Anastácia Sá Pinto da Silva

**Determinação de compostos aromáticos nitrogenados em
óleo diesel e em gasóleo por cromatografia capilar
eletrocinética micelar e por cromatografia eletrocinética em
microemulsão**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Ricardo Queiroz Aucélio
Coorientadora: Prof^a. Alessandra Licursi Maia Cerqueira da Cunha

Rio de Janeiro

Dezembro de 2016

Anastácia Sá Pinto da Silva

**Determinação de compostos
aromáticos nitrogenados em óleo
diesel e em gasóleo por cromatografia
capilar eletrocinética micelar e por
cromatografia eletrocinética em
microemulsão**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Química do Departamento
de Química da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Orientador
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof^a. Alessandra Licursi Maia Cerqueira da Cunha

Coorientadora
IFRJ

Dr^a. Alessandra Teixeira Rangel

PETROBRAS/CENPES

Prof^a. Flávia Ferreira de Carvalho Marques

UFF

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof^a. Rosane Nora Castro

UFRRJ

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro
Técnico-Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 12 de dezembro de 2016

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

Anastácia Sá Pinto da Silva

Graduou-se em Química pela PUC-Rio em 2014. Possui experiência em Química Analítica com ênfase em desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de compostos de interesse em cromatografia líquida, eletroforese capilar, espectrofluorimetria e espectrofosforescência molecular e absorção molecular.

Ficha Catalográfica

Silva, Anastácia Sá Pinto da

Determinação de compostos aromáticos nitrogenados em óleo diesel e em gasóleo por cromatografia capilar eletrocínica micelar e por cromatografia eletrocínica em microemulsão / Anastácia Sá Pinto da Silva ; orientador: Ricardo Queiroz Aucélio ; co-orientadora: Alessandra Licursi Maia Cerqueira da Cunha. – 2016.

146 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2016.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Óleo diesel. 3. Gasóleo. 4. Eletroforese capilar. 5. Compostos aromáticos nitrogenados. I. Aucélio, Ricardo Queiroz. II. Cunha, Alessandra Licursi Maia Cerqueira da. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Aos meus pais, Antônio Pedro e Yara, e à minha irmã Janaina por apoiar,
incentivar e dar asas a todos os meus sonhos. Amo vocês!

Agradecimentos

A Deus, por me mostrar os caminhos e me amparar sempre.

Ao professor Ricardo Aucélio, pela orientação, confiança, incentivo e, principalmente, pelos seus ensinamentos. Muito obrigada!

À professora Alessandra Licursi, pela orientação, apoio, incentivo, conselhos, pela amizade e carinho, pelo exemplo impecável, por ter me guiado desde os meus primeiros passos até aqui, por fazer de mim uma pessoa melhor, uma profissional melhor. Amo você!

À Leila Márcia, pelo amor e cuidados de mãe, carinho, conselhos, incentivo, que foram minhas doses diárias de força. Amo você!

Aos amigos Vanessa Franco e Leonardo Carneiro, pela amizade, companheirismo, incentivo, apoio. Muito obrigada!

A todos da equipe do LEEA que sempre me apoiaram e contribuíram com o meu trabalho.

À Fátima Almeida, por me receber sempre carinhosamente, me ajudando a resolver inúmeras dúvidas e problemas. Muito obrigada!

Ao pesquisador Eric Cardona e ao Departamento de Física da PUC-Rio, pelas análises de microscopia óptica.

Ao técnico Caio Mello, pelas análises de CHN.

Aos meus familiares e amigos que me deram apoio e me incentivaram durante todo o trabalho.

A Grégory Canto, por muito me amar e pelo conforto e paz nos momentos difíceis. Te amo muito!

A todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

Às empresas de fomento: Petrobras, Finep, CNPq e Faperj.

Resumo

da Silva, Anastácia Sá Pinto; Aucélio, Ricardo Queiroz. **Determinação de compostos aromáticos nitrogenados em óleo diesel e em gasóleo por cromatografia capilar eletrocinética micelar e por cromatografia eletrocinética em microemulsão.** Rio de Janeiro, 2016. 146p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

No presente trabalho foram desenvolvidos dois métodos analíticos baseados na eletroforese capilar (EC), visando a identificação e quantificação de treze compostos policíclicos aromáticos nitrogenados (CAN) em amostras de óleo diesel e gasóleo. As variantes de EC usadas foram a cromatografia capilar eletrocinética micelar (MECC) e a cromatografia eletrocinética em microemulsão (MEEKC). Os compostos estudados foram indol (I), 2-metilindol (2MI), 3-metilindol (3MI), 7-metilindol (7MI), quinolina (QNL), 7,8-benzoquinolina (78BQ), acridina (ACR), carbazol (CBZ), 3-etilcarbazol (3EC), 9-metilcarbazol (9MC), 9-etilcarbazol (9EC), N,N-dimetilanilina (A) e N-metilpirrol (P). As condições experimentais para os dois métodos foram ajustadas visando, quando possível, a separação entre os treze analitos, possibilitando a determinação de cada um deles na amostra. Em MECC utilizou-se eletrólito contendo ácido bórico, dodecilsulfato de sódio (SDS), ureia e acetonitrila (ACN). Os limites instrumentais de quantificação ficaram entre 1,0 e 7,8 mg L⁻¹. A análise de amostra fortificada com os analitos produziu valores de recuperação entre 85 e 106%. O modo MEEKC utilizou eletrólito contendo acetato de etila, butan-1-ol, SDS e tetraborato de sódio. Os limites instrumentais de quantificação ficaram entre 0,3 e 5,6 mg L⁻¹. A análise de amostra fortificada com os analitos produziu valores de recuperação entre 89 e 103%.

Palavras-chave

Óleo diesel; gasóleo; eletroforese capilar; compostos aromáticos nitrogenados.

Abstract

da Silva, Anastácia Sá Pinto; Aucélio, Ricardo Queiroz (Advisor). **Determination of nitrogen aromatic compounds in diesel oil and gas oil by micellar electrokinetic capillary chromatography and microemulsion electrokinetic chromatography.** Rio de Janeiro, 2016. 146p. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In the present work two analytical methodologies in capillary electrophoresis (CE) were developed aiming the identification and quantification of thirteen nitrogen polycyclic aromatic compounds (NPAC) in diesel oil and gas oil samples. The two methodologies studied were micellar electrokinetic capillary chromatography (MECC) and microemulsion electrokinetic chromatography (MEEKC). The studied compounds were indole (I), 2-methylindole (2MI), 3-methylindole (3MI), 7-methylindole (7MI), quinoline (QNL), 7,8-benzoquinoline (78BQ), acridine (ACR), carbazole (CBZ), 3-ethylcarbazole (3EC), 9-methylcarbazole (9MC), 9-ethylcarbazole (9EC), N,N-dimethylaniline (A) e N-methylpyrrole (P). The experimental conditions to both methods were adjusted aiming the separation of all analytes in a way to provide individual determination on samples. In MECC the background electrolyte was composed of boric acid, sodium dodecylsulphate (SDS), ureia e acetonitrile (ACN). Instrumental limits of quantification were from 1.0 to 7.8 mg L⁻¹. The fortified sample analysis produced recoveries values from 85 to 106%. In MEEKC the background electrolyte was composed of ethyl acetate, butan-1-ol, SDS and sodium tetraborate. Instrumental limits of quantification were from 0.3 to 5.6 mg L⁻¹. The fortified sample analysis produced recoveries values from 89 to 103%.

Keywords

Diesel oil; gas oil; capillary electrophoresis; nitrogen aromatic compounds.

Sumário

1 Introdução	28
1.1. Petróleo	28
1.1.1. Composição química do petróleo	29
1.1.2. Compostos aromáticos nitrogenados (CAN)	30
1.2. Eletroforese capilar	39
1.2.1. Conceitos básicos	40
1.2.2. Cromatografia capilar eletrocinética micelar	45
1.2.3. Cromatografia eletrocinética em microemulsão	48
1.2.4. Aditivos do BGE	50
1.3. Objetivo	52
2 Materiais e métodos	53
2.1. Reagentes e materiais	53
2.2. Instrumentação	54
2.2.1. Eletroforese capilar e cromatógrafo líquido	54
2.2.2. Equipamentos auxiliares	54
2.3. Procedimentos para os métodos baseados em CE	55
2.3.1. Preparação de soluções e microemulsões	55
2.3.2. Análises por CE	56
2.4. Procedimentos do método comparativo por HPLC	57
2.4.1. Preparação de soluções e microemulsões	57
2.4.2. Procedimento em HPLC	58
2.5. Análise elementar por CHN	58
3 Resultados e discussão	60
3.1. Desenvolvimento de método baseado no MECC	60
3.1.1. Estudos preliminares e otimização do método	60

3.1.2. Estudos para estabelecer as condições de separação eletroforética	60
3.1.3. Parâmetros analíticos de mérito e teste de interferência	76
3.1.4. Análise de amostras de diesel e gasóleo	87
3.1.5. Conclusões parciais	91
3.2. Desenvolvimento de método baseado no MEEKC	92
3.2.1. Ajustes de compatibilização das amostras de óleo em microemulsão	92
3.2.2. Estudos para separação dos CAN usando MEECK	94
3.2.3. Estudos com a adição de alfa-ciclodextrina	105
3.2.4. Estudos com a adição de nanotubos de carbono	111
3.2.5. Ajuste fino de condições para separação dos CAN por MEECK	115
3.2.6. Parâmetros analíticos de mérito e estudo de interferência	123
3.2.7. Análise de amostras de óleo diesel e gasóleo	132
4 Conclusão	136
5 Referências bibliográficas	139

Lista de figuras

Figura 1: Estrutura e valores de pKa dos CAN de interesse para o presente trabalho.	39
Figura 2: Esquema da formação do fluxo eletro-osmótico dentro de um capilar de sílica fundida.	42
Figura 3: Esquema da gota na microemulsão	49
Figura 4 Esquema de preparo das amostras em MECC.	55
Figura 5: Efeito da variação da temperatura, (A) 25, (B) 30 e (C) 35°C, na separação eletroforética dos CAN na microemulsão contendo: (1) QNL, (2) 3MI, (3) ACR, (4) 78BQ e (5) CBZ (na ordem de mg L ⁻¹ ou 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹). Eletrólito contendo tampão borato feito com H ₃ BO ₃ (10 mmol L ⁻¹ ; pH 9,5), SDS 40 mmol L ⁻¹ , acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L ⁻¹ . Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 30 kV com detecção em 230 nm.	62
Figura 6: Efeito da variação da diferença de potencial aplicada, (A) 15 e (B) 20 kV, na separação eletroforética dos CAN na microemulsão contendo: (1) QNL, (2) 3MI, (3) ACR, (4) 78BQ e (5) CBZ (na ordem de mg L ⁻¹ ou 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹). Eletrólito contendo tampão borato feito com H ₃ BO ₃ (10 mmol L ⁻¹ ; pH 9,5), SDS 40 mmol L ⁻¹ , acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L ⁻¹ . Introdução por 10s a 50 mbar a 25°C com detecção em 230 nm.	64
Figura 7: Efeito da variação da diferença de potencial aplicada, (C) 25 e (D) 30 kV, na separação eletroforética dos CAN na microemulsão contendo: (1) QNL, (2) 3MI, (3) ACR, (4) 78BQ e (5) CBZ (na ordem de mg L ⁻¹ ou 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹). Eletrólito contendo tampão borato feito com H ₃ BO ₃ (10 mmol L ⁻¹ ; pH 9,5), SDS 40 mmol L ⁻¹ , acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L ⁻¹ . Introdução por 10s a 50 mbar a 25°C com detecção em 230 nm.	65

- Figura 8: Eletroferogramas obtidos nas concentrações de SDS de (A) 40 e (B) 30 mmol L⁻¹ no BGE. Microemulsão contendo: (1) QNL, (2) 3MI, (3) ACR, (4) 78BQ e (5) CBZ na ordem de mg L⁻¹ (ou 10⁻⁵ mol L⁻¹). Eletrólito contendo tampão borato feito com H₃BO₃ (10 mmol L⁻¹; pH 9,5), acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L⁻¹. Introdução por 10s a 50 mbar e aplicação de 15 kV, a 25°C e detecção em 230 nm. 66
- Figura 9: Efeito da variação da temperatura, (A) 20 e (B) 25°C, na separação eletroforética dos CAN na microemulsão contendo: (1) P, (2) QNL, (3) A, (4) 3MI, (5) ACR, (6) 78BQ e (7) CBZ (na ordem de mg L⁻¹ ou 10⁻⁵ mol L⁻¹), com eletrólito contendo tampão borato feito com H₃BO₃ (10 mmol L⁻¹; pH 9,5), SDS 30 mmol L⁻¹, acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L⁻¹. Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 15 kV com detecção em 230 nm. 68
- Figura 10: Efeito da variação da temperatura, (C) 30, (D) 35 e (E) 40°C, na separação eletroforética dos CAN na microemulsão contendo: (1) P, (2) QNL, (3) A, (4) 3MI, (5) ACR, (6) 78BQ e (7) CBZ (na ordem de mg L⁻¹ ou 10⁻⁵ mol L⁻¹), com eletrólito contendo tampão borato feito com H₃BO₃ (10 mmol L⁻¹; pH 9,5), SDS 30 mmol L⁻¹, acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L⁻¹. Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 15 kV com detecção em 230 nm. 69
- Figura 11: Eletroferograma obtido da microemulsão contendo: (1) P, (2) QNL, (3-4) A-I, (5-6) 2MI-7MI, (7) 3MI, (8) ACR, (9) 78BQ, (10) CBZ, (11) 9MC, (12) 3EC e (13) 9EC na ordem de mg L⁻¹ (ou 10⁻⁵ mol L⁻¹). Eletrólito contendo tampão borato feito com H₃BO₃ (10 mmol L⁻¹; pH 9,5) SDS 30 mmol L⁻¹, acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L⁻¹. Introdução por 10s a 50 mbar e aplicação de 15 kV, a 20 °C e com detecção em 230 nm. 70
- Figura 12: Eletroferogramas obtidos da microemulsão contendo: A) I (4) e 7MI (6); B) A (3) e 2MI (5) e C) os quatro CAN. Eletrólito contendo tampão borato feito com H₃BO₃ (10 mmol L⁻¹; pH 9,5) SDS 30 mmol L⁻¹, acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L⁻¹. Introdução por 10s a 50 mbar e aplicação de 15 kV, a 20 °C e com detecção em 230 nm. 71

- Figura 13: Efeito da variação da diferença de potencial aplicada, (A) 5 e (B) 10 kV, na separação eletroforética dos 13 CAN na microemulsão, mas mostrando apenas a região contendo: (1) A, (2) I, (3) 2MI, (4) 7MI (na ordem de mg L^{-1}). Eletrólito contendo tampão borato feito com H_3BO_3 (10 mmol L^{-1} ; pH 9,5) SDS 30 mmol L^{-1} , acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L^{-1} . Introdução por 10s a 50 mbar, a 20°C e com detecção em 230 nm. 72
- Figura 14: Eletroferograma obtido de uma microemulsão com os 13 CAN, mas mostrando apenas a região contendo: (1) A, (2) I, (3) 2MI, (4) 7MI (na ordem de mg L^{-1} ou $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Eletrólito contendo tampão borato feito com H_3BO_3 (10 mmol L^{-1} ; pH 9,5) SDS 30 mmol L^{-1} , acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L^{-1} . Introdução por 10 s a 50 mbar, a 15°C , diferença de potencial aplicada de 10 kV e com detecção em 230 nm. 73
- Figura 15: Eletroferograma obtido de uma microemulsão contendo a mistura dos analitos: (1) P, (2) QNL, (3) A, (4) I, (5) 2MI, (6) 7MI, (7) 3MI, (8) ACR, (9) 78BQ, (10) CBZ, (11) 9MC, (12) 3EC e (13) 9EC na ordem de mg L^{-1} ou $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (exceção: QNL na ordem de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Eletrólito contendo tampão borato feito com H_3BO_3 (10 mmol L^{-1} ; pH 9,5) SDS 30 mmol L^{-1} , acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L^{-1} . Introdução por 10s a 50 mbar, a 15°C , com detecção em 230 nm e diferença de potencial de 10 kV entre 0 e 20 min e de 30 kV entre 20 e 40 min. 74
- Figura 16: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada N-metilpirrol (P) com equação $y = 0,1037x + 1,6658$ e $R^2 = 0,9787$ 78
- Figura 17: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada quinolina (QNL) com equação $y = 0,7386x + 0,1385$ e $R^2 = 0,9995$ 78
- Figura 18: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada N,N-dimetilanilina (A) com equação $y = 0,0901x + 0,0683$ e $R^2 = 0,981$ 79

Figura 19: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada indol (I) com equação $y = 0,332x - 0,2645$ e $R^2 = 0,9761$.	79
Figura 20: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada 2-metilindol (2MI) com equação $y = 0,3635x - 0,1294$ e $R^2 = 0,9898$.	80
Figura 21: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada 7-metilindol (7MI) com equação $y = 0,3189x - 0,2524$ e $R^2 = 0,9787$.	80
Figura 22: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada 3-metilindol (3MI) com equação $y = 0,4563x - 0,1352$ e $R^2 = 0,9976$.	81
Figura 23: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada acridina (ACR) com equação $y = 0,0578x + 0,0827$ e $R^2 = 0,9615$.	81
Figura 24: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada 7,8-benzoquinolina (78BQ) com equação $y = 0,1623x - 0,0292$ e $R^2 = 0,9883$.	82
Figura 25: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada carbazol (CBZ) com equação $y = 0,2114x - 0,0144$ e $R^2 = 0,9944$.	82
Figura 26: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada 9-etilcarbazol (9EC) com equação $y = 0,3406x - 0,4069$ e $R^2 = 0,973$.	83
Figura 27: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada 3-etilcarbazol (3EC) com equação $y = 0,1894x + 0,1308$ e $R^2 = 0,9986$.	83
Figura 28: Curva analítica (A) e gráfico de resíduos (B) para a espécie química nitrogenada 9-metilcarbazol (9MC) com equação $y = 0,1857x + 0,1134$ e $R^2 = 0,9958$.	84
Figura 30: Eletroferogramas de (A) solução padrão, (B) amostra A fortificada com os analitos 78BQ, CBZ, 9EC, 9MC e 3EC, na ordem de mg L^{-1} , e (C) amostra A. Eletrólito contendo tampão borato feito com H_3BO_3 (10 mmol L^{-1} ; pH 9,5) SDS 30 mmol L^{-1} , acetonitrila 20%	

v/v, ureia 2 mol L⁻¹. Introdução por 10 s a 50 mbar, a 15 °C, com detecção em 230 nm e diferença de potencial de 10 kV entre 0 e 20 min e de 30 kV entre 20 e 40 min..... 89

Figura 31: Eletroferogramas de (A) amostra B fortificada com os analitos 78BQ, CBZ, 9EC, 9MC e 3EC, na ordem de mg L⁻¹, (B) amostra B, e (C) solução de padrão. Eletrólito contendo tampão borato feito com H₃BO₃ (10 mmol L⁻¹; pH 9,5) SDS 30 mmol L⁻¹, acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L⁻¹. Introdução por 10 s a 50 mbar, a 15 °C, com detecção em 230 nm e diferença de potencial de 10 kV entre 0 e 20 min e de 30 kV entre 20 e 40 min..... 90

Figura 32: Eletroferogramas de (A) solução padrão, (B) amostra C fortificada com os analitos 78BQ, CBZ, 9EC, 9MC e 3EC, na ordem de mg L⁻¹, e (C) amostra C. Eletrólito contendo tampão borato feito com H₃BO₃ (10 mmol L⁻¹; pH 9,5) SDS 30 mmol L⁻¹, acetonitrila 20% v/v, ureia 2 mol L⁻¹. Introdução por 10 s a 50 mbar, a 15 °C, com detecção em 230 nm e diferença de potencial de 10 kV entre 0 e 20 min e de 30 kV entre 20 e 40 min..... 91

Figura 32: Análise de microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (5) 7MI, (6) 3MI, (7) ACR, (8) 78BQ, (8) CBZ, (9) 3EC, (9) 9EC e (9) 9MC. Eletrólito contendo 0,81% (m/m) de acetato de etila, 6,61% (m/m) de butan-1-ol, 3,31% (m/m) de SDS e 89,27% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 40°C com detecção em (A) 230 e (B) 250 nm. 95

Figura 33: Análise de microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (3) A, (4) 2MI, (4) 7MI, (5) 3MI, (6) ACR, (7) 78BQ, (8) CBZ, (9) 3EC, (9) 9EC e (9) 9MC. Eletrólito correspondente ao teste nº 14 contendo 0,81% (m/m) de acetato de etila, 11,22% (m/m) de butan-1-ol, 3,28% (m/m) de SDS e 84,69% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 20°C, com detecção em 230 nm. 97

Figura 34: Análise de microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (6) 7MI, (7) 3MI, (8) ACR, (9) 78BQ, (10) CBZ, (11) 3EC, (11) 9EC e (11) 9MC. Eletrólito correspondente ao teste nº 14

contendo 0,81% (m/m) de acetato de etila, 11,22% (m/m) de butan-1-ol, 3,28% (m/m) de SDS e 84,69% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} ; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 20 kV em temperatura de 20°C, com detecção em 230 nm. 98

Figura 35: Efeito da variação da composição do eletrólito sendo (A) teste nº 9: 0,81% (m/m) de acetato de etila, 8,69% (m/m) de butan-1-ol, 3,33% (m/m) de SDS e 87,17% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} ; pH 9,2); (B) teste nº 18: 0,81% (m/m) de acetato de etila, 8,33% (m/m) de butan-1-ol, 3,27% (m/m) de SDS e 87,59% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} pH 9,2); (C) teste nº 17: 0,81% (m/m) de acetato de etila, 9,09% (m/m) de butan-1-ol, 3,32% (m/m) de SDS e 86,78% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} ; pH 9,2). Microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (6) 7MI, (7) 3MI, (8) ACR, (9) 78BQ, (10) CBZ, (11) 9MC, (12) 3EC e (12) 9EC. Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 30°C, com detecção em 230 nm. 99

Figura 36: Efeito da variação de composição do eletrólito sendo (A) teste nº 13: 0,81% (m/m) de acetato de etila, 11,91% (m/m) de butan-1-ol, 3,32% (m/m) de SDS e 83,96% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} ; pH 9,2); (B) teste nº 14: 0,81% (m/m) de acetato de etila, 11,22% (m/m) de butan-1-ol, 3,28% (m/m) de SDS e 84,69% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} ; pH 9,2); (C) teste nº 1: 0,81% (m/m) de acetato de etila, 5,81% (m/m) de butan-1-ol, 3,31% (m/m) de SDS e 90,07% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} ; pH 9,2). Microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (6) 7MI, (7) 3MI, (8) ACR, (9) 78BQ, (10) CBZ, (11) 3EC, (11) 9EC e (11) 9MC. Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 20 kV em temperatura de 30°C, com detecção em 230 nm. 100

Figura 37: Análise de microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (5) 7MI, (6) 3MI, (7) ACR, (8) 78BQ, (9) CBZ, (10) 3EC, (10) 9EC e (10) 9MC. Eletrólito correspondente ao teste nº 16 contendo: 0,81% (m/m) de acetato de etila, 12,71% (m/m) de butan-1-ol, 3,33% (m/m) de SDS e 83,15% (m/m) de tetraborato de sódio

(10 mmol L⁻¹; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 5 kV em temperatura de 40°C, com detecção em 230 nm. 101

Figura 38: Análise de microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (5) 7MI, (6) 3MI, (7) ACR, (8) 78BQ, (8) CBZ, (9) 3EC, (9) 9EC e (9) 9MC. Eletrólito correspondente ao teste nº 14 contendo: 0,81% (m/m) de acetato de etila, 11,22% (m/m) de butan-1-ol, 3,28% (m/m) de SDS e 84,69% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 40°C, com detecção em 230 nm. 101

Figura 39: Análise de microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (2) I, (3) A, (4) 2MI, (4) 7MI, (5) 3MI, (6) ACR, (7) 78BQ, (8) CBZ, (9) 3EC, (9) 9EC e (9) 9MC. Eletrólito correspondente ao teste nº 2 contendo: 0,81% (m/m) de acetato de etila, 5,45% (m/m) de butan-1-ol, 3,34% (m/m) de SDS e 90,40% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 20 kV em temperatura de 40°C, com detecção em 230 nm. 102

Figura 40: Análise de microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (6) 7MI, (7) 3MI, (8) ACR, (9) 78BQ, (10) CBZ, (11) 9MC, (12) 3EC e (12) 9EC com detecção em (A) 230 e (B) 250 nm. Eletrólito correspondente ao teste nº 9 contendo: 0,81% (m/m) de acetato de etila, 8,69% (m/m) de butan-1-ol, 3,33% (m/m) de SDS e 87,17% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 30°C. 103

Figura 41: Imagem obtida em microscópio óptico com objetiva de (A) 50x e (B) 100x da dispersão de uma mistura de diesel e gasóleo em microemulsão contendo 0,81% (m/m) de acetato de etila, 8,69% (m/m) de butan-1-ol, 3,33% (m/m) de SDS e 87,17% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹; pH 9,2). 104

Figura 42: Comparação de análise em ausência (A) e presença (B) de 19,9 g L⁻¹ de α -ciclodextrina em microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (6) 7MI, (7) 3MI, (8) ACR, (9) 78BQ, (10) CBZ, (11) 3EC, (11) 9EC e (11) 9MC. Eletrólito contendo 8,0 g L⁻¹ de acetato de etila, 88,0 g L⁻¹ de butan-1-ol, 34,0 g L⁻¹ de SDS, 885,3 g

L⁻¹ de solução de tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹; pH 9,2) e com adição de 19,9 g L⁻¹ de α -ciclodextrina. Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 40°C, com detecção em 230 nm. 106

Figura 43: Comparação de análise em eletrólito contendo (A) 8,0 g L⁻¹ de acetato de etila, 88,0 g L⁻¹ de butan-1-ol, 14,4 g L⁻¹ de SDS e 885,3 g L⁻¹ (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹; pH 9,2) e (B) com adição de 19,9 g L⁻¹ de α -ciclodextrina. Microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (3) A, (4) 2MI, (4) 7MI, (5) 3MI, (6) ACR, (7) 78BQ, (8) CBZ, (9) 3EC, (9) 9EC e (9) 9MC. Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 40°C, com detecção em 230 nm. 107

Figura 44: Comparação de análise com eletrólito em ausência (A) e presença (B) 23,4 g L⁻¹ de α -ciclodextrina em microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (5) 7MI, (6) 3MI, (7) ACR, (8) 78BQ, (9) CBZ, (10) 3EC, (10) 9EC e (10) 9MC. Eletrólito contendo 8,0 g L⁻¹ de acetato de etila, 88,0 g L⁻¹ de butan-1-ol, 17,3 g L⁻¹ de SDS e 885,3 g L⁻¹ de solução de tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 40°C, com detecção em 230 nm. 108

Figura 45: Avaliação do efeito da proporção α -CD:SDS de (A) 3,4:1, (B) 2:1 e (C) 1,7:1 no eletrólito, na separação dos CAN (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (5) 7MI, (6) 3MI, (7) ACR, (8) 78BQ, (9) CBZ, (10) 3EC, (10) 9EC e (10) 9MC em microemulsão contendo 8 g L⁻¹ de acetato de etila, 88 g L⁻¹ de butan-1-ol e 885,3 g L⁻¹ de solução de tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 40°C, com detecção em 230 nm. 110

Figura 46: Efeito da concentração de MWNT disperso no eletrólito, nos valores de (A) 10 e (b) 15mg L⁻¹, na análise de microemulsão contendo (1) P, (2), QNL, (3) I, (3) A, (4) 2MI, (4) 7MI, (5) 3MI, (6) ACR, (7) 78BQ, (8) CBZ, (9) 3EC, (9) 9EC e (9) 9MC na ordem de mg L⁻¹. Eletrólito contendo acetato de etila (0,81% m/m), butan-1-ol (8,69% m/m), SDS (3,31% m/m), tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹

pH 9,2) (87,17% m/m). Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 27°C, com detecção em 230 nm. 112

Figura 47: Efeito da temperatura nos valores de (A) 25 e (B) 27°C, na análise de microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (6) 7MI, (7) 3MI, (8) ACR, (9) 78BQ, (10) CBZ, (11) 9MC, (12) 3EC e (12) 9EC na ordem de mg L⁻¹. Eletrólito contendo acetato de etila (0,81% m/m), butan-1-ol (8,69% m/m), SDS (3,31% m/m), tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹ pH 9,2) (87,17% m/m) e MWNT 3 mg L⁻¹. Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV, com detecção em 230 nm. 113

Figura 48: Efeito da temperatura nos valores de (A) 25 e (B) 27°C na análise de microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (6) 7MI, (7) 3MI, (8) ACR, (9) 78BQ, (10) CBZ, (11) 9MC, (12) 3EC e (12) 9EC na ordem de mg L⁻¹. Eletrólito contendo acetato de etila (0,81% m/m), butan-1-ol (8,69% m/m), SDS (3,31% m/m), tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹ pH 9,2) (87,17% m/m) e COOH-MWNT 7 mg L⁻¹. Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV, com detecção em 230 nm. 114

Figura 49: Avaliação do efeito do tempo de introdução de amostra de (A) 10, (B) 15, (C) 20 e (D) 25s, de micromeulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (5) 7MI, (6) 3MI, (7) ACR, (8) 78BQ, (9) CBZ, (10) 3EC, (10) 9EC e (10) 9MC. Eletrólito contendo 0,81% (m/m) de acetato de etila, 8,69% (m/m) de butan-1-ol, 3,31% (m/m) de SDS e 87,17% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹; pH 9,2). Introdução a 50 mbar e aplicação de 13 kV, com detecção em 230 nm. 116

Figura 50: Avaliação do efeito da diferença de potencial aplicada nos valores de (A) 10 kV, (B) 13 kV, (C) 15 kV e (D) 17 kV, na análise de microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (6) 7MI, (7) 3MI, (8) ACR, (9) 78BQ, (10) CBZ, (11) 3EC, (11) 9EC e (11) 9MC. Eletrólito contendo 0,81% (m/m) de acetato de etila, 8,69% (m/m) de butan-1-ol, 3,31% (m/m) de SDS e 87,17% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L⁻¹; pH 9,2). Introdução por 10s a 50 mbar em temperatura de 27°C, com detecção em 230 nm. 118

Figura 51: Avaliação do efeito da diferença de potencial aplicada nos valores de (A) 10 kV, (B) 13 kV, (C) 15 kV e (D) 17 kV, na análise de microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (5) 7MI, (6) 3MI, (7) ACR, (8) 78BQ, (9) CBZ, (10) 3EC, (10) 9EC e (10) 9MC. Eletrólito contendo 0,81% (m/m) de acetato de etila, 8,69% (m/m) de butan-1-ol, 3,31% (m/m) de SDS e 87,17% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} ; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar em temperatura de 30°C, detecção em 230 nm..... 119

Figura 52: Avaliação do efeito da diferença de potencial aplicada nos valores de (A) 10 kV, (B) 13 kV, (C) 15 kV e (D) 17 kV, na análise de microemulsão contendo (1) P, (2) QNL, (3) I, (4) A, (5) 2MI, (6) 7MI, (7) 3MI, (8) ACR, (9) 78BQ, (10) CBZ, (11) 9MC, (12) 3EC e (12) 9EC. Eletrólito contendo 0,81% (m/m) de acetato de etila, 8,69% (m/m) de butan-1-ol, 3,31% (m/m) de SDS e 87,17% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} ; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar em temperatura de 32°C, detecção em 230 nm..... 120

Figura 53: Análise de microemulsão contendo (1) TRP (P.I.), (2) P, (3) QNL, (4) I, (5) A, (6) 2MI, (7) 7MI, (8) 3MI, (9) ACR, (10) 78BQ, (11) CBZ, (12) 3EC, (12) 9EC e (12) 9MC. Eletrólito contendo 0,81% (m/m) de acetato de etila, 8,69% (m/m) de butan-1-ol, 3,31% (m/m) de SDS e 87,17% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} pH 9,2). Introdução por 10s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 27°C, com detecção em (A) 230 e (B) 250 nm..... 121

Figura 54: Curva analítica (a) e gráfico de resíduos (b) para a espécie química nitrogenada N-metilpirrol (P), com equação $y = 0,0105x + 0,0265$ e $R^2 = 0,982$ 125

Figura 55: Curva analítica (a) e gráfico de resíduos (b) para a espécie química nitrogenada quinolina (QNL), com equação $y = 0,0782x + 0,0727$ e $R^2 = 0,9975$ 125

Figura 56: Curva analítica (a) e gráfico de resíduos (b) para a espécie química nitrogenada indol (I) com equação $y = 0,047x + 0,045$ e $R^2 = 0,997$ 126

Figura 57: Curva analítica (a) e gráfico de resíduos (b) para a espécie química nitrogenada N,N-dimetilanilina (A) com equação $y = 0,2477x - 0,0047$ e $R^2 = 0,9996$	126
Figura 58: Curva analítica (a) e gráfico de resíduos (b) para a espécie química nitrogenada 2-metilindol (2MI) com equação $y = 0,0533x + 0,0407$ e $R^2 = 0,9951$	127
Figura 59: Curva analítica (a) e gráfico de resíduos (b) para a espécie química nitrogenada 7-metilindol (7MI) com equação $y = 0,0475x + 0,0455$ e $R^2 = 0,993$	127
Figura 60: Curva analítica (a) e gráfico de resíduos (b) para a espécie química nitrogenada 3-metilindol (3MI) com equação $y = 0,074x + 0,031$ e $R^2 = 0,9988$	128
Figura 61: Curva analítica (a) e gráfico de resíduos (b) para a espécie química nitrogenada acridina (ACR) com equação $y = 1,7924x + 1,0673$ e $R^2 = 0,9957$	128
Figura 62: Curva analítica (a) e gráfico de resíduos (b) para a espécie química nitrogenada 7,8-benzoquinolina (78BQ) com equação $y = 0,0835x + 0,0802$ e $R^2 = 0,9929$	129
Figura 63: Curva analítica (a) e gráfico de resíduos (b) para a espécie química nitrogenada carbazol (CBZ) com equação $y = 0,1118x + 0,0846$ e $R^2 = 0,9921$	129
Figura 64: Análise da (A) solução padrão, (B) amostra A fortificada e (C) amostra A. Eletrólito contendo 0,81% (m/m) de acetato de etila, 8,69% (m/m) de butan-1-ol, 3,31% (m/m) de SDS e 87,17% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} ; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 27°C, com detecção em 230 nm.	133
Figura 65: Análise da (A) solução padrão, (B) amostra B fortificada e (C) amostra B. Eletrólito contendo 0,81% (m/m) de acetato de etila, 8,69% (m/m) de butan-1-ol, 3,31% (m/m) de SDS e 87,17% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} ; pH 9,2). Introdução por 10 s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 27°C, com detecção em 230 nm.	133

Figura 66: Análise da (A) solução padrão, (B) amostra C fortificada e (C) amostra C. Eletrólito contendo 0,81% (m/m) de acetato de etila, 8,69% (m/m) de butan-1-ol, 3,31% (m/m) de SDS e 87,17% (m/m) de tetraborato de sódio (10 mmol L^{-1} pH 9,2). Introdução por 10s a 50 mbar e aplicação de 13 kV em temperatura de 27°C, com detecção em 230 nm. 134

Lista de tabelas

Tabela 1: Produtos obtidos em cada faixa de temperatura da destilação atmosférica do petróleo.....	30
Tabela 2: Variação dos comprimentos de onda do detector utilizado (fluorescência e fotométrico de absorção do tipo arranjo de diodos) em função do tempo de retenção de cada analito.....	58
Tabela 3: Condições escolhidas para determinação de 13 CAN por MECC.....	75
Tabela 4: Dados de tempo de migração, largura de pico, simetria e resolução entre os picos.....	76
Tabela 5: Valores de limites de detecção e quantificação e curva analítica dos 13 CAN.....	77
Tabela 6: Avaliação de repetibilidade do método.....	85
Tabela 7: Cálculo de recuperação dos CAN em matriz de diesel e gasóleo.....	86
Tabela 8: Resultados de amostra fortificada analisada pelo método MECC e pelo método cromatográfico comparativo (HPLC) [43].	87
Tabela 9: Composição de cada microemulsão (ME) usadas nos testes iniciais com as amostras de óleo diesel e gasóleo.	93
Tabela 10: Resultados do teste de compatibilidade da amostra de diesel com as duas diferentes ME.....	94
Tabela 11: Proporção de componentes no planejamento fatorial fracionário, considerando as combinações efetivamente feitas no estudo.....	96
Tabela 12: Condições que produziram os resultados mais promissores para a separação dos CAN por MEECK.....	97
Tabela 13: Condições experimentais para determinação de CAN por MEECK.....	122

Tabela 14: Tempos de migração, largura de pico, simetria e resolução entre os picos.....	123
Tabela 15: Parâmetros analíticos de mérito para determinação de CAN em MEEKC	124
Tabela 16: Estudo de repetibilidade do método de determinação de CAN em MEEKC.	130
Tabela 17: Estudo de recuperação de CAN em amostras de diesel e gasóleo.....	131
Tabela 18: Resultados da amostra fortificada analisada pelo método em MEEKC e pelo método cromatográfico comparativo (HPLC) [43]. ...	132
Tabela 19: Resultado ^a da análise elementar das amostras A, B e C.	135
Tabela 20: Comparação dos principais parâmetros das abordagens em MECC, MEEKC e no método cromatográfico de comparação.	138

Lista de abreviaturas

μ	Mobilidade aparente
μ_e	Mobilidade eletroforética
μ_{eof}	Mobilidade do EOF
2MI	2-metilindol
3EC	3-etilcarbazol
78BQ	7,8-benzoquinolina
7MI	7-metilindol
9EC	9-etilcarbazol
9MC	9-metilcarbazol
A	N,N-dimetilanilina
ACN	Acetonitrila
ACR	Acridina
ASTM	American Society for Testing Materials
BGE	Background electrolyte (eletrólito)
CAN	Compostos Aromáticos Nitrogenados
CBZ	Carbazol
CD	Ciclodextrina
CE	Capillary Electrophoresis (Eletroforese Capilar)
CMC	Concentração crítica de micela
CTAB	Cetyl trimethylammonium bromide (brometo de cetil trimetil amônio)
CV	Coeficiente de variação
CZE	Capillary zone electrophoresis (Eletroforese capilar de zona)
D	Coeficiente de difusão
DAD	Diode array detector (Detector de arranjo de diodos)
E	Campo elétrico
EOF	Electroosmotic flow (Fluxo eletro-osmótico)

GC	Gas chromatography (Cromatografia gasosa)
GLP	Gás liquefeito de petróleo
HCC	Hydrocatalytic Cracking (Hidrocraqueamento catalítico)
HDT	Hidrotratamento
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
I	Indol
k	Fator de retenção
l	Distância
LB	Separação de linha de base
LC	Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida)
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
ME	Microemulsão
MECC	Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography (Cromatografia Capilar Eletrocinética Micelar)
MEEKC	Microemulsion Electrokinetic Chromatography (Cromatografia Eletrocinética em Microemulsão)
MESD	Microemulsão sem detergente
MHC	Mild Hydrocatalytic Cracking (Hidrocraqueamento catalítico brando)
MS	Mass Spectrometry (Espectrometria de massas)
MWNT	Multi walled nanotube (nanotubo multiparedes)
N	Número de pratos teóricos
o/w	Oil in water (óleo em água)
P	N-metilpirrol
PVC	Policloreto de vinila
QNL	Quinolina
R_s	Resolução
SDS	Sodium dodecyl sulphate (dodecilsulfato de sódio)
t	Tempo
t_m	Tempo de migração
TOF	Time off light (tempo de voo)

TRP	Triptofano
UV	Ultravioleta
V	Diferença de potencial
w/o	Water in oil (água em óleo)
ϵ	Constante dielétrica
ζ	Potencial zeta
η	Viscosidade do meio
η_{aq}	Fração relativa de espécie incorporada em fase aquosa
η_{mc}	Fração relativa de espécie incorporada à micela
v	Velocidade
v_{mc}	Velocidade de migração da micela