



**Yaneth Evelyn Vásquez Castro**

**Fosforimetria na temperatura ambiente com uso de  
microemulsões sem detergente: desenvolvimento de  
método e aplicação na determinação de carbazol e  
dibenzotiofeno em amostras orgânicas líquidas**

**Dissertação de Mestrado**

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

Orientador:

Prof. Dr. Ricardo Queiroz Aucélio

Rio de Janeiro, fevereiro de 2006



**Yaneth Evelyn Vásquez Castro**

**Fosforimetria na temperatura ambiente com uso de microemulsões sem detergente: desenvolvimento de método e aplicação na determinação de carbazol e dibenzotiofeno em amostras orgânicas líquidas**

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

**Prof. Dr. Ricardo Queiroz Aucélio**  
Orientador  
Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. Dr. Aderval Severino Luna**  
Instituto de Química - UERJ

**Prof. Dr. Norbert Miekeley**  
Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. Dr. José Eugenio Leal**  
Coordenador Setorial do Centro  
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 20 de fevereiro de 2006

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

### **Yaneth Evelyn Vásquez Castro**

Graduou-se em Química na UCV (Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela) em 1998. Foi contratada como geoquímica por Petróleos de Venezuela S.A. em 1996 a 2003. Obteve título de especialista em Gerência Integrada de Reservatórios Petrolíferos em 2003. Desenvolveu projetos nas áreas de produção e monitoramento de hidrocarbonetos em reservatórios da zona oriental e ocidental da Venezuela. Participou de diversos congressos na área de engenharia de petróleo, química e geoquímica.

Castro, Yaneth Evelyn Vásquez

Fosforimetria na temperatura ambiente com uso de microemulsões sem detergente: desenvolvimento de método e aplicação na determinação de carbazol e dibenzotiofeno em amostras orgânicas líquidas / Yaneth Evelyn Vasquez Castro; orientador: Ricardo Queiroz Aucélio. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Química, 2006.

120 f.; 30 cm

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

Inclui referências bibliográficas.

1. Química – Teses. 2. Carbazol. 3. Dibenzotiofeno. 4. Microemulsões sem detergente. 5. Otimização multivariada. 6. Fosforescência na temperatura ambiente. I. Aucélio, Ricardo Queiroz. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Para meus amigos.  
Para Alejandro pela perseverança.  
Para minha família por seu amor, apoio e muita paciência.

## **Agradecimentos**

A Deus por me permitir alcançar mais uma conquista.

A minha avó, pai e tios que desde o céu me cuidaram e brindaram muita fortaleza.

A minha mãe e irmã por sempre acreditarem em mim e me brindar o apoio e confiança para alcançar esta meta.

A Alejandro por seu amor, paciência, incentivo e fé em mim.

A minha irmã Noelia, por seu carinho, compreensão, confiança e apoio constante.

A meu orientador, Professor Ricardo Queiroz Aucélio, pela confiança e apoio do início ao fim do mestrado, e especial paciência e compreensão nesta etapa final.

Ao Professor Aderval Luna, por seu apoio e bons conselhos estatísticos.

A minha turma de mestrado, Bernardo, Lívia e Roberta por recorrerem comigo este cansativo, mas bonito caminho, como solidários e bons amigos.

A meus queridos amigos Carlos, Ilfran e Wagner, pela sua amizade, ajuda, apoio, incentivo e carinho.

A minha querida turma hispana, Ana Elisa, Luis Alonso, Melisa, Mariela, Paco, Tatiana, Teresa e Sygifredo, pois sua amizade e apoio incondicional durante estes dois anos.

A Larissa Terra por seu apoio na parte experimental deste trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio pela oportunidade de fazer estudos de mestrado aqui no Brasil.

Ao Depto. de Química da PUC-Rio, por me brindar à possibilidade por seu apoio durante tudo o mestrado.

Aos Laboratórios de Estudos Ambientais (LEA) e Estudos Marinhos e Ambientais (LABMAM) pela sua colaboração neste trabalho.

A todos do Laboratório de Espectrometria e Electroanalítica Aplicada (LEEA) pela sua colaboração e amizade.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

## Resumo

Vasquez Castro, Yaneth Evelyn, Aucélio, Ricardo Queiroz (orientador). **Fosforimetria na temperatura ambiente baseada no uso de microemulsões sem detergente: desenvolvimento de método e aplicação na determinação de carbazol e dibenzotiofeno em amostras orgânicas líquidas.** Rio de Janeiro, 2006. 120 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Um estudo foi realizado visando avaliar nova abordagem analítica para a determinação de um hidrocarboneto poliaromático nitrogenado (carbazol, CBZ) e um sulfurado (dibenzotiofeno, DBT) em amostras orgânicas líquidas usando fosforimetria na temperatura ambiente. Para isto, microemulsões sem detergente foram usadas para viabilizar a determinação destes compostos em solução. Um estudo preliminar das propriedades fosforescentes desses dois analitos foi realizado, sendo este dividido em duas etapas: (i) definição da composição da microemulsão (ME) e (ii) estudo do efeito da concentração da ME sobre o sinal fosforescente do analito. Como resultado, sinais fosforescentes com potencial analítico e em ambiente livre de interferências de fluorescência foram obtidos para várias das composições testadas. As condições experimentais foram otimizadas usando planejamento fatorial visando à maximização desses sinais fosforescentes para o CBZ (292/436 nm) e para o DBT (286/442 nm). A concentração de  $\Gamma$  (íon de átomo pesado indutor de fosforescência), concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , pH e tipo de ME foram avaliadas. Essa abordagem permitiu que, na ME diluída, os valores de LD e de LQ para o CBZ fossem  $2,6 \text{ ng mL}^{-1}$  e  $8,6 \text{ ng mL}^{-1}$  e para o DBT de  $7,4 \text{ ng mL}^{-1}$  e  $24,5 \text{ ng mL}^{-1}$ . As faixas lineares estenderam-se até  $800 \text{ ng mL}^{-1}$  (CBZ) e até  $1400 \text{ ng mL}^{-1}$  (DBT). Amostras orgânicas líquidas (frações combustíveis do petróleo e extratos orgânicos de amostras ambientais) fortificadas com os analitos foram usadas para testar os métodos. Estratégias apropriadas para cada tipo de amostra são apresentadas. Porcentuais de recuperação para CBZ e para o DBT ficaram dentro da faixa de 90 a 110 %. Interferências mútuas e de outras substâncias foram avaliadas.

## Palavras-chave

Carbazol, dibenzotiofeno, microemulsões sem detergente, otimização multivariada, fosforescência na temperatura ambiente.

## Abstract

Vasquez Castro, Yaneth Evelyn, Aucélio, Ricardo Queiroz (advisor). **Room-temperature phosphorimetry based on detergentless microemulsions: method development and application aiming the determination of carbazole and dibenzothiophene in organic liquid samples.** Rio de Janeiro, 2006. 120 p. Masters Degree thesis – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A new approach for the determination of one nitrogen-containing PAH (carbazole, CBZ) and one sulfur-containing PAH (dibenzothiophene, DBT) in organic liquid samples using room-temperature phosphorimetry was evaluated. Detergentless microemulsions were used to allow the determination of these compounds in aqueous solution. A preliminary study of the phosphorescent properties of the analytes was made in two steps: (i) definition of the ME composition and (ii) effect of the concentration of the ME on the analyte phosphorescent signal. As a result, phosphorescent signals with analytical potential, in a fluorescence free environment, were obtained for several tested compositions. Experimental conditions were optimized using a factorial design aiming the maximization of the phosphorescence from CBZ (292/436 nm) and DBT (286/442 nm). The concentration of  $I^-$  (phosphorescence inducer heavy atom ion), concentration of  $Na_2SO_3$ , pH and ME type were evaluated. The method allowed, in the diluted ME, values for LD and for LQ of  $2,6 \text{ ng mL}^{-1}$  and  $8,6 \text{ ng mL}^{-1}$  for CBZ and of  $7,4 \text{ ng mL}^{-1}$  and  $24,5 \text{ ng mL}^{-1}$  for DBT. Linear dynamic ranges extended up to  $800 \text{ ng mL}^{-1}$  (CBZ) and up to  $1400 \text{ ng mL}^{-1}$  (DBT). Organic liquid samples (petroleum fuel fractions and organic extracts of environmental samples) spiked with the analytes of interest were used to test the methods. Proper strategies for analyzing each type of sample were described. Recoveries for CBZ and for DBT were within the 90 to 110 % range. Mutual interferences and interferences from other substances were evaluated.

## Key-words

Carbazol, dibenzothiopheno, detergentless microemulsions, multivariated optimization, room-temperature phosphorescence.

## Sumário

1 Considerações gerais e objetivos	156
2 Carbazol e Dibenzotiofeno	18
3 Fosforimetria na temperatura ambiente em solução (FTAS): Fundamentos, evolução e aplicações analíticas	22
3.1. Fundamentos teóricos	22
3.2. Fatores que afetam a FTAS	27
3.2.1. Estrutura molecular do luminóforo	27
3.2.2. Temperatura	29
3.2.3. Sistema de solventes	29
3.2.4. pH	30
3.2.5. Substâncias desativadoras	31
3.2.6. Efeito externo do átomo pesado	32
3.3. Evolução das técnicas fosforimétricas	33
3.4. Aplicação da FTAS-IAP usando microemulsões	37
4 Materiais e Métodos	39
4.1. Reagentes e soluções	39
4.2. Instrumentação e software	40
4.3. Procedimentos Gerais	41
4.3.1. Lavagem do material	41
4.3.2. Preparação das soluções	42
4.3.3. Preparação das microemulsões (ME's)	42
4.3.4. Preparação dos padrões e amostras para a medição da fosforescência	44
4.3.5. Preparação de extratos amostras ambientais	44
5. Otimização experimental e instrumental visando determinar carbazol e dibenzotiofeno por fosforimetria em meio líquido	46



5.1. Estudos Preliminares	46
5.2. Otimização dos parâmetros experimentais e instrumentais para a determinação do CBZ	51
5.2.1 Otimização univariada dos parâmetros experimentais e instrumentais	52
5.2.1.1. Fator de diluição da MEM	52
5.2.1.2. Concentração do átomo pesado	55
5.2.1.3. Concentração do seqüestrador de oxigênio	57
5.2.1.4. pH da MED	59
5.2.1.5. Parâmetros do detector: Tempo de retardo ( <i>delay</i> ) e tempo de abertura ( <i>gate</i> )	60
5.2.2. Otimização multivariada dos parâmetros experimentais para o CBZ	62
5.3. Otimização dos parâmetros experimentais e instrumentais para a determinação do DBT	81
5.3.1. Primeira Fase: Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup>	82
5.3.2. Estudo univariado dos fatores	85
5.3.3. Segunda Fase: Planejamento Fatorial 2 <sup>2</sup>	87
5.3.4. Estudo univariado do pH	90
5.3.5. Otimização univariada parâmetros instrumentais	91
6 Parâmetros analíticos de mérito e determinação fosforimétrica do carbazol e do dibenzotiofeno	94
6.1. Faixa linear de trabalho	94
6.2. Parâmetros relacionados com a sensibilidade	98
6.3. Repetitividade	98
6.4. Seletividade (avaliação parcial)	99
6.5. Exatidão	102
6.5.1. Combustíveis fósseis	102
6.5.2. Amostras de extratos orgânicos de água e de sedimento fortificados	108
7. Conclusões	110
8 Referências Bibliograficas	113

## Lista de figuras

Figura 1. Estrutura química do carbazol e do dibenzotiofeno.	18
Figura 2. Diagrama simplificado dos estados, fundamental singlete e excitados singlete e tripleto em uma molécula.	23
Figura 3. Diagrama de Jablonski modificado <sup>48</sup> .	24
Figura 4. Exemplos de heterocíclicos e seus respectivos orbitais moleculares não ligantes <sup>48</sup> .	28
Figura 5. Espectrômetro de luminescência da Perkin Elmer modelo LS-45.	40
Figura 6. Diagramas de fases pseudoternarios para as ME's contendo iso-octano e n-hexadecano.	47
Figura 7. Espectro de excitação ( $\lambda_{exc} = 291$ nm) de emissão fosforescente ( $\lambda_{em} = 438$ nm) e de emissão fluorescente ( $\lambda_{em} = 357$ nm) obtido a partir da MED do carbazol ( $5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) usando cicloexanol como co-surfactante na MEM.	50
Figura 8. Imagem tomada do microscópio óptico marca Zeiss, modelo AZIOVERT 25, objetivo 10X, e zoom 0,80 da MED do sistema óleo/cicloexanol/etanol/água.	50
Figura 9. Avaliação do efeito do fator de diluição da MEM sobre o sinal fosforescente usando diferentes co-surfactantes na formulação: cicloexanol (CH), álcool sec-butílico (2-B), álcool ter-butílico (t-B), álcool isopropílico (2-P), álcool propílico (1-P), álcool butílico (1-B) e álcool 2'2-oxidietílico (2,2'O).	54
Figura 10. Avaliação do efeito do co-surfactante na intensidade do sinal nas condições otimizadas univariadamente (A: álcool isopropílico, B: cicloexanol, C=G: álcool sec-butílico, D: álcool propílico, E: álcool butílico, F: 2,2'oxidietanol, H: álcool pentílico, I: álcool benzílico, J: álcool sec-octílico, K: álcool hexílico, L: glicerol, M: álcool ter-butílico).	55
Figura 11. Avaliação do efeito da concentração do I sobre o sinal fosforescente usando como co-surfactantes na formulação o cicloexanol (CH), o álcool isopropílico (2-P) e o álcool butílico 1-B).	57
Figura 12. Avaliação do efeito da concentração do sequestrador de oxigênio (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) sobre o sinal fosforescente usando como co-surfactantes na formulação o cicloexanol (CH), o álcool isopropílico (2-P) e do álcool butílico (1-B).	58

Figura 14. Avaliação da influência do tempo de retardo do detector (A) e do tempo de abertura do detector (B) na fosforescência do DBT.	62
Figura 15. Gráfico de pareto.	67
Figura 16. Gráfico de valores observados <i>versus</i> valores preditos.	68
Figura 17. Gráfico de Pareto o planejamento fatorial $2^4$ .	72
Figura 18. Gráfico de probabilidade normal dos efeitos.	72
Figura 19. Gráfico de valores preditos versus valores observados.	73
Figura 20. (A) Gráfico normal dos resíduos. (B) Gráfico de resíduos versus valores preditos.	74
Figura 21. Pontos experimentais para o planejamento composto central.	75
Figura 22. Superfície de resposta e diagrama de contorno para o planejamento composto central.	78
Figura 23. Gráfico de desejabilidade para o planejamento composto central.	79
Figura 24. Gráfico de concentração de KI versus intensidade.	80
Figura 25. Espectro do CBZ nas condições otimizadas. <b>A</b> : em duas dimensões e <b>B</b> : em três dimensões.	81
Figura 26. Diagrama de Pareto correspondente à primeira fase do planejamento fatorial $2^3$ do DBT.	84
Figura 27. Gráfico de valores preditos versus valores observados.	84
Figura 28. (A) Gráfico de concentração de KI versus intensidade. (B) Gráfico de concentração de $\text{Na}_2\text{SO}_3$ vs intensidade.	86
Figura 29. Avaliação do efeito do pH sobre o sinal fosforescente do DBT e do volume da solução-tampão sobre o pH da MED.	87
Figura 30. Diagrama de Pareto correspondente à segunda fase do planejamento fatorial $2^2$ do DBT.	89
Figura 31. Perfis de desejabilidade em termos das variáveis codificadas correspondentes a segunda fase do planejamento fatorial $2^2$ do DBT.	90
Figura 32. Estudo univariado da concentração de pH nas condições otimizadas dos outros fatores avaliados.	91
Figura 33. Avaliação da influência do tempo de retardo do detector (A) e do tempo de abertura do detector (B) na fosforescência do DBT.	92
Figura 34. Espectro do CBZ em duas e em três dimensões nas condições otimizadas.	93

Figura 35. Curvas analíticas do CBZ (A) e DBT (B).

95

Figura 37. Curva analítica do CBZ.

106

## Lista de tabelas

Tabela 1. Tempos característicos dos fenômenos eletrônicos possíveis em moléculas excitadas.	25
Tabela 2. Condições experimentais e instrumentais usadas por Segura-Carretero na determinação do CBZ em solução aquosa.	48
Tabela 3. Volumes empregados da MEM no preparo da MED (concentração final de CBZ igual a $5,5 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> ) para avaliar o efeito do fator de diluição sobre o sinal fosforescente do CBZ.	53
Tabela 4. Variáveis consideradas na primeira fase do planejamento fatorial.	63
Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .	64
Tabela 6. Resultado da ANOVA do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .	65
Tabela 7. Estimativa dos efeitos do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .	66
Tabela 8. Variáveis consideradas na segunda fase do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .	69
Tabela 9. Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .	69
Tabela 10. Resultados da ANOVA do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .	70
Tabela 11. Estimativa dos efeitos para o planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .	71
Tabela 12. Valores normais das variáveis consideradas no planejamento composto central.	75
Tabela 13. Matriz do planejamento composto central.	76
Tabela 14. Resultados da ANOVA do planejamento composto central.	77
Tabela 15. Estimativa dos efeitos e coeficientes do modelo de regressão para o planejamento composto central.	77
Tabela 16. Valores normais ótimos dos fatores avaliados pelo planejamento fatorial.	80
Tabela 17. Variáveis consideradas na primeira fase do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .	82
Tabela 18. Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .	82
Tabela 19. Resultados da ANOVA para o planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .	83
Tabela 20. Estimativa dos efeitos para o planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .	83
Tabela 21. Variáveis consideradas na segunda fase do planejamento fatorial (repetição).	88
Tabela 22. Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> .	88

Tabela 23. Resultados da ANOVA para o planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> .	88
Tabela 24. Resultados da estimação dos efeitos para o planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> .	89
Tabela 25. Valores normais ótimos dos fatores avaliados pelo planejamento fatorial.	91
Tabela 26. Testes de verificação de linearidade e eficiência da regressão.	96
Tabela 27. Limites de determinação e de quantificação obtidos para os métodos desenvolvidos para o CBZ e DBT.	98
Tabela 28. Repetitividade expressa pelo DPR das soluções preparadas seguindo os métodos desenvolvidos para o CBZ e DBT.	99
Tabela 29. Influencia de possíveis interferentes no sinal fosforescente do CBZ o do DBT.	101
Tabela 29. Percentuais de recuperação para o CBZ nas amostras de gasolina comum e aditivada fortificadas usando curva analítica.	106
Tabela 30. Testes de verificação de linearidade e eficiência da regressão para a curva analítica do CBZ.	107
Tabela 31. Percentuais de recuperação para o CBZ nas amostras de gasolina aditivada enriquecida usando o procedimento de adição do analito.	107
Tabela 32. Percentuais de recuperação para o CBZ nas amostras de água e sedimento fortificadas.	109

*“Tudo o que é bom, dura o tempo suficiente para ser inesquecível”.*  
Ditado popular