.	Procedimentos gerais	79
4.2.1.2.	Curvas analíticas	80
4.2.1.3.	Avaliação do procedimento de extração	81

4.2.2. Cromatografia eletrocínética capilar micelar - MECC	82
4.3. Resultados e discussão	83
4.3.1. Eletroforese capilar de zona	83
4.3.1.1. Estudos preliminares	83
4.3.1.2. Estudos com capilar de caminho estendido	100
4.3.1.3. Parâmetros analíticos de mérito	106
4.3.1.4. Análise das amostras de QAV	114
4.3.2. Estudos preliminares em MECC	118
5 Determinação de azaarenos básicos em querosene de aviação por espectrofluorimetria e regressão por mínimos quadrados parciais	131
5.1. Fluorescência	131
5.1.1. Fatores que afetam a fluorescência	133
5.1.2. A técnica espectrofluorimétrica	135
5.2. Análise multivariada dos dados	136
5.2.1. Organização dos dados	138
5.2.2. Princípios de uma técnica multivariada	140
5.2.3. Análise dos Componentes Principais (PCA)	141
5.2.3.1. Definições importantes em PCA	142
5.2.3.2. Descrição matemática da PCA	144
5.2.4. A Regressão por mínimos quadrados parciais	145
5.2.5. Pré-tratamentos opcionais dos dados	149
5.2.6. Detecção de amostras anômalas	152
5.3. Parâmetros analíticos de mérito	153
5.3.1. Sinal analítico líquido	153
5.3.2. Exatidão	154
5.3.3. Precisão	154
5.3.4. Faixa de reposta linear	155
5.3.5. Ajuste do modelo	156
5.3.6. Sensibilidade	156
5.3.7. Razão sinal ruído	157
5.3.8. Limites de detecção e de quantificação	157
5.4. Procedimentos experimentais específicos para a construção dos modelos de regressão PLS	158
5.5. Resultados e discussão	161
5.5.1. Escolha do solvente para as amostras	161
5.5.2. Escolha dos $\Delta\lambda$ para as medidas de varredura sincronizada	166

5.5.3. Seleção de variáveis	168
5.5.4. Detecção de amostras anômalas	171
5.5.5. Os modelos de regressão PLS	177
5.5.6. Parâmetros analíticos de mérito	179
5.5.7. Determinação dos azaarenos básicos em amostras comerciais de QAV	188
6 Comparação entre os métodos	191
7 Conclusão	193
8 Referências bibliográficas	196

Lista de figuras

- Figura 1 – Estruturas químicas dos azaarenos básicos em estudo. 37
- Figura 2 - Gradiente de eluição usado para a análise de amostras de querosene usando HPLC-FD. Gradiente composto por ACN e tampão fosfato 10 mmol L⁻¹ pH 6,5. Coluna C18 (150 mm x 4,6 mm x 5,0 μm), 35°C, vazão de 1 mL min⁻¹. 47
- Figura 3 - Gradiente de eluição usado para a análise do extrato controle usando HPLC-FD. Gradiente composto por ACN e tampão fosfato 10 mmol L⁻¹ pH 6,5. Coluna C18 (150 mm x 4,6 mm x 5,0 μm), 35°C, vazão de 1 mL min⁻¹. 49
- Figura 4 – Cromatogramas de uma solução padrão 36 μg L⁻¹ e do extrato controle. Coluna C18 XTerra, fase móvel: 0 – 8 min: ACN:tampão fosfato (40:60) para ACN:tampão fosfato (50:50), 8 – 30 min: ACN:tampão fosfato (50:50) para ACN:tampão fosfato (80:20). T = 35°C. 50
- Figura 5 - Curva analítica da 7,8-benzoquinolina para determinações por HPLC. 53
- Figura 6 - Gráfico de resíduos para a análise cromatográfica de 7,8-benzoquinolina (78BQ). 53
- Figura 7 - Curva analítica para a 7,9-dimetilbenzo[c]acridina (79DMBA) para determinações por HPLC. 54
- Figura 8 – Gráfico de resíduos para a análise cromatográfica de 7,9-dimetilbenzo[c]acridina (79DMBA). 54
- Figura 9 - Curva analítica para a 9-amino-1,2,3,4-tetrahydroacridina (9ATHA) para determinações por HPLC. 55
- Figura 10 - Gráfico de resíduos para a análise cromatográfica de 9-amino-1,2,3,4-tetrahydroacridina (9ATHA). 55
- Figura 11 – Curva analítica para a 9-metilacridina (9MA) para

determinações por HPLC.	56
Figura 12 - Gráfico de resíduos para a análise cromatográfica de 9-metilacridina (9MA).	56
Figura 13 - Curva analítica para a acridina (A) para determinações por HPLC.	57
Figura 14 - Gráfico de resíduos para a análise cromatográfica de acridina.	57
Figura 15 - Curva analítica para a dibenzo[<i>a,j</i>]acridina (DBA) para determinações por HPLC.	58
Figura 16 - Gráfico de resíduos para a análise cromatográfica de dibenzo[<i>a,j</i>]acridina (DBA).	58
Figura 17 - Cromatogramas da amostra de querosene comercial não fortificado e fortificado com diferentes concentrações de cada analito. Coluna C18 XTerra, condições de separação e detecção descritas, respectivamente, na Figura 2 e na Tabela 1.	60
Figura 18 - Cromatogramas de: amostra de QAV tratado (percolado em coluna de bauxita) e fortificado com $6,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito (A); amostra de QAV tratado sem fortificação (B); amostra de QAV não tratado sem fortificação (C). Coluna C18 XTerra, condições de separação e detecção descritas, respectivamente, na Figura 2 e na Tabela 1.	61
Figura 19 – Esquema da dupla camada elétrica no capilar [63].	70
Figura 20 – Esquema representativo da separação por MECC usando micelas aniônicas [63].	74
Figura 21 – Esquema da janela de separação em MECC [63].	75
Figura 22 – Esquema representativo do <i>stacking</i> mediado por força iônica. E = campo elétrico; v_{ep} = velocidade eletroforética; v_{eo} = velocidade eletroosmótica; BGE = eletrólito de corrida [74].	78
Figura 23 - Desenho de um capilar com caminho óptico estendido cinco vezes em relação ao seu diâmetro interno [76].	80

Figura 24 - Efeito do solvente da amostra sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 10 mmol L^{-1} , pH 3,0. Condições instrumentais: 25 kV, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar, e detecção em 250 e 280 nm. Solução padrão: $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de DBA e 79DMBA em: **(A)** água; **(B)** 40% metanol:amônia (9:1)/60% água; **(C)** 40% metanol/60% água. 84

Figura 25 - Separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 10 mmol L^{-1} , pH 3,0. Condições instrumentais: 25 kV, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar, e detecção em 250 (—) e 280 (---) nm. **(A)** Solução padrão em metanol:água (40:60) contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de A, 9MA, 78BQ, 9ATHA, DBA e 79DMBA. **(B)** Mesma solução sem 9MA. **(C)** Mesma solução sem 9ATHA. **(D)** Mesma solução sem A. **(E)** Mesma solução sem 78BQ. 86

Figura 26 – Efeito do pH do eletrólito sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 10 mmol L^{-1} . Condições instrumentais: 25 kV, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar, e detecção em 250 (—) e 280 (---) nm. Solução padrão: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de A, 9MA, 78BQ, 9ATHA, DBA e 79DMBA em água. 87

Figura 27 - Efeito do tempo de injeção sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 10 mmol L^{-1} , pH sem ajuste (2,3). Condições instrumentais: 25 kV, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar, e detecção em 250 nm. Solução padrão: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de A, 9MA, 78BQ, 9ATHA, DBA e 79DMBA em água. 88

Figura 28 - Efeito do solvente da amostra sobre o sinal da DBA, usando tampão fosfato 10 mmol L^{-1} , pH 2,3. Condições instrumentais: 25 kV, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar, e detecção em 290 nm. Solução padrão contendo $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de DBA em diferentes solventes: **(A)** tampão fosfato 10 mmol L^{-1} ; **(B)** etanol; **(C)** etanol:água (40:60); **(D)** metanol:água (40:60); **(E)** água. 89

Figura 29 – Comparação entre os sinais da DBA e 79DMBA, usando tampão fosfato 10 mmol L^{-1} , pH 2,3. Condições instrumentais: 25 kV, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar, e detecção em

280 (....) e 290 (—) nm. Solução padrão: 10,0 mg L⁻¹ de DBA (**A**) e 79DMBA (**B**) em tampão fosfato 10 mmol L⁻¹, e de 79DMBA em água (**C**). 90

Figura 30 - Efeito do tempo de injeção sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 10 mmol L⁻¹, pH sem ajuste. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar e detecção em 250 e 290 nm. Solução padrão: (**A**) 2,0 mg L⁻¹ de cada analito em tampão fosfato 10 mmol L⁻¹; (**B**) 0,2 mg L⁻¹ da cada analito em tampão fosfato 1 mmol L⁻¹. 91

Figura 31 - Efeito do solvente da amostra sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 10 mmol L⁻¹, pH 2,3. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, 100 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar e detecção em 230 nm. Solução padrão 0,2 mg L⁻¹ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA em: (**A**) tampão fosfato 10 mmol L⁻¹; (**B**) água; (**C**) tampão fosfato 1 mmol L⁻¹. 92

Figura 32 - Efeito da concentração do eletrólito sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato (5 a 50 mmol L⁻¹), pH sem ajuste. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, 100 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar e detecção em 250 nm. Solução padrão em tampão fosfato 1 mmol L⁻¹ contendo 0,2 mg L⁻¹ da cada analito. 93

Figura 33 - Efeito da adição de metanol ao eletrólito sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 30 mmol L⁻¹, pH sem ajuste. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, 100 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar e detecção em 250 (—) e 290 (---) nm. Solução padrão em tampão fosfato 1 mmol L⁻¹ contendo 0,2 mg L⁻¹ da cada analito. 94

Figura 34 - Espectro de absorção da 78BQ (1º pico no eletroferograma). $\lambda_{\text{máx}} = 230$ nm. 95

Figura 35 - Espectro de absorção da ACRIDINA (2º pico). $\lambda_{\text{máx}} = 260$ nm. 95

Figura 36 - Espectro de absorção da 9MA (3º pico). $\lambda_{\text{máx}} = 260$ nm. 96

- Figura 37 - Espectro de absorção da 9ATHA (4º pico). $\lambda_{\text{máx}} = 250 \text{ nm}$. 96
- Figura 38 - Espectro de absorção da 79DMBA (5º pico). $\lambda_{\text{máx}} = 300 \text{ nm}$. 96
- Figura 39 - Espectro de absorção da DBA (6º pico). $\lambda_{\text{máx}} = 300 \text{ nm}$. 97
- Figura 40 - Separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 30 mmol L^{-1} , contendo 10% de metanol, pH sem ajuste. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, 100 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar e detecção em 250 e 290 nm. Solução padrão em tampão fosfato 1 mmol L^{-1} contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ da cada analito. **(A)** Eletroferograma sem problema. **(B)** Eletroferograma com problema. 98
- Figura 41 - Efeito do solvente orgânico no eletrólito e na solução da amostra sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 50 mmol L^{-1} , pH sem ajuste. Solvente orgânico presente no eletrólito e na amostra: **(A)** 15% de metanol; **(B)** 20% de metanol; **(C)** 15% de ACN; e **(D)** 20% de ACN. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar, e detecção em 230 nm. Solução padrão em tampão fosfato 1 mmol L^{-1} acrescido do solvente orgânico: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de DBA e 79DMBA. 99
- Figura 42- Efeito do uso do capilar de caminho óptico estendido sobre a detecção dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 50 mmol L^{-1} , contendo 20% ACN, pH sem ajuste. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar, e detecção em 230 nm. Solução padrão: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de DBA e 79DMBA em $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$, contendo 20% ACN. **(A)** Capilar normal. **(B)** Capilar de caminho óptico estendido ($50 \mu\text{m}$ de diâmetro interno e $150 \mu\text{m}$ de caminho óptico). 100
- Figura 43 - Efeito do pH do eletrólito sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 50 mmol L^{-1} , contendo 20% ACN. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar e detecção em 230 nm. Solução padrão: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de DBA e 79DMBA em tampão fosfato 1 mmol L^{-1} , contendo 20% ACN. 1: A; 2:

- 78BQ; 3: 9MA; 4: 9ATHA; 5: 79DMBA; 6: DBA. 101
- Figura 44 - Efeito da concentração do eletrólito sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 50 ou 100 mmol L⁻¹, contendo 20% ACN, pH 2,65. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar e detecção em 230, 250, 260 e 290 nm. Solução padrão: 2,0 mg L⁻¹ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e 4,0 mg L⁻¹ de DBA e 79DMBA em tampão fosfato 1 mmol L⁻¹, contendo 20% ACN. 102
- Figura 45 - Efeito da concentração de ACN no eletrólito sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 50 mmol L⁻¹, pH 2,65. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar, e detecção em 220, 250, 280 e 290 nm. Solução padrão em tampão fosfato 1 mmol L⁻¹ e 20% de ACN: 2,0 mg L⁻¹ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e 4,0 mg L⁻¹ de DBA e 79DMBA. 103
- Figura 46 - Efeito do tempo de injeção sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 50 mmol L⁻¹ com 20% ACN e pH 2,65. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar e detecção em 250 nm. Solução padrão em tampão fosfato 1 mmol L⁻¹ e 20% de ACN: 0,2 mg L⁻¹ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e 0,4 mg L⁻¹ de DBA e 79DMBA. 104
- Figura 47 - Efeito do tempo de injeção sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por CZE, usando tampão fosfato 50 mmol L⁻¹ com 25% ACN e pH 2,65. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar e detecção em 250 nm. Solução padrão em tampão fosfato 1 mmol L⁻¹ e 20% de ACN: 0,2 mg L⁻¹ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e 0,4 mg L⁻¹ de DBA e 79DMBA. 105
- Figura 48 - Curva analítica da acridina (A) para determinações por CZE. 108
- Figura 49 - Gráfico de resíduos para a quantificação de acridina (A) por CZE. 108
- Figura 50 - Curva analítica da 9-metilacridina (9MA) para determinações por CZE. 109

Figura 51 - Gráfico de resíduos para a quantificação de 9-metilacridina (9MA) por CZE.	109
Figura 52 - Curva analítica da 7,8-benzoquinolina para determinações por CZE.	110
Figura 53 - Gráfico de resíduos para a quantificação de 7,8-benzoquinolina (78BQ) por CZE.	110
Figura 54 - Curva analítica da 9-amino-1,2,3,4-tetrahydroacridina (9ATHA) para determinações por CZE.	111
Figura 55 - Gráfico de resíduos para a quantificação de 9-amino-1,2,3,4-tetrahydroacridina (9ATHA) por CZE.	111
Figura 56 - Curva analítica da 7,9-dimetilbenzo[<i>c</i>]acridina (79DMBA) para determinações por CZE.	112
Figura 57 - Gráfico de resíduos para a quantificação de 7,9-dimetilbenzo[<i>c</i>]acridina (79DMBA) por CZE.	112
Figura 58 - Curva analítica da dibenzo[<i>a,j</i>]acridina (DBA) para determinações por CZE.	113
Figura 59 - Gráfico de resíduos para a quantificação de dibenzo[<i>a,j</i>]acridina (DBA) por CZE.	113
Figura 60 – Avaliação do procedimento de extração realizado com eluição dos analitos com ACN:amônia (9:1). Análise por CZE, usando tampão fosfato 50 mmol L ⁻¹ com 25% ACN e pH 2,65. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar e detecção em 250 nm. Solução padrão em tampão fosfato 1 mmol L ⁻¹ e 20% de ACN contendo 2,0 mg L ⁻¹ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e 4,0 mg L ⁻¹ de DBA e 79DMBA. Extrato de QAV fortificado com 0,4 mg L ⁻¹ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e 0,8 mg L ⁻¹ de DBA e 79DMBA, em tampão fosfato 1 mmol L ⁻¹ e 20% de ACN.	115
Figura 61 – Avaliação do efeito do procedimento de extração sobre a análise por CZE, usando tampão fosfato 50 mmol L ⁻¹ com 25% ACN e pH 2,65. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C, 150 s de injeção	

hidrodinâmica por pressão de 50 mbar e detecção em 250 nm. **(A)** Solução padrão em tampão fosfato 1 mmol L⁻¹ e 20% de ACN contendo 50 µg L⁻¹ de A e 9MA e 250 µg L⁻¹ de 78BQ, 9ATHA, DBA e 79DMBA. **(B)** Extrato de QAV fortificado com 10 µg L⁻¹ de A e 9MA e 50 µg L⁻¹ de 78BQ, 9ATHA, DBA e 79DMBA, eluído com metanol:amônia. **(C)** Extrato de QAV fortificado com 10 µg L⁻¹ de A e 9MA e 50 µg L⁻¹ de 78BQ, 9ATHA, DBA e 79DMBA, eluído com ACN:amônia. 118

Figura 62 - Efeito da concentração de uréia no eletrólito sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por MECC, usando tampão borato 20 mmol L⁻¹ contendo 40 mmol L⁻¹ de SDS e 20% de metanol, pH 9,0. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C e 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar. **(A)**: eletroferogramas obtidos com $\lambda = 250$ nm para a detecção. **(B)**: região destacada em **A** com $\lambda = 290$ nm para a detecção. 120

Figura 63 - Efeito do pH e da concentração de SDS no eletrólito sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por MECC, usando tampão borato 20 mmol L⁻¹ contendo 40 ou 50 mmol L⁻¹ de SDS, 20% de metanol e 3 mol L⁻¹ de uréia, pH 9,0 ou 10,0. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C e 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar. Eletroferogramas obtidos com $\lambda = 250$ nm para a detecção. 121

Figura 64 - Efeito da concentração de H₃BO₃ no eletrólito sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por MECC, usando tampão borato 10, 20 ou 30 mmol L⁻¹ contendo 40 mmol L⁻¹ de SDS, 20% de metanol e 3 mol L⁻¹ de uréia, pH 9,0. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C e 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar. Eletroferogramas obtidos com $\lambda = 250$ nm para a detecção. 122

Figura 65 - Efeito do tempo de injeção sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por MECC, usando tampão borato 20 mmol L⁻¹ contendo 40 mmol L⁻¹ de SDS, 20% de metanol e 3 mol L⁻¹ de uréia, pH 9,0. Condições instrumentais: 25 kV, 25 °C e 10 ou 30 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar. Eletroferogramas obtidos com $\lambda = 250$ nm para a detecção. Mistura 1: 2,0 mg L⁻¹ de A e 9MA, 4,0 mg L⁻¹ de 78BQ e 9ATHA, e 8,0 mg L⁻¹ de DBA e 79DMBA. Mistura 2: 0,2 mg L⁻¹ de A e 9MA, 0,4 mg L⁻¹ de 78BQ e 9ATHA, 0,8 mg L⁻¹ de DBA e 2,0 mg L⁻¹ de

79DMBA.

123

Figura 66 - Efeito da diferença de potencial aplicada sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por MECC, usando tampão borato 20 mmol L⁻¹ contendo 40 mmol L⁻¹ de SDS, 20% de metanol e 2 mol L⁻¹ de uréia, pH 9,0. Condições instrumentais: 25 °C e 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar. Solução padrão: 2,0 mg L⁻¹ de A, 9MA, 78BQ, 9ATHA, DBA e 79DMBA. **(A)**: eletroferogramas obtidos com $\lambda = 250$ nm para a detecção. **(B)**: região destacada em **A** com $\lambda = 290$ nm para a detecção.

125

Figura 67 - Efeito da temperatura sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por MECC, usando tampão borato 20 mmol L⁻¹ contendo 40 mmol L⁻¹ de SDS, 20% de metanol e 2 mol L⁻¹ de uréia, pH 9,0. Condições instrumentais: 25 kV e 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar. Solução padrão: 2,0 mg L⁻¹ de A, 9MA, 78BQ, 9ATHA, DBA e 79DMBA. **(A)**: eletroferogramas obtidos com $\lambda = 250$ nm para a detecção. **(B)**: região destacada em **A** com $\lambda = 290$ nm para a detecção.

126

Figura 68 - Separação dos azaarenos básicos em estudo por MECC, usando tampão borato 20 mmol L⁻¹ contendo 40 mmol L⁻¹ de SDS, 20% de metanol e 2 mol L⁻¹ de uréia, pH 9,0. Condições instrumentais: 30 kV, 30 °C e 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar. Eletroferogramas obtidos com $\lambda = 250$ nm (—) e $\lambda = 290$ nm (– –) para a detecção. Solução padrão: 2,0 mg L⁻¹ de A, 9MA, 78BQ, 9ATHA, DBA e 79DMBA.

127

Figura 69 - Efeito do pH do eletrólito sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por MECC, usando tampão borato 20 mmol L⁻¹ contendo 40 mmol L⁻¹ de SDS, 20% de metanol e 2 mol L⁻¹ de uréia. Condições instrumentais: 25 kV, 25°C e 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar. Solução padrão: 2,0 mg L⁻¹ de A, 9MA, 78BQ, 9ATHA, DBA e 79DMBA. **(A)**: eletroferogramas obtidos com $\lambda = 250$ nm para a detecção. **(B)**: região destacada em **A** com $\lambda = 290$ nm para a detecção.

128

Figura 70 - Separação dos azaarenos básicos em estudo por MECC,

- usando tampão borato 20 mmol L^{-1} contendo 40 mmol L^{-1} de SDS, 20% de metanol e 2 mol L^{-1} de uréia, pH 9,5. Condições instrumentais: 30 kV, 30 °C e 10 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar. Eletroferogramas obtidos com $\lambda = 250 \text{ nm}$ e $\lambda = 290 \text{ nm}$ para a detecção. Solução padrão: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de A, 9MA, 78BQ, 9ATHA e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de DBA e 79DMBA. 129
- Figura 71 - Efeito do tempo de injeção sobre a separação dos azaarenos básicos em estudo por MECC, usando tampão borato 20 mmol L^{-1} contendo 40 mmol L^{-1} de SDS, 20% de metanol e 2 mol L^{-1} de uréia, pH 9,5. Condições instrumentais: 30 kV, 30 °C e 10, 20 ou 40 s de injeção hidrodinâmica por pressão de 50 mbar. Eletroferogramas obtidos com $\lambda = 250 \text{ nm}$ para a detecção. Mistura 1: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de DBA e 79DMBA. Mistura 2: $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de DBA e 79DMBA. Mistura 3: $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de A, 9MA, 78BQ e 9ATHA e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de DBA e 79DMBA. 130
- Figura 72 - Diagrama de energia simplificado de uma molécula poliatômica [81]. 133
- Figura 73 - Representação da matriz de dados X decomposta em produtos de matrizes de posto igual a 1 [102]. 144
- Figura 74 - Um componente principal no caso de duas variáveis: (A) *loadings* são os cosenos dos ângulos do vetor direção; (B) *scores* são as projeções das amostras 1 a 6 na direção do componente principal [102]. 145
- Figura 75 - Pré-processamento dos dados. Os dados para cada variável estão representados por uma barra de variância e seu centro. (A) A maioria dos dados sem tratamento apresentam esse tipo de variação. (B) O resultado após somente a centralização em torno da média. (C) O resultado após somente a padronização. (D) O resultado após centrar e padronizar os dados [102]. 151
- Figura 76 - Representação geométrica do vetor de sinal analítico [97]. 153
- Figura 77 - Planejamento experimental para o conjunto calibração, ilustrando a distribuição das concentrações de DBA e 79DMBA. 160

- Figura 78 - Planejamento experimental para o conjunto calibração, ilustrando a distribuição das concentrações de 9ATHA e 78BQ. 160
- Figura 79 - Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) da solução padrão $20 \mu\text{g L}^{-1}$, preparada em Metanol: NH_3 (96:4). 163
- Figura 80 - Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) do extrato de QAV fortificado ($15 \mu\text{g L}^{-1}$ para recuperação de 100%), preparado em Metanol: NH_3 (96:4). 163
- Figura 81 - Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) da solução padrão $100 \mu\text{g L}^{-1}$, preparada em Metanol. 164
- Figura 82 - Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) do extrato de QAV fortificado ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ para recuperação de 100%), preparado em Metanol. 164
- Figura 83 - Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) da solução padrão $50 \mu\text{g L}^{-1}$, preparada em Metanol: H_2O (70:30), meio ácido $[\text{HCl}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. 165
- Figura 84 - Superfície de Projeção (A) e Mapa de Contorno (B) do extrato de QAV fortificado ($30 \mu\text{g L}^{-1}$ para recuperação de 100%), preparado em Metanol: H_2O (70:30), meio ácido $[\text{HCl}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. 165
- Figura 85 – Espectros de varredura sincronizada ($\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$) das soluções dos analitos puros e de uma mistura dos mesmos, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em Metanol: H_2O (70:30), $\text{HCl } 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, e do extrato de QAV fortificado, $30 \mu\text{g L}^{-1}$ para recuperação de 100%, no mesmo solvente. 167
- Figura 86 - Espectros de varredura sincronizada ($\Delta\lambda = 120 \text{ nm}$) das soluções dos analitos puros e de uma mistura dos mesmos, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em Metanol: H_2O (70:30), $\text{HCl } 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, e do extrato de QAV fortificado, $30 \mu\text{g L}^{-1}$ para recuperação de 100%, no mesmo solvente. 167
- Figura 87 - Espectros de varredura sincronizada ($\Delta\lambda = 150 \text{ nm}$) das soluções dos analitos puros e de uma mistura dos mesmos, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em Metanol: H_2O (70:30), $\text{HCl } 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, e do extrato de QAV fortificado, 30

- $\mu\text{g L}^{-1}$ para recuperação de 100%, no mesmo solvente. 168
- Figura 88 - Coeficientes de regressão do modelo PLS construído com os espectros inteiros (250 a 450 nm) de varredura sincronizada, $\Delta\lambda = 30\text{nm}$, das misturas do conjunto calibração para a predição de 9ATHA. 170
- Figura 89 - Cargas das variáveis X nos componentes principais 1 e 2 do modelo PLS construído com os espectros inteiros (250 a 350 nm) de varredura sincronizada, $\Delta\lambda = 30\text{nm}$, das misturas do conjunto calibração para a predição de 9ATHA. PC1 (—) e PC2 (—) 170
- Figura 90 – Espectros de varredura sincronizada, $\Delta\lambda = 30\text{ nm}$, das soluções dos conjuntos calibração e validação. 171
- Figura 91 – Espectros de varredura sincronizada, $\Delta\lambda = 30\text{ nm}$, de soluções padrão (10, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada um dos analitos), do extrato de QAV sem fortificação e dos extratos de QAV fortificado com 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito, QAV+A, (30 $\mu\text{g L}^{-1}$ no extrato para 100% de recuperação). 172
- Figura 92 - Gráfico dos “scores” nos três componentes principais dos espectros de varredura sincronizada ($\Delta\lambda = 30\text{ nm}$, espectros inteiros - 200 a 450 nm) das amostras dos conjuntos calibração e validação e dos extratos de QAV. Os pontos marcados com um círculo representam os extratos dos QAV fortificados e o ponto marcado com dois círculos representa o extrato do QAV sem fortificação. 174
- Figura 93 - Gráfico de influência nos três componentes principais dos espectros de varredura sincronizada ($\Delta\lambda = 30\text{ nm}$, espectros inteiros - 200 a 450 nm) das amostras dos conjuntos calibração e validação e dos extratos de QAV. Os pontos marcados com um círculo representam os extratos dos QAV fortificados e o ponto marcado com dois círculos representa o extrato do QAV sem fortificação. 174
- Figura 94 - Gráfico dos “scores” no primeiro componente principal dos espectros de varredura sincronizada, utilizando as variáveis selecionadas para a DBA ($\Delta\lambda = 30\text{ nm}$, 380 a 450 nm), das amostras dos conjuntos calibração e validação e dos extratos de QAV. Os pontos marcados com um círculo representam os extratos dos QAV fortificados e o ponto

- marcado com dois círculos representa o extrato do QAV sem fortificação. 175
- Figura 95 - Gráfico de influência no primeiro componente principal dos espectros de varredura sincronizada, utilizando as variáveis selecionadas para a DBA ($\Delta\lambda = 30$ nm, 380 a 450 nm) das amostras dos conjuntos calibração e validação e dos extratos de QAV. Os pontos marcados com um círculo representam os extratos dos QAV fortificados e o ponto marcado com dois círculos representa o extrato do QAV sem fortificação. 175
- Figura 96 - Gráfico dos “scores” nos dois componentes principais dos espectros de varredura sincronizada, utilizando as variáveis selecionadas para a 9ATHA ($\Delta\lambda = 30$ nm, 300 a 350 nm) das amostras dos conjuntos calibração e validação e dos extratos de QAV. Os pontos marcados com um círculo representam os extratos dos QAV fortificados e o ponto marcado com dois círculos representa o extrato do QAV sem fortificação. 176
- Figura 97 - Gráfico de influência nos dois componentes principais dos espectros de varredura sincronizada, utilizando as variáveis selecionadas para a 9ATHA ($\Delta\lambda = 30$ nm, 300 a 350 nm) das amostras dos conjuntos calibração e validação e dos extratos de QAV. Os pontos marcados com um círculo representam os extratos dos QAV fortificados e o ponto marcado com dois círculos representa o extrato do QAV sem fortificação. 176
- Figura 98 - Gráfico RMSEP *versus* o número de componentes principais, do modelo 178
- PLS construído para a determinação de 9MA ($\Delta\lambda = 120$ nm, 340 – 400nm). 178
- Figura 99 - Valores de referência *versus* estimados pelo modelo Fluorescência-PLS para a 78BQ. (◆) conjunto calibração, (◇) conjunto validação e (—) reta ajustada. 181
- Figura 100 - Valores de referência *versus* estimados pelo modelo Fluorescência-PLS para a 79DMBA. (◆) conjunto calibração, (◇) conjunto validação e (—) reta ajustada. 181
- Figura 101 - Valores de referência *versus* estimados pelo modelo Fluorescência-PLS para a 9ATHA. (◆) conjunto calibração, (◇) conjunto

- validação e (—) reta ajustada. 182
- Figura 102 - Valores de referência *versus* estimados pelo modelo Fluorescência-PLS para a 9MA. (♦) conjunto calibração, (◇) conjunto validação e (—) reta ajustada. 182
- Figura 103 - Valores de referência *versus* estimados pelo modelo Fluorescência-PLS para a A+9MA. (♦) conjunto calibração, (◇) conjunto validação e (—) reta ajustada. 183
- Figura 104 - Valores de referência *versus* estimados pelo modelo Fluorescência-PLS para a DBA. (♦) conjunto calibração, (◇) conjunto validação e (—) reta ajustada. 183
- Figura 105 – A: (♦) *scores* do terceiro componente principal (6% de variância em X e 71% de variância em Y) contra as concentrações de referência da 78BQ para as amostras do conjunto calibração, (—) reta ajustada. B: gráfico dos resíduos contra as concentrações de referência da 78BQ para os conjuntos calibração (♦) e validação (□). 184
- Figura 106 – A: (♦) *scores* do primeiro componente principal (28% de variância em X e 57% de variância em Y) contra as concentrações de referência da 79DMBA para as amostras do conjunto calibração, (—) reta ajustada. B: gráfico dos resíduos contra as concentrações de referência da 79DMBA para os conjuntos calibração (♦) e validação (□). 185
- Figura 107 – A: (♦) *scores* do primeiro componente principal (99% de variância em X e 100% de variância em Y) contra as concentrações de referência da 9ATHA para as amostras do conjunto calibração, (—) reta ajustada. B: gráfico dos resíduos contra as concentrações de referência da 9ATHA para os conjuntos calibração (♦) e validação (□). 185
- Figura 108 – A: (♦) *scores* do primeiro componente principal (90% de variância em X e 63% de variância em Y) contra as concentrações de referência da 9MA para as amostras do conjunto calibração, (—) reta ajustada. B: gráfico dos resíduos contra as concentrações de referência da 9MA para os conjuntos calibração (♦) e validação (□). 186

Figura 109 – A: (◆) scores do primeiro componente principal (76% de variância em X e 59% de variância em Y) contra as concentrações de referência da A+9MA para as amostras do conjunto calibração, (—) reta ajustada. B: gráfico dos resíduos contra as concentrações de referência da A+9MA para os conjuntos calibração (◆) e validação (□). 186

Figura 110 - A: (◆) scores do primeiro componente principal (100% de variância em X e 99% de variância em Y) contra as concentrações de referência da DBA para as amostras do conjunto calibração, (—) reta ajustada. B: gráfico dos resíduos contra as concentrações de referência da DBA para os conjuntos calibração (◆) e validação (□). 187

Lista de tabelas

Tabela 1 – Programa de detecção usado para as análises cromatográficas das amostras de querosene usando HPLC-FD.	48
Tabela 2 - Programa de detecção usado para a separação cromatográfica do extrato controle usando HPLC-FD.	49
Tabela 3 - Resultados de validação para o método HPLC-FD.	59
Tabela 4 - Precisão e recuperação dos azaarenos básicos em amostra de QAV fortificada.	62
Tabela 5 – Repetitividade e recuperação dos azaarenos básicos em amostra fortificada de querosene doméstico.	62
Tabela 6 – Recuperação dos azaarenos básicos em amostra de QAV fortificada com diferentes níveis de concentração dos analitos.	63
Tabela 7 – Determinação dos azaarenos básicos em amostras de QAV.	64
Tabela 8 - Comparação das figures de mérito do método proposto com as de outros métodos descritos na literatura, aplicados a determinação de azaarenos básicos em combustíveis e amostras relacionadas.	66
Tabela 9 – Resumo das condições de trabalho selecionadas.	105
Tabela 10 – Repetitividade do método CZE para a análise dos azaarenos básicos.	106
Tabela 11 - Resultados de validação para o método CZE.	114
Tabela 12 - Recuperação dos azaarenos básicos em amostra de QAV fortificada.	116
Tabela 13 – Diferentes tratamentos para avaliar o efeito sobre a recuperação dos azaarenos.	117
Tabela 14 – Planejamento experimental para o conjunto calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$).	159
Tabela 15 - Planejamento experimental para o conjunto validação ($\mu\text{g L}^{-1}$).	159
Tabela 16 – Comprimentos de onda máximos para os analitos puros no solvente Metanol:HCl 10^{-2} mol L^{-1})	166
Tabela 17 - Modelos PLS selecionados para predição dos azaarenos.	179
Tabela 18 – Figuras analíticas de mérito estimadas para os modelos Fluorescência-PLS para a predição dos azaarenos.	180
Tabela 19 – Resultados de precisão, em valores percentuais, para os modelos fluorescência-PLS.	188
Tabela 20 – Erros relativos para a determinação dos analitos nas amostras	

de QAV.	189
Tabela 21 – Comparação entre os métodos de análise desenvolvidos. (+++) Melhor avaliação. (++) Avaliação intermediária. (+) Pior avaliação.	191
Tabela 22 – Comparação entre os limites de quantificação dos métodos HPLC-FD, CZE e o baseado na Fluorescência-PLS.	192
Tabela 23 – Comparação entre os valores de repetitividade dos métodos HPLC-FD, CZE e Fluorescência-PLS.	192