



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FERNANDA SEABRA VIANNA VIEIRA

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONILADOS E
CARBOXILADOS EM DERIVADOS DE PETRÓLEO**

Salvador
2011

FERNANDA SEABRA VIANNA VIEIRA

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONILADOS E
CARBOXILADOS EM DERIVADOS DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, para obtenção do grau de Doutor em Ciências -Química.

Orientador: Prof. Dr. Jailson Bittencourt Andrade

Co-orientador: Dr. Márcio das Virgens Rebouças

Salvador
2011

Vieira, Fernanda Seabra Vianna

Determinação de compostos carbonilados e carboxilados em derivados de petróleo / Fernanda Seabra Vianna Vieira – Salvador : F.S.V.Vieira. 2011. 238 f.

Orientador: Prof. Dr. Jailson Bittencourt Andrade

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio das Virgens Rebouças

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2011.

1. Cromatografia Gasosa . 2. Espectrometria de Massas. 3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência 4. Nafta. 5. Propeno 6. Carbonilados 7.

Carboxilados. I. Andrade, Jailson Bittencourt. II. Rebouças, Márcio das Virgens. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. IV.

Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

FERNANDA SEABRA VIANNA VIEIRA

DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONILADOS E CARBOXILADOS EM DERIVADOS DE PETRÓLEO

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Jailson Bittencourt de Andrade – Orientador _____
Doutor em Ciências, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ)
Universidade Federal da Bahia

Márcio das Virgens Rebouças – Co-orientador _____
Doutor em Ciências, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Braskem -Unidade de Insumos Básicos

Sergio Luiz Costa Ferreira _____
Doutor em Ciências, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Pernambuco

Leonardo Teixeira _____
Doutor em Ciências, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Elina Caramão _____
Doutor em Ciências, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Zenilda Cardeal _____
Doutor em Ciências, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Salvador, 16 de setembro 2011

Às pessoas mais importantes da minha vida:

Vandilza e Washington, meus pais queridos, Luciano, meu irmão, Cleber, meu esposo amado, Rafael e Gabriel, meus filhos, razão de meu existir.

AGRADECIMENTOS

A Cleber Vieira, meu marido, Rafael Vieira e Gabriel Vieira, meus filhos, por iluminarem todos os meus dias com seus sorrisos, me encorajando a superar meus próprios limites. Sobretudo agradeço à compreensão, por estarem sempre ao meu lado, estimulando-me a concretizar este ideal acadêmico.

Aos meus pais, Vandilza e Washington, por me mostrarem o real valor da educação e alicerçarem os pilares da minha alma com amor e ética.

Aos meus irmãos, Luciano e Danilo e suas lindas famílias, por compartilharem da minha alegria desde a infância, o orgulho de mais uma etapa vencida.

Aos meus avós (em memória), tios, primos, sobrinhos, meus sogros, cunhados e amigos pela companhia, confiança e força que sempre me transmitem.

A Jailson, meu orientador, que me recebeu tão prontamente como sua orientanda, sempre confiando na minha capacidade de realizar esse trabalho, dando-me o real exemplo do químico completo.

A Márcio Rebouças, meu amigo e co-orientador, pelas discussões técnicas, direcionamento estratégico e inspiração quanto à amplitude do papel do químico.

A Braskem, pelo apoio para realização desse trabalho.

A Terezinha Miranda, Jomar Cruz e Mércia Délia, pela amizade, contribuições e revisões dos textos.

Aos líderes educadores de minha vida, Murilo, Luis Mário, Ana Carolina Nelzo, Carmelo e Jaildes por seus exemplos de determinação e empresariamento.

A Jaciara, Assis, Marcos Vinício, Alex e Juliane, pelo espírito de servir, sem os quais esse trabalho não teria sido possível.

A Márcio Borges, Mércia, Daniela, Denise, Albérico, Jossenice e a toda minha equipe e amigos do Laboratório pelo apoio, sugestões e pensamento positivo.

A Nélia, pela sempre supreeendente disponibilidade e interesse em ajudar a todos, e pela obtenção por *scanner* de figuras apresentadas nesse trabalho.

A Mirian, Gildete, Carla, Ana Tereza e todo o pessoal da Documentação pela disponibilização dos artigos necessários para a fundamentação desse trabalho.

A Tatiana Moreira, Fernando Mota, Fernando Camardelli e Carlos Magno, sempre solícitos e disposto a ajudar.

“Não quero rezar para me proteger dos perigos, mas para ser destemido ao encará-los. Não quero implorar para que me retirem a dor, mas para que tenha um coração que a possa conquistar.”

Rabindranath Tagore

ABSTRACT

Although metals and nitrogen & sulfur compounds have been the main concern in the petroleum industry, issues on the harmful effects on catalysts poisoning and products contamination of other contaminants such as oxygen-containing compounds have been raised. Trace amounts of carbonyl and carboxyl compounds in petroleum products can lead to catalyst poisoning and overall decrease on reactions yield. Furthermore, oxygenates may be present in the polyethylene and polypropylene resins, affecting the quality of the food packagings obtained from these materials. The available literature on C1-C5 aldehydes, ketones and carboxylic acids determination in petroleum products such as naphtha, ethylene and propylene is quite rare. Therefore, in the present work we intend to review the analytical approaches that could be applied to such analytical purpose, present the features of each potential technique and some studies performed on somewhat similar matrices.

For acetic, propanoic, butanoic and pentanoic acids determination in liquid and gas matrices, gas chromatography with flame ionization detector and FFAP *for free fatty acids* capillary column was the most appropriate method. The relative standard deviation (RSD) was 5.6% to 6.5% in the range of 2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in n-hexane, 2.1% to 5.8% in the range of 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in ethanol and 4.2 to 7.7% in the range of 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in propylene. The detection limits found were from 0.036 to 0.12 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in hydrocarbons gases (ethylene and propylene), 0.047 to 0.16 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in pure liquid hydrocarbons (n-hexane) and 0.08 to 0.18 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in alcoholic matrices (ethanol).

For carboxylic acid determination in complex matrices such as naphtha, the HPLC technique was used, preceded by liquid-liquid extraction under

controlled conditions. The RSD obtained was 5.5% to 7.7% in the range of 40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ within the average detection limit was 4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

For carbonyl compounds (aldehydes and ketones) determination in gas and liquid matrices, the commercial analytical system Dean Switch proved to be the most appropriate. RSD values of around 2.6% to 3.5% for propylene; 0.9% to 1.4% for n-hexane and 1.6% to 2.6% for naphtha in standards containing respectively 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The detection limit of 0.033 to 0.084 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (propylene), 0.021 to 0.09 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (n-hexane) and 0.049 to 0.26 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (naphtha) confirm the efficiency of detection and quantification for range of hydrocarbons of petrochemical origin typically less than 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Keywords: petroleum products, carbonyl, carboxyl, naphtha, GC, HPLC, GC/MS.

RESUMO

A nafta e o etanol são matérias-primas importantes da indústria petro e alcoolquímica respectivamente, tendo o eteno e o propeno como seus principais derivados da primeira geração. A eficiência desses processos produtivos pode ser comprometida por traços de compostos carbonílicos e carboxílicos voláteis neles contidos. Tal contaminação pode afetar, por exemplo, a qualidade de embalagens de alimentos, uma vez que tais derivados são compostos precursores para produção dos plásticos utilizados nessas embalagens.

No presente trabalho foram desenvolvidos métodos simples para a determinação de compostos carbonílicos e carboxílicos em matrizes líquidas e gasosas derivadas do petróleo por cromatografia em fase gasosa com sistema de detecção por ionização em chama (CG/DIC), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) e CG/DIC acoplado a sistema analítico Dean Switch.

Para a determinação dos ácidos acético, propanóico, butanóico e pentanóico em matrizes líquidas e gasosas, a cromatografia em fase gasosa com sistema de detecção por ionização em chama por injeção direta utilizando coluna cromatográfica capilar FFAP (*for free fatty acids*) foi a técnica mais adequada. O desvio padrão relativo (RSD) obtido foi de 5,6% a 6,5% para 2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em n-hexano, 2,1% a 5,8% para 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em etanol e 4,2 a 7,7% para 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em propeno. Os limites de detecção encontrados foram de 0,036 - 0,12 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em hidrocarbonetos gasosos (eteno e propeno), 0,047 - 0,16 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em matrizes puras de hidrocarbonetos líquidos (n-hexano) e 0,08 - 0,18 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em matriz alcoólica (etanol).

Para a determinação do teor de ácidos carboxílicos em matrizes complexas como a nafta, a CLAE foi a técnica utilizada, precedida de extração líquido-

líquido sob condições controladas. O RSD obtido foi de 5,5% a 7,7% para 40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e o limite de detecção médio foi de 4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Para a determinação dos teores dos compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) em matrizes líquidas e gasosas, a cromatografia empregando o sistema analítico comercial Dean Switch mostrou-se como a mais adequada. Valores de RSD da ordem de 2,6% a 3,5% para propeno; 0,9% a 1,4% para n-hexano e 1,6% a 2,6% para a nafta em padrões contendo respectivamente 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Os limites de detecção de 0,033 - 0,084 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (propeno), 0,021- 0,09 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (n-hexano) e 0,049 - 0,26 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (nafta) confirmam a eficiência de detecção e quantificação para matrizes de hidrocarbonetos de origem petroquímica tipicamente inferiores a 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

A partir dos resultados obtidos foi feita uma avaliação comparativa entre as técnicas, evidenciando as vantagens e desvantagens de cada método para cada aplicação específica.

Palavras chave: nafta, petróleo, carbonilados, carboxilados, cromatografia, CG / DIC, CG / EM, CLAE.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Diagrama simplificado de uma unidade de fracionamento de petróleo	35
Figura 2 – Macro fluxograma de processo de uma indústria petroquímica	37
Figura 3 – Diagrama simplificado dos processos de craqueamento de nafta, fracionamento de alcenos e hidrogenação de gasolina de pirólise	39
Figura 4 – Diagrama simplificado dos processos de reforma catalítica e fracionamento de aromáticos	40
Figura 5 – Faixa de concentração para aplicação de detetores CG	59
Figura 6 – Desenho esquemático do espectrômetro de massas quadropolo	62
Figura 7 – Íon de baixa estabilidade resultante da clivagem $\alpha\beta$ não observada	64
Figura 8 – Fragmentação do ácido hexanóico	67
Figura 9 – Separação cromatográfica de ácidos carboxílicos	73
Figura 10 – Fluxo de trabalho para o desenvolvimento analítico	82
Figura 11 – Cilindro de aço inoxidável adaptado para preparo de padrão gasoso.	87
Figura 12 – Gráficos dos testes de estabilidade do padrão gasoso	89
Figura 13 – Esquema geral do sistema analítico comercial para análise de compostos oxigenados fabricado pela Agilent Technologies, com a configuração das colunas	93

Figura 14 – Vista Lateral para Instalação de coluna cromatográfica no CG-MS	94
Figura 15 – Foto do corpo da válvula de 6 vias instalada ao lado do injetor para injeção direta das matrizes gasosas a partir do cilindro de aço inoxidável pressurizado	96
Figura 16 – Curvas de calibração para determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz n-decano por CG / DIC	102
Figura 17 – Curvas de calibração para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-decano por CG / DIC	104
Figura 18 – Foto do forno do cromatógrafo HP 6890 com detalhe do sistema analítico comercial para análise de compostos oxigenados fabricado pela Agilent Technologies	105
Figura 19 – Curvas de calibração para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-decano por CG / DIC com sistema analítico Dean Switch	109
Figura 20 – Curvas de calibração para determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz nafta por CLAE	112
Figura 21 – Curvas de calibração para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-decano por CG EM	114
Figura 22 – Tela ilustrativa do software Labwin utilizado nos procedimentos de validação	121
Figura 23 – (a) Cromatograma obtido para o padrão de 1% m de ácidos carboxílicos em matriz etanol (Determinação por CG / DIC); (b) Cromatograma obtido para matriz etanol pura (Determinação por CG / DIC) e (c) Cromatograma obtido para matriz ácido fórmico puro (Determinação por CG / DIC)	123
Figura 24 – (a) Cromatograma obtido para matriz ácido fórmico e etanol numa razão 2x1 (Determinação por CG / DIC) e (b) Cromatograma obtido para matriz ácido fórmico e etanol numa razão 2x1 após 1 semana do preparo (Determinação por CG / DIC)	124

Figura 25 – Cromatograma obtido para o padrão de 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz etanol (Determinação por CG / DIC)	125
Figura 26 – (a) Cromatograma obtido para o padrão de 1% m de ácidos carboxílicos em matriz n-hexano (Determinação por CG / DIC) e (b) Cromatograma obtido para o padrão de 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz n-hexano (Determinação por CG / DIC)	126
Figura 27 – Cromatograma obtido para o padrão de 7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz n-hexano (Determinação por CG / DIC)	127
Figura 28 – Cromatograma obtido para o padrão de 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz propeno (Determinação por CG / DIC)	128
Figura 29 – (a) Cromatograma obtido para o padrão de 1% m de ácidos carboxílicos em matriz nafta (Determinação por CG / DIC) e (b) Cromatograma obtido para o padrão de 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz nafta (Determinação por CG / DIC)	129
Figura 30 – Cromatograma obtido para a análise da fase aquosa extraída do padrão de 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz nafta (Determinação por CG / DIC)	130
Figura 31 – Cromatograma obtido para o padrão de 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz Etanol (Determinação por CG / DIC) na coluna DB-624	131
Figura 32 – Cromatograma obtido para o padrão de 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz n-decano (Determinação por CG / DIC) na coluna DB-624	132
Figura 33 – Cromatograma obtido para o padrão de 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz n-decano (Determinação por CG / DIC) na coluna CP-SIL-5CB	133
Figura 34 – Cromatograma obtido para o padrão de 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de	134

aldeídos e cetonas em matriz n-decano (Determinação por CG / DIC) na coluna HP-5

- Figura 35** – Cromatograma obtido para o padrão de $40 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz propeno (Determinação por CG / DIC) 135
- Figura 36** – Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz n-hexano (Determinação por CG / DIC pelo sistema Dean Switch) 136
- Figura 37** – Cromatograma obtido para o padrão de $2 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz propeno (Determinação por CG / DIC pelo sistema Dean Switch) 138
- Figura 38** – Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz nafta (Determinação por CG / DIC pelo sistema Dean Switch) 139
- Figura 39** – Cromatograma obtido para o padrão de $2,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz n-hexano (Determinação por CG / DIC pelo sistema Dean Switch) 140
- Figura 40** – Cromatograma obtido para o padrão de $40 \mu\text{g.g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz aquosa proveniente de extração líquido-líquido da nafta dopada com ácidos C2-C5 (determinação por CLAE) 142
- Figura 41** – (a) Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz nafta (Determinação por CLAE em $\lambda = 225 \text{ nm}$); (b) Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz nafta (Determinação por CLAE em $\lambda = 275 \text{ nm}$) e (c) Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz nafta (Determinação por CLAE em $\lambda = 300 \text{ nm}$). 143
- Figura 42** – Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz n-Decano (Determinação por CG-MS) 145
- Figura 43** – Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de 146

aldeídos e cetonas em matriz etanol (Determinação por CG-MS)

- Figura 44** – Cromatograma obtido para o padrão de $60 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz propeno (Determinação por CG-MS) 147
- Figura 45** – Fluxograma para análise de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas em etanol 148
- Figura 46** – Fluxograma para análise de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas em nafta 149
- Figura 47** – Fluxograma para análise de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas em propeno 150
- Figura 48** – Fluxograma para análise de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas em n-hexano e n-decano 151
- Figura 49** – Fluxograma para análise de ácidos carboxílicos em matrizes líquidas e gasosas 152
- Figura 50** – Fluxograma para análise de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas e gasosas 153

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1 –	Principais produtos petroquímicos	36
Tabela 2 –	Produtos e mercados para o eteno e propeno	42
Tabela 3 –	Fórmula, ocorrência, uso e toxicologia de compostos carbonilados e carboxilados de cadeia	45
Tabela 4 –	Principais catalisadores e aplicações na indústria do petróleo	51
Tabela 5 –	Seleção do modo de operação em <i>SPME</i>	57
Tabela 6 –	Principais fragmentos de massas dos compostos carbonilados e carboxilados lineares C1-C5	63
Tabela 7 –	Métodos analíticos utilizados para análise de compostos carbonilados e carboxilados em matrizes sólidas, líquidas e gasosas derivadas do petróleo ou de interesse de sua indústria	76
Tabela 8 –	Relação das técnicas testadas para a determinação em cada matriz associada ao analito e à etapa de pré-tratamento envolvida	99
Tabela 9 –	Relação das técnicas validadas para a determinação em cada matriz associada ao analito e à etapa de pré-tratamento envolvida	100

Tabela 10 –	Parâmetros para cromatografia em fase gasosa de ácidos carboxílicos com detecção por ionização em chama em matrizes líquidas e gasosas	101
Tabela 11 –	Parâmetros para cromatografia em fase gasosa (CG) de aldeídos e cetonas com detecção por ionização em chama (DIC) em matrizes líquidas	103
Tabela 12 –	Parâmetros para cromatografia em fase gasosa de ácidos carboxílicos com detecção por ionização em chama em matrizes líquidas e gasosas utilizando sistema analítico comercial tipo Dean	106
Tabela 13 –	Parâmetros para cromatografia em fase gasosa (CG) de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos com detecção por ionização em chama em matrizes líquidas e gasosas utilizando sistema de detecção comercial Dean Switch	108
Tabela 14 –	Parâmetros para cromatografia em fase líquida (CLAE) de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos com detecção por ultravioleta-visível em matrizes aquosas provenientes da extração líquido-líquido de hidrocarbonetos	111
Tabela 15 –	Parâmetros para cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG / EM) de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas e gasosas – Condições do cromatógrafo	113
Tabela 16 –	Equações para aplicação do teste de Dixon em função do número de elementos	116

Tabela 17 –	Etapa de pré-tratamento, analito e matriz para determinação de ácidos monocarboxílicos por cromatografia gasosa e sistema de detecção por ionização em chama	122
Tabela 18 –	Etapa de pré-tratamento, analito e matriz para determinação de aldeídos e cetonas por cromatografia gasosa e sistema de detecção por ionização em chama	130
Tabela 19 –	Etapa de pré-tratamento, analito e matriz para determinação de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas por cromatografia líquida de alta	140
Tabela 20 –	Etapa de pré-tratamento, analito e matriz para determinação de aldeídos e cetonas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	144
Tabela 21 –	Análise em triplicata para avaliação da presença dos contaminantes oxigenados em diferentes matrizes	155
Tabela 22 –	Tabela resumo dos parâmetros de validação para determinação de compostos carbonílicos e carboxílicos em diferentes matrizes líquidas e gasosas por CG / DIC, Dean Switch, CG / EM e CLAE	159
Tabela 23 –	Valores de $Q_{\text{Crítico}}$ para o teste de Dixon	171
Tabela 24 –	Tabela de distribuição t de Student	172

Tabela 25 –	Tabela de distribuição F para 95% de confiança	173
Tabela 26 –	Avaliação da composição do Etanol Hidratado	238

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
ACN	Acetonitrila
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
CG	Cromatografia gasosa
CG / DIC	Cromatografia Gasosa com detecção por Ionização em Chama
CG / EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CLAE UV	Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta
<i>corte C2</i> ou C3, C4 etc	Fração do petróleo contendo hidrocarbonetos com 2 (ou 3, 4, etc) átomos de carbono
<i>corte C3's+</i> ou C10's+ etc	Fração do petróleo contendo hidrocarbonetos com 3 ou mais (ou 10 ou mais) átomos de carbono
<i>corrente C1-C5</i> ou C6-C8	Fração do petróleo contendo predominantemente hidrocarbonetos com 1 a 5 (ou 6 a 8) átomos de carbono
DCE	Dicloroetano
DEA	Dietanolamina
DEE	Dietiléter
DEG	Dietilenoglicol
DME	Dimetiléter
DNPH	Dinitrofenilhidrazina
EB	Etilbenzeno
ETBE	Etil terc-butil éter
GAP	Gasolina de pirólise
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GNL	Gás natural liquefeito
HS	Headspace
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LABWIN	Software de validação de método analítico
LC	Cromatografia líquida
LDI	Limite de detecção instrumental
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
MAPD	Metil acetileno e propadieno
MEA	Monoetanolamina
MEFS	Microextração em fase sólida
MEG	Monoetilenoglicol
MGR	Gás refrigerante líquido
MTBE	Metil terc-butil éter
MVC	Monocloreto de vinila
NIOSH	Instituto Nacional para Saúde e Segurança Ocupacional dos Estados Unidos
OE	Óxido de eteno
OP	Óxido de propeno

OS	Óxido de estireno
PE	Polietileno
PET	Politereftalato de etileno
PGH	Gasolina de Pirólise Hidrogenada
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno manômero
PVC	Policloreto de vinila
QAV	Querosene de aviação
RSD	Desvio padrão relativo
SBR/SSBR	Elastômeros do butadieno-estireno
SM	Estireno manômero
<i>SPME</i>	Microextração em fase sólida
TBA	Terc-butil álcool
TDI	Tolueno diisocianato
TEA	Trietanolamina
TEG	Trietilenoglicol
UOP	Produtos de Óleos Universais
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
USP	Universidade de São Paulo
UV-VIS	Ultravioleta-visível
VOC's	Compostos Orgânicos Voláteis

SUMÁRIO

	Página
Capítulo 1 - Introdução	29
Capítulo 2 - Fundamentação Teórica	33
2.1 A indústria do petróleo e seus derivados	33
2.1.1 O Processamento do Petróleo	33
2.1.2 O Processamento da Nafta	37
2.1.3 O Processamento do Eteno e do Propeno	40
2.2 Ocorrência, uso e toxicologia dos compostos carbonilados e carboxilados lineares C1-C5	43
2.3 O impacto dos compostos carbonilados e carboxilados lineares C1-C5 nos processos petroquímicos	48
2.4 A determinação dos compostos carbonilados e carboxilados lineares C1-C5 em petróleo e seus derivados	52
2.4.1 Técnicas de preparação de amostras	53
2.4.1.1 Derivatização	53
2.4.1.2 Extração gás-líquido ou líquido-líquido	55
2.4.1.3 Microextração em fase sólida	55
2.4.1.4 Outras Técnicas	57
2.4.2 Técnicas de análise	57
2.4.2.1 Métodos Cromatográficos	57
2.4.2.1.1 Cromatografia Gasosa	57
2.4.2.1.2 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas	60
2.4.2.1.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	67
2.4.2.2 Espectrofotometria de Absorção Molecular na região Ultravioleta –Visível	68
2.4.3 Aplicações já desenvolvidas para outras matrizes	70

Capítulo 3 - Metodologia e Desenvolvimentos Experimentais	82
3.1 Fluxo do Trabalho	82
3.2 Condições Experimentais	83
3.2.1 Localização	83
3.2.2 Pesquisa Bibliográfica	83
3.2.3 Aquisição de Materiais	84
3.2.4 Domínio Operacional	84
3.2.5 Amostras, reagentes e padrões utilizados	84
3.2.5.1 Amostras	84
3.2.5.2 Reagentes	85
3.2.5.3 Padrões	86
3.2.6 Vidrarias e Materiais	89
3.2.7 Técnicas Analíticas	90
3.2.7.1 Cromatografia em Fase Gasosa com sistema de detecção por ionização em chama	90
3.2.7.2 Cromatografia em Fase gasosa e Sistema Analítico Dean Switch	92
3.2.7.3 Cromatografia em Fase Gasosa acoplada à Espectrometria de massas	94
3.2.7.4 Cromatografia Líquida de Alta eficiência	97
3.2.7.5 Técnicas analíticas aplicadas	98
3.3 Análises Instrumentais	100
3.3.1 Cromatografia em Fase Gasosa (CG)	100
3.3.1.1 Detecção por Ionização em Chama (DIC)	100
3.3.1.1.1 Determinação de ácidos carboxílicos em matrizes líquidas e gasosas	100
3.3.1.1.2 Determinação de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas e gasosas	102
3.3.1.2 Sistema Analítico Dean Switch e DIC	104
3.3.1.2.1 Determinação de ácidos carboxílicos em matrizes líquidas e gasosas	104
3.3.1.2.2 Determinação de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas e gasosas	107
3.3.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	110
3.3.3 Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS)	112

3.4 Procedimento Estatístico de Validação	115
3.4.1 Validação dos Métodos Analíticos	115
3.4.1.1 Teste de Dixon: Detecção de outliers	115
3.4.1.2 Teste t: Comparação de uma média amostral com um valor de referência para avaliação de exatidão	116
3.4.1.3 Teste F: Comparação de variâncias	117
3.4.1.4 Procedimento para cálculo de repetitividade	118
3.4.1.5 Procedimento para cálculo de reprodutibilidade	118
3.4.1.6 Limites de Detecção e Quantificação	119
3.4.1.7 Sensibilidade	120

Capítulo 4 - Resultados e Discussão	122
4.1 Cromatografia em Fase Gasosa (CG)	122
4.1.1 Detecção por Ionização em Chama (DIC)	122
4.1.1.1 Determinação de ácidos carboxílicos em matrizes líquidas e gasosas	122
4.1.1.1.1 Determinação de ácidos carboxílicos C1-C5 em matriz etanol	122
4.1.1.1.2 Determinação de ácidos carboxílicos C1-C5 em matriz n-Hexano	126
4.1.1.1.3 Determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz propeno	127
4.1.1.1.4 Determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz nafta por injeção direta	128
4.1.1.1.5 Determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz nafta utilizando extração líquido-líquido	129
4.1.1.2 Determinação de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas e gasosas	130
4.1.1.2.1 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz Etanol (DB-624)	130
4.1.1.2.2 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-Decano (DB-624)	132
4.1.1.2.3 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-Decano (CP-SIL-5CB)	133
4.1.1.2.4 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-Decano (HP-5)	134
4.1.1.2.5 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz propeno	134
4.1.1.2.6 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz nafta	135
4.1.2 Sistema Analítico Dean Switch e DIC	136
4.1.2.1 Determinação de ácidos carboxílicos em matrizes líquidas e gasosas	136
4.1.2.2 Determinação de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas e gasosas	137
4.1.2.2.1 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz propeno	137
4.1.2.2.2 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz nafta	138
4.1.2.2.3 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-hexano	139

4.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	140
4.3 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG / EM)	144
4.3.1 Determinação de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas	144
4.3.1.1 Determinação de aldeídos e cetonas em nafta por CG / EM	144
4.3.1.2 Determinação de aldeídos e cetonas em n-hexano por CG / EM	145
4.3.1.3 Determinação de aldeídos e cetonas em n-decano por CG / EM	145
4.3.1.4 Determinação de aldeídos e cetonas em etanol por CG / EM	146
4.3.1.5 Determinação de aldeídos e cetonas em propeno por CG / EM	146
4.4 Análise comparativa entre as metodologias (Vantagens e Desvantagens)	147
4.4.1 Matriz Etanol	148
4.4.2 Matriz Nafta	149
4.4.3 Matriz Propeno	150
4.4.4 Matriz n-Hexano e n-Decano	151
4.4.5 Análise comparativa para determinação de ácidos carboxílicos	152
4.4.6 Análise comparativa para determinação de aldeídos e cetonas	153
4.5 Aplicações	154

Capítulo 5 - Conclusões e Considerações Finais	161
Capítulo 6 - Perspectivas	163
Capítulo 7 - Referências Bibliográficas	165
Capítulo 8 - Anexos	171

Capítulo 1 – Introdução

Durante muitos anos o enxofre foi considerado o principal contaminante dos processos de refino do petróleo e seus derivados. No entanto, atualmente é crescente a preocupação da indústria quanto ao efeito nocivo de outros contaminantes como os compostos oxigenados. Quantidades em níveis de traço de compostos carbonílicos e carboxílicos voláteis presentes no petróleo, suas frações, e especialmente em derivados da primeira geração da indústria do petróleo, tais como eteno e propeno - utilizados como precursores para produção de plásticos (polietileno e polipropileno) destinados a embalagens de alimentos -, podem afetar a qualidade das embalagens, comprometendo o sabor dos alimentos (1-5). Além disso, a presença de tais contaminantes provoca a diminuição da atividade e envenenamento não permanente em catalisadores da primeira geração e permanente da segunda geração da indústria petroquímica.

Alguns dos problemas com o sabor dos alimentos estão associados à presença de compostos carbonílicos e carboxílicos, tais como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (C1-C5). Tais contaminações podem advir do petróleo, serem produtos de reações de extrusão a altas temperaturas para produção de polímeros (PE - polietileno, PP - polipropileno e PVC- policloreto de vinila) (3-5) ou mesmo estarem associadas a reações fotoquímicas de hidrocarbonetos, como é frequentemente reportado em avaliações ambientais do ar de atmosferas urbanas (6-8).

Na literatura existe uma quantidade reduzida de métodos analíticos capazes de quantificar os compostos carbonílicos e carboxílicos em matrizes complexas como petróleo e seus derivados com rapidez, precisão e exatidão necessárias. Convém notar, no entanto, que métodos desenvolvidos nas refinarias e indústrias petroquímicas raramente são publicados, permanecendo apenas como documentos de circulação interna nessas empresas. Os métodos desenvolvidos para essas aplicações buscam conciliar necessidades diversas e eventualmente conflitantes, como elevada sensibilidade, separação eficiente para eliminação da matriz,

minimização das perdas do analito por adsorção na superfície interna de injetores e colunas cromatográficas, baixo custo, redução do tempo de análise, entre outros.

Vários artigos têm sido publicados utilizando a técnica de Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massas (CG / EM) na identificação de compostos carbonílicos e carboxílicos desconhecidos nos vapores de polietileno (9-13). Entre estes, destaca-se o estudo da emissão de produtos gerados pelo processamento de PE (11); os efeitos da temperatura de extrusão sobre os voláteis formados (9,12) e a identificação de compostos carbonílicos desconhecidos usando derivatização seguida de CG / EM (13).

Muitos dos métodos até então desenvolvidos propõem-se a avaliar a contaminação do produto de segunda geração (PE, PP e PVC), determinando as concentrações dos compostos orgânicos formados durante a extrusão, através de sistema analítico acoplado a técnicas de dessorção térmica e CG / EM com deslocamento simultâneo (14-15). Outros estudos utilizando a técnica Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e derivatização com 2,4-dinitrofenilidrazina têm sido desenvolvidos visando determinar concentrações de compostos carbonílicos, especialmente o formaldeído e acetaldeído, presentes no ar atmosférico como produtos intermediários de reações fotoquímicas ou provenientes de emissões veiculares (6-8, 16-17). Especificamente para determinação de formaldeído, têm sido utilizados métodos espectrofotométricos e espectrofluorimétricos, após a amostragem com cartuchos de sílica impregnados com Fluoral P (18), no caso da fase gasosa, ou através de injeção em fluxo associada à espectrofotometria em fase sólida, no caso de álcool combustível (19).

Apesar do esforço que tem sido aplicado ao estudo de compostos carbonílicos, até o momento pouco se conhece a respeito de contaminações de matérias-primas da indústria petroquímica e de polímeros por estes compostos, responsáveis pelos odores desagradáveis das embalagens de alimentos e sua influência sobre o sabor dos mesmos (14). Ainda que não estejam disponíveis métodos para a identificação e quantificação dos compostos carbonílicos isoladamente, o teor total destes

contaminantes pode ser determinado em matrizes orgânicas (C5-C16) por via espectrofotométrica envolvendo reações com solução ácida alcoólica de dinitrofenilhidrazina. Vale ressaltar, entretanto que esta é uma técnica que envolve grande manipulação (20), demanda elevado tempo de análise (1 hora), além de gerar efluentes orgânicos indesejáveis.

Os ácidos carboxílicos, em especial ácidos fórmico e acético, têm sido determinados através de cromatografia de íons, após coleta em meio básico (21).

Para análise da nafta, as etapas de pré-tratamento da amostra são geralmente as mais laboriosas. Na análise de eteno e propeno, a aplicação de tais etapas dos procedimentos podem ser bastante simplificadas e até mesmo eliminadas. As técnicas tradicionalmente utilizadas para preparação da amostra, como derivatização, apresentam algumas inconveniências e limitações e, portanto, têm sido preteridas por extração líquido-líquido e microextração em fase sólida e particularmente por métodos de análise direta. Para tanto, os recursos das técnicas de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG / EM), Cromatografia Gasosa com detecção por ionização em chama (CG / DIC) e Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) têm sido progressivamente explorados, ampliando sobremaneira a capacidade de realizar análises rápidas e precisas, permitindo um controle eficiente do processo.

No capítulo 2.2 é apresentada uma revisão de tópicos importantes relacionados aos compostos carbonílicos e carboxílicos como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos na indústria do petróleo e derivados, tais como ocorrência, uso e toxicologia dos compostos, seu impacto nos processos petroquímicos e os métodos analíticos desenvolvidos para determinação nessas matrizes. Ênfase será dada aos métodos e técnicas analíticas, apresentando e discutindo aspectos relevantes àqueles até então empregados e disponíveis, especialmente na indústria, estruturando as informações de acordo com as similaridades no perfil físico-químico das amostras.

Para melhor compreensão do texto discorrido nas seções seguintes, será apresentada inicialmente uma rápida descrição dos processos e produtos da indústria do petróleo.

Vale ressaltar que o objetivo geral desse trabalho é a obtenção de métodos analíticos para a determinação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos em eteno, propeno, etanol e nafta em níveis de traços avaliando comparativamente a performance das técnicas CG / DIC, CG / EM, CG Dean Switch e CLAE. Além disso, como objetivos específicos serão estudadas as respostas das diferentes metodologias analíticas para determinação de oxigenados em matrizes orgânicas e avaliados os níveis de concentração de amostras reais obtidas pela Braskem – Unidade de Insumos Básicos.

Capítulo 2 – Fundamentação Teórica

2.1 Indústria do petróleo e seus derivados

2.1.1 O Processamento do Petróleo (22)

O petróleo é uma mistura complexa, mais leve que a água, extraído do subsolo, originário da decomposição de matéria orgânica animal e vegetal que se depositou em grandes quantidades no fundo dos mares e lagos há milhões de anos. É constituído de milhares de hidrocarbonetos e pequenas quantidades de impurezas como sulfurados, nitrogenados, oxigenados e compostos metálicos. No estado em que é extraído dos poços, possui reduzidas aplicações, servindo quase tão somente como óleo combustível. (22)

A fim de aproveitar melhor o seu potencial, o petróleo é fracionado e refinado visando a produção de combustíveis, lubrificantes básicos, parafinas e matérias-primas petroquímicas. O rendimento e a qualidade destes produtos são influenciados de forma decisiva pela composição do petróleo processado, constituído principalmente de alcanos, ciclo-alcanos e aromáticos.

Na indústria do petróleo, assim como em todas as publicações da área, utiliza-se uma nomenclatura particular para as diferentes classes de hidrocarbonetos: alcanos de cadeia normal são denominados parafinas, alcanos de cadeia ramificada são iso-parafinas, ciclo-alcanos são naftênicos e alcenos são olefinas. Para compostos aromáticos mantém-se a mesma denominação.

A proporção destes hidrocarbonetos no petróleo definirá a classe a que o mesmo pertence e quais os produtos que serão beneficiados no seu fracionamento. Três classes normalmente são utilizadas:

- O Petróleo Cru Asfáltico ou Naftênico é formado principalmente por compostos aromáticos e naftênicos, apresenta uma baixa concentração de parafinas e possui resíduo asfáltico. As frações leves e intermediárias apresentam um alto teor de ciclo-alcanos, tornando esta classe de petróleo adequada à produção de

nafta, gasolina e asfalto. Por outro lado, esse petróleo não é recomendável para a produção de óleos lubrificantes, devido à elevada variação da viscosidade com a temperatura, nem para a produção de querosene, porque a alta concentração de compostos cíclicos produz fumaça durante a queima.

- O Petróleo Cru Parafínico é constituído principalmente por hidrocarbonetos parafínicos, sendo adequado à produção de cera parafínica, óleo lubrificante para motores e querosene.
- O Petróleo de Base Mista contém parafinas, compostos aromáticos e naftênicos, sendo possível obter a partir dele praticamente todos os derivados já citados, mas com baixo rendimento.

Além dos principais compostos contendo somente carbono e hidrogênio, o petróleo geralmente contém pequenas proporções de sulfurados, nitrogenados, oxigenados e compostos metálicos (principalmente vanádio e níquel), os quais estão quimicamente ligados às cadeias lineares ou aos anéis aromáticos dos hidrocarbonetos.

O método físico mais importante para o fracionamento do petróleo bruto é a destilação, que se baseia na separação dos constituintes da mistura pelas diferenças entre suas temperaturas de ebulição. A complexidade da matriz não permite a obtenção de componentes puros através da destilação. As misturas de componentes, separadas de acordo com faixas de temperatura de ebulição, denominadas cortes, são os produtos do fracionamento do petróleo. Os principais produtos e frações obtidos na Destilação Atmosférica, representada pelo diagrama simplificado da Figura 1, são: gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, querosene, gasóleo atmosférico, gasóleo de vácuo, óleo combustível e resíduo pesado.

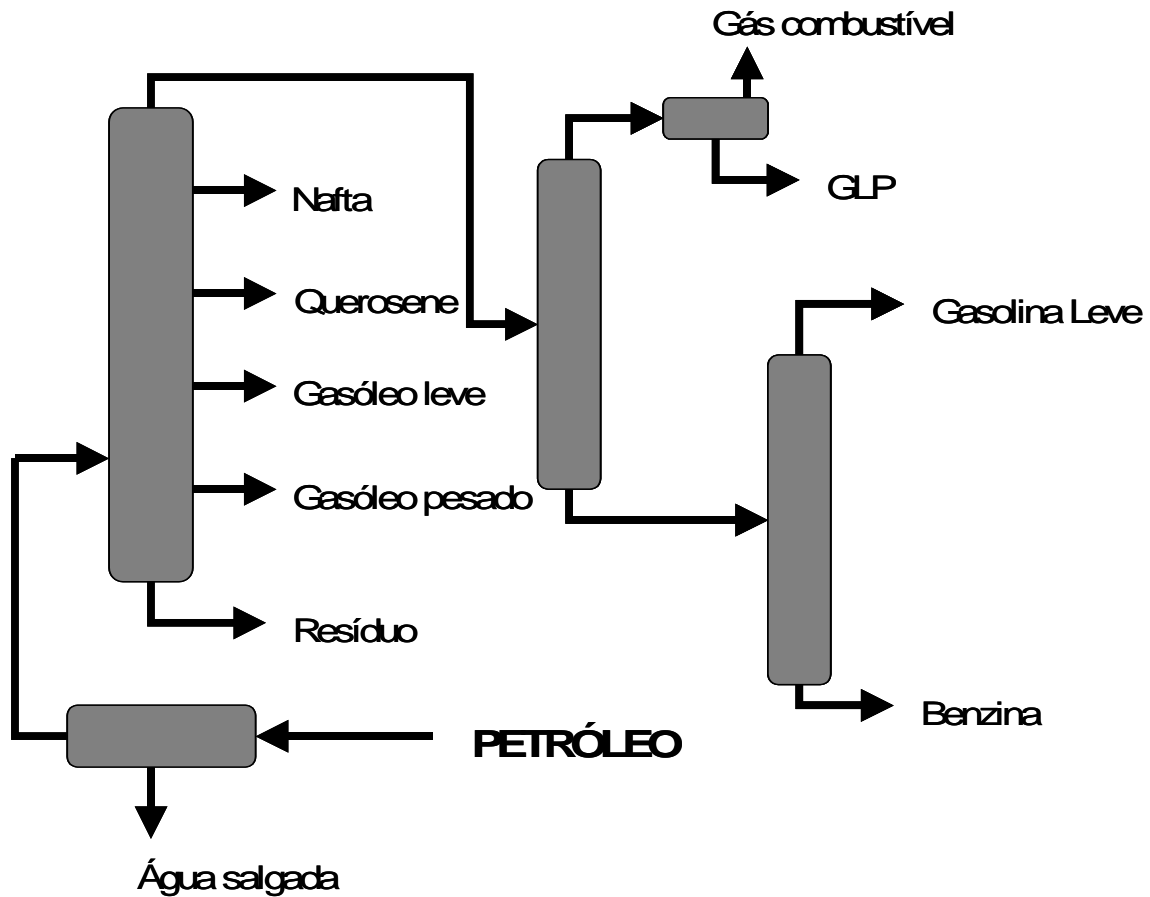


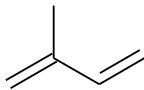


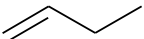
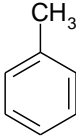
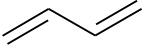
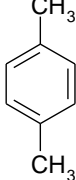
Figura 1 – Diagrama simplificado de uma unidade de fracionamento de petróleo.

Nafta é o termo genérico usado para as frações leves do petróleo. Abrangendo parte do corte dos produtos comerciais gasolina e querosene, a faixa de destilação da nafta usualmente inclui temperaturas de 20°C a 220°C. A nafta pode ser empregada como matéria-prima para a indústria petroquímica, ser utilizada na unidade de produção da gasolina automotiva ou como matéria-prima para o processo de reforma catalítica. Costuma-se denominar condensado de petróleo o corte com faixa de destilação de 20°C a 300°C, o qual poderia ser interpretado como uma nafta mais pesada ou uma fração do petróleo da qual poderia ser extraída em maior escala a nafta e o querosene.

Dentre os produtos obtidos através do fracionamento do petróleo, a nafta destaca-se pela diversidade de compostos que dela podem ser obtidos através de craqueamento, conforme apresentado na Tabela 1: eteno, propeno, buteno-1, butadieno-1,3, isopreno, benzeno, tolueno, *p*-xileno, entre outros, além de misturas como gasolina. Esta pluralidade torna a nafta a principal matéria-prima utilizada

pela indústria petroquímica para a produção dos insumos básicos para as indústrias de 2ª geração, responsáveis pela obtenção de polímeros como polietileno e polipropileno, entre outros produtos.

Tabela 1 – Principais produtos petroquímicos

Composto	Fórmula	Composto	Fórmula
Eteno	$H_2C=CH_2$	Isopreno	
Propeno		Benzeno	
Buteno-1		Tolueno	
Butadieno-1,3		<i>p</i> -xileno	

Na figura 2 é apresentado um desenho simplificado do macro fluxograma de processo de uma indústria petroquímica

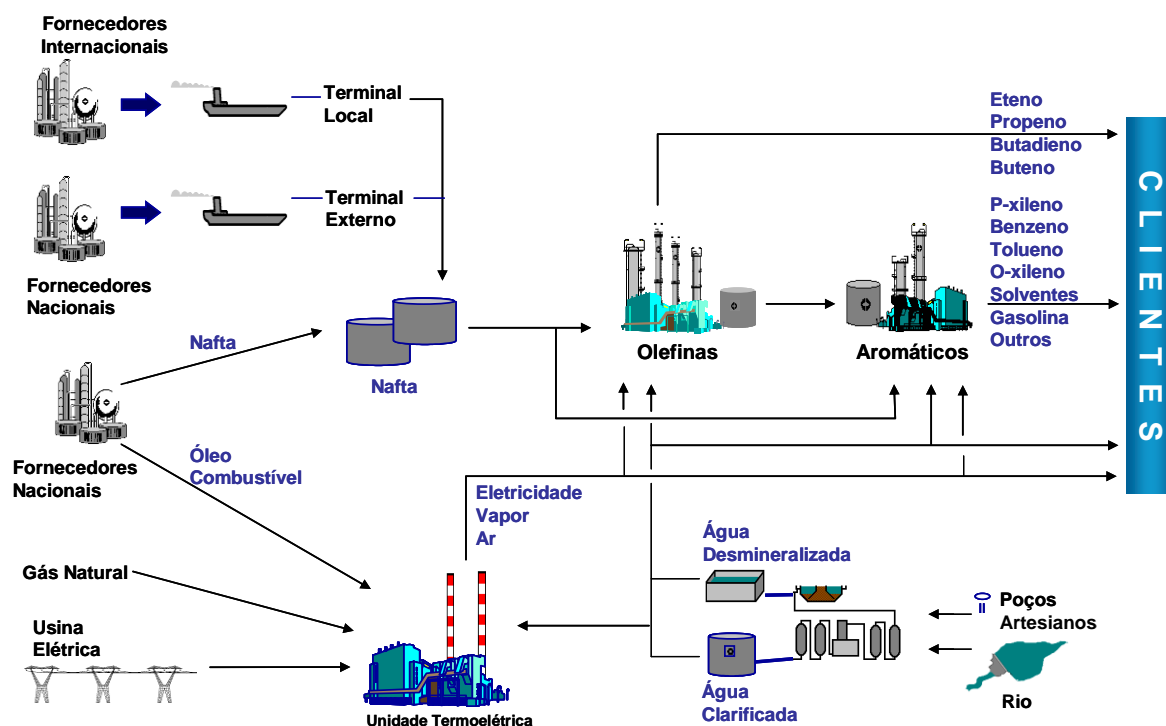


Figura 2 – Macrofluxograma de processo de uma indústria petroquímica

2.1.2 O Processamento da Nafta (22)

A nafta, principal matéria-prima utilizada pelas petroquímicas do Brasil, Europa e Ásia, é uma mistura de hidrocarbonetos contendo principalmente moléculas com 2 a 12 átomos de carbono, rica em compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos. A proporção destes hidrocarbonetos definirá qual a melhor aplicação para a mesma.

Naftas ricas em compostos parafínicos são adequadas ao craqueamento nos fornos de pirólise visando a produção de alcenos, especialmente eteno e propeno, embora sejam produzidos como co-produtos hidrogênio, metano, GLP, correntes ricas em

hidrocarbonetos contendo 4 átomos de carbono (corrente C4) e gasolina de pirólise (GAP). Este processo consiste na fragmentação das moléculas maiores sob condições controladas de temperatura, pressão, vazão de carga, razão carga/vapor de diluição, geometria dos fornos de pirólise, entre outros fatores, objetivando a produção de eteno, principal produto da indústria petroquímica. O produto do craqueamento é resfriado, comprimido e conduzido a sucessivas colunas de destilação a fim de separar os compostos puros (hidrogênio, metano, eteno, propeno) e as misturas (GLP, C4's e GAP) conforme apresentado na Figura 3.

A GAP é uma corrente rica em hidrocarbonetos de 5 a 12 átomos de carbono que alimenta a unidade de tratamento de gasolina, composta de dois reatores catalíticos para hidrogenação das correntes. O objetivo principal desta unidade é a produção de uma corrente rica em hidrocarbonetos contendo entre 6 e 8 átomos de carbono, chamada gasolina de pirólise hidrogenada (corrente PGH), destinada à extração de aromáticos. Nos processos de hidrogenação de gasolina de pirólise, assim como na purificação de eteno e propeno pela hidrogenação de contaminantes, são geralmente utilizados catalisadores a base de paládio (0,3% m/m) .

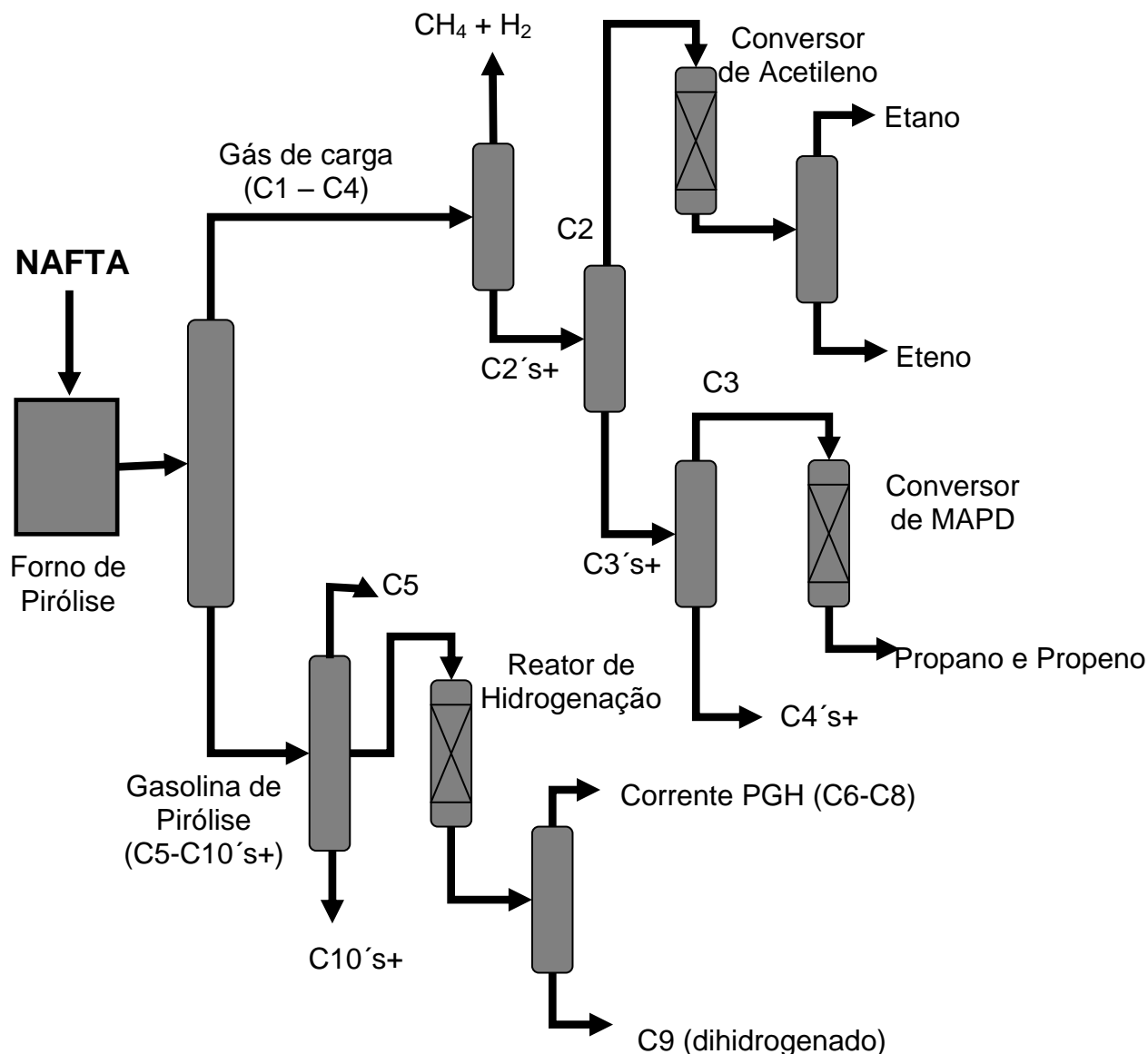


Figura 3 – Diagrama simplificado dos processos de craqueamento de nafta, fracionamento de alcenos e hidrogenação de gasolina de pirólise.

Naftas ricas em compostos naftênicos são adequadas à reforma catalítica, processo no qual objetiva-se a produção de aromáticos, para posterior obtenção do p-xileno, sendo produzidos como co-produtos benzeno, tolueno, o-xileno e refinado (corrente de compostos saturados obtida na extração de aromáticos), conforme apresentado na Figura 4. No processo de reforma catalítica diversas reações ocorrem com o objetivo de converter naftênicos e parafinas em compostos aromáticos. Para esse fim são geralmente utilizados catalisadores a base de platina (0,3-0,75% m/m).

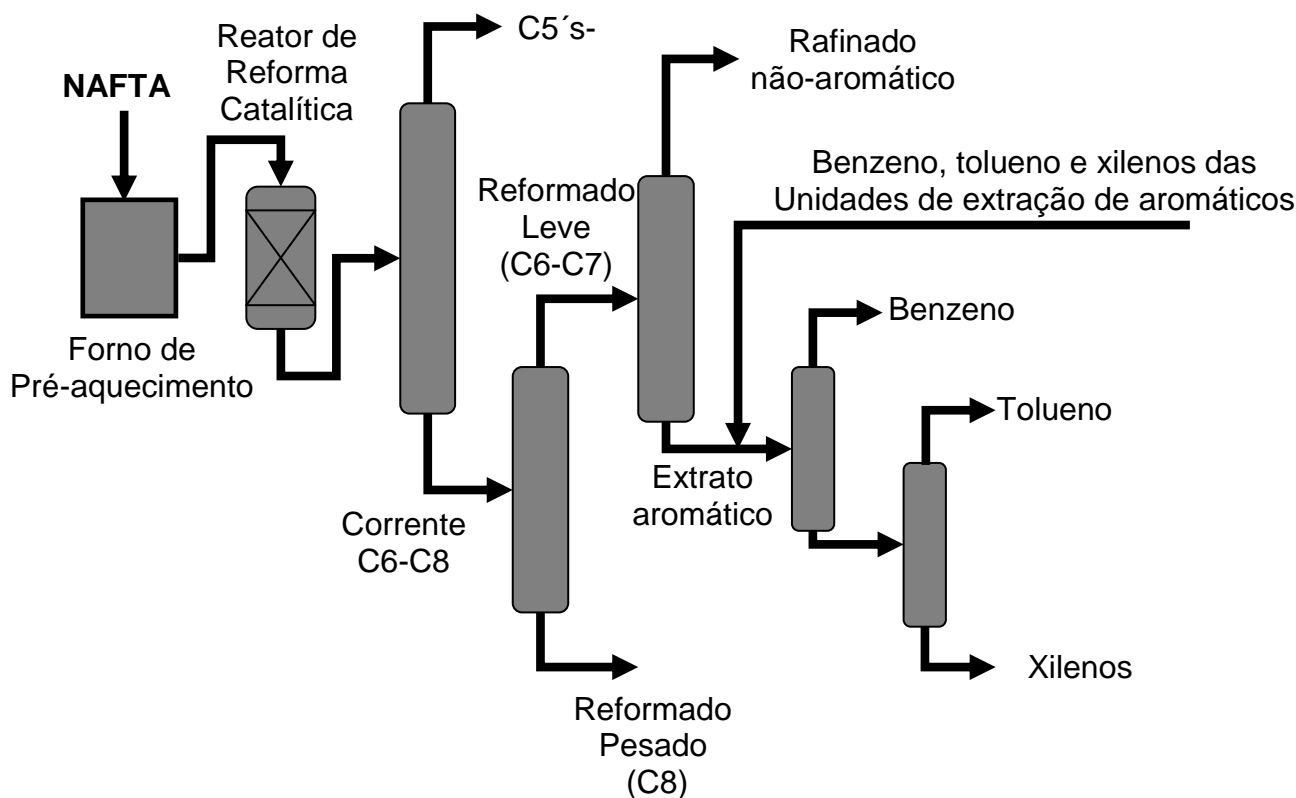


Figura 4 – Diagrama simplificado dos processos de reforma catalítica e fracionamento de aromáticos.

2.1.3 O Processamento do Eteno e Propeno

Nas indústrias petroquímicas o principal produto do craqueamento nos fornos de pirólise é o eteno, sendo o propeno o co-produto mais importante. O eteno pode ainda ser obtido a partir de (23,24):

- Destilação seca da hulha por aquecimento

A hulha é aquecida a uma temperatura de 1000°C/ 1300°C em presença de uma corrente de ar. Obtem-se uma fração gasosa que contém entre 3% a 5% de etileno.

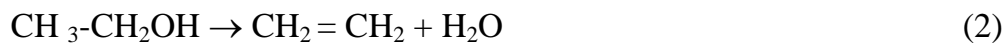
- Desidrogenação do etano

Industrialmente o etileno pode ser preparado pela desidrogenação do etano entre 500°C e 750°C, utilizando catalisadores como óxido de crômio, de molibidênio, de vanádio e de urânio suspensos em alumina.



- Desidratação do álcool etílico

Fabricação de **plástico verde** ou ecológico a partir do álcool etílico produzido a partir da cana de açúcar. O método é antigo e semelhante a fabricação de éter etílico:



O método é catalizado por ácido sulfúrico ou alumina. A baixa temperatura favorece a produção do éter etílico e alta temperatura favorece o etileno.

O etileno é principalmente usado como precursor na fabricação do polietileno, podendo também ser aplicado como anestésico em intervenções cirúrgicas, no amadurecimento forçado de frutas verdes, na obtenção de álcool etílico em presença de ácido sulfúrico e ainda na mistura denominada MGR (gás refrigerante misto), que é fundamental para liquefação do gás natural (GNL) em processos industriais.

O propeno pode ser produzido durante o craqueamento do petróleo e na gaseificação do carvão. É uma das principais matérias-primas da indústria petroquímica.

O eteno é predominantemente usado para produção de polipropileno. É também usado como combustível em vários processos industriais, devido ao fato de ter uma chama mais quente que a do propano. Além disso é intermediário na produção de vários produtos químicos, incluindo acetona, isopropanol, acrilonitrila e óxido de propeno.

As maiores aplicações do eteno e propeno são através do emprego de derivados obtidos a partir deles. Na tabela 2 é apresentado um resumo das aplicações do eteno e propeno petroquímicos e das rotas de produção da 2ª geração que os utiliza como matéria-prima.

Tabela 2 – Produtos e Mercados para o eteno e propeno

Matéria-prima da 2ª geração	Produto da 2ª geração	Rota de produção da 2ª geração	Aplicações na 3ª geração
Eteno	Poliolefinas	Eteno => Polietileno	Sacos e Sacolas; Engradados; Filmes para Agricultura; Garrafas para Iogurte.
	Vinílicos	DCE => MVC => PVC	Tubos e Conexões; Perfis de Janela; Fios e Cabos; Lonas Plásticas; Filmes Esticáveis; Calçados; Brinquedos; Bolsas de Sangue.
	Óxido de Eteno	Etilenoglicóis (MEG, DEG, TEG)	Fios e Fibras de Poliéster; Resina PET; Aditivos Diversos.
	Estirênicos	Eteno + Benzeno => EB => SM => OS	SBR / SSBR (elastômeros de butadieno-estireno) usadas em pneus, recauchutagem, artefatos de borracha; resinas ABS usada em eletroeletrônica e auto-peças; OS usada em eletrodomésticos, eletrônicos, descartáveis, etc.
Propeno	Polipropileno	Propeno => Polipropileno	Potes e tampas; auto-peças; filmes para alimentos; industrializados; móveis plásticos; fios e fibras para agasalhos esportivos; tapetes e carpetes; não-tecidos para fraldas, absorventes, roupas e forros descartáveis; eletrodomésticos.
	Acrilonitrila	Propeno + NH ₃ + O ₂ => Acrilonitrila	Fios e fibras para agasalhos e cobertores (lã sintética); tintas acrílicas; borracha nitrílica para mangueiras de gasolina; chapas acrílicas para anúncios luminosos; eletroeletrônicos.
	Óxido de propeno	PROPENO => OP => POLIÓIS + TDI (tolueno diisocianato) => POLIURETANAS	Espumas flexíveis de poliuretanas usadas em colchões, móveis estofados, travesseiros etc.; espumas rígidas de poliuretanas usadas em pára-choques, sandálias etc.
	Oxo Álcoois	PROPENO => OXO-ÁLCOOIS (OCTANOL / ISOBUTANOL/ N-BUTANOL) => PLASTIFICANTES (DOP / DIBP / DBP)	Plastificantes usados na transformação de PVC flexível (brinquedos, bolsas de sangue, calçados, embalagens).

2.2 Ocorrência, uso e toxicologia dos compostos carbonilados e carboxilados lineares C1-C5

São classificados como compostos carbonílicos toda e qualquer molécula orgânica que possua uma dupla ligação entre os átomos de carbono e oxigênio, conforme grupo funcional $R_2C=O$. Aldeídos e cetonas integram este grupo de compostos e podem ser encontrados na natureza a partir de fontes naturais (ex. queimadas de florestas) ou de reações promovidas pelas ações do homem (ex. emissões veiculares). Para os aldeídos até cinco átomos de carbono costumam empregar-se os nomes vulgares: formaldeído, acetaldeído, propionaldeído, butiraldeído e valeraldeído. Ao contrário dos aldeídos, que são muito reativos e experimentam facilmente reações de oxidação formando ácidos carboxílicos, as cetonas são menos reativas perante a oxidação e encontram-se amplamente distribuídas na natureza, apresentando com freqüência odores agradáveis. A propanona ou acetona é a mais conhecida de todas as cetonas e é empregada em larga escala como solvente de compostos orgânicos.

Os compostos carboxílicos são compostos que contêm o grupo funcional (- COOH), assim chamado por ser a combinação de um grupo carbonilo e um grupo hidroxilo. Como resultado da combinação de ambos os grupos funcionais, o grupo hidroxilo experimenta um acentuado aumento de acidez, sendo esta classe de compostos designada por ácidos carboxílicos. Os compostos com menos de seis átomos de carbono recebem nomes vulgares muito usuais: fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico. Também são muito empregados os nomes vulgares de ácidos dicarboxílicos até sete átomos de carbono: oxálico, malônico, succínico, glutárico, adípico e pimélico. O mais importante dos ácidos carboxílicos é o ácido acético ou etanóico, o qual é empregado como solvente ou utilizado como matéria prima na fabricação de corantes e acetato de celulose.

Entre os compostos carbonílicos o formaldeído tem merecido atenção especial nas últimas três décadas, o que ocorre em função de sua natureza reportada como carcinogênica pelo Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional dos

Estados Unidos (NIOSH), além de sua atividade tóxica associada com irritações dos olhos e trato respiratório, náuseas, dores de cabeça, cansaço, entre outros (1-4). As estruturas dos compostos carbonílicos e carboxílicos lineares C1-C5, bem como a ocorrência, uso e toxicologia dos mesmos são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Fórmula, ocorrência, uso e toxicologia de compostos carbonilados e carboxilados de cadeia linear C1-C5^{23, 25 e 26}

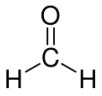
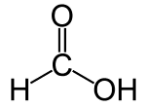

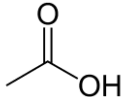
Composto	Fórmula	Ocorrência	Uso	Toxicologia
Formaldeído		<ul style="list-style-type: none"> - Alimentos como maçã (20 mg/kg) e café (50 mg/L) - Nas algas dos gêneros Ulva, Gelidiella e Digenia 	<ul style="list-style-type: none"> - Tem função germicida, fungicida, viruscida e bactericida; - Aplicações hospitalares na esterilização de cateteres, drenos e tubos de borracha, náilon, teflon, PVC e poliestireno. 	<ul style="list-style-type: none"> - É reportado como carcinogênico pela NIOSH.
Ácido Fórmico		<ul style="list-style-type: none"> - Abelhas, formigas, urtiga, pinheiro e em alguns frutos (secretado com finalidade de ataque e defesa) 	<ul style="list-style-type: none"> - Fixador de corantes em tecidos; - Acaricida; - Tratamento de reumatismo; - Coagulação do Latex da borracha, etc... 	<ul style="list-style-type: none"> - Queima a pele e os olhos.
Acetaldeído		<ul style="list-style-type: none"> - Frutas maduras como maçã e uva. - Alimentos como manteiga, queijos, azeitonas e vegetais congelados. - Surge durante a fermentação de açúcar para álcool. - É constituinte natural em vinhos e refrigerantes alcoólicos após exposição ao ar. - Em algumas variedades de laranja pode chegar a 6000 mg/L. 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabricação de ácido acético, anidrido acético, piridina, alguns álcoois e outros produtos químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Irritante para os olhos, nariz e garganta. Se inalado, causará náusea, vômito, dor de cabeça, dificuldade respiratória ou perda de consciência.
Ácido Acético		<ul style="list-style-type: none"> - Produzido e secretado por determinadas bactérias, normalmente o <i>acetobacter</i> e o <i>clostridium acetobutylium</i>, encontradas em gêneros alimentícios, solo e água 	<ul style="list-style-type: none"> - Condimento de saladas; - Solvente; - Síntese de perfumes e corantes - Tinturaria, etc... 	<ul style="list-style-type: none"> - É corrosivo. Pode causar queimaduras na pele, danos permanente aos olhos, e irritação às mucosas em geral.

Tabela 3 – Fórmula, ocorrência, uso e toxicologia de compostos carbonilados e carboxilados de cadeia linear C1-C5^{23, 25 e 26}

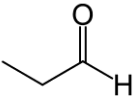

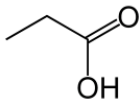
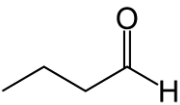
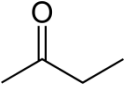
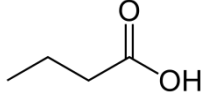
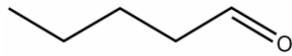
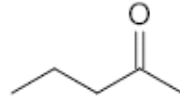
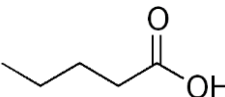
Composto	Fórmula	Ocorrência	Uso	Toxicologia
Propionaldeído		- Algas litorâneas dos gêneros <i>Ulva lactuca</i> , <i>Halimeda discoidea</i> , <i>Glacilariopsis lemoneiformis</i> , <i>Caulerpa cupressoides</i> , etc..	- Para utilizações de laboratório, análise, pesquisa e química fina.	- Facilmente inflamável. Irritante para os olhos, vias respiratórias e pele.
Propanona		- Óleo de babaçu	- Como solvente no laboratório e na indústria; - Na fabricação de pólvora sem fumaça; - Na fabricação de medicamentos hipnóticos (clorofórmio, sulfonal, cloretona etc.); - Na produção de anidrido acético; - Na extração de óleos e gorduras de sementes; - Na fabricação de vernizes.	- Moderadamente tóxico por ingestão e inalação. Pode causar sonolência, dor de cabeça e vertigem. Em altas concentrações tem ação narcótica e pode causar depressão do sistema nervoso central.
Ácido Propiônico		- Encontrado entre os produtos de degradação do açúcar	- Indústria alimentícia: para evitar o amarelecimento do pão; - Solvente químico para agricultura, farmacêutica, perfumaria e derivados de celulose.	- Irritante para os olhos, nariz e garganta. Queimará a pele. Queima os olhos. Prejudicial se ingerido.
Butiraldeído		- Óleo de soja e linhaça	- Necessário à fabricação de aceleradores de vulcanização, como resinas e plastificantes; - Matéria prima para a produção de aromas sintéticos.	- Pode obstruir as vias respiratórias e causar irritação nos olhos e na pele.
Butanona		- Na natureza, se encontra como substância no reino vegetal, produzida por algumas árvores e presente em pequenas quantidades em frutos e vegetais.	- Solvente para tintas, gomas naturais, resinas, borracha sintética e na produção de ceras de parafina; - Em produtos domésticos tais como lacas, vernizes, removedores de tinta (thinners), colas e como agente de limpeza.	- É altamente inflamável e suas misturas vapor/ar são explosivas. Pode causar tosse, vertigens, tontura, dor de cabeça, náuseas, enjôo, vômitos, perda da consciência e câimbras abdominais.

Tabela 3 – Fórmula, ocorrência, uso e toxicologia de compostos carbonilados e carboxilados de cadeia linear C1-C5^{23, 25 e 26}

Composto	Fórmula	Ocorrência	Uso	Toxicologia
Ácido Butanóico		- Encontrado na manteiga rançosa, sendo um dos responsáveis pelo seu odor e sabor peculiares. É formado após a ação de microorganismos sobre moléculas de gorduras presentes na manteiga.	- Matéria-prima para perfume sintético; - Fabricação de verniz.	- Irritante para o nariz, a garganta e os olhos. Pode causar náusea, vômito, tosse e dificuldade respiratória. Pode queimar a pele ou os olhos.
Valeraldeído		- Óleo de Eucalipto	- Aromatizantes; - Aceleradores de Vulcanização.	- O vapor provoca danos nos olhos, na respiração e na pele. Exposição muito longa pode conduzir a edemas pulmonares.
Pentanona - 2		- Entre os compostos voláteis dos frutos cítricos como maracujá e caju.	- Como solvente no laboratório e na indústria.	- Irritante à membrana dos olhos, pele e mucosa. Pode causar tosse, tontura, dor de cabeça, dermatites, dores abdominais, náuseas e levar ao coma.
Ácido Valérico		- Animais e vegetais, especialmente nas raízes de <i>angélica archangelica</i> e raízes e rizoma da <i>valeriana officinalis</i> .	- Efeitos sedativos, hipnóticos e no tratamento da acne.	- Irritante e corrosivo à pele, olhos, boca e sistema respiratório. Pode queimar a pele. Provoca tosse e dificuldade respiratória. Exposição prolongada pode levar à morte.

2.3. O impacto dos compostos carbonilados e carboxilados lineares C1-C5 nos processos petroquímicos

Como citado anteriormente, o petróleo em seu estado bruto, é uma mistura de hidrocarbonetos e, em menores proporções, compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados e compostos de metais pesados, considerados como contaminantes. O refino de petróleo, por seu turno, compreende um conjunto de operações de beneficiamento pelo qual passa o petróleo bruto em vista da obtenção de produtos específicos. Refinar petróleo, portanto é separar do mesmo as frações desejadas, processá-las e industrializá-las em produtos vendáveis. Segundo Burgess (28), uma refinaria moderna é um arranjo complexo de processos químicos, projetado para converter a matéria-prima, petróleo bruto - que apresenta propriedades variadas - em uma linha de produtos com especificações bem rígidas. Os oxigenados aparecem no petróleo de uma forma mais ou menos complexa, tais como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, etc. De um modo geral eles tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e são responsáveis pela acidez e coloração, odor e corrosividade das frações de petróleo (27). Assim sendo, não é esperado que a nafta petroquímica, fração mais leve do petróleo, apresente concentrações significativas de contaminantes oxigenados e conseqüentemente o eteno e propeno de sua origem também não.

Os compostos carbonilados e carboxilados quando presentes em amostras de eteno e propeno contaminam embalagens de alimentos podendo gerar alteração de sabor. Desta forma torna-se necessária a investigação das concentrações nas quais estão presentes em resinas plásticas.

Estudos realizados durante cinco anos pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) em produtos de plástico como garrafas de refrigerante, copos de iogurte, potes de margarina, frascos de detergentes, de soro fisiológico, seringas e bolsas de sangue, no Brasil, demonstram que estas não contêm elementos tóxicos em níveis prejudiciais à saúde. Para identificar a toxicidade das embalagens, o

método usualmente utilizado no país é a dissolução do plástico. Lenta, essa prática tem o inconveniente de inutilizar as amostras. Uma alternativa mais rápida e que preserva o plástico foi desenvolvido pelo IPEN e pela Escola Politécnica (Poli) da USP. O método nuclear para quantificar elementos tóxicos em embalagens plásticas e sua migração para os alimentos é pioneiro e consiste na ativação com nêutrons. Os elementos químicos presentes nas amostras que foram irradiadas com nêutrons tornam-se radioativos, emitindo raios gama. A medida dessa radiação permite identificar os elementos e quantificá-los (29-33).

Por outro lado, caso as embalagens estejam contaminadas, os alimentos nela acondicionados também estão sujeitos a contaminação. A contaminação dos alimentos se dá quando os compostos químicos presentes nos invólucros conseguem migrar para o conteúdo. Essa transferência depende do tipo de alimento e da embalagem. Eles estão nos aditivos, corantes, estabilizantes e outros constituintes químicos empregados na fabricação das embalagens.

Vale ressaltar entretanto, que muitos são os benefícios da utilização de resinas plásticas para a fabricação de embalagens, entre os quais formação de barreira a gases, óleos, vapor de água e aromas. A embalagem plástica protege o produto na distribuição e na estocagem, aumenta sua vida útil, conserva sua qualidade por mais tempo, reduz perdas, garante segurança alimentar, impede contaminação, evita fungos em grãos, farinhas, bolos e sopas desidratadas, mantém inalterada a textura de biscoitos e retarda a deterioração microbiológica das salsichas. Além disso, as embalagens plásticas podem ser recicladas e ou reprocessadas, o que poupa energia e recursos naturais e evita desperdício no descarte em aterros sanitários e lixões que recebem menos resíduos e prolongam sua vida útil (34).

Além da possibilidade de contaminação de embalagens, a presença de compostos oxigenados podem afetar os processos catalíticos da indústria de polímeros, provocando desativação gradativa ou queda da performance das unidades. É importante destacar que o teor dos oxigenados em eteno e propeno é

significativamente maior em derivados de origem alcoólica (ppm) do que em derivados de origem petroquímica (ppb).

Quantidades em níveis de traços de compostos oxigenados (carbonilados e carboxilados entre outros) presentes no petróleo e suas frações e produtos da 1ª geração da indústria petroquímica (eteno e propeno) podem afetar os processos catalíticos utilizados pela indústria de polímeros. Nos processos de reforma catalítica com platina e hidrogenação catalítica com paládio, poucas partes por milhão de oxigenados na carga podem provocar a diminuição da atividade e seletividade, comprometendo o desempenho da unidade. Embora os oxigenados tendam a concentrar-se nas frações mais pesadas do petróleo, é essencial monitorar os níveis desse contaminante na nafta, uma vez que centenas de toneladas por dia são processadas em uma planta petroquímica e tais contaminantes apresentam uma tendência a acumular-se nos leitos catalíticos. Além disso, o uso de cargas alternativas menos nobres que a nafta, assim como misturas de nafta eventualmente de menor qualidade, tendem a agravar o problema.

No processo de produção de polipropileno (PP) com catalisador de tetracloreto de titânio suportado em cloreto de magnésio, mesmo baixos teores em partes por milhão ($2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) destes compostos na matéria-prima provocam a desativação gradativa do catalisador podendo até mesmo destruir sua atividade.

Na Tabela 4 são apresentados os principais processos catalisados por metais empregados na indústria petroquímica (35).

Tabela 4 – Principais catalisadores e aplicações na indústria do petróleo

Metal (catalisador)	Aplicação
Ni	Metanação
Pd, Pt, Ni, Co, Cu, Mo	Hidrogenação seletiva (conversores de acetileno, metil acetileno, propadieno; hidrogenação de gasolina de pirólise, etc)
Co-Mo, Ni-Mo	Hidrodessulfurização
Pt	Hidrogenação (benzeno a ciclo-hexano), Isomerização (n-butano a isobutano), Reforma (C6+ aos aromáticos benzeno, tolueno e xilenos e gasolina)
Cr (CrO suportado em sílica)	Polimerização de etileno de alta densidade (PEAD) via processo Chevron-Phillips
Ti (TiCl ₄ suportado em sílica/ magnésia)	Polimerização de etileno de alta densidade (PEAD) via processo Hostalen ou Mitsubichi, polimerização de propeno (PP) via processo Spheripol ou Hércules e polimerização de etileno de baixa densidade (PEBD ou PEBDL) via processo Spherilene
Ti (TiCl ₄ suportado em cloreto de magnésio)	Polimerização etileno de baixa densidade linear (PEBDL) via processo Spherilene
V-Ti (VCl ₅ + TiCl ₄)	Polimerização de etileno de alta densidade (PEAD) via processo SclairTech
Zr (Cp ₂ ZrCl ₂) ¹	Polimerização etileno de baixa densidade linear (PEBDL) via processo Unipol

¹Cp- ciclopentadienil

Na planta de produção de eteno, os compostos oxigenados estão presentes nas frações de topo e fundo da coluna desetanizadora (coluna fracionadora que separa o corte C2 do corte C3's+, conforme Figura 3). A fração leve de topo alimenta o conversor de acetileno, enquanto que a fração de fundo alimenta o conversor de MAPD. O conversor de acetileno é um reator contendo paládio metálico altamente ativo, responsável pela conversão de impurezas como acetileno a eteno. O conversor de MAPD converte os contaminantes metil acetileno e propadieno em propeno. Compostos oxigenados nas cargas dos conversores provocam o envenenamento não permanente dos sítios ativos do catalisador diminuindo sua atividade e seletividade.

2.4 A determinação dos compostos carbonilados e carboxilados lineares C1-C5 em petróleo e seus derivados

As matrizes complexas de petróleo e derivados têm sido analisadas utilizando as mais diversas técnicas analíticas, geralmente requerendo etapas de pré-tratamento da amostra tais como derivatização, extração líquido-líquido e microextração em fase sólida para eliminação da matriz orgânica e/ou pré-concentração do analito. Para matrizes puras como eteno e propeno por exemplo, é possível o desenvolvimento de métodos de análise direta, enquanto a determinação de carbonilados e carboxilados em nafta quase sempre requer algum pré-tratamento da amostra, a depender da técnica analítica empregada. Embora diferentes técnicas analíticas tenham sido aplicadas, trabalhos mais recentes têm concentrado os estudos nas técnicas de CG / EM, CG / DIC e CLAE, devido à possibilidade de redução ou eliminação das etapas de pré-tratamento e excelente sensibilidade características dessas técnicas.

Vários métodos têm sido propostos utilizando a técnica CG / EM na investigação de compostos carbonílicos e carboxílicos em vapores de polietileno (9-15). Muitos outros estudos demonstram sucesso no uso da técnica CLAE para determinação de compostos carbonílicos e carboxílicos no ar atmosférico (6-8, 16, 18, 21). Acoplada a essas técnicas de análise, usualmente são propostas etapas de pré-tratamento da amostra envolvendo reações químicas e/ou pré-concentração do analito.

Um método adequado para análise de rotina em laboratórios de indústrias do petróleo deve buscar minimizar fatores importantes como tempo e custo de análise, volume de amostra utilizado e resíduo gerado, além de considerar aspectos analíticos essenciais como exatidão, precisão, limites de detecção e quantificação. Muitos dos métodos até então desenvolvidos apresentam pelo menos uma das restrições a seguir, inviabilizando seu uso para a aplicação

proposta: necessitam de procedimentos laboriosos de pré-tratamento da amostra e/ou pré-concentração do analito, levando ao aumento do tempo e custo de análise; utilizam técnicas de alto custo e não disponíveis em muitos laboratórios; não são aplicáveis, tal como propostos, a matrizes orgânicas complexas como nafta e condensados de petróleo.

2.4.1 Técnicas de preparação da amostra

A etapa de preparação da amostra é uma etapa crítica dentro de um protocolo analítico e envolve desde a simples extração dos analitos desejados até a transformação deste analito em um composto adequado ao sistema de separação e detecção (derivatização). Estima-se que esta etapa requeira cerca de 61% do tempo total de análise e contribua com aproximadamente 30% do erro total da análise (36). Na determinação de compostos oxigenados de baixo peso molecular, a preparação da amostra torna-se ainda mais crítica pela possibilidade de perda do analito por volatilização e pelos níveis de concentração muito baixos encontrados nas amostras.

2.4.1.1 Derivatização

Métodos de derivatização têm sido usados ainda para garantir a conversão de compostos com volatilidades próximas a componentes que permitam a adequada separação cromatográfica. A derivatização pode também ser utilizada para introduzir grupos funcionais à molécula do analito permitindo o uso de detetores seletivos. Métodos comuns de derivatização incluem acilação, alquilação e sililação.

Uma das mais antigas e amplamente difundidas técnicas para determinação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos é a derivatização química utilizando 2,4-

dinitrofenilidrazina como agente derivatizante. Esta técnica de preparação tem sido muito utilizada especialmente na determinação de compostos carbonílicos presentes no ar atmosférico (66). O método TO-11 publicado pela agência de proteção ambiental americana USEPA em 1999 divulga o procedimento para a determinação de formaldeído em ar ambiente utilizando um cartucho adsorvente de 2,4 dinitrofenilidrazina (2,4DNPH) seguido por CLAE.

Das reações de oxidação dos compostos carbonílicos e carboxílicos presentes na matriz com a 2,4DNPH, formam-se as respectivas hidrazonas, que são determinadas utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por ultravioleta. (6,8,16,43-47)

Os principais problemas desta técnica estão associados ao longo tempo para execução do procedimento, uso de reagentes, pré-concentração de impurezas dos reagentes e alta demanda de mão-de-obra do analista.

Outros agentes derivatizantes têm sido propostos. Os mais comumente empregados são a 2,4 dinitrofenilidrazida (52), 4-Aminopent-3-en-2-one (fluoral-P) (18), o - (2, 3, 4, 5, 6-pentafluorbenzil) hidroxiconas (37), o - benzilhidroxilamina (38), 2 - difenilacetil - 1,3indandiona - 1 - hidrazona (39), 5 - dimetilaminonaftaleno - 1-sulfohidrazida (40), N - metil - 4 - hidrazino - 7 - nitrobenzofurazan (41), pentafluorfenilidrazina (42), entre outros.

A utilização da 2,4-dinitrofenilidrazida como derivatizante têm sido proposta com a vantagem de possibilitar a determinação simultânea de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos e reduzir o tempo total de análise, o que é possível em função da elevada estabilidade térmica das hidrazidas formadas (52).

2.4.1.2 Extração gás-líquido ou líquido-líquido

A extração líquido-líquido ou gás-líquido, utilizando água e ácidos, tem sido aplicada para preparação de amostras de petróleo e derivados, uma vez que permite a separação dos compostos sem a sua modificação química. Para determinação de compostos carbonilados e carboxilados o extrato é analisado por CLAE (54).

Geralmente observa-se uma dificuldade em garantir a completa recuperação dos analitos na fase aquosa com o procedimento de extração líquido-líquido. Além disso, apresenta a desvantagem do maior tempo de trabalho do analista assim como a possibilidade de contaminação a partir dos reagentes empregados na extração.

2.4.1.3 Microextração em Fase Sólida (58)

Um procedimento ainda pouco utilizado, mas muito eficaz, na preparação de amostras de compostos carbonilados e carboxilados é a microextração em fase sólida (*SPME*). A técnica baseia-se no princípio da sorção sobre fibra seletiva ou sobre fibra que possibilite a derivatização em sua superfície.

Microextração em fase sólida é uma técnica rápida, simples e que possibilita resultados exatos utilizando fibras de extração confeccionadas com diversos materiais adsorventes, similares às fases estacionárias. A escolha da fibra mais adequada está associada à maior retenção dos componentes da amostra que se deseje analisar e à menor retenção dos interferentes da análise.

SPME elimina a necessidade de grandes quantidades de solvente e outros problemas associados com os métodos tradicionais de extração líquido-líquido. Os analitos adsorvidos na fibra podem ser separados e quantificados por CLAE, CG / DIC ou CG / EM.

Os dois principais modos de operação em *SPME* são a extração direta e a extração via *headspace*.

No modo extração direta, o recobrimento da fibra é inserido diretamente na amostra e os analitos são transportados da amostra para a fase extratante.

No modo *headspace*, os analitos são transportados através da barreira de ar antes de atingir o recobrimento da fibra. Essa modificação serve, principalmente, para proteger a fibra de possíveis danos provocados por interferentes de elevada massa molecular ou baixa volatilidade presentes nas amostras, como materiais húmicos (amostras ambientais) e proteínas (amostras biológicas). Este modo de extração permite mudanças na matriz, como por exemplo no pH, sem danos na fibra.

A quantidade de analito extraído na fibra (utilizando o mesmo frasco de amostra) no equilíbrio, será a mesma empregando o modo direto ou *headspace*, desde que o volume de *headspace* e de amostra sejam iguais. Isso ocorre pelo fato da concentração no equilíbrio ser independente da localização da fibra no sistema amostra/ *headspace*. Se essas condições não forem observadas, uma diferença significativa entre o modo “direto” e o modo “*headspace*” será encontrada para analitos bastante voláteis.

Uma variante desses dois modos, denominada extração indireta, utiliza uma membrana protetora sobre a fibra, a fim de protegê-la no caso de análise de amostras extremamente sujas, como fluidos biológicos. Esse modo é recomendado apenas quando os outros dois modos (direto ou *headspace*) não forem adequados.

Tabela 5 – Seleção do modo de operação em *SPME*

Modo	Característica do Analito	Matrizes Típicas
Direto	Volatilidade média e baixa	Amostras gasosas e líquidas
Headspace	Volatilidade média e alta	Amostras líquidas e sólidas
Indireto	Volatilidade baixa	Amostras complexas

Fibras impregnadas com 2,4 dinitrofenilhidrazina podem ser utilizadas para determinação dos compostos estudados, especialmente em matrizes líquidas.

2.4.1.4 Outras técnicas

Outras técnicas como “trap” criogênico, extração de fluído supercrítico (SFE), extração de solvente sob pressão e adsorção sobre cartuchos de sorvente têm sido empregadas com menor frequência para separação e/ou pré-concentração dos compostos oxigenados a partir de amostras de petróleo e derivados. (59-63)

2.4.2 Técnicas de análise

2.4.2.1 Métodos Cromatográficos

2.4.2.1.1 Cromatografia Gasosa (CG)

Podem ser analisados por cromatografia em fase gasosa compostos químicos ou misturas que possuam pontos de ebulição até 300°C e que sejam termicamente estáveis. Aproximadamente 10% a 20% dos compostos existentes possuem essa característica, podendo ser analisados por CG.

O uso da cromatografia gasosa apresenta muitas vantagens, entre elas:

- Análise rápida, tipicamente minutos;
- Eficiência, proporcionando alta resolução;
- Sensibilidade, facilmente detecta $\mu\text{g.g}^{-1}$ ou $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e frequentemente ng.g^{-1} ou ng.mL^{-1} ;
- Acoplamento on line ao espectrômetro de massa;
- Análise quantitativa altamente precisa, tipicamente RSDs de 1-5%;
- Requer pequenas quantidades de amostras, tipicamente (1 μL);
- Confiável e relativamente simples;
- Baixo custo.

A cromatografia entretanto não é adequada à análise de substâncias não voláteis ou termolábeis, além de apresentar dificuldades para análise de grandes quantidades de amostra e requerer espectroscopia de massa, para confirmar a identidade do pico.

A cromatografia ainda hoje é uma técnica bastante utilizada para determinação de oxigenados em derivados de petróleo. Empregando instrumentação simples e acessível é possível desenvolver métodos utilizando sistemas de detecção por ionização em chama, obtendo limites de detecção da ordem de $\mu\text{g.g}^{-1}$. Esta técnica, embora permita a obtenção de métodos bastante sensíveis, é aplicável por injeção direta apenas a matrizes simples como eteno e propeno. Para matrizes complexas como a nafta é necessária a utilização de uma das técnicas de pré-tratamento descritas anteriormente, como extração líquido-líquido ou microextração em fase sólida, para eliminação da matriz e/ou conversão dos compostos em substâncias adequadas para análise. Tal característica apresenta como consequência o aumento do tempo de análise e mão de obra do analista.

Para minimizar ou até mesmo eliminar as etapas de pré-tratamento da amostra, têm sido propostas modificações nos sistemas cromatográficos convencionais, introduzindo pré-colunas apolares para retenção dos hidrocarbonetos não polares e através do sistema *backflush* direcionar compostos polares como os oxigenados para uma segunda coluna na qual serão separados e encaminhados ao sistema de detecção apropriado (Sistema Dean Switch). (65)

Na figura 5 é apresentada a faixa de concentração aplicável a diversos detetores utilizados em cromatografia gasosa.

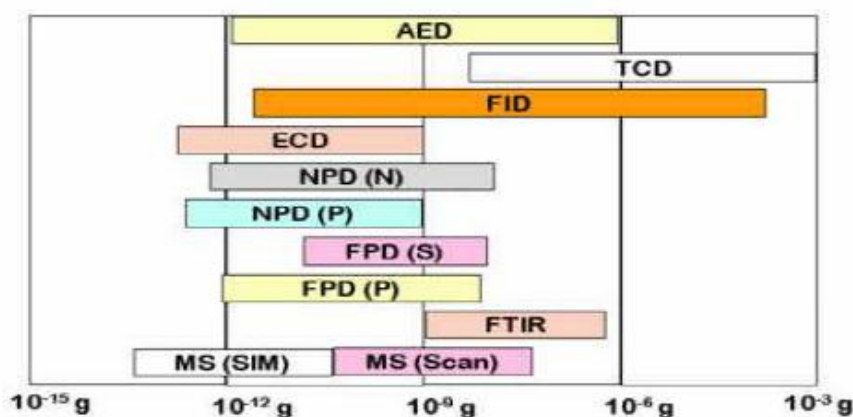


Figura 5 – Faixas de concentração para aplicação de detetores CG.

O detetor por ionização em chama é o de uso mais geral e útil para a análise da maioria das amostras orgânicas, apresentando alta sensibilidade, largo intervalo de resposta linear e baixo nível de ruído, além de ser resistente e de fácil utilização. Uma desvantagem do DIC contudo é a destruição da amostra. (48)

Apesar do DIC não produzir íons à carbonila e carboxila, é possível a determinação de compostos carbonilados e carboxilados utilizando DIC em função das ligações C-C e C-H presentes nas moléculas. Vale ressaltar entretanto, que para o formaldeído e ácido fórmico a detecção por ionização em chama é

limitada, visto produzirem poucos íons em chama capazes de conduzir eletricidade e gerar corrente resultante que possa ser amplificada e medida. Além disso, a escolha apropriada da coluna cromatográfica é fundamental para garantir que não hajam co-eluições dos demais carbonilados e carboxilados com outros hidrocarbonetos e conseqüentemente ocorram falhas na quantificação destes compostos. Atualmente já estão disponíveis para consumo colunas cromatográficas com fases estacionárias desenvolvidas para fins de determinação de ácidos carboxílicos (Ex Cp-FFAP CB e CP 7485), aldeídos e cetonas (Ex. Metil-Silicone DB-1 60 m 0.53 mm 1 um e CP-lowox 10 m 0.53 mm 10 um)

2.4.2.1.2 Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massa (CG / EM) (48)

Um espectrômetro de massas é um instrumento que bombardeia um composto com um feixe de elétrons e registra quantitativamente o resultado na forma de um espectro de fragmentos iônicos positivos. A separação dos íons positivos é feita em função da razão massa/carga, porém vale ressaltar que a maior parte dos íons tem carga unitária. (48)

Os espectrômetros de massa empregados na elucidação de estruturas de substâncias podem ser classificados de acordo com o método de separação das partículas carregadas.

- Deflexão de campo magnético (foco direcional)
 - ✓ Apenas o campo magnético (resolução unitária)
 - ✓ Foco duplo (campo eletrostático colocado antes do campo magnético, alta resolução)
- Tempo de descarga ou voo (TOF)
- Quadrupolo

Vários fabricantes oferecem equipamentos de cromatografia gasosa que podem apresentar uma interface direta com vários tipos de espectrômetros de massa de varredura rápida (43,44). A vazão em colunas capilares é geralmente baixa o suficiente para que a saída da coluna possa ser ligada diretamente à câmara de ionização do espectrômetro de massa.

A maioria dos espectrômetros de massa de setor magnético é de quadrupolo. Sua velocidade e alta sensibilidade são particularmente vantajosas para aplicações em cromatografia gás líquido.

No detetor de massas de aprisionamento de íons (Íon Trap) os íons são gerados a partir de amostras eluídas através do impacto de elétrons ou por ionização química, e armazenados em um campo de radiofrequência. Os íons presos são ejetados da área de estocagem para um detetor multiplicador de elétrons. A ejeção é controlada de modo a possibilitar a varredura com base na razão massa/ carga. O detetor de aprisionamento de íons é notavelmente compacto e mais barato do que os instrumentos quadrupolo.

Os instrumentos de cromatografia gasosa - espectrometria de massa têm sido usados na identificação de centenas de componentes presentes em sistemas naturais e biológicos. Esses procedimentos, por exemplo, permitiram a caracterização de componentes que dão odor e sabor aos alimentos, a identificação de poluentes da água, diagnósticos médicos baseados em componentes do ar expirado e estudos de metabólitos de medicamentos.

Na figura 6 é apresentado um diagrama esquemático do CG / EM com análise por quadrupolo.

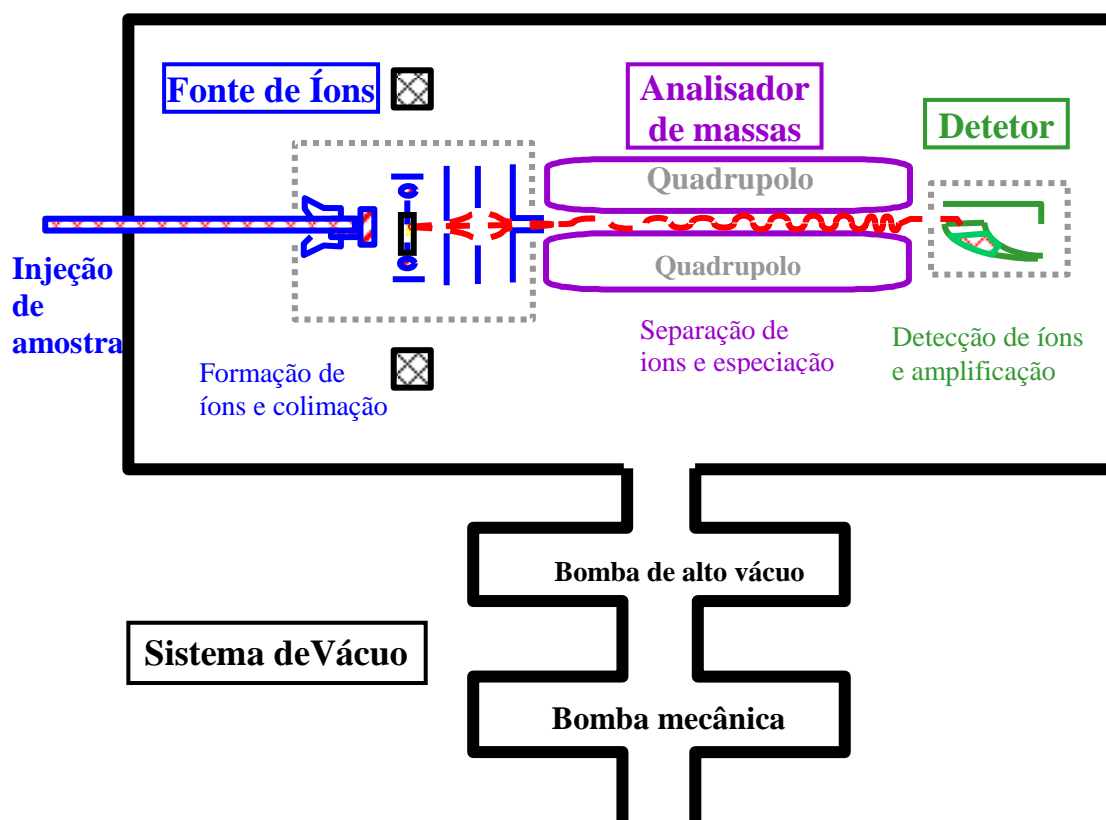


Figura 6 – Desenho esquemático do espectrômetro de massas quadrupolo.

A modalidade da *Espectrometria de Massa* mais utilizada é a Espectrometria de Massa com quadrupolo, aliando as vantagens da cromatografia com a alta sensibilidade do espectrômetro de massa. A técnica de CG / EM representa uma ferramenta analítica versátil e poderosa. A fonte é responsável pela ionização dos átomos ou moléculas presentes na amostra, os quais são separados por um espectrômetro de massa quadripolar, baseado na razão massa/carga de cada espécie. No entanto, a principal limitação para a ampla utilização da técnica ainda é o alto custo dos instrumentos e a infraestrutura necessária. Explorando a característica altamente energética da fonte é desejável o estudo da análise direta de amostras orgânicas como nafta e outros derivados de petróleo dispensando etapas de pré-tratamento. Contudo, a formação de depósitos de carbono no

sistema de detecção apresenta como consequência a perda de sensibilidade e precisão, problemas comuns observados pela introdução de matrizes orgânicas complexas diretamente no espectrômetro de massas, o que pode resultar em uma maior necessidade de limpeza do sistema de detecção a fim de manter a sensibilidade.

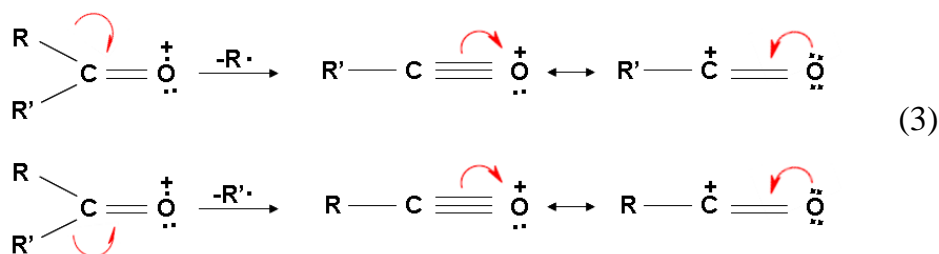
Na tabela 6 são apresentados os principais fragmentos de massa dos compostos carbonílicos e carboxílicos alifáticos de baixo peso molecular.

Tabela 6– Principais fragmentos de massa dos compostos carbonílicos e carboxílicos lineares C1-C5.

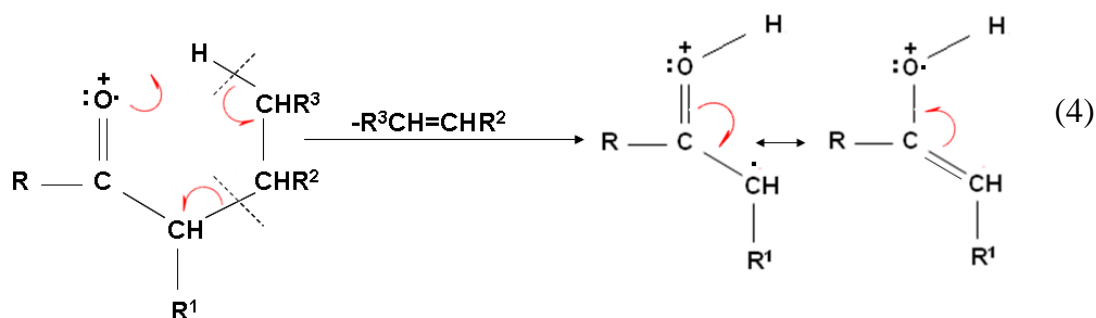
Composto	Íon Molecular	Pico Base	Principais Fragmentos
Formaldeído	30	29	29 e 30
Acetaldeído	44	29	15, 29, 43 e 44
Propionaldeído	58	29	15, 28, 29, 58
Butiraldeído	72	44	27,29,41,43,44,58 e 72
Valeraldeído	86	44	27,29,41,43,44,57,58,71,86
Propanona	58	43	15, 43 e 58
Butanona	72	43	15, 29, 43, 57 e 72
Pentanona-2	86	43	43, 58, 72 e 86
Pentanona-3	86	57	29, 57 e 86
Ácido Fórmico	46	29	17, 29, 45 e 46
Ácido Acético	60	43	15, 43, 45 e 60
Ácido Propiônico	74	74	28, 45, 74
Ácido Butanóico	88	60	60, 73
Ácido Valérico	98	60	60, 73

Cetonas alifáticas (51)

O pico do íon molecular das cetonas alifáticas é, em geral, bastante intenso. Os picos de fragmentação mais importantes resultam da clivagem das ligações C-C adjacentes ou α à carbonila, permanecendo a carga com o fragmento oxigenado.



Esta seqüência produz um pico à razão m/z 43 (propanona) ou 57 (butanona) ou 71 (pentanona), etc. O pico base resulta muito frequentemente da eliminação do maior grupo alquila. Quando um dos grupos alquila ligado ao grupo $\text{C}=\text{O}$ é C3 ou maior (Ex. 2-pentanona), a quebra da ligação C-C $\alpha\beta$ à carbonila ocorre com rearranjo de hidrogênio para dar um pico maior a m/z 58 ou 72 ou 86, etc. (rearranjo de McLafferty).



A clivagem da ligação $\alpha\beta$, que não é observada, daria um íon de baixa estabilidade com dois centros positivos adjacentes

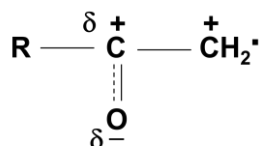
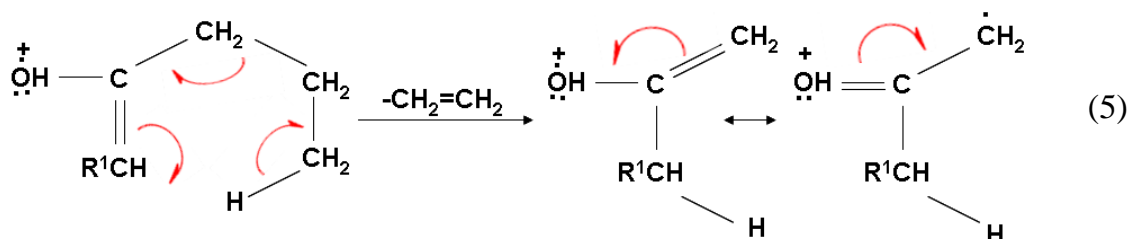


Figura 7 – Íon de baixa estabilidade resultante da clivagem $\alpha\beta$ não observada.

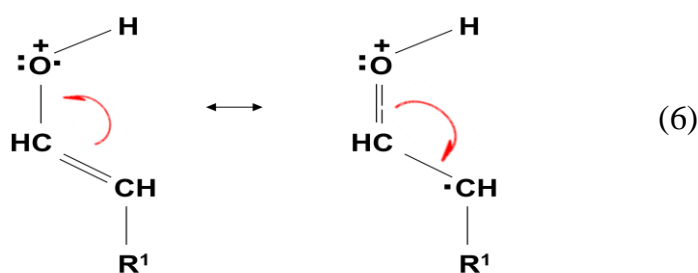
Quando R é C3 ou maior, o íon inicialmente formado pode quebrar novamente com rearranjo de hidrogênio:



Aldeídos alifáticos (51)

O pico do íon molecular dos aldeídos alifáticos é em geral significativo. A quebra das ligações C-C e C-H próximas ao átomo de oxigênio levam à formação de um pico M-1 e um pico M-R (m/z 29, CHO⁺). O pico M-1 pode ser usado como evidência na análise mesmo para aldeídos de cadeia longa. O pico na razão m/z 29, entretanto, presentes em aldeídos C4 ou maiores, é devido principalmente ao íon hidrocarbônico C₂H₅⁺.

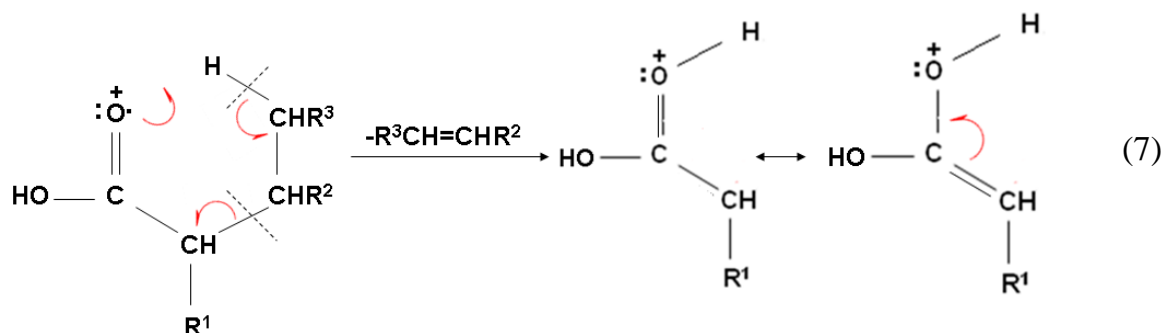
No caso de aldeídos C4 ou maiores, a quebra tipo McLafferty da ligação C-C $\alpha\beta$ à carbonila ocorre para dar um pico intenso a m/z 44 ou 58 ou 72, dependendo do substituinte do carbono α . Este íon, estabilizado por ressonância, forma-se através do estado de transição cíclico conforme já visto no caso das cetonas alifáticas (neste caso porém R=H):



Nos aldeídos lineares, os outros únicos picos que podem ser usados na identificação ocorrem a M-18 (perda de água), M-28 (perda de etileno), M-43 (perda de CH₂=CH-O⁺), M-44 (perda de CH₂=CH-OH). Os rearranjos que conduzem a estes picos são bem compreendidos. Com o aumento da cadeia o modelo hidrocarbônico (m/z 29, 43, 57, 71,....) torna-se dominante.

Ácidos carboxílicos alifáticos (51)

O pico do íon molecular dos ácidos monocarboxílicos lineares é fraco, porém pode ser usualmente observado. O pico mais característico (que algumas vezes é o pico base) ocorre a m/z 60, sendo devido ao rearranjo de McLafferty. A ramificação ao carbono α aumenta a massa deste fragmento.



No caso de ácidos de baixo peso molecular, os picos a $\text{M}-\text{OH}$ e $\text{M}-\text{COOH}$, que correspondem à quebra das ligações próximas ao $\text{C}=\text{O}$, são proeminentes. Em ácidos de cadeia longa, o espectro consiste em duas séries de picos que resultam da quebra de cada ligação $\text{C}-\text{C}$, com retenção da carga pelo fragmento contendo oxigênio (m/z 45, 59, 73, 87,...) ou pelo fragmento alquila (m/z 29, 43, 57, 71, 85,...). O modelo hidrocarbônico mostra igualmente picos a razão m/z 27, 28, 41, 42, 55, 56, 69, 70, ... O espectro dos ácidos de cadeia longa se assemelham portanto às séries de aglomerados hidrocarbônicos a intervalos de 14 unidades de massa, com a diferença de que se observam ainda os picos de rearranjo de McLafferty. Em cada aglomerado existe, no entanto, um pico proeminente a $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2$. O ácido hexanóico, por exemplo, fragmenta-se da seguinte maneira:

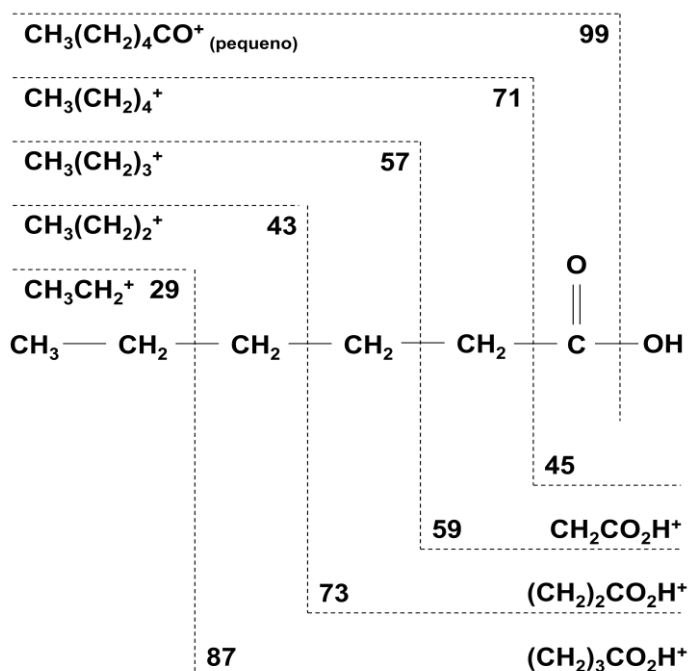


Figura 8 – Fragmentação do ácido hexanóico (51).

2.4.2.1.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) (48)

Os tipos de cromatografia que incluem a fase estacionária como um líquido são: cromatografia de partição, cromatografia líquido-sólido ou de adsorção, cromatografia de troca iônica e cromatografia em gel ou de exclusão por tamanho.

No início do desenvolvimento da cromatografia líquida, os cientistas perceberam que a eficiência da coluna podia ser aumentada através da diminuição do tamanho da partícula da fase estacionária. Contudo, somente no final dos anos 1960 foi desenvolvida a tecnologia para a produção e uso de fases estacionárias com partículas de diâmetro 3 a 10 μm . Essa tecnologia exigiu equipamentos sofisticados operando a altas pressões, que contrastavam acentuadamente com as colunas simples de vidro da clássica cromatografia líquida de fluxo por gravidade. O nome cromatografia líquida de alta eficiência foi então adotado para distinguir esses procedimentos mais novos dos métodos básicos, ainda usados para finalidades preparativas.

A cromatografia líquida de alta eficiência é a mais usada de todas as técnicas de separação, com as vendas anuais de equipamentos de CLAE da ordem de um

bilhão de dólares. As razões para a popularidade do método é a sua sensibilidade, a fácil adaptação para determinações quantitativas, sua adequação à separação de espécies não voláteis ou termicamente instáveis e, acima de tudo, sua ampla aplicabilidade a substâncias de grande interesse para a indústria, para muitos campos da ciência e para o público. Exemplos desses materiais incluem aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, hidrocarbonetos, carboidratos, drogas, terpenóides, pesticidas, antibióticos, esteróides, espécies organo-metálicas e muitas substâncias inorgânicas.

A determinação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos envolvendo CLAE quase sempre inclui procedimentos de derivatização e invariavelmente aplica alguma etapa de pré-tratamento da amostra. (6,8,16,43-47,52,54,56,57)

Para amostras de nafta o procedimento mais simples envolve a extração líquido-líquido ou microextração em fase sólida dos aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos presentes. Já em se tratando de amostras gasosas, um procedimento mais laborioso torna-se necessário com a adsorção dos oxigenados sobre um cartucho impregnado com agentes derivatizantes.

2.4.2.2 Espectrofotometria de Absorção Molecular na região UV-Vis (48)

Os métodos de absorção molecular estão entre os mais amplamente usados dentre todas as técnicas de análise quantitativas em laboratórios químicos e clínicos em todo o mundo.

A absorção de radiação ultravioleta ou visível por uma espécie atômica ou molecular M pode ser considerada um processo de duas etapas, a primeira das quais envolve excitação eletrônica e a segunda a relaxação.

A espectroscopia de absorção molecular permite identificar grupos funcionais em uma molécula, além de determinar quantitativamente os compostos que contenham grupos absorventes na região do visível e ultravioleta.

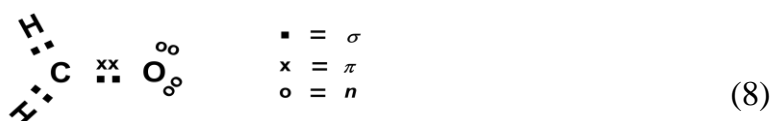
As transições eletrônicas podem envolver: (1) elétrons π , σ e n, (2) elétrons d e f e (3) transferência de carga.

Os elétrons que contribuem para a absorção por uma molécula orgânica são (1) aqueles que participam diretamente na formação de ligação entre átomos e, portanto, são associados a mais de um átomo; (2) elétrons não-ligantes ou isolados externos que estão comumente localizados em átomos, como oxigênio, halogênios, enxofre e nitrogênio.

Os orbitais moleculares associados com ligações simples são designados por orbitais sigma (σ) e os elétrons correspondentes são elétrons σ .

A ligação dupla em uma molécula orgânica contém dois tipos de orbitais moleculares: um orbital sigma (σ) correspondente a um par dos elétrons ligantes e um orbital molecular pi (π) associado outro par. Os orbitais pi são formados pela superposição paralela de orbitais p atômicos.

Além dos elétrons σ e π , muitos compostos orgânicos contem elétrons não-ligantes. Esses elétrons não-compartilhados são designados pelo símbolo n. um exemplo mostrando os três tipos de elétrons no formaldeído pode ser observado na figura abaixo.



Tipos de Orbitais moleculares no formaldeído

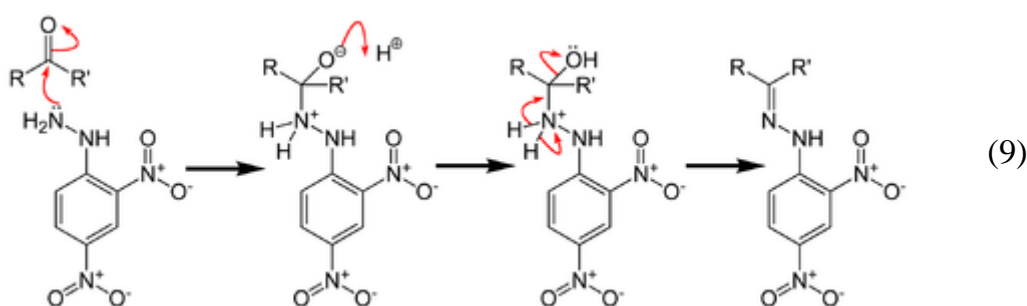
As energias dos vários tipos de orbitais moleculares diferem significativamente. Quase sempre o nível de energia de um elétron não ligante situa-se entre os níveis de energia dos orbitais σ e π ligantes e antiligantes. As transições eletrônicas entre certos níveis de energia podem ocorrer por absorção de radiação. Quatro tipos de transições são possíveis:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.

Para a detecção dos aldeídos ou cetonas a reação com a 2,4-dinitrofenilhidrazina formará um complexo gerando a 2,4 dinitrofenilhidrazona correspondente, possibilitando a identificação e quantificação do composto carbonílico ou carboxílico original.

2.4.3 Aplicações já desenvolvidas para outras matrizes

No método publicado pela UOP (20), o número de carbonila como cetona ou aldeído pode ser determinado em amostras de hidrocarbonetos líquidos C5 - C17, soluções aquosas e álcoois na faixa C5 a C17, soluções aquosas e álcoois na faixa de 0,1 a 100 mg.L⁻¹. Segundo o procedimento descrito, uma solução ácida alcoólica de 2,4-dinitrofenilhidrazina é usada para extrair e reagir, a 55 °C, com as carbonilas de cetonas e/ou aldeídos presentes na amostra, e formar uma fenilhidrazona. Hidróxido de sódio alcoólico é adicionado para “interromper” a reação e converter a hidrazona amarela a um composto rosa, cuja absorvância é proporcional à concentração de carbonila. Na equação 9 é apresentada a reação simplificada da 2,4 DNPH com aldeídos e cetonas presentes na amostra.



De acordo com este procedimento não é recomendável a realização de um número de análises superior a 4 amostras, em função da necessidade de leitura da absorvância do produto de reação em no máximo 20 minutos após a conclusão do preparo. O tempo total de análise é de 1 hora. A repetitividade absoluta foi de

0,08 mg.L⁻¹, a reprodutibilidade absoluta foi de 0,11 mg.L⁻¹ e o desvio padrão relativo de 6,93% ao nível de 0,58 mg.L⁻¹. A maior destavagem deste método entretanto é a impossibilidade de especificação dos contaminantes, sendo possível apenas a determinação do teor total de compostos carbonilados presentes na amostra. Além disso, este método não é adequado a determinação de ácidos carboxílicos.

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência para determinação simultânea de ácidos carboxílicos e aldeídos em amostras de ar usando derivatização com a 2,4 dinitrofenilhidrazina impregnada em sílica gel foi proposta em 2004 (52). Os ácidos carboxílicos presentes na amostra foram submetidos à reação com 2,4 DNPH para formar a 2,4 dinitrofenilhidrazida carboxílica correspondente. Esses derivados têm excelente estabilidade térmica, com pontos de fusão 32 – 50 °C superiores às correspondentes hidrazonas. As 2,4 dinitrofenilhidrazidas carboxílicas C1 - C4 apresentam absorção em comprimentos de onda de 331 - 334 nm e coeficiente de absorção molar de $1,4 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. A separação é realizada por CLAE, utilizando uma pré-coluna C16 RP -amida e detecção a 350 nm. Para determinação de aldeídos e ácido fórmico foram utilizados cartuchos de 2,4 DNPH para derivatização. O ácido fórmico foi fisicamente adsorvido sob as partículas de sílica como o primeiro passo do mecanismo de amostragem, seguido por reações graduais com DNPH. O ácido fórmico reage muito lentamente à temperatura ambiente (20 °C), mas reage completamente à 80°C por mais de 4 horas. Assim, após a amostragem realizada pela passagem da amostra de ar pelo cartucho de DNPH, este foi aquecido a 80°C por 5 horas e o produto de reação extraído com acetonitrila para análise por CLAE. Sob essas condições o limite de detecção foi de 0,4 µg/m³ para uma amostra de ar coletada por 24 h à 100 mL/min (144 L).

Ainda em 2004, o teor de compostos orgânicos incluindo ácidos alifáticos foi determinado em matrizes aquosas usando pré-concentração dos analitos por fluido

supercrítico e cromatografia gasosa (53). Os limites de detecção variaram de 10^{-11} a $10^{-7}\%$ m, dependendo da natureza do analito. A extração com fluido supercrítico apresenta como principais vantagens sobre a extração comum, a menor quantidade requerida de solvente, a possibilidade de extração seletiva devido ao controle de densidade do fluido variando sua temperatura e pressão, a redução da possibilidade de contaminação da amostra, uma vez que a pureza de fluidos supercríticos como dióxido de carbono e óxido nitroso são muito maiores do que a pureza de solventes orgânicos convencionais e por fim a possibilidade da completa extração. Para os ácidos alifáticos o forno cromatográfico foi programado à 50 °C (10 min) → 10 K/min → 280 °C (7 min).

Métodos para determinação quantitativa de ácidos carboxílicos em misturas de reação da indústria farmacêutica por cromatografia líquida em fase reversa foram desenvolvidos e validados em 2005 (54). Os ácidos carboxílicos alifáticos lineares C1 - C5 foram incluídos neste estudo. Os autores demonstraram que a seletividade (resolução mínima de 1,2 observada entre os picos do ácido acético e succínico), a linearidade (20 a $570 \mu\text{g.L}^{-1}$) e a precisão e exatidão (ambas inferiores a 5% para todos os ácidos) são compatíveis com os métodos desenvolvidos por troca aniônica ou exclusão iônica usualmente adotados pela indústria farmacêutica. Os dados por cromatografia líquida foram detectados por ultravioleta a 220 nm a uma razão de aquisição de dados de 25 Hz, 50 °C e vazão de 1 mL.min^{-1} . A separação ocorreu em coluna C18 (150 mm x 4,6 mm x 0,5 μm). Para fase móvel foi adotado gradiente de eluição água e acetonitrila em meio ácido ($\text{H}_2\text{O}/ \text{CH}_3\text{CN}$, 95:5 v/v a 5:95 v/v). O volume injetado foi de 10 μL e o tempo total de análise foi de 21 min. O ácido perclórico (HClO_4) foi adicionado à fase móvel visando obter uma reação satisfatória em coluna C18, uma vez que reduzindo o pH e suprimindo a ionização dos grupos funcionais ácidos do soluto é possível analisar compostos carboxilados de baixo peso molecular em coluna C18. Os autores divulgaram neste trabalho o pH ótimo para análise de cada um dos ácidos carboxílicos e adotaram o pH 3 para garantir que os ácidos estivessem sob a

forma molecular. O HClO_4 foi escolhido para acidificação da fase móvel por sua transparência ao UV em baixos comprimentos de onda. Uma comparação entre as colunas C18 neutra BetaMax e de campo simétrico, ambas de mesmo comprimento, diâmetro interno e espessura de filme, demonstraram que a primeira é melhor para separação de ácidos, como pode ser ilustrado na figura 9.

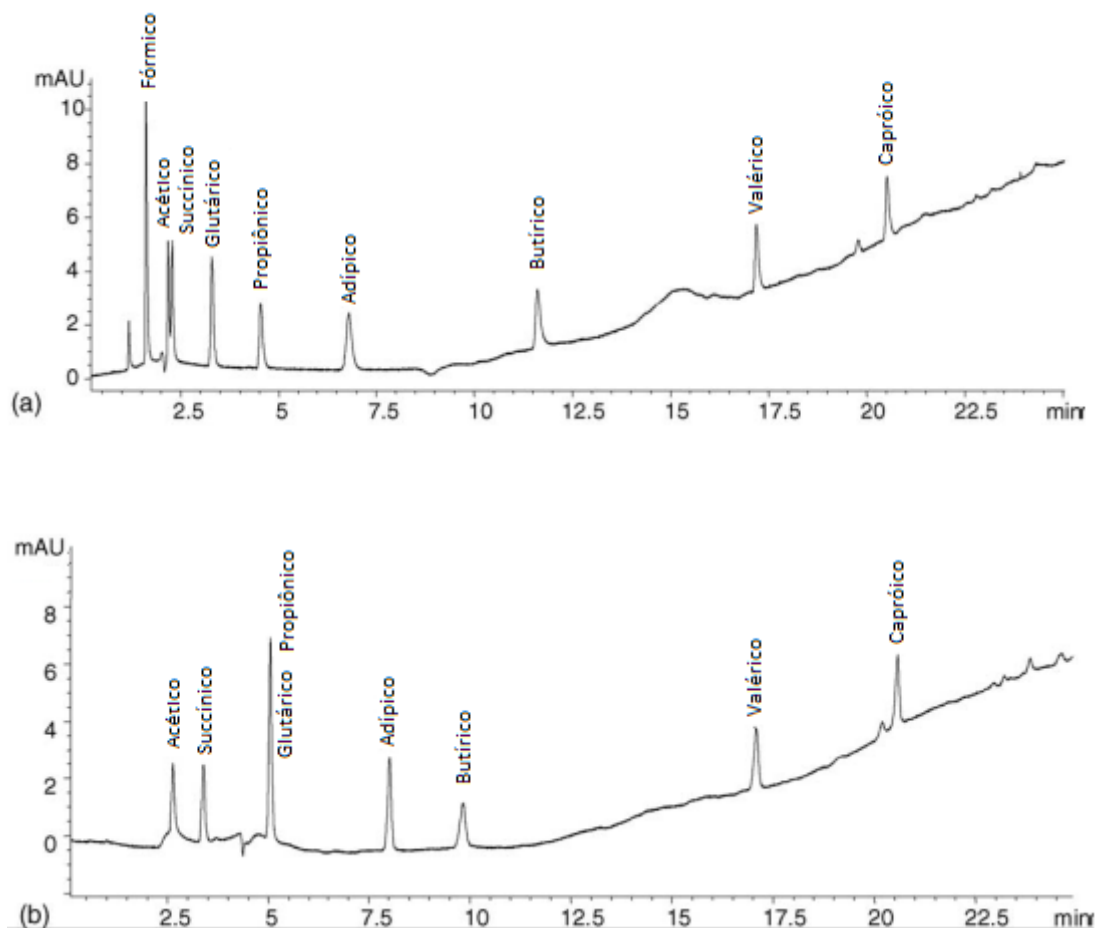


Figura 9 – Separação cromatográfica de nove ácidos carboxílicos sobre (a) coluna C18 neutra BetaMax (150m x 4,6mm x 5 μ m) e (b) coluna de campo simétrico C18 (150m x 4,6mm x 5 μ m). Fase móvel (a) Solução aquosa de HClO_4 10^{-3} mol/L + 5% CH_3CN ; (B) CH_3CM + 5% água, vazão 1 mL/min, T= 50°C (54).

O teor de compostos carbonílicos e carboxílicos C2-C10 em diversas matrizes, tais como ar, gases de exausto automotivo e matrizes aquosas usando método cromatográfico associado à técnica de pré-concentração do analito por headspace (HS) – microextração em fase sólida (MEFS) foi determinado em 2006 (55). Os ácidos carboxílicos foram submetidos à reação com brometo de pentafluorbenzila, seguido pela identificação dos ésteres pentafluorbenzílicos por HS-MEFS combinado com cromatografia gasosa (CG) e detetor de captura de elétrons (DCE). Limites de detecção de 12 a 38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ foram obtidos para determinações em amostras de ar, o desvio padrão relativo (RSD) foi inferior a 10% e a resposta linear ($R^2 > 0,99$) em todos os casos. A metodologia analítica para os aldeídos foi baseada na derivatização simultânea sobre fibra MEFS impregnada com pentafluorfenilhidrazina. As pentafluorfenilhidrazonas formadas pela reação com os aldeídos presentes no *headspace* da amostra foram analisadas seletivamente por CG-DCE com limites de detecção $> 0,2 \text{ ng}/\text{m}^3$ em amostras de ar, RSD menor que 10% e resposta linear ($R^2 > 0,99$). Os autores afirmam que esta metodologia é mais vantajosa pela facilidade de aplicação, possibilidade de uso em diversas matrizes, por ser uma técnica limpa e livre de uso de solventes, além de altamente sensível.

A avaliação comparativa da performance para determinação de ácidos orgânicos por CG e CLAE, em duas variedades de jaboticaba, foi realizada em 2007 (56). Os autores concluíram que o método por CG é melhor do que o método por CLAE por apresentar resoluções e sensibilidades mais elevadas. Além disso, CG pode ser acoplado ao EM, capaz de estabelecer inequivocamente a identificação dos compostos. As análises cromatográficas foram realizadas em coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária DB-1 (30m x 0,25mm x 0,25 μm). O forno do cromatógrafo foi programado de 100 a 150 $^{\circ}\text{C}$ a 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e de 150 a 280 $^{\circ}\text{C}$ a 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Quando acoplado ao espectrômetro de massas, a linha de transferência foi mantida à 280 $^{\circ}\text{C}$. Nitrogênio e hélio à vazões de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foram empregados como gás de arraste nos ensaios usando CG / DIC e CG / EM

respectivamente. A vazão do gás auxiliar adotada foi de 3,4 mL.min⁻¹ e 1 µL de amostra foi injetada no modo splitless. O espectrômetro de massas foi varrido de m/z 40 a 500 amu. O sistema CLAE utilizou detecção por UV, coluna C-610H 250 mm x 78 mm e pré-coluna C-610H 50 mm x 78 mm mantidas à 40 °C. A fase móvel (0,4mL.min⁻¹) foi H₃PO₄: H₂O (1:99 v.v⁻¹). Para as determinações por CG o trimetilsilil (TMS) (57) foi utilizado como agente derivatizante visando a formação do derivado TMS correspondente. Para aplicações envolvendo CLAE, a solução foi extraída com água e o extrato analisado diretamente.

Na Tabela 7 é apresentado um resumo das referências bibliográficas associadas aos métodos analíticos utilizados para análise de compostos carbonilados e carboxilados em matrizes sólidas, líquidas e gasosas derivadas do petróleo ou de interesse desta indústria.

Tabela 7– Métodos analíticos utilizados para análise de compostos carbonilados e carboxilados em matrizes sólidas líquidas e gasosas derivadas do petróleo ou de interesse de sua indústria.

Analito	Técnica de Pré-Tratamento	Técnica Analítica	Limite de Detecção	RSD	Referência	
Ar atmosférico de São Paulo – Brasil.	Ácidos Carboxílicos.	Adsorção em filtro constituído em microvidro com teflon coberto com solução 5% de Na ₂ CO ₃ m/v seguida por extração com água.	Cromatografia Iônica Eletroforese Capilar	50-212 µg.L ⁻¹	2 - 5%	21
Ar atmosférico	Compostos carbonílicos	Derivatização por quimioluminescência oxidativa de 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) por reação de peróxido de hidrogênio e luminol na presença de hexacianoferrato (III).	Análise em Fluxo Contínuo com Tubo Fotomultiplicador	1,7 X 10 ⁻⁷ M	0.018	81
Ar atmosférico	Formaldeído.	Adsorção em cartucho de sílica recoberto com fluorol P.	Espectrofluorimetria CLAE	2,0ng.mL ⁻¹ (Espectrofluorimetria) 80,0ng.mL ⁻¹ (CLAE)	0,003 0,003	18

Tabela 7– Métodos analíticos utilizados para análise de compostos carbonilados e carboxilados em matrizes sólidas líquidas e gasosas derivadas do petróleo ou de interesse de sua indústria.

	Analito	Técnica de Pré-Tratamento	Técnica Analítica	Limite de Detecção	RSD	Referência
Ar atmosférico	Aldeídos e ácidos carboxílicos alifáticos	Reação dos ácidos carboxílicos com 2,4-DNPH gerando a 2,4-dinitrofenilhidrazida correspondente, aquecimento do cartucho a 80° C por 5 h e extração com acetonitrila.	CLAE – UV ($\lambda_{\text{máx}}$ 331-344 nm), Coluna C16 RP-amida.	0,4 $\mu\text{g.m}^3$ (para uma amostra de ar coletada por 24 h a 100 mL.min ⁻¹ -144L)	3 - 7,3%	52
Ar atmosférico de Hong Kong.	Hidrocarbonetos, halo-carbonetos e compostos carbonilados.	Derivatização com 2,4-dinitrofenilhidrazona.	CLAE	Adota precisão e exatidão da USEPA.		8
Ar atmosférico	Aldeídos, Cetonas, ácidos orgânicos, entre outros.	Adsorção em Tenax TA e Carboxen 569 e dessorção térmica.	CG / EM	ND	ND	82
Ar atmosférico da Suécia	Compostos com propriedades carcinogênicas (aldeídos e cetonas).	Derivatização com 2,4-DNPH	CLAE-UV	ND	9,9-27,7%	83

Tabela 7– Métodos analíticos utilizados para análise de compostos carbonilados e carboxilados em matrizes sólidas líquidas e gasosas derivadas do petróleo ou de interesse de sua indústria.

Analito	Técnica de Pré-Tratamento	Técnica Analítica	Limite de Detecção	RSD	Referência	
Ar atmosférico			Aldeídos = 0,11 - 0,15 ng/m ³ (matriz gasosa)			
Gases de exaustos automotivos	Aldeídos e ácidos carboxílicos.	Amostra coletada por <i>SPME</i> com derivatização utilizando pentafluorfenilhidrazina (aldeídos) e pentafluorbenzilhidrazina (ácidos carboxílicos).	CG-ECD	Ácidos Carboxílicos = 0,028-0,0185 µm (matriz aquosa)	<10%	55
Respiração humana			Ácidos Carboxílicos = 20,16-271,1 µg.m ³ (matriz gasosa)			
Matrizes aquosas						
Matriz aquosa						
Misturas de reações industriais	Ácidos carboxílicos.	Não utilizada.	CLAE-UV	20-35 g/L	0,4 - 3,5 %	54
Matrizes aquosas	Compostos orgânicos incluindo ácidos alifáticos.	Extração com fluido supercrítico.	CG	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻⁷ %m	19%	53

Tabela 7– Métodos analíticos utilizados para análise de compostos carbonilados e carboxilados em matrizes sólidas líquidas e gasosas derivadas do petróleo ou de interesse de sua indústria.

Analito	Técnica de Pré-Tratamento	Técnica Analítica	Limite de Detecção	RSD	Referência	
Etanol como combustível Brasileiro.	Formaldeído. FIA	Espectrofotometria	30 µg.L	2,2%	19	
Óleo ou álcool de destilarias Brasileiras.	Fusel Álcoois, ésteres e compostos carbonílicos.	Derivatização com 2,4-DNPH.	CG e CLAE.	ND	1,45 -2,35	84
PET	Acetaldeído entre outros	Headspace a elevada temperatura. Extração por solvente 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-iso-propanol e iso-propanol	CG-DIC	ND	ND	85
Embalagens flexíveis multicamadas (celulose, polietileno, alumínio, polietileno)	Compostos carbonilados e carboxilados entre outros.	Extração por <i>HS-SPME</i> em múltiplos estágios	CG / EM	ND	ND	86, 87, 88, 89

Tabela 7– Métodos analíticos utilizados para análise de compostos carbonilados e carboxilados em matrizes sólidas líquidas e gasosas derivadas do petróleo ou de interesse de sua indústria.

Analito	Técnica de Pré-Tratamento	Técnica Analítica	Limite de Detecção	RSD	Referência	
Polietileno de alta densidade (PEAD)	Compostos causadores de <i>off-flavor</i> ; aldeídos, cetonas e ésteres, entre outros.	Purge and Trap utilizando tenax como adsorvente e água como solvente.	CG / EM CG-IV (Confirmação de grupos funcionais do polímero)	ND	ND	90
PET	Compostos carbonilados e carboxilados entre outros	Headspace estático a alta temperatura. Extração com diclorometano ou etanol. Extração com fluido supercrítico.	CG / EM	ND	ND	91
PET	Mistura de contaminantes: Ésteres, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos e clorocarbonetos.	Extração com diclorometano.	CG / EM	ND	ND	92

Tabela 7– Métodos analíticos utilizados para análise de compostos carbonilados e carboxilados em matrizes sólidas líquidas e gasosas derivadas do petróleo ou de interesse de sua indústria.

Analito	Técnica de Pré-Tratamento	Técnica Analítica	Limite de Detecção	RSD	Referência	
Água de diferentes processos industriais.	Ácidos carboxílicos alifáticos	Acidificação a pH 2,5	CLAE – APCI-EM	0,01-0,83 µg.L	2,31-7,92%	93
Derivados da biomassa						
Gases formados durante processo de extrusão de polietileno de baixa densidade (PEBD).	Compostos carbonilados e carboxilados entre outros.	Adsorção em tenax, seguida por dessorção térmica com deslocamento simultâneo.	CG / EM	ND	ND	14

ND= Não disponível

Capítulo 3 - Metodologia e Desenvolvimentos Experimentais

3.1 Fluxograma de trabalho

A seqüência das etapas do desenvolvimento experimental é apresentada na Figura 10.

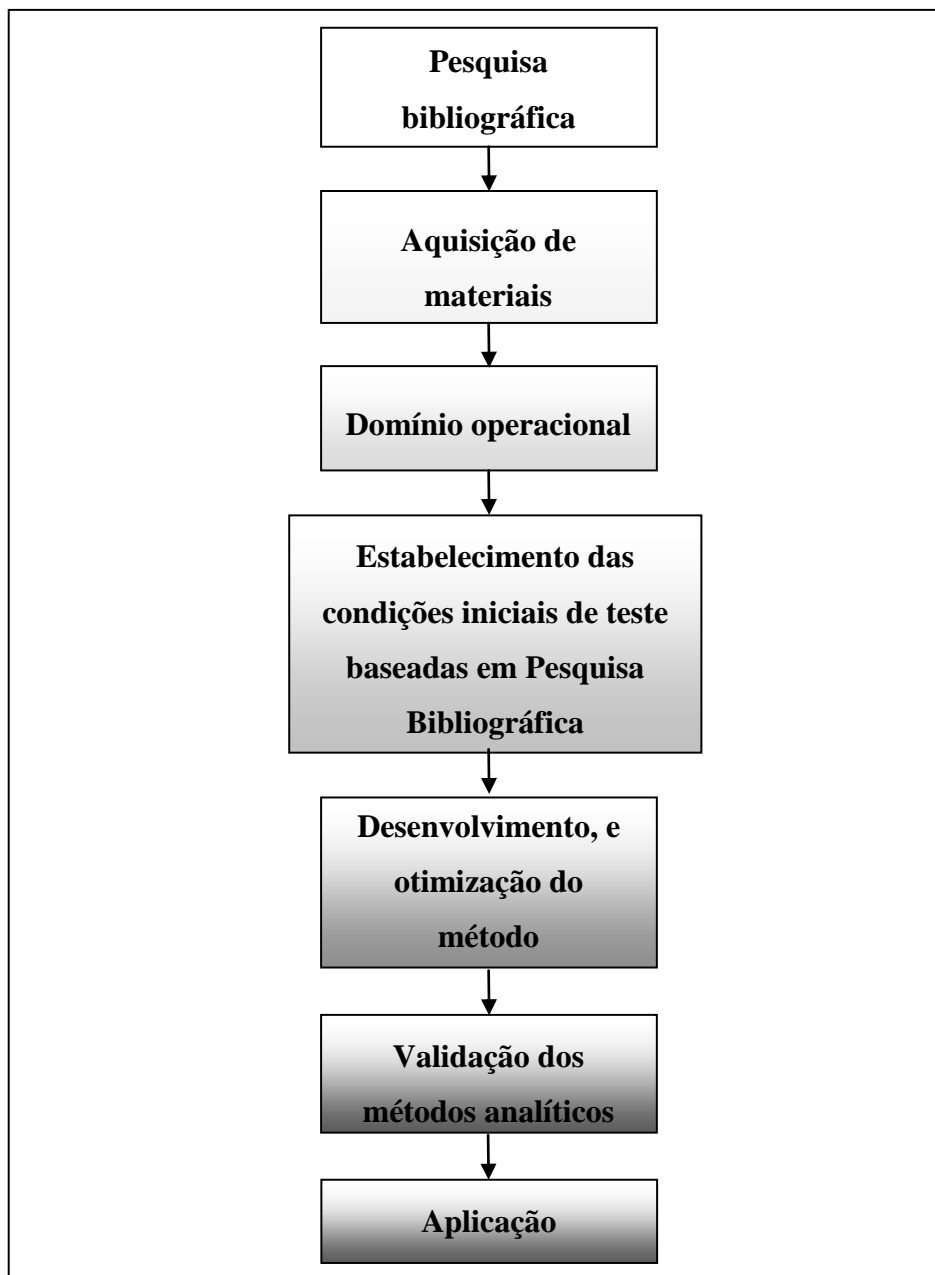


Figura 10 – Fluxo de trabalho para desenvolvimento analítico.

3.2 Condições Experimentais

3.2.1 Localização

Os métodos foram desenvolvidos e aplicados no Laboratório de Controle de Qualidade da Unidade de Insumos Básicos da Braskem S.A.

A Braskem é a maior empresa petroquímica da América Latina e está entre as cinco maiores indústrias brasileiras de capital privado, com um faturamento bruto de R\$ 19,5 bilhões em 2009. Com uma produção total de 15 milhões de toneladas de resinas, petroquímicos básicos e intermediários, gera cerca de 4.000 empregos diretos. A empresa é controlada pelo grupo Odebrecht, com 28 fábricas localizadas em Alagoas, Bahia, Rio de Janeiro, São Paulo e Rio Grande do Sul, além de 3 unidades industriais nos Estados Unidos. Possui 23 laboratórios e 8 plantas pilotos. No segmento de resinas termoplásticas, em que é líder nas Américas, produz polietileno, polipropileno e PVC, ocupando respectivamente 52%, 54% e 50% do mercado doméstico. Em Camaçari, estão localizadas 6 fábricas, sendo 1 Unidade de Insumos Básicos, 1 Planta de PVC, 3 Plantas de Poliolefinas e 1 Planta de Cloro-Soda.

A Unidade de Insumos Básicos da Bahia produz petroquímicos básicos como eteno, propeno, benzeno, tolueno e isopreno, utilizando a nafta como matéria-prima principal.

3.2.2 Pesquisa bibliográfica

Foi realizada uma ampla pesquisa bibliográfica sobre o tema do trabalho, assim como técnicas correlatas que poderiam ser aplicadas ao trabalho proposto. Para tanto, foram utilizadas diversas fontes de pesquisa como bases de dados Dialog (disponível na Braskem) e Web of Science (disponível para pesquisadores na UFBA).

3.2.3 Aquisição de materiais

Foram adquiridos pela Braskem os reagentes e materiais necessários à condução dos estudos propostos. A lista completa encontra-se na sessão 3.2.5.2, página 97.

3.2.4 Domínio operacional

Durante o estudo preliminar dos parâmetros operacionais e sistemas analíticos, foi avaliado também o etanol, além das matrizes de hidrocarbonetos derivadas do petróleo como a nafta, o eteno e o propeno, visto que além da origem fóssil, as resinas podem ser geradas a partir de matéria-prima renovável como o etanol extraído da cana de açúcar. Além disso, a avaliação do teor de compostos carbonílicos e carboxílicos é também uma demanda da indústria de combustíveis e bioaditivos para a gasolina como o etanol e o etil-terc-butil-éter (ETBE) respectivamente, visto serem responsáveis pela aceleração do processo corrosivo em motores automotivos. O etanol não apenas é matéria-prima para a produção de eteno verde como também é insumo para a fabricação de ETBE, produto final comercializado como aditivo pela Braskem em seu portfólio.

3.2.5 Amostras, Reagentes e Padrões Utilizados

3.2.5.1 Amostras

Para o desenvolvimento dos estudos envolvendo matrizes líquidas foram coletadas amostras de nafta bruta dos tanques de recebimento de matéria-prima petroquímica provenientes da Petrobrás e/ou importadas de origens diversas (Venezuela, Argélia, etc...). A origem da nafta não influencia no resultado dos testes, visto terem sido realizadas análises do branco de todas as amostras utilizadas para preparação dos padrões por adição-padrão. Cada amostra foi acondicionada em cilindro de aço inoxidável de 1 litro a fim de evitar a perda por volatilização dos constituintes leves presentes. Os cilindros foram resfriados em freezer a 4°C, e as amostras transferidas para 2 garrafas de vidro de 500 mL cada. As amostras foram separadas em duas garrafas tendo em vista a necessidade em manter uma delas inviolada, o que permitiria utilizá-la como testemunha na realização de algum ensaio que porventura se mostrasse suspeito. A amostra contida na outra

garrafa foi utilizada para preparação de uma solução estoque de 1000 mg.g^{-1} de cada contaminante carbonílico e carboxílico estudado em n-hexano, a partir da qual foram realizadas diluições para obtenção de padrões contendo $100,0 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$, $10,0 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ e $1,0 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ dos analitos.

As amostras de nafta coletadas em frascos limpos e secos foram mantidas e armazenadas a 4°C até cerca de 1h antes da análise ou preparo do padrão.

As amostras de eteno e propeno foram coletadas em cilindros de aço inoxidável até cerca de 1dia antes da análise. Entretanto, vale ressaltar que uma vez preparado o padrão, este foi utilizado no prazo máximo de 2 dias a partir da data do preparo.

As amostras de nafta, propeno e eteno foram coletadas a partir dos tanques de estocagem de matéria-prima e produto final da Braskem.

3.2.5.2 Reagentes

Os reagentes ácido fórmico ($\geq 98,0\% \text{ m/m}$), ácido acético ($\geq 99,8\% \text{ m/m}$), ácido propiônico ($\geq 99,0\% \text{ m/m}$), ácido butanóico ($\geq 99,0\% \text{ m/m}$), ácido pentanóico ($\geq 98,0\% \text{ m/m}$), formaldeído (solução aquosa contendo $35\% \text{ m/m}$ do ácido), acetaldeído ($\geq 99,0\% \text{ m/m}$), propionaldeído ($\geq 98,0\% \text{ m/m}$), butiraldeído ($\geq 99,0\% \text{ m/m}$), pentanaldeído ($\geq 98,0\% \text{ m/m}$), acetona ($\geq 99,8\% \text{ m/m}$), etanol ($\geq 99,8\% \text{ m/m}$) e n-hexano ($> 99\% \text{ m/m}$) foram adquiridos da Merck. Os reagentes 2-pentanona ($\geq 99,0\% \text{ m/m}$) e n-decano ($99,5\% \text{ m/m}$) foram adquiridos da Sigma Aldrich e a 2-butanona ($\geq 99,0\% \text{ m/m}$) da Vetec.

O eteno ($99,9\% \text{ m/m}$) e o propeno ($99,5\% \text{ m/m}$) utilizados foram originários dos processos produtivos da Unidade de Insumos Básicos - Bahia da Braskem .

Os gases especiais hidrogênio 4.5, ar sintético 4.7, nitrogênio 4.5 e hélio 5.0 foram fornecidos pela White Martins.

A água ultrapura utilizada foi obtida em purificador modelo Milli Q da Milipore.

3.2.5.3 Padrões

Para a determinação do teor dos ácidos carboxílicos C1-C5, foi inicialmente preparado um padrão contendo 1% m/m de cada um dos analitos em matriz etanol, n-hexano, propeno e nafta e estes padrões foram diluídos para $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

O mesmo procedimento foi adotado para os padrões de aldeídos e cetonas que foram utilizados para desenvolvimento de métodos por CLAE, CG / DIC, CG Dean Switch e CG / EM.

Preparo do Padrão Gasoso

Para preparação do padrão gasoso, um cilindro de aço inoxidável descontaminado foi pesado para coleta do gás a ser utilizado como a matriz do padrão. Após a coleta, o cilindro foi novamente pesado e a massa de gás determinada por diferença.

O procedimento de descontaminação do cilindro inclui lavagem com solução de ácido nítrico 1:1 (v/v) até eliminação completa de resíduos, posteriormente o cilindro foi lavado com água desmineralizada e finalmente com etanol para facilitar a secagem em estufa à temperatura mínima de 110°C .

O padrão líquido foi preparado em matriz estável e não reativa com a matriz gasosa contendo todos os analitos. Após o cálculo do volume do padrão líquido a ser injetado no padrão gasoso realizou-se a injeção com uma seringa de no máximo 1mL, capaz de suportar a alta pressão do cilindro.

A injeção do padrão líquido no cilindro foi realizada em capela e com os equipamentos de proteção individual; avental, óculos de segurança e luvas, a fim de evitar acidentes.

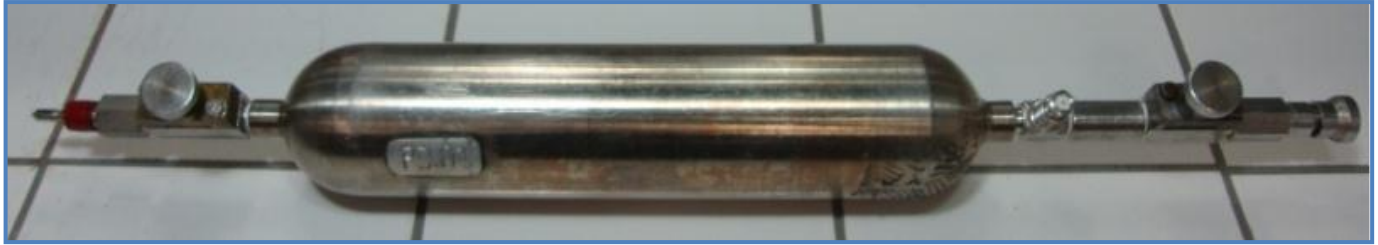


Figura 11 – Cilindro de aço inoxidável adaptado para preparo de padrão gasoso.

A partir da massa do padrão líquido adicionado e da massa de gás calculou-se a concentração dos componentes adicionados no padrão gasoso.

Visando garantir as condições de segurança para o preparo do padrão gasoso, bem como a qualidade do mesmo foram adotadas as seguintes precauções:

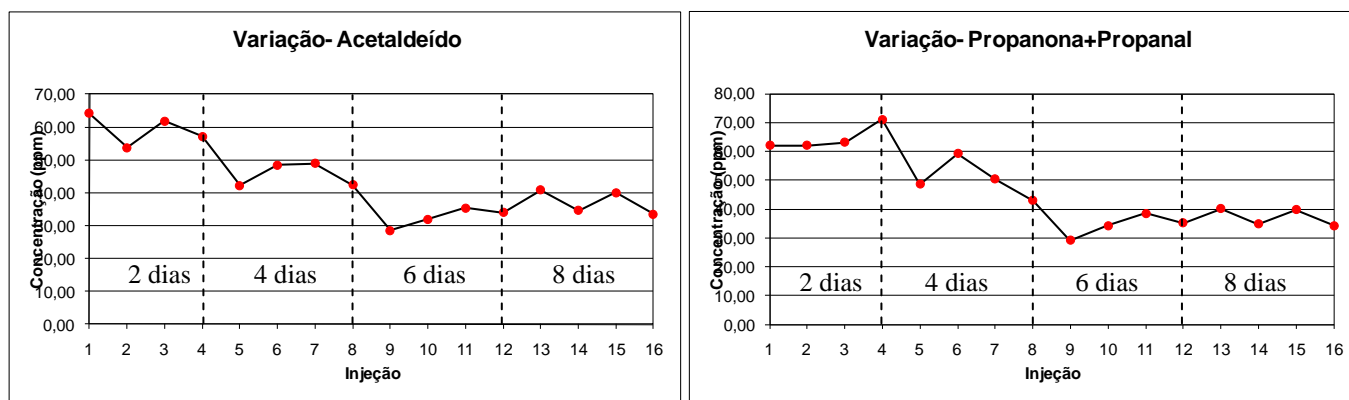
- O cilindro não foi completamente preenchido com a matriz gasosa liquefeita, a fim de evitar a ruptura do cilindro por expansões volumétricas por variação de temperatura;
- O cilindro foi homogeneizado antes das injeções, visando promover um melhor equilíbrio das fases líquida e gasosa. A distribuição dos componentes entre as fases se dá em função da solubilidade dos constituintes voláteis, sendo proporcional à pressão parcial destes constituintes na fase gasosa, que está em equilíbrio com o líquido, de acordo com a lei de Henry.

Vale ressaltar que uma vez que o cilindro não está completamente preenchido ocorre o equilíbrio das fases líquido e vapor. A distribuição dos componentes nessas fases se dá em função da solubilidade dos constituintes voláteis, sendo proporcional à pressão parcial destes constituintes na fase gasosa, que está em equilíbrio com o líquido.

Todas as amostras e padrões permaneceram em freezer a 4°C até o momento da análise, quando as mesmas foram retiradas e mantidas à temperatura ambiente até o alcance do equilíbrio. Para validação dos métodos e realização de ensaios quantitativos os padrões foram preparados e imediatamente utilizados, não excedendo 48 horas entre preparo e uso.

Para a preparação dos padrões gasosos foi escolhida a matriz propeno em função das melhores condições de coleta do ponto de amostragem, o qual apresenta menor pressão (7kgf/cm^2) que a matriz eteno (47kgf/cm^2). Desta forma, a pressão exercida contra a seringa no processo de dopagem dos analitos torna-se menor e consequentemente o preparo do padrão mais seguro.

O prazo de validade da amostra foi definido através de 16 injeções consecutivas realizadas a cada 2 dias ao longo de 8 dias com 4 injeções por dia por quatro diferentes analistas. A necessidade de utilização do padrão no prazo máximo de 48 horas deve-se a perda de concentração do analito no mesmo, o que pode ser evidenciado no teste de estabilidade de um padrão de aldeídos e cetonas em propeno apresentado na figura 12.



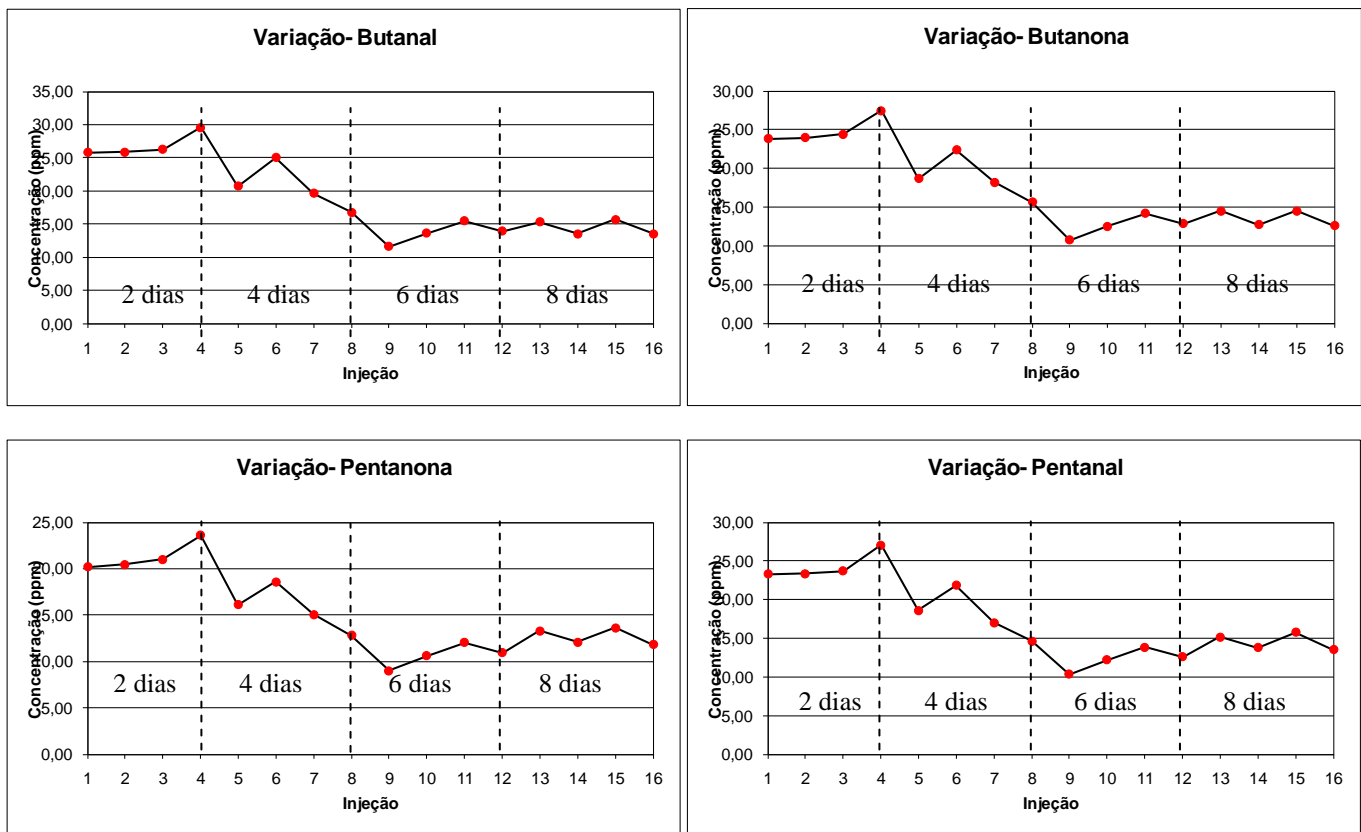


Figura 12 – Gráficos dos testes de estabilidade do padrão gasoso

3.2.6 Vidraria e materiais

As vidrarias utilizadas nos ensaios foram lavadas em máquina de lavar modelo Miele inicialmente com água e detergente líquido apropriado, com baixa formação de espuma e agentes de desinfecção aprovados pelo fabricante. A espuma pode ter efeito adverso na desinfecção e no processo de limpeza, por isso deve ser evitada. Posteriormente as vidrarias foram enxaguadas abundantemente com água deionizada e em seguida lavadas novamente com etanol para auxiliar na secagem do material.

3.2.7 Técnicas Analíticas

3.2.7.1 Cromatografia em Fase Gasosa com sistema de detecção por ionização em chama

Inicialmente, foram realizados alguns testes baseados em resultados das pesquisas bibliográficas e informações dos fabricantes das colunas cromatográficas para métodos analíticos visando à determinação de compostos carbonilados e carboxilados em diferentes matrizes, além da experiência prévia com as matrizes de hidrocarbonetos estudadas. Estes testes tiveram como objetivo obter o domínio dos parâmetros operacionais dos sistemas nos equipamentos de cromatografia gasosa com sistema de detecção por ionização em chama controlada pela Workstation Varian (CP3900) e cromatógrafo em fase gasosa modelo HP6890 fabricado pela Agilent Technologies e controlado por Chemstation.

Foram testadas três diferentes colunas cromatográficas capilares para a determinação do teor de aldeídos e cetonas:

- 100% metil-polisiloxano - CP SIL 5CB (15m x 0,25mm x 0,25 μ m) fabricada pela Varian
- 5% fenil e 95% polisiloxano - DB-5 (50m x 0,32mm x 0,52 μ m) fabricada pela Varian
- Metil- feinil-cianopropil-polisiloxano - DB-624 (75m x 0,53 mm x 30 μ m) fabricada pela J&W

Para a separação e determinação dos ácidos monocarboxílicos foram testadas as colunas HP-1, HP-5 e DB-624, não tendo sido obtida resolução adequada para a quantificação dos analitos. Foi então adotada a coluna cromatográfica fabricada especificamente para a determinação de ácidos.

- Polietileno glycol modificada - CP-FFAP CB *for free fatty acids* (25m x 0,32 mm x 0,30 μ m) fabricada pela Varian

Para tanto, foram injetados os analitos individualmente para confirmação dos tempos de retenção dos mesmos e avaliação preliminar da possível ocorrência de co-eluições. Entretanto, vale ressaltar que o comportamento do analito puro pode diferir do mesmo na matriz. A fim de avaliar essa influência, também foram injetadas as matrizes visando a confirmação da isenção dos analitos, e posteriormente uma solução com cada analito separadamente.

A coluna DB-624 apresentou, nas condições do teste, a melhor separação dos aldeídos e cetonas presentes nos hidrocarbonetos entre as colunas cromatográficas avaliadas. No entanto, visto que a intenção inicial era a determinação simultânea dos aldeídos e cetonas e considerando que o butanal co-elui com o n-hexano na coluna DB-624, foi decidida a substituição do n-hexano por n-decano. Já para a determinação dos ácidos carboxílicos foi mantido o n-hexano como matriz, visto ser este reagente mais barato, além de estar presente na nafta em concentrações significativas.

Concluída a avaliação qualitativa para a determinação dos compostos carbonilados voláteis (aldeídos e cetonas), foi preparado um padrão quantitativo de concentração elevada (0,1 %m/m) a fim de confirmar se as condições testadas eram adequadas à determinação. O mesmo procedimento foi adotado para os compostos carboxílicos voláteis (ácidos monocarboxílicos).

A partir dos padrões concentrados (0,1% m/m) foram preparados por diluição padrões de concentração dos analitos de aproximadamente $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para matrizes líquidas e $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para matrizes gasosas.

Ainda nesta etapa, foi observado o comportamento do sistema utilizando as ferramentas instrumentais e analíticas disponíveis:

- (i) Simulação em software disponível na Braskem (Mxlator – desenvolvido pela Agilent Technologies);
- (ii) Variações na programação do forno;
- (iii) Temperatura do injetor (cuidados visando evitar reações dos aldeídos);

- (iv) Volume de amostra injetado;
- (v) Recursos do software: integração (área ou altura de pico), função de calibração, visualização gráfica, etc;

Todas as calibrações foram realizadas por padronização externa.

Após definidas as condições ótimas de trabalho para as matrizes líquidas (n-hexano e n-decano) e gasosa (propeno) puras dopadas com os analitos, foram então testadas a resposta do sistema para misturas complexas de hidrocarbonetos derivadas do petróleo. A nafta foi adotada como matriz para preparação de novos padrões. De forma análoga foram preparados padrões de concentrações elevadas (1% m/m) e este diluído a $100 \mu\text{g.g}^{-1}$.

3.2.7.2 Cromatografia em Fase Gasosa com Sistema analítico Dean Switch

O sistema analítico Dean Switch é fabricado pela Agilent Technologies e comercializado como solução customizada para determinações de compostos oxigenados em hidrocarbonetos, inserido em um cromatógrafo em fase gasosa modelo HP6890 com sistema de detecção por ionização em chama. O mesmo consiste em uma pré-coluna apolar (DB-1) seguida por uma coluna polar (Lowox) incluindo sistemas de válvulas que possibilitam a realização de *backflush* do sistema pós separação dos hidrocarbonetos, eliminando-os através de válvula de purga, ao mesmo tempo em que envia para análise na segunda coluna (polar) os compostos oxigenados presentes na matriz (Figura13).

Visto já estar previamente configurado, esse sistema não permite grandes modificações/otimizações em seu processo analítico, sendo possível apenas manipular o volume de amostra, temperatura do injetor e temperatura do detetor, além dos parâmetros de integração após geração do cromatograma. A fim de otimizar a produtividade analítica foi instalado um injetor automático e sistema de injeção de amostra gasosa.

Inicialmente foram realizadas análises das matrizes, visando assegurar que não estivessem presentes nas matrizes analisadas os compostos oxigenados de interesse, além dos demais já identificados pelo sistema Dean Switch (alcoóis, éteres, ésteres) ou ainda que, uma vez presentes, não co-eluissem com os analitos. Também foram analisadas as matrizes dopadas com concentrações de no máximo $200 \mu\text{g.g}^{-1}$ de cada um dos oxigenados, inclusive os normalmente encontrados em matrizes petroquímicas, tais como: metil terc-butil éter (MTBE), etil terc-butil éter (ETBE), metanol, etanol, dietiléter (DEE) e terc-butil álcool (TBA).

Tendo sido confirmada a separação de todos os analitos nas condições de trabalho propostas pelo fabricante do sistema Dean Switch, foram preparados padrões quantitativos contendo aldeídos e cetonas nas matrizes n-hexano ($2 \mu\text{g.g}^{-1}$), nafta ($10 \mu\text{g.g}^{-1}$) e propeno ($2 \mu\text{g.g}^{-1}$). O sistema foi calibrado por padronização externa e em seguida validado.

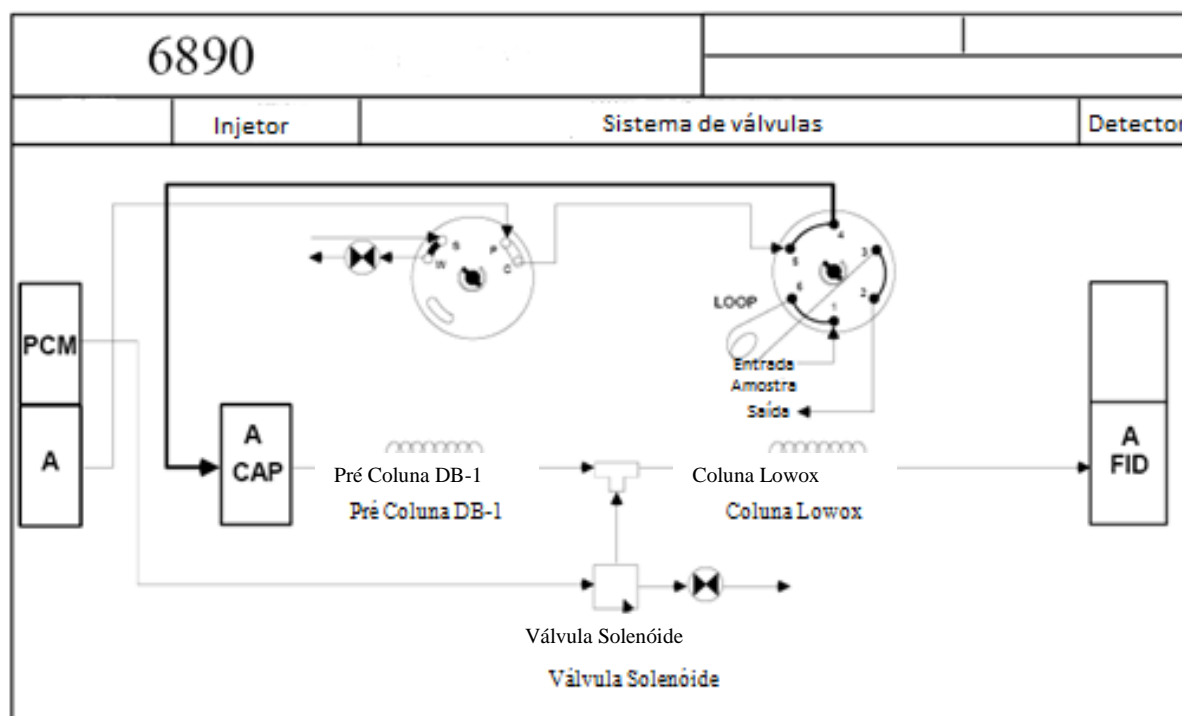


Figura 13 – Esquema geral do sistema analítico comercial para análise de compostos oxigenados fabricado pela Agilent Technologies, com a configuração das colunas

3.2.7.3 Cromatografia em Fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

Para a realização dos testes iniciais por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas foram adotadas preliminarmente as melhores condições analíticas obtidas para o CG / DIC. Contudo, a coluna cromatográfica que apresentou melhores resultados com CG / DIC foi megabore (0,53 μm de espessura de filme), não podendo ser empregada para determinações no CG / EM. Isso ocorre em função da necessidade de manutenção do vácuo no CG / EM, visto haver interrupção abrupta do funcionamento da bomba de vácuo e conseqüentemente da análise para colunas com diâmetros superiores a 0,32 μm . Desta forma foi adotada uma coluna de mesma fase e diferente diâmetro interno e espessura de filme (DB624 - 60m x 250 μm x 1,5 μm).

Após instalada a coluna DB-624 foi realizado autotune a fim de verificar os seguintes parâmetros (Figura 14):

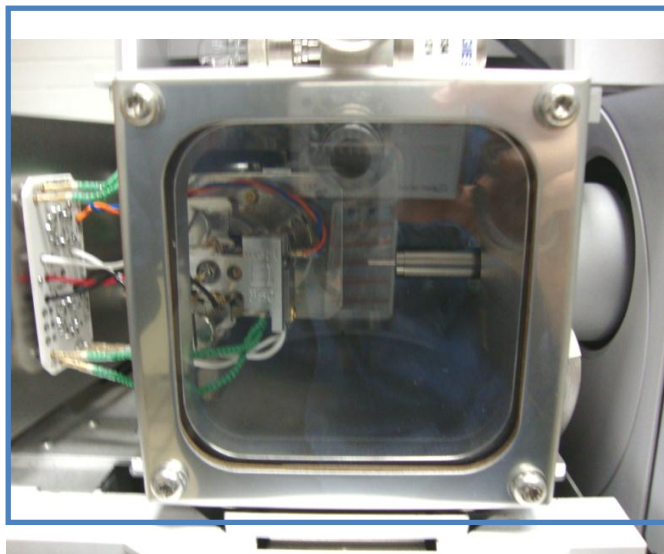


Figura 14 - Vista lateral para instalação de coluna cromatográfica cuja extremidade dista 1mm da entrada da fonte de íons.

- Verificação de umidade: baixa concentração de umidade medida pela relação entre os fragmentos 19/18 (água protonada/ água). O ideal é que a concentração esteja abaixo de 20%;
- Verificação de ar: determinada pela largura do fragmento 28 do nitrogênio;
- Verificação da foto-multiplicadora, cuja operação varia de 1400 a 2300 volts;

- Verificação da calibração: avaliação de consistência da razão massa/carga do FC-43 (perfluortributilamina). O sistema realiza o pré-ajuste para os fragmentos 69, 414 e 614 e posteriormente a calibração para os fragmentos 131, 264, 414, 464, 502 e 614. O sistema considera a calibração aprovada até 2 u.m.a.;
- Ajuste da energia: quanto maior a energia maior a fragmentação. Para impacto de eletrons utiliza-se 70 ev e para ionização química 15ev;
- Repeller: voltagem que repele os ions direcionando-os para o quadrupolo. Quanto maior for esse valor, mais rápido os ions deixam a fonte, porém perde-se resolução para as massas baixas. Se essa energia for muito baixa perde-se sensibilidade.
- Ions Focus: regula a voltagem das lentes do Ion Focus. Essa voltagem afeta diretamente a abundância.
- EntLens: valor que determina a massa dos íons.
- EntOffs: é uma voltagem constante que é aplicada nas lentes. Quanto maior esse valor maior a sensibilidade para massas baixas sem afetar as massas altas.
- Eletromultiplicadora (EM) Volts: voltagem do EM. Quanto maior essa voltagem maior a sensibilidade, porém reduz a vida do EM.

O espectrômetro de massas utilizado para os testes preliminares foi o Íon Trap Saturno 2000 fabricado pela Varian. Entretanto os métodos foram desenvolvidos e validados no espectrômetro de massas Quadrupolo 5975 C inert MSD fabricado pela Agilent Technologies e recém adquirido pela Braskem.

Inicialmente a varredura no quadrupolo se deu em modo SCAN, confirmando-se o íon molecular e pico base, além da avaliação crítica dos principais fragmentos. A seguir foi selecionado o modo SIM incluindo os íons moleculares e picos bases dos analitos, refinando a busca na biblioteca NIST MS Search 2.0, assegurando a identificação inequívoca e quantificação dos analitos.

Preliminarmente foram ajustados alguns parâmetros operacionais visando o aumento do sinal analítico e redução do sinal de background. Para a otimização do método foram variadas as seguintes condições instrumentais:

- Restrição da varredura espectral de 28 à 120;
- Variações dos parâmetros de integração, assegurando que o detetor estivesse desligado no momento da eluição do solvente/ matriz.

Foram utilizados padrões, similares aos preparados para CG / DIC, dos compostos carbonilados de interesse em matriz propeno (padrão concentrado de 1% m/m diluído para $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Vale ressaltar que visando otimizar as condições analíticas foi instalada uma válvula de injeção de gás de 1mL (Figura 15). Esse procedimento foi necessário em função da baixa repetitividade do procedimento anterior que incluía: preparo de padrão em cilindro de aço inoxidável, transferência do mesmo para um bag de 1 litro e coleta utilizando seringa *gastight* da amostra gasosa a ser analisada.

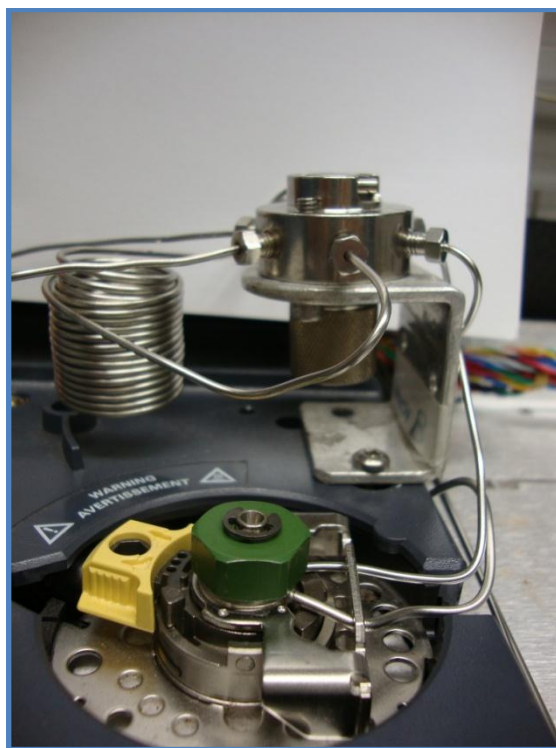


Figura 15 – Foto do corpo da válvula de 6 vias instalada ao lado do injetor para injeção direta das matrizes gasosas a partir do cilindro de aço inoxidável pressurizado.

Para as determinações em matrizes líquidas foi preparado um padrão concentrado (0,1% m/m) de aldeídos e cetonas em etanol e n-decano e estes foram diluídos para $10,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Após definidas as condições ótimas de trabalho para as matrizes líquidas (etanol e n-decano) e gasosa (propeno) puras dopadas com os analitos, foi então testada a resposta do sistema para misturas complexas de hidrocarbonetos derivadas do petróleo. A nafta, foi novamente adotada como matriz para preparação de novos padrões. De forma análoga foram preparados padrões de concentrações elevadas (1% m/m) e estes diluídos a $100,0 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Todas as calibrações foram realizadas por padronização externa.

3.2.7.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Para as determinações cromatográficas dos compostos orgânicos carbonílicos e carboxílicos C1-C5 por cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizado cromatógrafo Varian modelo ProStar 320 com sistema de detecção UV-VIS e módulo de válvula e coluna modelo ProStar 500.

Foram injetados inicialmente a matriz (água) e os analitos puros (aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos) para avaliação do perfil e tempo de eluição. Posteriormente foram preparados padrões de concentrações elevadas (0,1% m/m) em matriz aquosa. Os padrões concentrados em matriz aquosa foram então diluídos para $200 \mu\text{g.g}^{-1}$. Diferentes condições foram estabelecidas para a determinação dos compostos carbonilados e carboxilados.

Foi estudado o comportamento do sistema variando-se as seguintes condições:

- Gradiente de eluição;
- Comprimento de onda;
- Recursos do software: integração (área ou altura de pico), função de calibração, visualização gráfica, etc;

Todas as calibrações foram realizadas por padronização externa.

Após definidas as condições ótimas de trabalho para a matriz aquosa, foi preparado padrão em nafta. Visto não ter sido possível sua determinação por injeção direta foi adotado o procedimento de pré-tratamento da amostra por extração líquido-líquido com água, conforme descrito na seção 3.3.2.

3.2.7.5 Técnicas Analíticas Aplicadas

Todas as análises, após a validação, foram realizadas sem replicata, exceto aquelas que evidenciaram resultados suspeitos. Nestes casos, os ensaios foram repetidos para certificação da veracidade da informação.

Para as investigações dos teores de compostos carbonilados e carboxilados em matrizes líquidas e gasosas foram utilizadas as técnicas de cromatografia em fase gasosa com sistema de detecção por ionização em chama (CG / DIC), cromatografia em fase gasosa utilizando sistema analítico comercial para aplicação em compostos oxigenados Dean Switch, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG / EM).

As tabelas 8 e 9 apresentam um resumo das técnicas e amostras estudadas e validadas neste trabalho.

Tabela 8– Relação das técnicas testadas para a determinação em cada matriz associada ao analito e a etapa de pré-tratamento envolvida.

Técnica	Matriz	Analito	Etapa de Pré-tratamento
CG / DIC/ FFAP	Etanol	Ácidos Monocarboxílicos C1-C5	Injeção direta
CG / DIC/ FFAP	n-Hexano	Ácidos Monocarboxílicos C1-C5	Injeção direta
CG / DIC/ FFAP	Propeno	Ácidos Monocarboxílicos C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC/FFAP	Nafta	Ácidos Monocarboxílicos C2-C5	Injeção direta
CG / DIC/ FFAP	Nafta	Ácidos Monocarboxílicos C2-C5	Extração- Líquido-Líquido
CG / DIC Dean Switch	Nafta	Ácidos Monocarboxílicos C2-C5	Injeção direta
CLAE	Nafta	Ácidos Monocarboxílicos C2-C5	Extração- Líquido-Líquido
CLAE	Nafta	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Extração- Líquido-Líquido
CG / DIC/ DB-624	n-Decano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC/ CP-SIL- 5CB	n-Decano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC/ HP-5	n-Decano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC / DB-624	Etanol	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC / DB-624	n-Hexano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC / DB-624	Propeno	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC / DB-624	Nafta	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC Dean Switch	n-Hexano	Aldeídos e Cetonas C2-C5, ésteres e álcoois	Injeção direta
CG / DIC Dean Switch	Nafta	Aldeídos e Cetonas C2-C5, ésteres e álcoois	Injeção direta
CG / DIC Dean Switch	Propeno	Aldeídos e Cetonas C2-C5, ésteres e álcoois	Válvula de Injeção
CG / EM	n-hexano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Injeção direta
CG / EM	nafta	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Injeção direta
CG / EM	n-decano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Injeção direta
CG / EM	Etanol	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Injeção direta
CG / EM	Propeno	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção

Tabela 9– Relação das técnicas validadas para a determinação em cada matriz associada ao analito e a etapa de pré-tratamento envolvida.

Técnica	Matriz	Analito	Etapa de Pré-tratamento
CG / DIC/ FFAP	Etanol	Ácidos Monocarboxílicos C1-C5	Injeção direta
CG / DIC/ FFAP	n-Hexano	Ácidos Monocarboxílicos C1-C5	Injeção direta
CG / DIC/ FFAP	Propeno	Ácidos Monocarboxílicos C2-C5	Válvula de Injeção
CLAE	Nafta	Ácidos Monocarboxílicos C2-C5	Extração- Líquido-Líquido
CG / DIC/ DB-624	n-Decano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC/ CP-SIL-5CB	n-Decano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC/ HP-5	n-Decano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC / DB-624	Etanol	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC / DB-624	Propeno	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC Dean Switch	n-Hexano	Aldeídos e Cetonas C2-C5, ésteres e álcoois	Injeção direta
CG / DIC Dean Switch	Nafta	Aldeídos e Cetonas C2-C5, ésteres e álcoois	Injeção direta
CG / DIC Dean Switch	Propeno	Aldeídos e Cetonas C2-C5, ésteres e álcoois	Válvula de Injeção
CG / EM	n-decano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Injeção direta
CG / EM	Etanol	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Injeção direta
CG / EM	Propeno	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção

3.3 Análises Instrumentais

3.3.1 Cromatografia em Fase Gasosa

3.3.1.1 Detecção por Ionização em Chama (DIC)

3.3.1.1.1 Determinação de ácidos carboxílicos em matrizes líquidas e gasosas.

As determinações dos ácidos carboxílicos presentes nas amostras de eteno e propeno (matrizes gasosas), além de nafta, n-hexano e etanol (matrizes líquidas) foram realizadas em cromatógrafo em fase gasosa modelo CP3900 fabricado pela Varian Inc. (Estados Unidos) e controlado por computador (workstation). Posteriormente as condições foram replicadas para um cromatógrafo em fase gasosa HP-7890A fabricado pela Agilent Technologies, acoplado ao injetor automático modelo 7683B e controlado pelo sistema Atlas (Software de Cromatografia da Thermo Electron

Corporation), onde a validação do método foi realizada. As condições analíticas utilizadas para o cromatógrafo CP-3900 estão reportadas na Tabela 10 e diferem do HP-7890 apenas quanto ao volume de amostra líquida injetado, o qual foi substituído de 1,0 µL para 3,0 µL, a fim de aumentar a sensibilidade do método. Vale ressaltar que foi utilizado o software gratuito oferecido pela Agilent (Mxlator) para avaliação do volume de vapor gerado no liner pelo volume de amostra injetada, avaliando a compatibilidade com o volume do liner do equipamento:

Tabela 10– Parâmetros utilizados para realização das análises cromatográficas em fase gasosa de ácidos carboxílicos com detecção por ionização em chama em matrizes líquidas e gasosas.

Parâmetro	Condição de Trabalho
Detetor	Ionização em chama (DIC)
Coluna cromatográfica	CP-FFAP CB <i>for free fatty acids</i> 25m x 0,32 mm x 0,30 µm (Varian)
Gás de arraste	Hidrogênio
Programação de temperatura	60°C (1 min) – 12°C/min – 160°C (1,5 min)
Range (sensibilidade)	12
Temperatura de injetor (°C)	150
Temperatura do detetor (°C)	250
Razão do split	20
Fluxo da coluna (mL/min)	3
Volume de amostra injetado	1 µL (amostra líquida) para CP3900 3 µL (amostra líquida) para HP7890A 2 mL (amostra gasosa)
Vazão de make up – N ₂ (mL/min)	25
Vazão de hidrogênio para chama	30
Vazão de ar para chama	400
Tempo de análise (min)	10,83

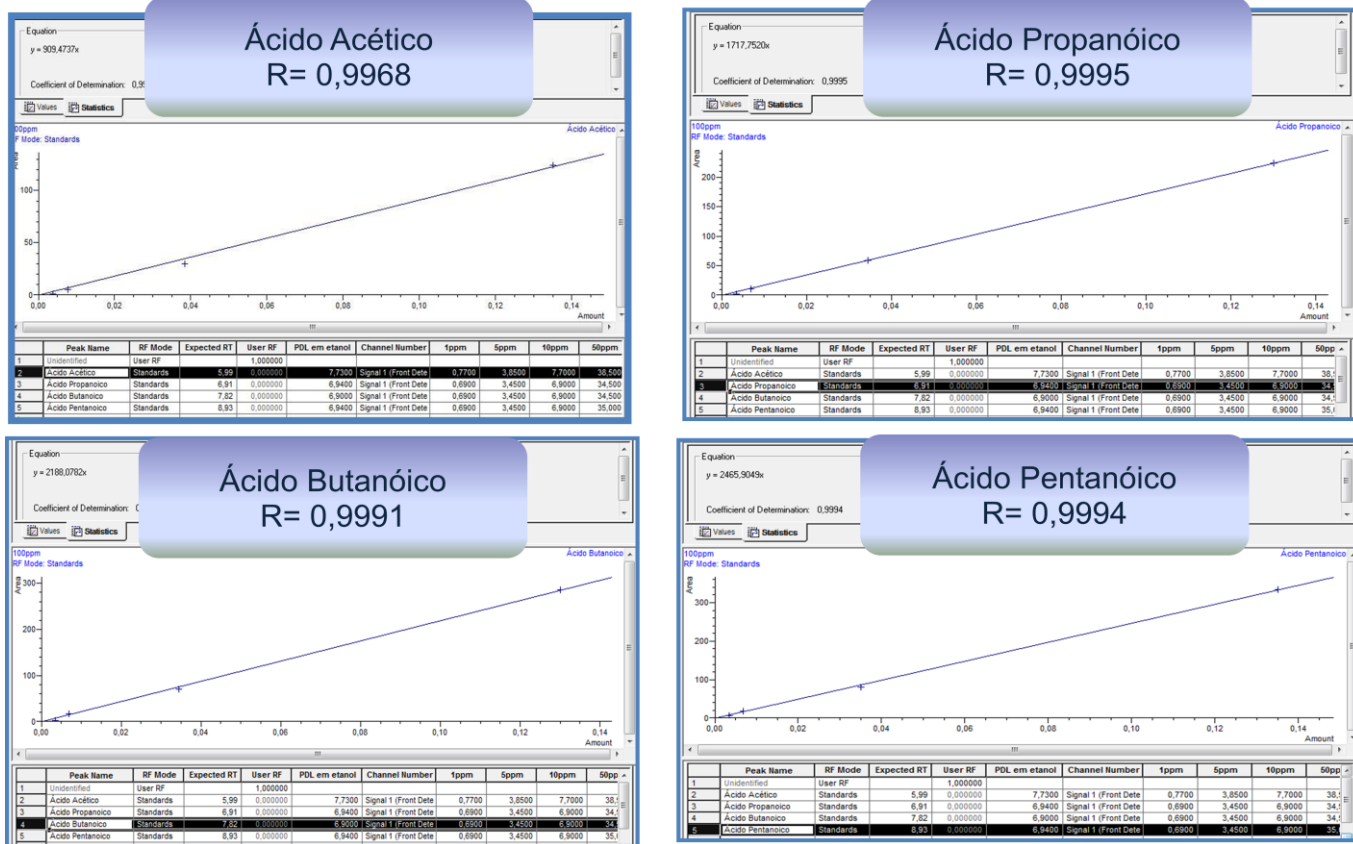


Figura 16 –Curvas de calibração para a determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz n-decano por CG DIC

3.3.1.1.2 Determinação de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas e gasosas.

As determinações dos aldeídos e cetonas presentes nas amostras de eteno e propeno (matrizes gasosas), além de n-hexano, n-decano, etanol e nafta (matrizes líquidas) foram ainda realizadas em cromatógrafo em fase gasosa modelo HP6890 fabricado pela Agilent Technologies (Estados Unidos) e controlado por computador (Chemistation). Visando identificar a coluna cromatográfica mais apropriada para a determinação simultânea dos aldeídos e cetonas estudados, foram testadas as colunas cromatográficas capilares CP-SIL 5 CB, DB-5 e DB-624 em um cromatógrafo CP-3800 com detecção por ionização em chama, utilizando hidrogênio como gás de arraste. Na Tabela 11 são apresentadas as melhores condições analíticas obtidas para cada uma das colunas cromatográficas estudadas.

Tabela 11– Parâmetros utilizados para realização dos testes cromatográficos em fase gasosa (CG) de aldeídos e cetonas com detecção por ionização em chama (DIC) em matrizes líquidas e gasosas.

Parâmetro	Condição de Trabalho	Condição de Trabalho	Condição de Trabalho
Coluna cromatográfica	CP SIL 5CB 15m x 0,25mm x 0,25 µm Varian	DB-5 50m x 0,32mm x 0,52 µm Varian	DB624 75m x 0,53 mm x 30 µm J&W
Programação de temperatura	45°C (0,2 min) – 10°C/min – 100°C - 40°C/min – 200°C	50°C (0 min) – 5°C/min – 80°C (1 min) – 10°C/min – 150°C	60°C (5 min) – 20°C/min – 220°C
Range (sensibilidade)	11	12	12
Temperatura de injetor (°C)	150	190	150
Temperatura do detetor (°C)	250	300	200
Razão do split	10	50	15
Fluxo da coluna (mL/min)	1	2	5
Volume de amostra injetado	1 µL (amostra líquida)	1 µL (amostra líquida)	3 µL (amostra líquida) 1 mL (amostra gasosa)
Vazão de make up – N ₂ (mL/min)	30	25	30
Vazão de hidrogênio para chama	30	30	30
Vazão de ar para chama	300	300	400
Tempo de análise (min)	8,2	14	14,5

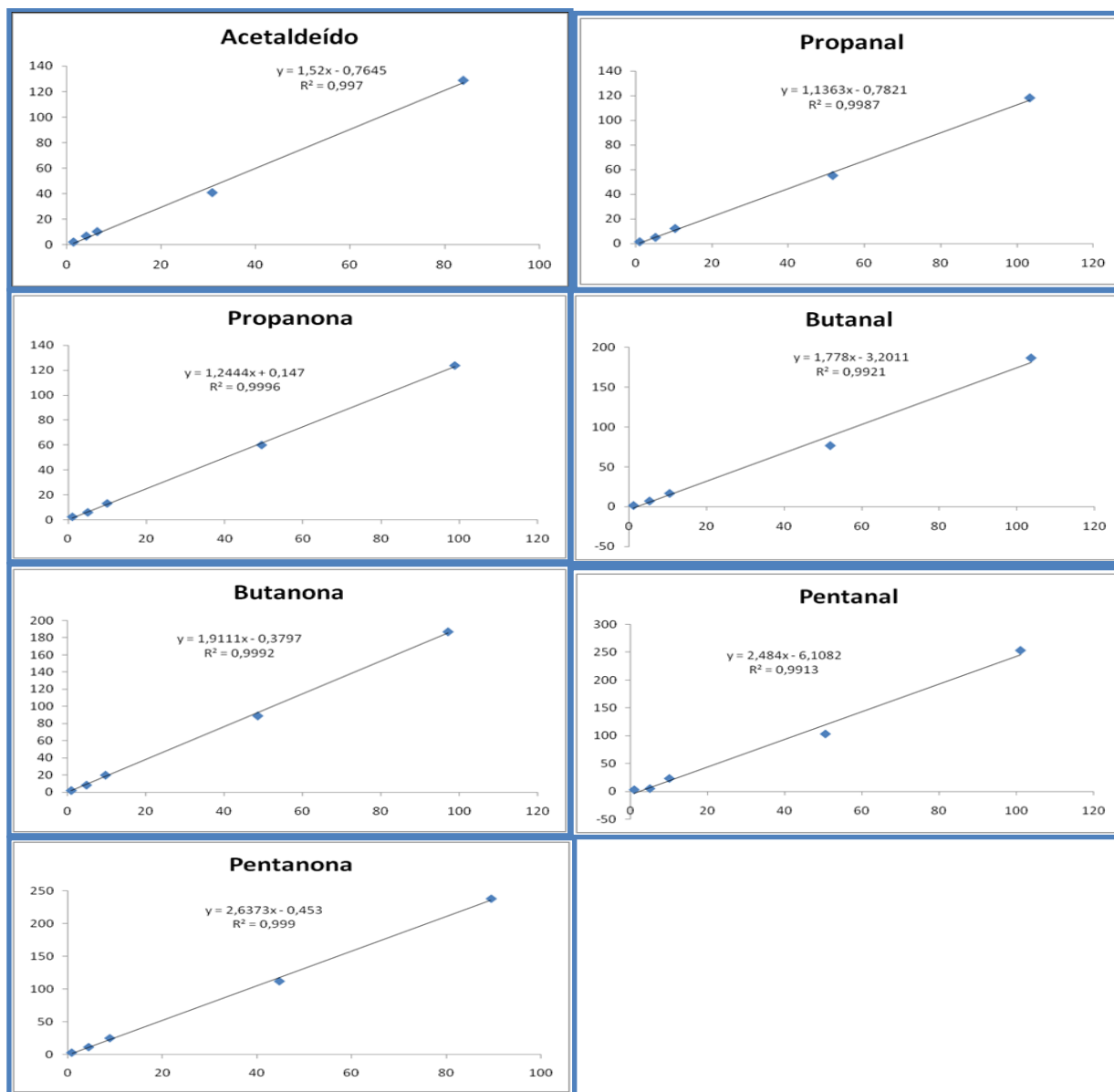


Figura 17 –Curvas de calibração para a determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-decano por CG DIC

3.3.1.2 Cromatografia em Fase Gasosa com Sistema Analítico Dean Switch

3.3.1.2.1 Determinação de ácidos carboxílicos em matrizes líquidas e gasosas.

Para os ensaios visando a determinações dos teores dos ácidos carboxílicos presentes nas amostras de eteno e propeno (matrizes gasosas), ou ainda em n-hexano e nafta (matrizes líquidas) foi utilizado cromatógrafo em fase gasosa modelo HP6890 fabricado pela Agilent Technologies

(Estados Unidos) e controlado por computador (Chemstation) utilizando sistema analítico comercial para análise de compostos oxigenados conforme configuração à seguir. As condições analíticas utilizadas nos testes estão reportadas na Tabela 12.

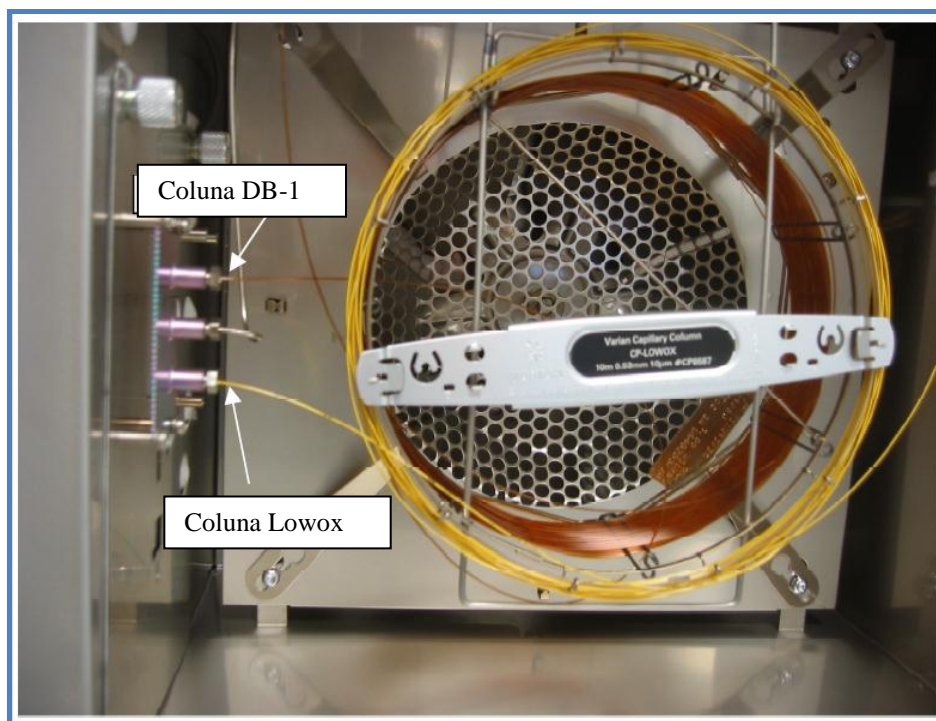


Figura 18 – Foto do forno do cromatógrafo Agilent HP 6890 com detalhe do sistema analítico comercial para análise de compostos oxigenados fabricado pela Agilent Technologies;

Tabela 12– Parâmetros utilizados para realização dos testes cromatográficos em fase gasosa de ácidos carboxílicos com detecção por ionização em chama em matrizes líquidas e gasosas utilizando sistema analítico comercial tipo Dean Switch

Parâmetro	Condição de Trabalho
Detetor	Ionização em chama (DIC)
Coluna cromatográfica	DB-1 Pré coluna - 30m x 0,53 mm x 1,0 µm Metil-silicone J&W Lowox Coluna - 10m x 0,53 mm x 10 µm Varian
Gás de arraste	Hidrogênio
Programação de temperatura	50°C (5 min) – 10°C/min – 240°C (5 min)
Range (sensibilidade)	Auto-range
Temperatura de injetor (°C)	200
Temperatura do detetor (°C)	250
Razão do split	0,5
Programação de pressão da pré-coluna	2,9 Psi (4 min) – 1,9 Psi/min – 1,0 Psi (25 min)
Programação de pressão da coluna Lowox	1,0 Psi (5 min) – 0,11 Psi/min – 2,0 Psi (25 min)
Programação de válvula	4 min – Válvula 3 – Liga 23,99 min - Válvula 3 – Desliga 0,02 min Válvula 2 – Liga 0,22 min Válvula 2 - Desliga
Volume de amostra injetado	1 µL (amostra líquida) 250 µL (amostra gasosa)
Vazão de make up – N ₂ (mL/min)	24
Vazão de hidrogênio para chama	40
Vazão de ar para chama	400
Tempo de análise (min)	29

3.3.1.2.2 Determinação de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas e gasosas.

As determinações dos aldeídos e cetonas presentes nas amostras de eteno e propeno (matrizes gasosas), além de n-hexano e nafta (matrizes líquidas) foram realizadas em cromatógrafo em fase gasosa modelo HP6890 fabricado pela Agilent Technologies (Estados Unidos) e controlado por computador (Chemstation) utilizando sistema analítico comercial para análise de compostos oxigenados conforme configuração apresentada na Tabela 13. As condições analíticas utilizadas nos testes são as mesmas reportadas na Tabela 12. Vale ressaltar entretanto que para tais determinações o sistema mostrou-se eficiente, tornando possível a identificação e quantificação de todos os analitos de interesse com boa resolução e baixos limites de detecção.

Nas determinações cromatográficas dos compostos orgânicos carbonílicos C1-C5 nas amostras líquidas foi utilizado o cromatógrafo em fase gasosa Agilent modelo 6890 com detecção por ionização em chama e sistema analítico comercial Dean Switch.

O sistema Dean Switch consiste basicamente em duas colunas capilares em série. A primeira coluna denominada de pré-coluna é constituída por 100% metil silicone e tem a função de separar os compostos por ponto de ebulição, tornando possível uma reversão de fluxo, eliminando através do sistema de purga os compostos pesados e enviando para a segunda coluna, denominada analítica, apenas os hidrocarbonetos e compostos oxigenados de baixo ponto de ebulição. A coluna analítica Lowox é seletiva aos compostos oxigenados, não sofrendo a interferência dos hidrocarbonetos em seu processo de separação e posterior quantificação. A característica deste sistema torna possível a injeção direta das amostras e a quantificação dos compostos oxigenados citados nas matrizes líquidas de interesse, ainda que complexas como a nafta.

As condições de trabalho adotadas e apresentadas na Tabela 13 mostraram-se eficientes para as determinações de: dimetiléter (DME), terc-butil álcool (TBA), dietiléter (DEE), etil terc-butil éter (ETBE), metil terc-butil éter (MTBE), Metanol, Etanol, Propanol-1+Propanol2, Butanol-2, Butanol-1, Propanona, Butanona, Pentanona, Acetaldeído, Propanaldeído, Butiraldeído e Pentanaldeído.

Tabela 13 – Parâmetros utilizados para realização dos testes cromatográficos em fase gasosa (CG) e utilizando o sistema analítico Dean Switch de aldeídos e cetonas com detecção por ionização em chama (DIC) em matrizes líquidas e gasosas.

Parâmetro	Condição de Trabalho
Detetor	Ionização em chama (DIC)
Coluna cromatográfica	DB-1 Pré coluna - 30m x 0,53 mm x 1,0 µm Metil-silicone J&W Pressão inicial 7,4 psi Tempo inicial 5,5 min Rampa 99 psi/min Pressão final 1,0 psi (25 min)
	Lowox Coluna - 10m x 0,53 mm x 10 µm Varian Pressão inicial 1,0 psi Tempo inicial 5,0 min Rampa 0,11 psi/min Pressão final 2,0 psi
Gás de arraste	Hidrogênio
Programação de temperatura	50°C (5 min) – 10°C/min – 240°C (5 min)
Vazão do gás de arraste (mL/min)	24
Range (sensibilidade)	Auto-range
Temperatura de injetor (°C)	200
Temperatura do detetor (°C)	220
Razão do split	0,5
Programação de pressão da pré-coluna	2,9 Psi (4 min) – 1,9 Psi/min – 1,0 Psi (25 min)
Programação de válvula	4 min – Válvula 3 – Liga 23,99 min - Válvula 3 – Desliga 0,02 min Válvula 4 – Liga 0,22 min Válvula 4 - Desliga
Volume de amostra injetado	1µL (amostra líquida) 250 µL (amostra gasosa)
Vazão de make up – N2 (mL/min)	24
Vazão de hidrogênio para chama	40
Vazão de ar para chama	400
Tempo de análise (min)	29

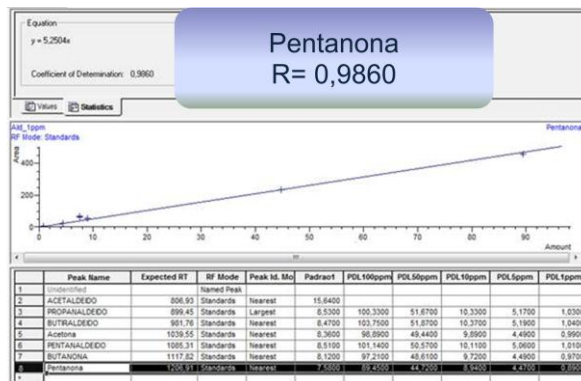
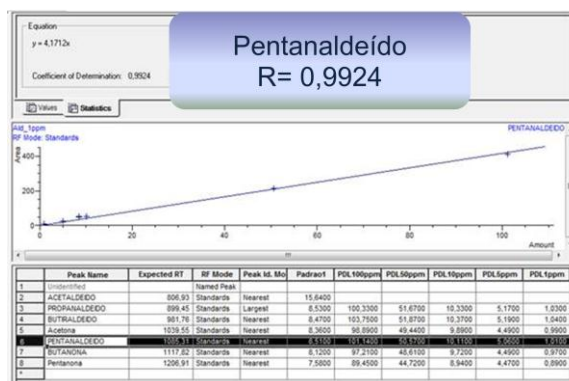
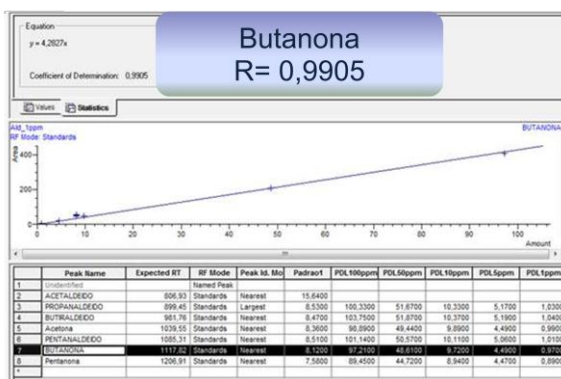
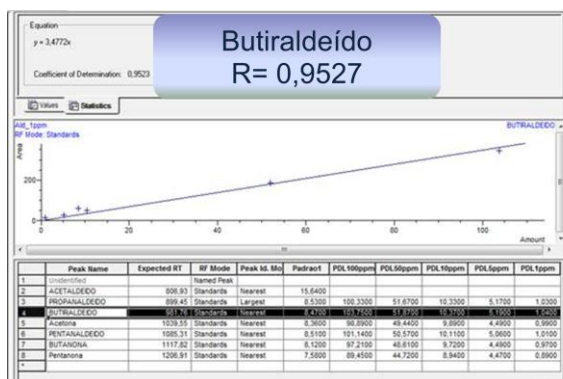
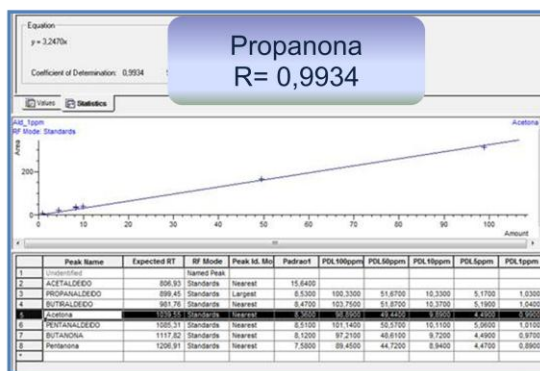
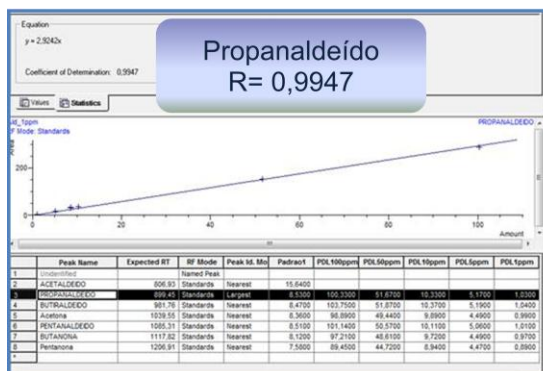
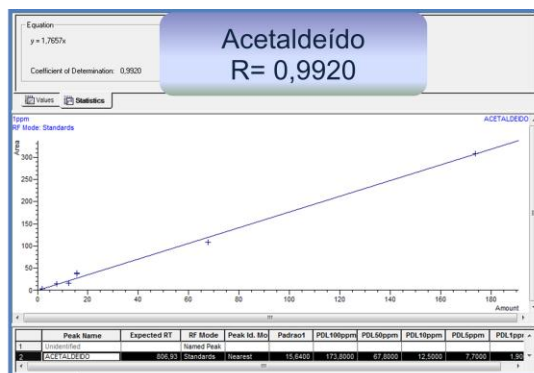


Figura 19 –Curvas de calibração para a determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-decano por CG DIC com sistema analítico Dean Switch

3.3.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Nas determinações cromatográficas dos compostos orgânicos carboxílicos C1-C5 das amostras de nafta extraídas com água foi utilizado o cromatógrafo em fase líquida Varian modelo ProStar com sistema de detecção UV-VIS modelo ProStar 320 e módulo de válvula e coluna modelo ProStar 500. Para determinação dos compostos orgânicos carbonílicos C1-C5 foram realizadas injeções diretas no cromatógrafo em fase líquida Agilent Technologies 1200 com sistema de detecção UV-DAD SL G1315C e módulo de válvula e coluna modelo Agilent TCC SL G1316B. Para ambos sistemas a temperatura do injetor, detetor e coluna foram mantidos à ambiente, a fase móvel empregada foi água e acetonitrila, o range adotado foi 1, o fluxo da coluna 0,7 mL/min e o volume de amostra injetado foi de 20 µL.

As determinações dos analitos, aldeídos, cetonas e ácidos C1-C5, presentes nas matrizes líquidas complexas de hidrocarbonetos, tal como nafta, foram testadas nas condições de trabalho descritas a seguir:

Foram realizados procedimentos de extração líquido-líquido da matriz complexa nafta dopada com concentrações conhecidas dos analitos estudados utilizando água ultrapura numa razão 1:2 (50 mL de nafta : 100 mL de água). Visando proporcionar uma maior eficácia ao procedimento extrativo foi aplicado o efeito salting-out com cloreto de sódio (10 a 15 mg) e o meio acidificado com ácido clorídrico a pH 2,5, a fim de deslocar o equilíbrio, favorecendo a formação dos ácidos carboxílicos. A solução aquosa isolada em funil de separação foi analisada por CLAE nas condições analíticas apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros utilizados para realização dos testes cromatográficos em fase líquida (CLAE) de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos com detecção por ultravioleta-visível em matrizes aquosas provenientes da extração líquido-líquido de misturas complexas de hidrocarbonetos (nafta).

Parâmetro	Condição de Trabalho Aldeídos e Cetonas	Condição de Trabalho Ácidos Orgânicos
Coluna cromatográfica	C-18 – Omnisphere 5 C18 ODS - 4,6mm x 250mm, partículas esféricas de 5µm; precedida por coluna de guarda.	C-18 Spherisorb C-18 ODS- 4,6mm x 250mm, partículas esféricas de 5µm; precedida por coluna de guarda.
Comprimento de onda (nm)	225, 275 e 300	230
Gradiente de composição água/ acetonitrila	Isocrática (70 :30)	0 min (95 : 5) 5:00 min (20 : 80) 12:00 min (0 : 100) 16:00 min (95 : 5)
Bomba	Recíproca BIN SL G1312B	Recíproca Prostar 210

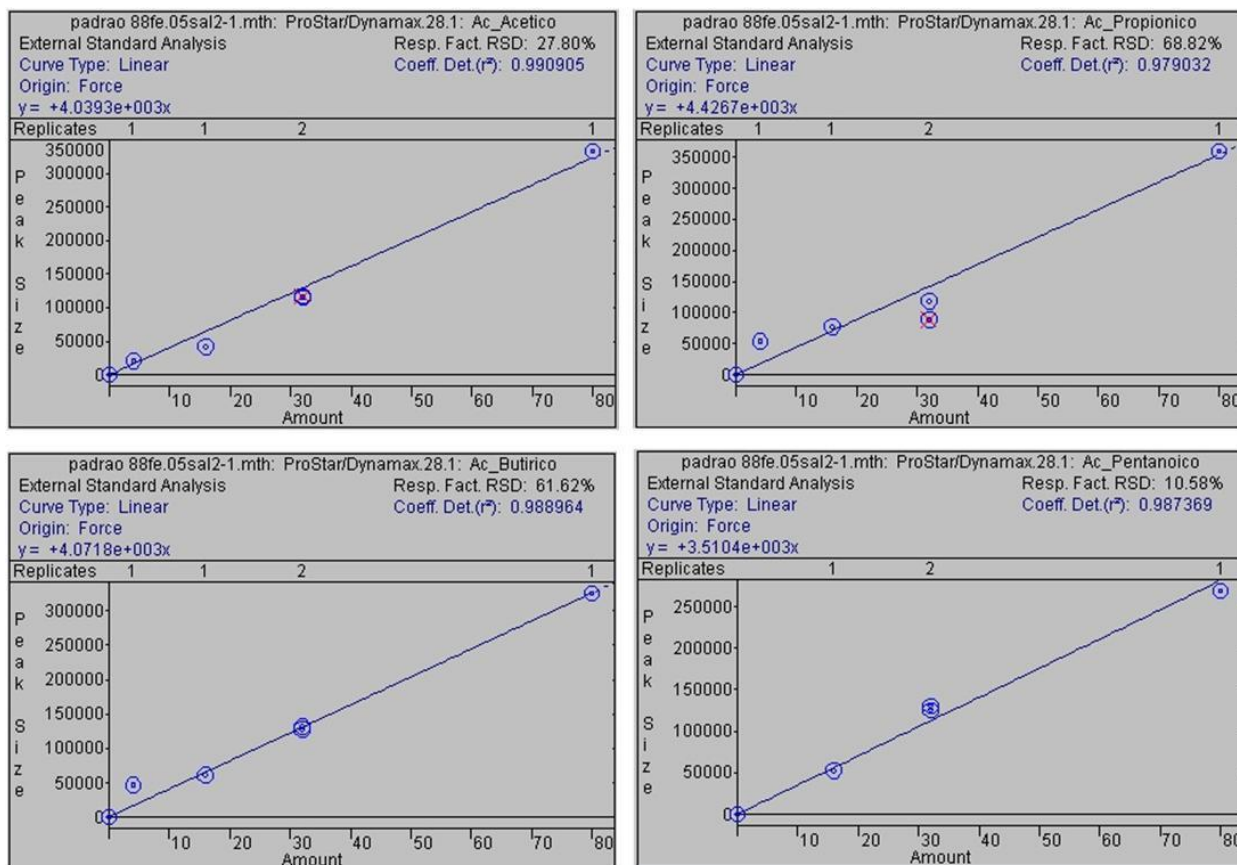


Figura 20 –Curvas de calibração para a determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz nafta por CLAE

3.3.3 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massas (CG / EM)

Nas determinações cromatográficas dos compostos orgânicos carbonílicos C2-C5 em matrizes líquidas (n-decano, etanol e nafta) e matrizes gasosas (eteno e propeno) foi utilizado o cromatógrafo em fase gasosa Agilent modelo 7890 acoplado a um detetor de massas Agilent modelo 5975C inert MSD com processamento de dados realizado pelo software chemstation. Foi adotado o modo de ionização por impacto de elétrons e escolhidos os íons de razão $m/z = 27, 29, 41, 43, 44, 58, 72$ e 86 para serem monitorados no modo SIM a $3,76$ ciclos / seg. A linha de transferência foi mantida a 150°C , assim como a temperatura do injetor. O gás de arraste adotado foi o hidrogênio, o fluxo da coluna $1,7$ mL/min e a coluna cromatográfica empregada foi a DB 624 $60\text{ m} \times 250\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$.

A definição da coluna cromatográfica capilar DB-624 foi baseada na análise comparativa realizada para o CG / DIC já apresentada na sessão 3.3.1.1.2, a qual evidenciou a melhor resolução analítica no menor tempo. Esta coluna, de média polaridade, possui como fase estacionária dimetilpolissiloxano (94%) e cianopropil-fenil (6%) e é recomendada para análise de compostos orgânicos voláteis.

Na tabela 15 são apresentados os dados do EM bem como os parâmetros utilizados para realização dos testes cromatográficos em fase gasosa de aldeídos e cetonas com espectrometria de massas em matrizes líquidas e gasosas.

Tabela 15 – Parâmetros para cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG / EM) de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas e gasosas – Condições do Cromatógrafo e parâmetros EM.

Parâmetro	Matriz n-decano	Matriz etanol	Matriz propeno
Programação de temperatura	30°C (5 min) – 10°C/min – 150°C – 150°C (13 min)	30°C (15 min) – 5°C/min – 150°C – 150°C (3 min)	35°C (10 min) – 15°C/min – 150°C – 150°C (3 min)
Razão do split	15	15	10
Volume de amostra Injetado	2 µL	1 µL	2mL
Tempo de análise (min)	30	42	20,67

O método foi calibrado por padronização por calibração externa e os resultados obtidos através do software do cromatógrafo.

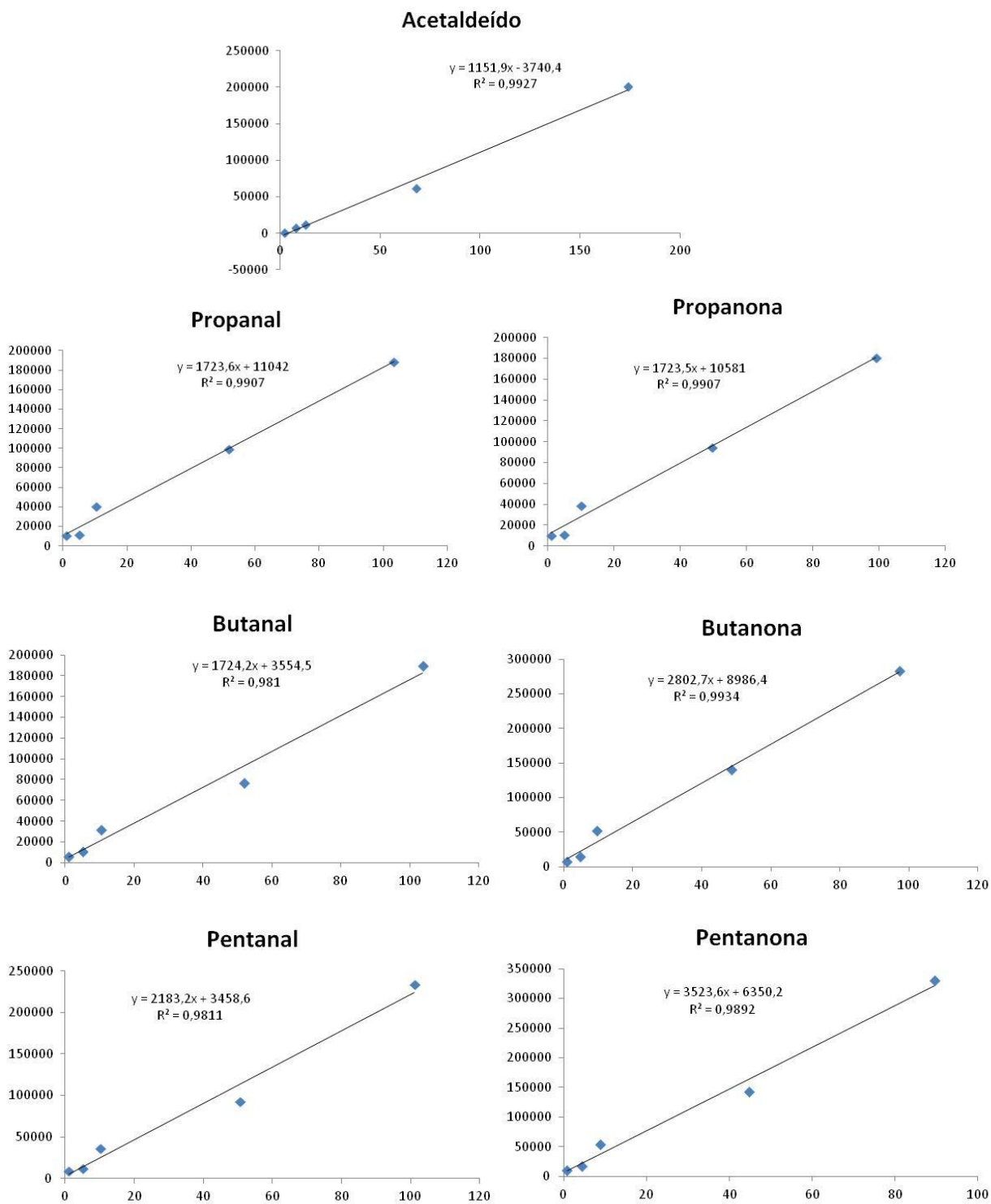


Figura 21 –Curvas de calibração para a determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-decano por CG EM

3.4 Procedimento Estatístico de Validação

3.4.1 Validação dos Métodos Analíticos (67-77)

A validação de um método corresponde à verificação e comprovação clara e objetiva de que o método é adequado para a aplicação na resolução de um determinado problema analítico. Os métodos e equipamentos devem ser validados de forma a estabelecer suas características de desempenho e limitações bem como identificar e quantificar as variáveis que podem influenciar estas características.

Para validação dos métodos analíticos aqui desenvolvidos utilizamos os seguintes testes estatísticos:

3.4.1.1 Teste de Dixon: Para a detecção de outliers.

Procedimento para o teste de Dixon:

- a) Os dados foram ordenados em ordem crescente, na forma $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$.
- b) Os valores extremos x_1 e x_n foram testados de acordo com o número de dados do conjunto (n).
- c) A expressão apropriada foi selecionada de acordo com a tabela abaixo.

Considerando que para cada um dos métodos desenvolvidos foram realizadas 5 injeções por 5 diferentes analistas, adotou-se a equação 4 da tabela 16.

Tabela 16 – Equações para aplicação do teste de Dixon em função no número de dados.

Equação	Número de dados (n)	x_1	x_n
1	3 a 7	$Q = \frac{(x_2 - x_1)}{(x_n - x_1)}$	$Q = \frac{(x_n - x_{(n-1)})}{(x_n - x_1)}$
2	8 a 10	$Q = \frac{(x_2 - x_1)}{(x_{(n-1)} - x_1)}$	$Q = \frac{(x_n - x_{(n-1)})}{(x_n - x_2)}$
3	11 a 13	$Q = \frac{(x_3 - x_1)}{(x_{(n-1)} - x_1)}$	$Q = \frac{(x_n - x_{(n-2)})}{(x_n - x_2)}$
4	14 a 30	$Q = \frac{(x_3 - x_1)}{(x_{(n-2)} - x_1)}$	$Q = \frac{(x_n - x_{(n-2)})}{(x_n - x_3)}$

d) Foram comparados os valores de Q calculado para x_1 e x_n com o valor de Q tabelado conforme tabela 23, anexo 1. Caso o valor calculado de Q excedesse o valor crítico (tabelado) o valor suspeito seria rejeitado. Vale ressaltar que para os métodos desenvolvidos e validados nesta tese não houveram rejeição de valores.

3.4.1.2 Teste t: Comparação de uma média amostral com um valor de referência para avaliação da exatidão.

Procedimento para realização do Teste t

a) Foram calculados os valores de $t_{\text{observado}}$ com a equação 5:

$$|t_{obs}| = \frac{(\bar{x} - \mu)\sqrt{n}}{s} \quad (\text{Equação 5})$$

em que \bar{x} = média das determinações, μ = valor verdadeiro ou de referência, n = número de determinações, s = desvio padrão das determinações.

b) Com a fórmula acima podemos calcular o valor de $t_{\text{observado}}$ obtido pela comparação entre a média obtida e o valor de referência.

c) Utilizamos o valor de $t_{\text{crítico}}$ com 95% confiança da tabela a seguir de acordo com o número de elementos da amostra. Neste caso, considerando que para cada um dos métodos desenvolvidos teve

a exatidão avaliada através da realização de 10 injeções por 1 mesmo analista ou através de injetor automático do padrão de referência, adotou-se o $t_{\text{crítico}} = 2,262$, conforme tabela 24, anexo 2.

d) Visto que para todos os métodos desenvolvidos o valor de $t_{\text{observado}}$ excedia o valor de $t_{\text{crítico}} = 2,262$ (tabelado) a hipótese nula de que não há diferença significativa entre o valor observado e o valor de referência pode ser rejeitada e adotamos os métodos como adequados aos critérios de exatidão.

3.4.1.3 Teste F: comparação de variâncias

Procedimento para realização do Teste F

O teste F, em contraposição ao teste t, é empregado para avaliação da precisão relativa de dois métodos analíticos.

Foi calculada a razão entre as duas variâncias a fim de obter o valor de $F_{\text{observado}}$:

$$F_{\text{obs}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (\text{Equação 6})$$

em que: $s_1 \geq s_2$, de forma que F_{obs} é sempre maior ou igual a 1.

Foi obtido o valor de $F_{\text{crítico}}$ com 95% confiança na tabela 25, anexo 3, de acordo com o número de elementos da amostra. O número de graus de liberdade de cada variância corresponde a $(n - 1)$. Para o caso estudado, como 5 analistas realizaram 5 injeções cada, o número de graus de liberdade do numerador e denominador é igual a 4 e o valor de $F_{\text{crítico}}$ (tabelado) adotado para avaliação dos métodos desenvolvidos foi 6,39.

Se a hipótese nula de que as duas amostras vêm de uma mesma população normal, e portanto, com igual variância é verdadeira, o valor de F_{obs} deve ser próximo de 1. Diferença da unidade ocorre somente por causa de erros sistemáticos.

No entanto, se o valor de F_{obs} for maior que o valor de $F_{\text{crítico}}$ (tabelado), a hipótese nula deve ser rejeitada.

Para os métodos desenvolvidos o valor de F_{obs} foi menor que o valor de $F_{\text{crítico}}$ (tabelado), então a hipótese nula não pode ser rejeitada.

Para as avaliações de exatidão e precisão foram utilizadas matrizes isentas do analito dopadas com concentrações conhecidas dos mesmos.

Para a avaliação dos limites de detecção e quantificação dos métodos desenvolvidos foram utilizadas matrizes disponíveis isentas do analito.

3.4.1.4 Procedimento para cálculo da Repetitividade

Foram calculados os desvios padrão dos resultados de cada analista, e obteve-se um desvio padrão médio de repetitividade (sr). Foram então calculadas a repetitividade absoluta (r) e relativa (r%) a partir das equações 7 e 8:

$$r = 2.77 \text{ sr} \quad (\text{Equação 7})$$

$$r \% = \frac{r}{x} \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

3.4.1.5 Procedimento para cálculo da Reprodutibilidade

Para a avaliação da reprodutibilidade foi utilizada a equação de Horwitz, que leva a um desvio padrão estimado em função da faixa de concentração do analito. A equação de Horwitz pode ser utilizada na ausência de um desvio padrão de consenso ou de referência, ausência de validação de um método analítico original, etc.

Inicialmente a concentração é convertida a um valor índice (unidade de massa do denominador = unidade de massa do nominador) e então aplica-se uma das 03 equações a seguir em função da concentração do analito na amostra:

“%” = fator (ft) = 100

“ppm” ou “ppv” ou “MG.L⁻¹” ou “MG.Kg⁻¹” ou “µg.g⁻¹” ou “µg.mL⁻¹” = fator (ft) = 1000000

“ppb” ou “µg.L⁻¹” ou “µg.Kg⁻¹” ou “ng.g⁻¹” ou “ng.mL⁻¹” = fator (ft) = 1000000000

oVal = Concentração / ft

Se o oVal < 0,00000012 então Horwitz = 0,22 * oVal * ft

Se o $oVal \geq 0,00000012$ e o $oVal \leq 0,138$ então $Horwitz = (0,02 * oVal^{0,8495}) * ft$

Se o $oVal \geq 0,138$ então $Horwitz = (0,01 + oVal^{0,5}) * ft$

Sempre que o RSD calculado pela equação de Horwitz foi menor que o RSD tabelado a precisão do método foi considerada aceita.

Entretanto, quando o RSD calculado foi superior ao RSD tabelado, investigou-se se o valor elevado do RSD foi devido a não homogeneidade de algum analista. Pelo teste de Cochran, pode-se identificar o analista com variância muito superior a dos demais e pela ANOVA pode-se identificar o analista com média muito superior a dos demais analistas. Quando reprovados pelos testes de Cochran ou Anova, 1 dos cinco analistas foi excluído e os dados reavaliados para o novo conjunto de dados obtido. Em todos os casos um mínimo de 4 analistas foi necessário para o cálculo do RSD. Vale ressaltar que quando os dados do analista caracterizados como outlier foram retirados do conjunto principal, foram avaliadas e tratadas as causas que levaram às divergências, tais como oscilações de corrente.

3.4.1.6 Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção instrumental é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. No caso de métodos instrumentais (CLAE, CG, CG / EM), a estimativa do limite de detecção pode ser feita com base na relação de 3 vezes o ruído da linha de base.

O limite de quantificação instrumental é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas, sendo estabelecido por meio da análise de soluções contendo concentrações decrescentes do analito até o menor nível determinável com precisão e exatidão aceitáveis.

Para métodos cromatográficos:

Para obter o nível do ruído do detector (N), o detector deve estar conectado à coluna com o gás de arraste passando pela coluna durante a medida. O ruído é obtido construindo linhas paralelas entre os sinais máximo e mínimo do ruído medido durante um período de 15 min. A distância entre as linhas paralelas (em mV) é definida como ruído (v_n) e o nível de ruído (N) é calculado conforme equação 9:

$$N = v_n \times a \quad (\text{Equação 9})$$

em que: a = fator de atenuação do método/equipamento.

3.4.1.7 Sensibilidade (S)

A sensibilidade foi calculada de acordo com a equação 10:

$$S = A / W \quad (\text{Equação 10})$$

em que: S = sensibilidade (A.s/g), A = área do pico (A.s), W = massa do componente analisado (g)

Desta forma, a partir dos valores do nível de ruído (N) e da sensibilidade (S) calculados acima, calcula-se os limites de detecção e quantificação do método/equipamento:

$$Lod = 2 N / S \quad (\text{Equação 11})$$

$$Loq = 6 N / S \quad (\text{Equação 12})$$

Para a validação dos métodos cromatográficos desenvolvidos neste trabalho foi utilizado o software de validação Labwin CGA (controle de qualidade analítica – Validações e estatística aplicada a Laboratórios). O software utilizado emprega os conceitos descritos anteriormente e os relatórios gerados para cada uma das validações realizadas encontram-se nos anexos 4 a 19. A tela ilustrativa do software é apresentada na figura 22.

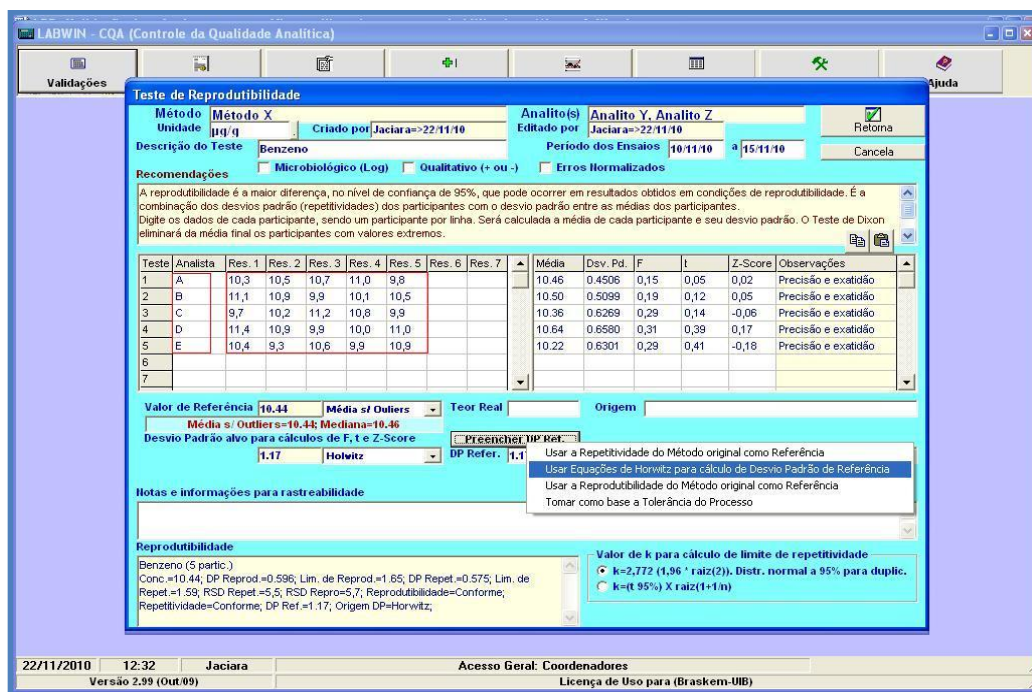


Figura 22- Tela ilustrativa do software Labwin utilizado nos procedimentos de Validação.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Análise Crítica dos Métodos e Resultados

4.1 Cromatografia em Fase Gasosa

4.1.1 Detecção por Ionização em Chama (DIC)

4.1.1.1 Determinação de ácidos carboxílicos em matrizes líquidas e gasosas

Visando facilitar a compreensão dos testes para a determinação dos ácidos carboxílicos voláteis realizados em diferentes matrizes de hidrocarbonetos por CG / DIC, na Tabela 17 está apresentado o resumo dos estudos.

Tabela 17 – Etapa de pré-tratamento, analito e matriz para determinação de ácidos monocarboxílicos por cromatografia gasosa com sistema de detecção por ionização em chama.

Técnica	Matriz	Analito	Pré-tratamento
CG / DIC	Etanol	Ácidos fórmico, acético, propiônico, butanóico e pentanóico	Injeção direta
CG / DIC	n-Hexano	Ácidos fórmico, acético, propiônico, butanóico e pentanóico	Injeção direta
CG / DIC	Propeno	Ácidos acético, propiônico, butanóico e pentanóico	Injeção direta
CG / DIC	Nafta	Ácidos acético, propiônico, butanóico e pentanóico	Injeção direta
CG / DIC	Nafta	Ácidos acético, propiônico, butanóico e pentanóico	Extração Líq.-Líq.

4.1.1.1.1 Determinação de ácidos carboxílicos C1-C5 em matriz etanol

Na determinação do ácido fórmico, a análise crítica das áreas dos picos de cada ácido no cromatograma evidenciou uma perda significativa de sensibilidade ao DIC, conforme figura 23(a). Para os demais ácidos C2-C5 as áreas de pico foram significativas e a resolução cromatográfica observada foi excelente. A fim de confirmar a inviabilidade na determinação do ácido fórmico, foi injetado o mesmo padrão triplicando-se o volume de injeção. Não há dúvida que, dada a característica do DIC, o ácido fórmico de fato apresentaria menor área, visto não possuir ligações carbono-carbono e apenas 1 ligação carbono-hidrogênio.

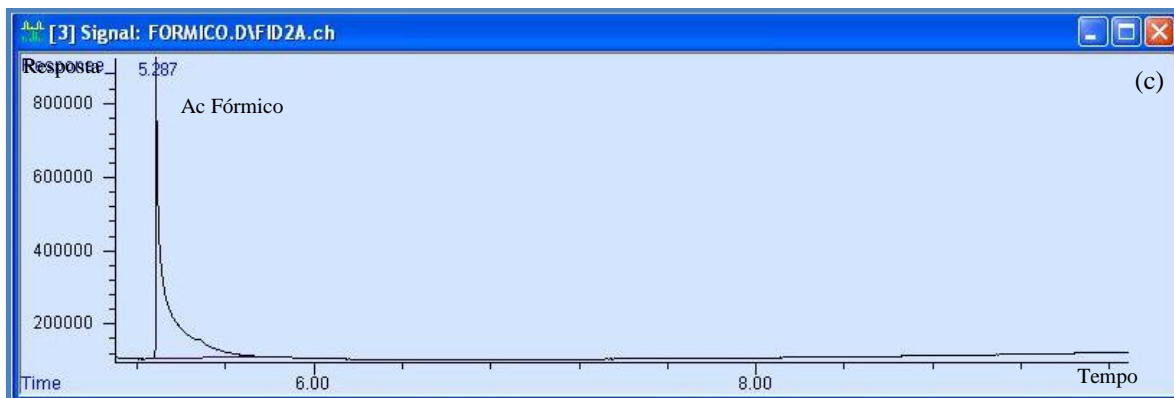
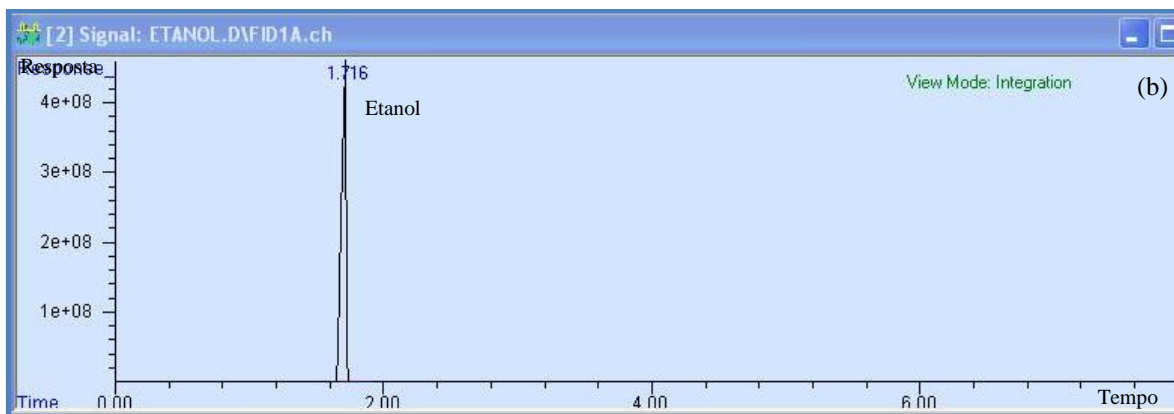
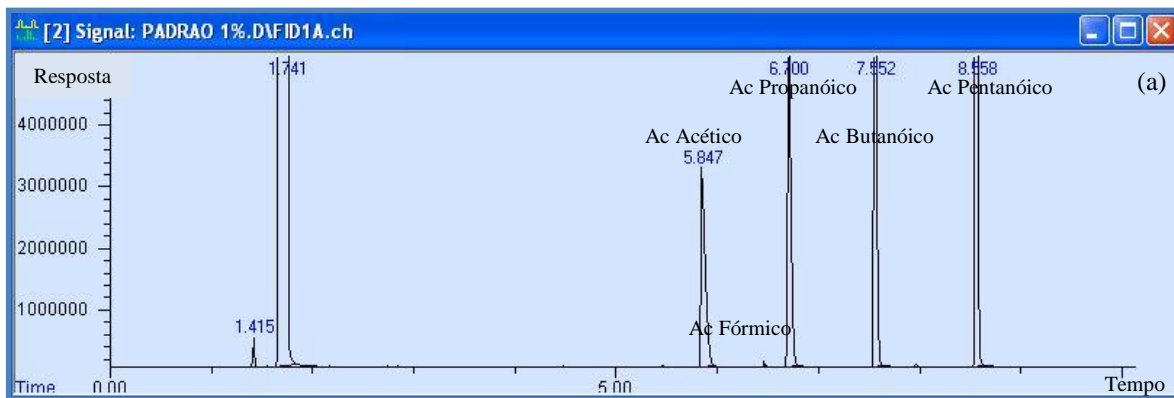


Figura 23: (a) Cromatograma obtido para o padrão de 1 % m/m de ácidos carboxílicos em matriz etanol (Determinação por CG / DIC); (b) Cromatograma obtido para a matriz etanol puro (Determinação por CG / DIC) e (c) Cromatograma obtido para ácido fórmico puro (Determinação por CG / DIC).

Entretanto, o que se observa para a matriz etanol é um fenômeno ainda mais específico, visto que a reinjeção do padrão após 1 semana evidencia a redução da

área do pico correspondente ao ácido fórmico e do etanol e o surgimento de um novo pico, o qual foi caracterizado como sendo metanoato de etila, figura 24.

As diferenças entre os cromatogramas apresentados nas figuras 24 (a e b) evidenciam que o ácido fórmico reage com o etanol formando o metanoato de etila. Desta forma, buscamos a avaliação de uma possível validação das condições da metodologia por sucessivas injeções realizadas num período de 24 horas.

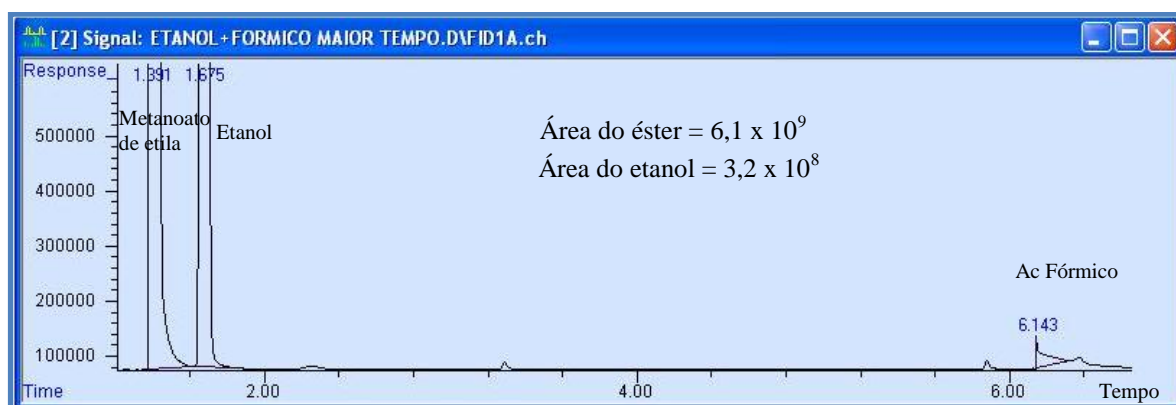
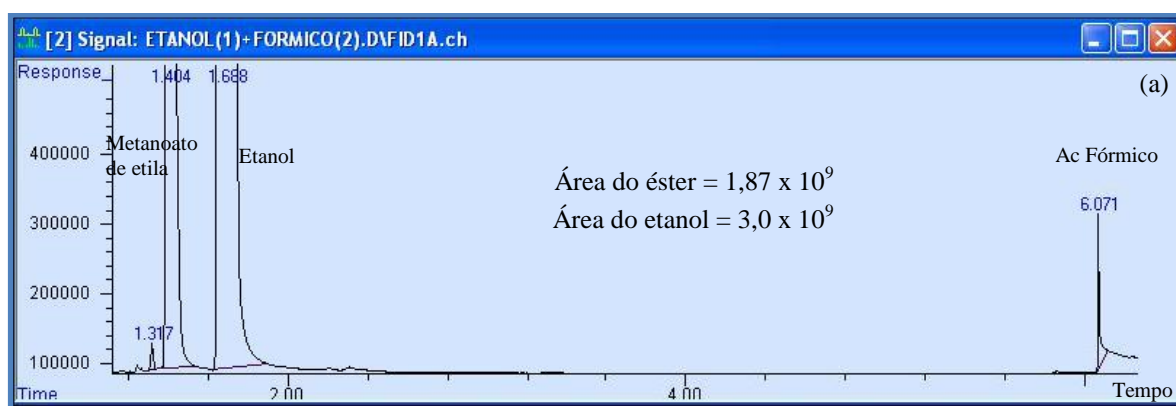


Figura 24: (a) Cromatograma obtido para ácido fórmico e etanol numa razão 2x1 (Determinação por CG / DIC) e (b) Cromatograma obtido para ácido fórmico e etanol numa razão 2x1 após 1 semana do preparo (Determinação por CG / DIC).

Vale ressaltar que a variação das áreas dos picos do ácido fórmico não tornaram possível a aprovação dos critérios de precisão e exatidão. Além disso, visando avaliar se ainda com a área restrita para o ácido fórmico seria possível determiná-lo em concentrações típicas nas matrizes petroquímicas, foi determinado o limite de

deteção para o ácido fórmico em etanol, utilizando o padrão de 1 %m/m, obtendo-se o limite de deteção de $24 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Desta forma, podemos afirmar que o método para a determinação de ácido fórmico não foi adequado para investigações analíticas para as matrizes propostas, visto que as concentrações típicas são inferiores a $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Assim sendo, foi realizada a validação estatística para os ácidos carboxílicos C2-C5, conforme anexo 4 e figura 25. O RSD variou de 2,1 a 5,8% e o limite de deteção de 0,08 a $0,18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

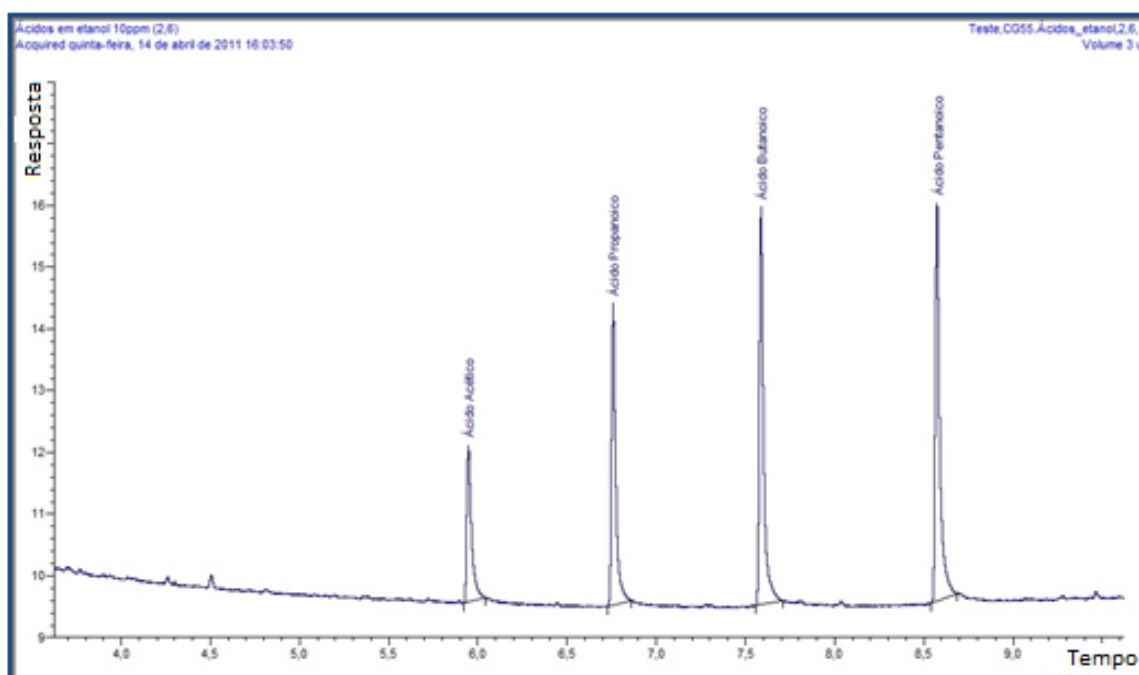


Figura 25- Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz etanol (Determinação por CG / DIC)

4.1.1.1.2 Determinação de ácidos carboxílicos C1-C5 em matriz n-hexano

Para matriz n-hexano, o limite de detecção para o padrão de ácido fórmico contendo 1% m/m, foi de $3,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, o que limita a aplicação do método para este analito apenas a matrizes que contenham acima de $13 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (limite de quantificação), figura 26. Para os ácidos carboxílicos C2 – C5 entretanto foi realizado o procedimento de validação, conforme anexo 5 e figura 27. O RSD variou de 5,6-6,5% e o limite de detecção de $0,047 - 0,16 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

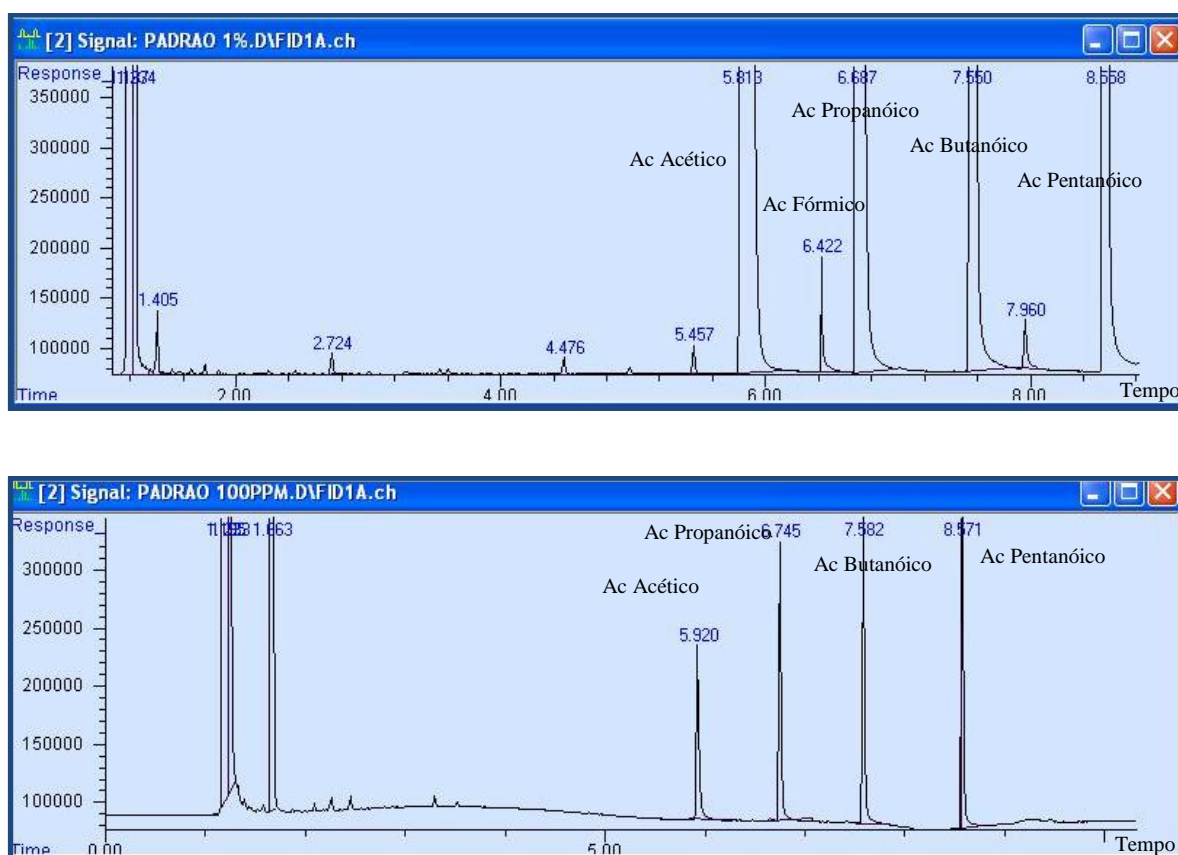


Figura 26 : (a) Cromatograma obtido para o padrão de 1 %m/m de ácidos carboxílicos em matriz n-hexano (Determinação por CG / DIC) e (b) Cromatograma obtido para o padrão de $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz n-hexano (Determinação por CG / DIC).

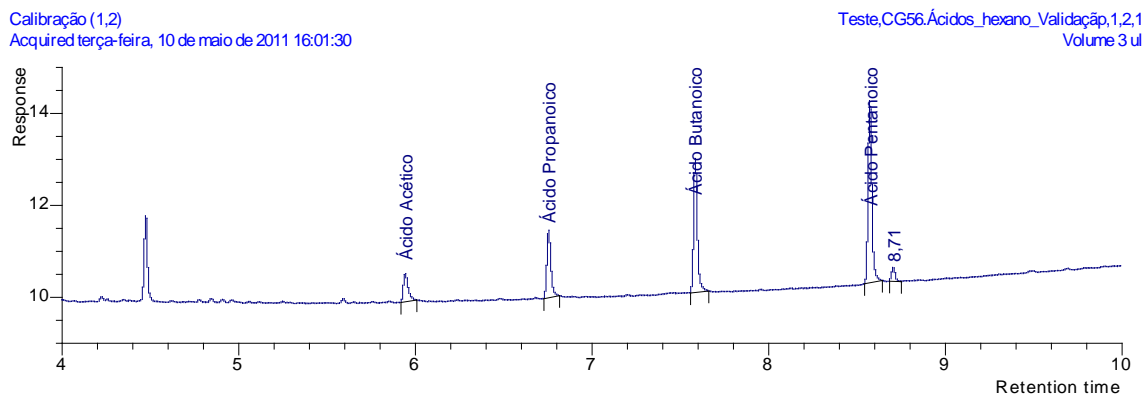


Figura 27- Cromatograma obtido para o padrão de $7 \mu\text{g.g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz n-hexano (Determinação por CG / DIC)

4.1.1.1.3 Determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz propeno

Para matrizes gasosas (eteno, propeno) foi preparado um padrão gasoso com concentração final de aproximadamente $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de cada um dos ácidos carboxílicos (C2-C5). O RSD obtido variou de 4,2 à 7,7% e o limite de detecção variou de $0,036$ à $0,12 \mu\text{g.g}^{-1}$. O cromatograma é apresentado na figura 28 e no anexo 6.

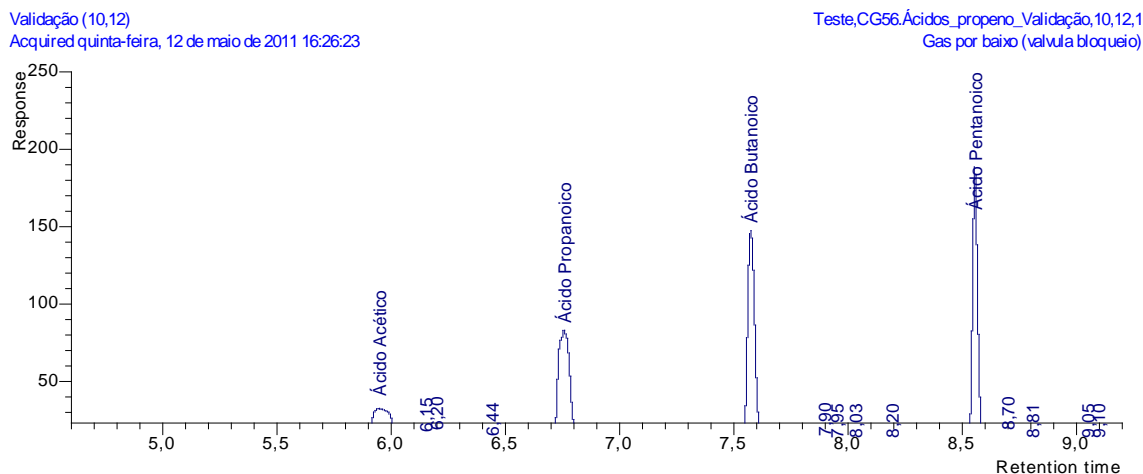


Figura 28- Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz propeno (Determinação por CG-FID)

4.1.1.1.4 Determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz nafta por injeção direta

Não foi possível realizar a determinação dos teores dos ácidos carboxílicos presentes em amostras de nafta por injeção direta, decorrente da elevada complexidade da matriz. Embora os ácidos carboxílicos eluam na região de hidrocarbonetos C10+, normalmente presentes em baixas concentrações nas naftas processadas pela indústria petroquímica nacional, não se pode afirmar a inexistência de co-eluições, visto que a composição da nafta sofre alterações em função da origem do petróleo. Além disso, os teores de ácidos carboxílicos que se deseja determinar estão em níveis baixos (da ordem de $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e podem facilmente apresentar interferência de hidrocarbonetos na sua determinação. Na figura 29 é ilustrada a região de eluição dos ácidos carboxílicos em uma amostra de nafta.

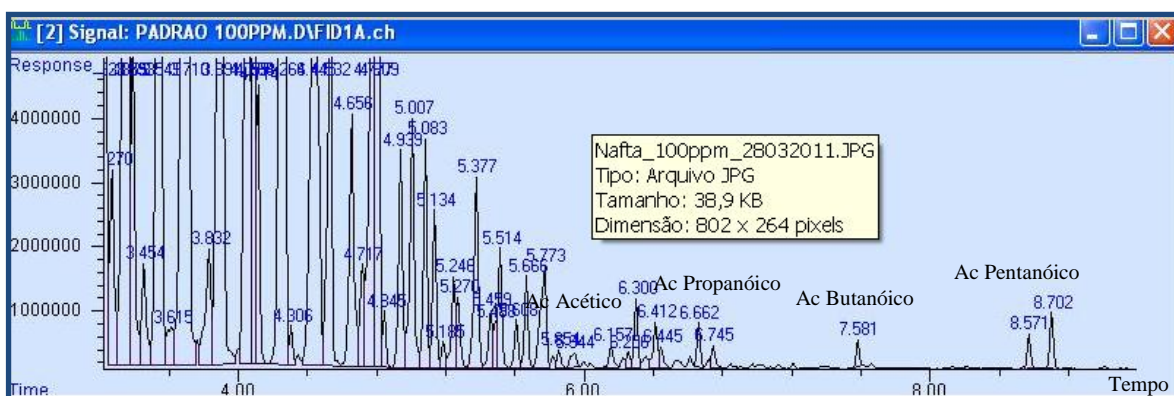
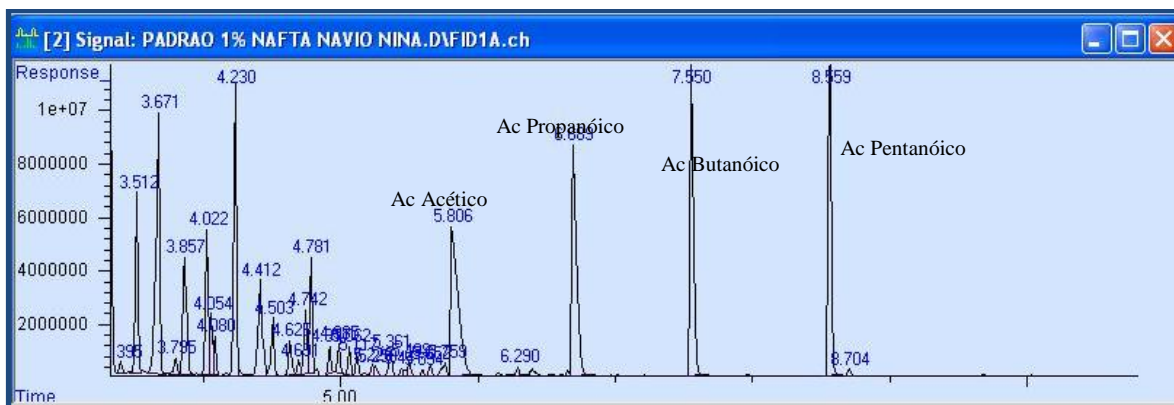


Figura 29: (a) Cromatograma obtido para o padrão de 1% m de ácidos carboxílicos em matriz nafta (Determinação por CG-FID) e (b) Cromatograma obtido para o padrão de 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz nafta (Determinação por CG-FID)

4.1.1.1.5 Determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz nafta utilizando procedimento de extração líquido-líquido

Visando avaliar a possibilidade de determinação dos teores de ácidos carboxílicos C2-C5 em matrizes complexas foi utilizada como etapa de pré-tratamento a extração líquido-líquido sob as condições controladas e descritas na seção 3.3.2. Foi utilizado um padrão de nafta contendo 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de cada analito como referência para avaliação cromatográfica das fases orgânica e aquosa, figura 30. Vale ressaltar que dada a baixa concentração dos ácidos presentes na matriz, a recuperação dos analitos não foi significativa, inviabilizando a realização da validação de acordo com esse procedimento.

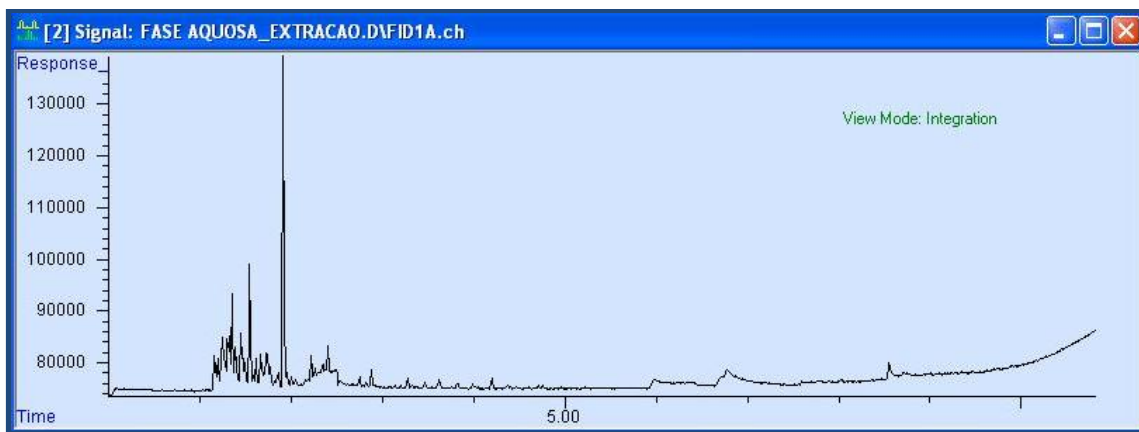


Figura 30- Cromatograma obtido para a análise da fase aquosa extraída do padrão de 100 µg.g⁻¹ de ácidos carboxílicos em matriz nafta (Determinação por CG / DIC)

4.1.1.2 Determinação de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas e gasosas

Visando facilitar a compreensão dos testes para a determinação dos aldeídos e cetonas voláteis realizados em diferentes matrizes de hidrocarbonetos por CG / DIC, apresentamos na Tabela 18 um resumo dos estudos.

Tabela 18 – Etapa de pré-tratamento, analito e matriz para determinação de aldeídos e cetonas por cromatografia gasosa com sistema de detecção por ionização em chama.

Técnica	Matriz	Analito	Etapa de Pré-tratamento
CG / DIC	Etanol	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC	n-Decano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC	Propeno	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção
CG / DIC	Nafta	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção

4.1.1.2.1 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz Etanol utilizando a coluna cromatográfica megabore DB-624

Foi realizada a determinação dos teores dos aldeídos e cetonas C2-C5 presentes em matriz etanol utilizando a coluna DB-624 e condições analíticas descritas na Tabela 11, sessão 3.3.1.1.2. Como pode-se observar na Figura 31 foi possível a completa separação dos analitos de interesse. Vale ressaltar, entretanto que a propanona e o propanaldeído eluem na cauda do pico da matriz etanol, despertando no

cromatografista especial atenção para a integração dos picos destes analitos, que devem ser integrados tangenciando o pico do solvente para não comprometer a determinação das áreas geradas pelos mesmos e conseqüentemente interferir na concentração final. Os limites de detecção dos aldeídos e cetonas variaram de 0,019 a 0,13 $\mu\text{g.g}^{-1}$, tendo sido utilizado um padrão de aproximadamente 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos procedimentos de validação, cujos parâmetros foram aprovados. Os valores de RSD do método variaram de 3,2 a 12,2%.

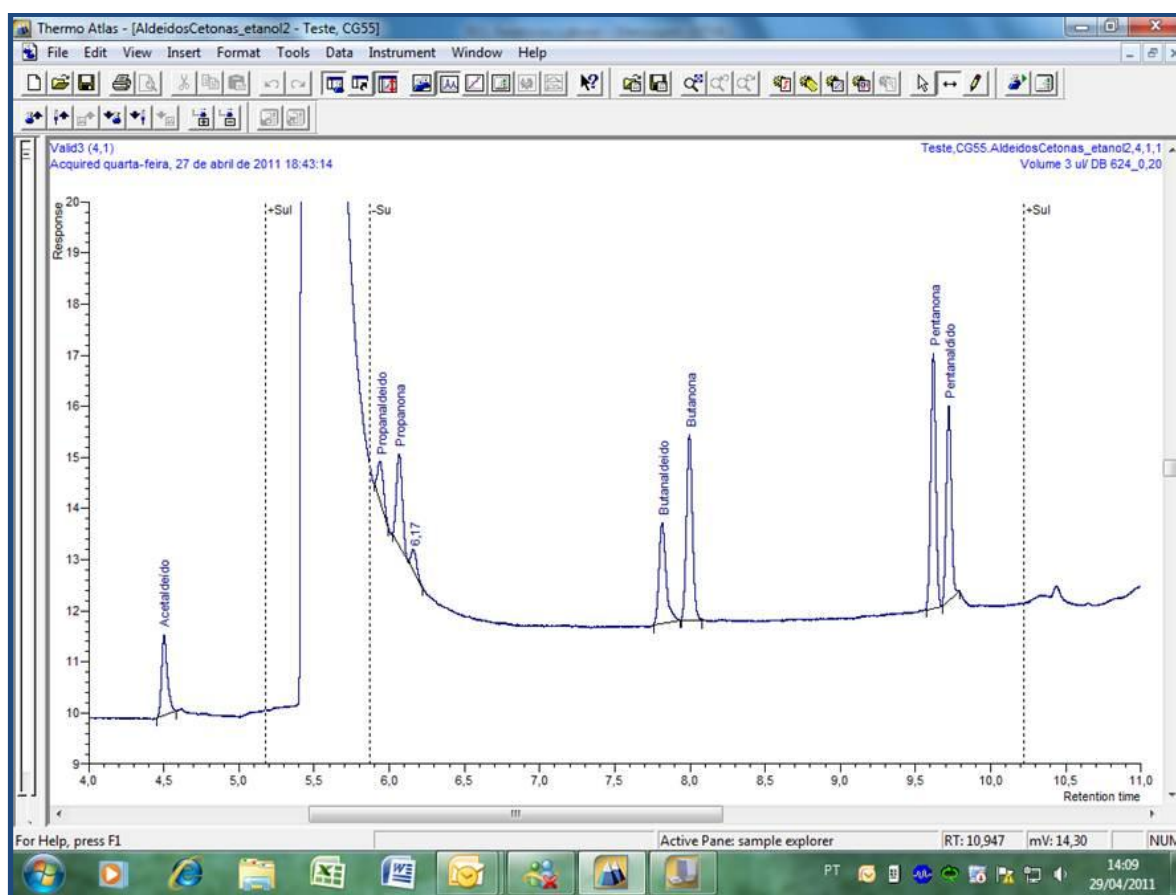


Figura 31 - Cromatograma obtido para o padrão de 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz Etanol (Determinação por CG / DIC) na coluna DB-624.

Vale ressaltar que outras colunas polares contendo por exemplo polietilenoglicol como fase estacionária podem ser testadas a fim de avaliar uma melhor resolução entre os picos dos componentes analisados.

4.1.1.2.2 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-decano utilizando a coluna cromatográfica megabore DB-624

Foi realizada a determinação dos teores dos aldeídos e cetonas C2-C5 presentes em matriz n-decano utilizando a coluna DB-624 e condições analíticas descritas na Tabela 11, sessão 3.3.1.1.2. Como pode-se observar na Figura 32 foi possível a completa separação dos analitos de interesse com boa resolução. Os limites de detecção dos aldeídos e cetonas variaram de 0,029 a 0,17 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, tendo sido utilizado um padrão de aproximadamente 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ nos procedimentos de validação, cujos parâmetros foram aprovados. Os valores de RSD do método variaram de 3,6 a 8,3%.

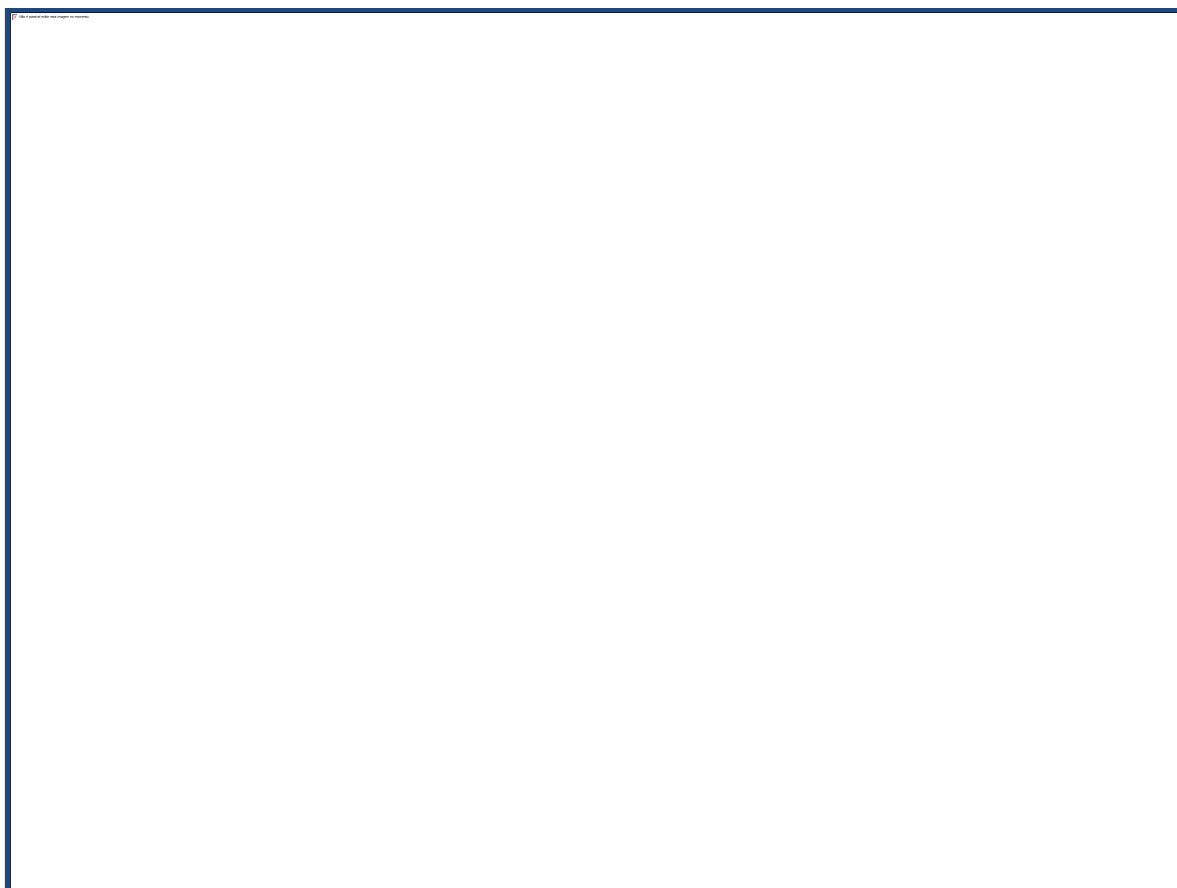


Figura 32 - Cromatograma obtido para o padrão de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz n-decano (Determinação por CG / DIC) na coluna DB-624.

4.1.1.2.3 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-decano utilizando a coluna cromatográfica CP-SIL-5CB

Visando realizar avaliações comparativas da performance de colunas cromatográficas capilares convencionalmente utilizadas pela indústria petroquímica na análise de seus produtos e portanto largamente disponíveis em seus estoques, foi avaliada a separação analítica dos aldeídos e cetonas de interesse na coluna CP-SIL-5CB, cuja fase estacionária é 100% dimetilpolisiloxano nas condições analíticas descritas na Tabela 11, sessão 3.3.1.1.2. Como pode-se observar na Figura 33 ocorre co-eluição dos picos dos compostos carbonilados C3 de interesse, propanona e propanaldeído, ratificando o uso da coluna DB-624 como a mais adequada ao propósito analítico.

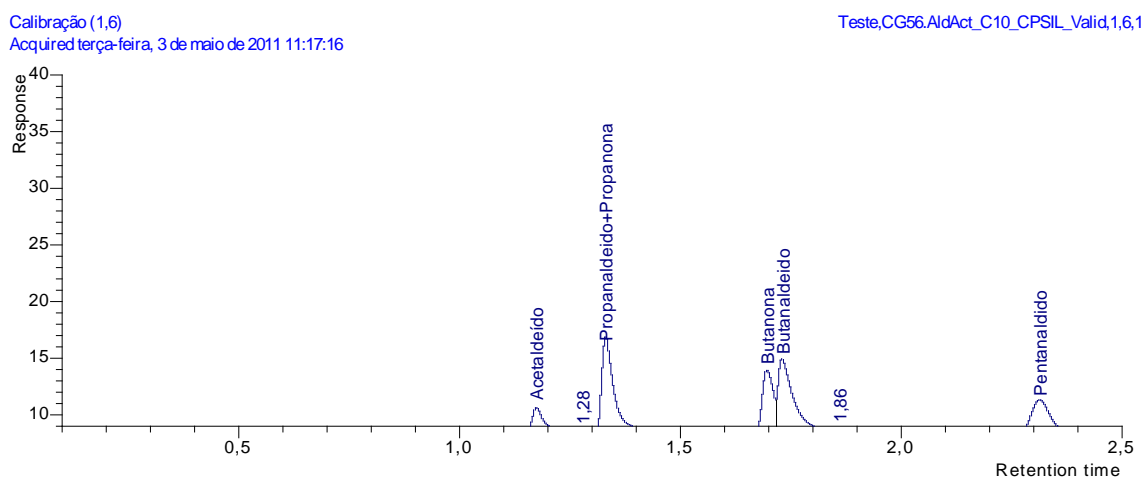


Figura 33 - Cromatograma obtido para o padrão de $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz n-decano (Determinação por CG / DIC) na coluna CP-SIL-5CB.

4.1.1.2.4 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-decano utilizando a coluna cromatográfica HP-5

Ainda objetivando avaliar comparativamente a performance de colunas cromatográficas capilares convencionalmente utilizadas pela indústria petroquímica na análise de seus produtos, foi testada a coluna HP-5, cuja fase estacionária é (5% fenil metilsilicone) nas condições analíticas descritas na Tabela 11, sessão 3.3.1.1.2. Como pode-se observar na Figura 34 também ocorre co-eluição dos picos dos compostos carbonilados C3 de interesse, propanona e propanaldeído, ratificando mais uma vez o uso da coluna DB-624 como a mais adequada ao propósito analítico.

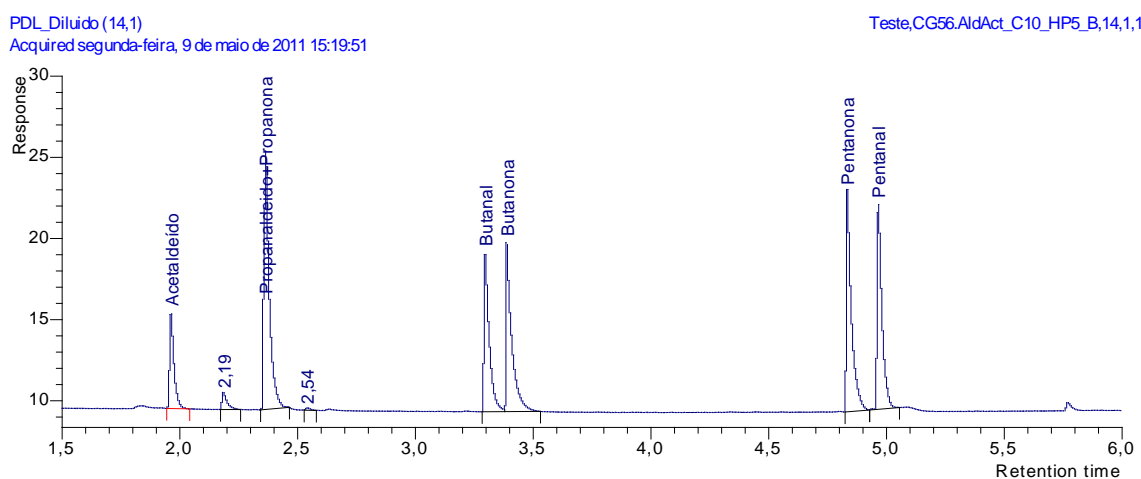


Figura 34 - Cromatograma obtido para o padrão de $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz n-decano (Determinação por CG / DIC) na coluna HP-5.

4.1.1.2.5 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz propeno

Tendo sido definida a coluna cromatográfica capilar DB-624 como a mais adequada à separação dos analitos desejados, a mesma foi utilizada para o desenvolvimento e validação do método envolvendo a matriz gasosa (propeno), sob condições instrumentais similares às adotadas para a matriz líquida (n-decano). Na Figura 35 é apresentado o cromatograma obtido para o padrão de aldeídos e cetonas em propeno. Vale ressaltar que para a preparação do padrão gasoso foi utilizado um padrão líquido contendo cerca de 10% de cada analito em matriz de n-hexano e este foi inserido no cilindro de aço inoxidável contendo massa conhecida de propeno, de

forma a obter um padrão com concentração de aproximadamente $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de cada contaminante. Os limites de detecção dos aldeídos e cetonas variaram de 0,018 a $0,14 \mu\text{g.g}^{-1}$. Os valores de RSD do método variaram 1,6% a 3,2%.

Teste1 (9,7)

Acquired quinta-feira, 19 de maio de 2011 22:57:17

Teste.CG56.AldAct_propeno_Validação,9,7,1

temp. 60 graus

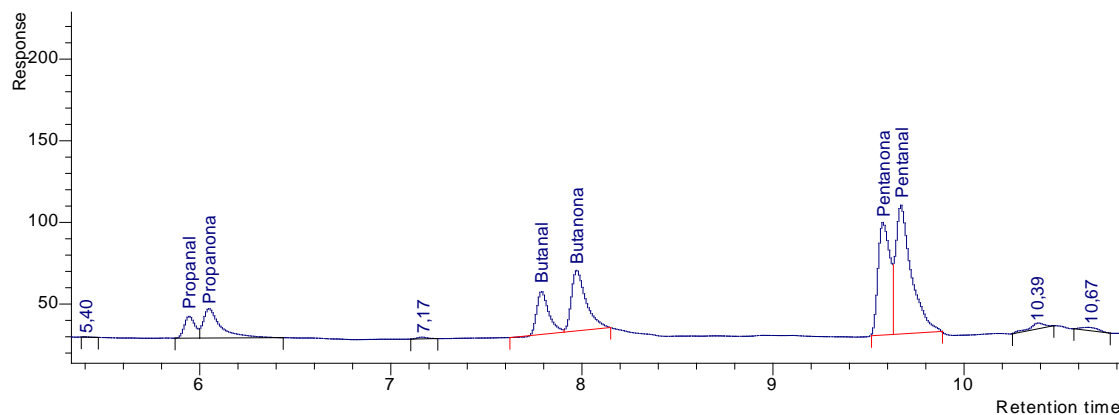


Figura 35 - Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz propeno (Determinação por CG / DIC)

4.1.1.2.6 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz nafta

Assim como não foram possíveis as determinações dos teores dos ácidos carboxílicos presentes em amostras de nafta por injeção direta, também não foram possíveis as determinações dos teores dos aldeídos e cetonas na nafta, isso ocorre em função da elevada complexidade da matriz.

Visando a determinação cromatográfica do teor destes aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz nafta por injeção direta, foi preparado um padrão contendo os contaminantes de interesse nesta matriz e o mesmo foi injetado em condições idênticas às adotadas para o n-decano. Os analitos entretanto, eluem em uma região bastante congestionada por picos de diversos hidrocarbonetos e dada a complexidade da matriz, não se pode afirmar que não ocorram inúmeras co-eluições, especialmente considerando os baixos níveis que se deseja determinar (da ordem de $\mu\text{g.g}^{-1}$). Assim sendo, o método não pode ser considerado adequado ao propósito analítico.

4.1.2 Sistema Analítico Dean Switch e DIC

4.1.2.1 Determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matrizes líquidas e gasosas

Não foi possível realizar as determinações dos teores dos ácidos carboxílicos presentes nas amostras de eteno e propeno (matrizes gasosas), ou ainda em n-hexano e nafta (matrizes líquidas) utilizando cromatógrafo em fase gasosa modelo HP6890 fabricado pela Agilent Technologies (Estados Unidos) e controlado por computador (Chemstation) utilizando sistema analítico comercial para análise de compostos oxigenados. Vale ressaltar que os compostos carboxílicos ficaram retidos irreversivelmente na coluna cromatográfica Lowox, não havendo dessorção dos mesmos da coluna, conforme ilustrado na Figura 36.

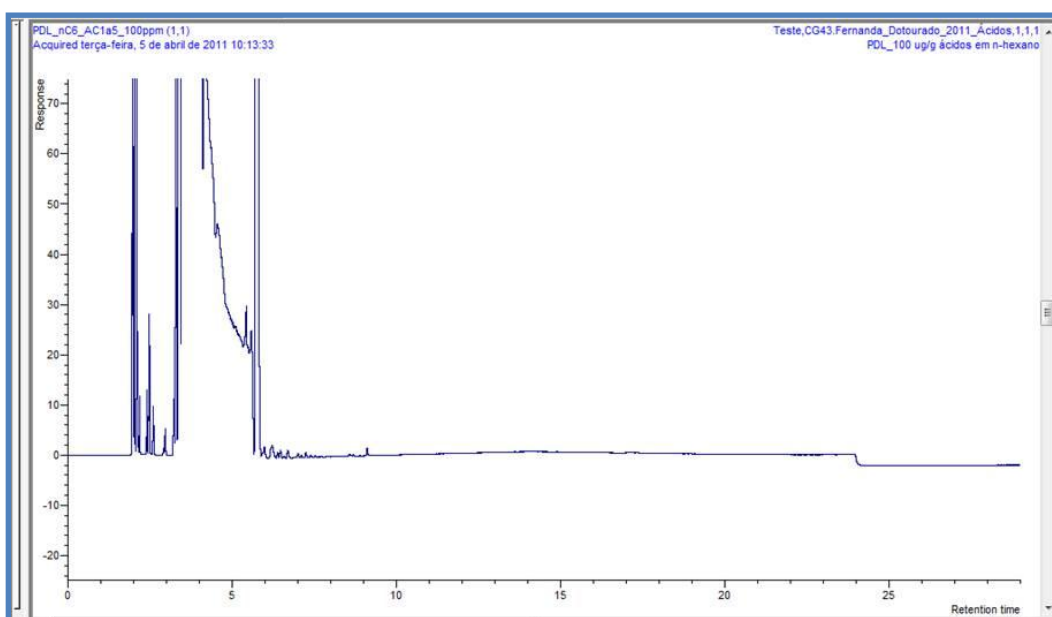


Figura 36 - Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz n-hexano (Determinação por CG-FID pelo sistema Dean Switch)

4.1.2.2 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matrizes líquidas e gasosas

4.1.2.2.1 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz propeno

Conforme já descrito na seção 3.2.1.2, o sistema analítico Dean Switch foi aplicável a determinações de compostos oxigenados, exceto ácidos carboxílicos, em baixas concentrações. Tal fato foi confirmado nos ensaios realizados para determinação de aldeídos e cetonas, onde observa-se uma perfeita separação cromatográfica e quantificação de todos os analitos.

Vale ressaltar que o formaldeído não foi incluído por ser comercializado em solução aquosa a cerca de 37% em massa contendo 7% de metanol, o que saturaria o sistema analítico Dean Switch, no qual devem ser injetadas apenas soluções com concentrações de oxigenados inferiores a $200 \mu\text{g.g}^{-1}$ visando evitar o efeito de memória. Embora fosse possível a realização de diluições, testes realizados evidenciaram que os limites de detecção seriam superiores aos requeridos para a avaliação das amostras estudadas.

Na figura 37 pode-se observar a excelente resolução cromatográfica obtida para a determinação dos aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz propeno para um padrão contendo $2 \mu\text{g.g}^{-1}$. Os limites de detecção dos aldeídos e cetonas variaram de 0,039 a $0,084 \mu\text{g.g}^{-1}$. Os valores de RSD do método variaram de 2,4 a 3,5%.

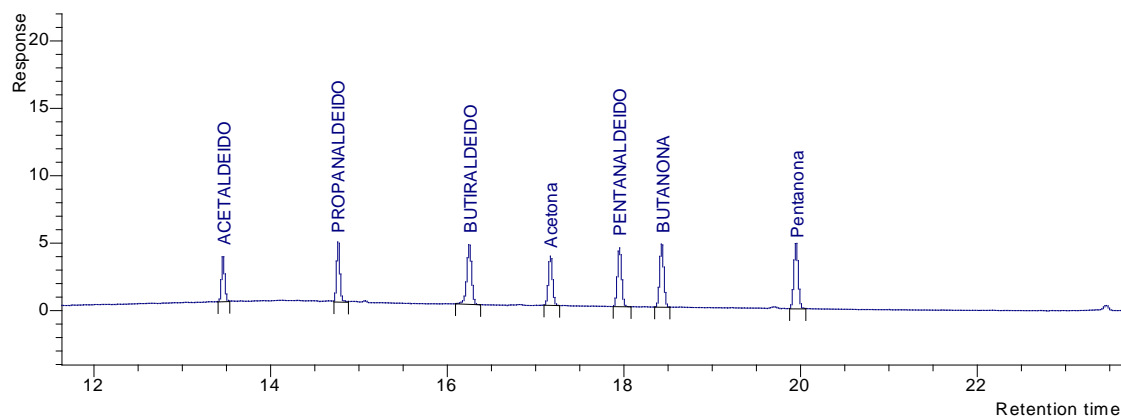


Figura 37- Cromatograma obtido para o padrão de $2 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz propeno (Determinação por CG-FID pelo sistema Dean Switch)

4.1.2.2.2 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz nafta

Foi preparado um padrão de $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz nafta e este foi diluído em nafta isenta dos analitos para concentração de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$. O cromatograma obtido é apresentado na figura 38. Como pode-se observar, embora a nafta contenha algumas dezenas de hidrocarbonetos o resultado analítico não tem interferência dos mesmos, sendo possível a quantificação dos componentes com excelente precisão e exatidão, vide relatório de validação em anexo (Anexo 10). Os valores de RSD variaram de 1,6 a 2,6% e o limite de detecção de $0,049$ a $0,26 \mu\text{g.g}^{-1}$.

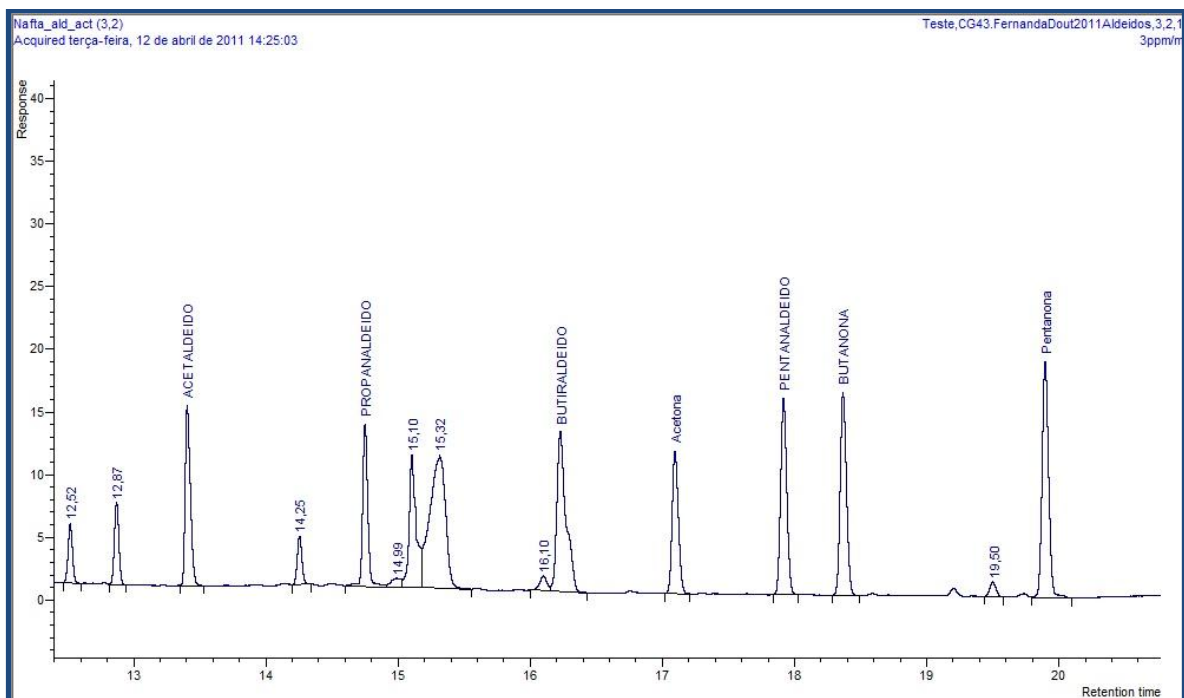


Figura 38- Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz nafta (Determinação por CG / DIC pelo sistema Dean Switch)

4.1.2.2.3 Determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz n-hexano

Visto que nenhum problema ocorreu para a determinação dos teores de aldeídos e cetonas em uma matriz líquida complexa como a nafta no sistema analítico Dean Switch, já era esperada a mesma performance para a matriz pura de n-hexano. Assim sendo foi preparado um padrão de $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz nafta e este foi diluído em n-hexano para concentração de $2,5 \mu\text{g.g}^{-1}$. O cromatograma obtido é apresentado na figura 39. Os valores de RSD e limite de detecção variaram respectivamente de 0,9-1,4% e $0,021$ a $0,09 \mu\text{g.g}^{-1}$.

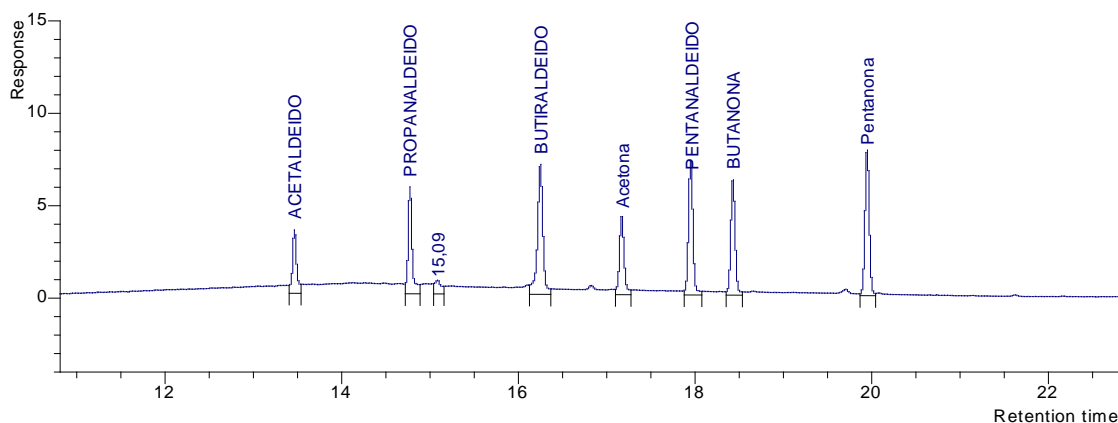


Figura 39- Cromatograma obtido para o padrão de $2,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz n-hexano (Determinação por CG / DIC pelo sistema Dean Switch)

4.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Visando facilitar a compreensão dos testes para a determinação dos aldeídos e cetonas voláteis realizados em diferentes matrizes de hidrocarbonetos por CLAE, apresentamos a Tabela 19 que contém um resumo dos estudos.

Tabela 19 – Etapa de pré-tratamento, analito e matriz para determinação de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas por cromatografia líquida de alta eficiência.

Técnica	Matriz	Analito	Etapa de Pré-tratamento
CLAE	Nafta	Ácidos Monocarboxílicos C2-C5	Extração Líquido-Líquido
CLAE	Nafta	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Injeção direta

Para as determinações envolvendo cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foram testadas as medições para os teores de ácidos carboxílicos presentes em matriz nafta, após realizar procedimento de extração líquido-líquido, sob condições controladas conforme descrito na seção 3.3.2. Para as medições dos teores de aldeídos e cetonas foi adotada a injeção direta.

A determinação do teor dos ácidos carboxílicos foi possível nas condições descritas nesta mesma seção, conforme cromatograma apresentado na figura 40.

Vale ressaltar contudo que, diferente da determinação por CG/ DIC, a determinação do teor dos ácidos carboxílicos por CLAE foi possível devido aos seguintes fatores: o sistema de detecção UV-VIS é apropriado à determinação de ácidos em matrizes aquosas, enquanto que a resposta dos analitos em matriz aquosa para o sistema de detecção FID foi baixa, dado o princípio de funcionamento desse sistema, cuja resposta é influenciada pelas ligações C-C e C-H. Além disso, as colunas cromatográficas capilares utilizadas em CG / DIC não são apropriadas a matrizes aquosas e em geral apresentam baixa performance na presença de umidade.

É importante destacar ainda que CLAE é uma das poucas técnicas que possibilita a identificação e quantificação de ácidos carboxílicos em matrizes complexas como a nafta. Essa é uma observação relevante visto serem reduzidas as aplicações que tornam possível a determinação de contaminantes carbonilados em matrizes como a nafta, especialmente em se tratando de compostos de baixo peso molecular. O limite de detecção médio desse método CLAE foi $4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e o RSD variou de 5,5 a 7,7% .

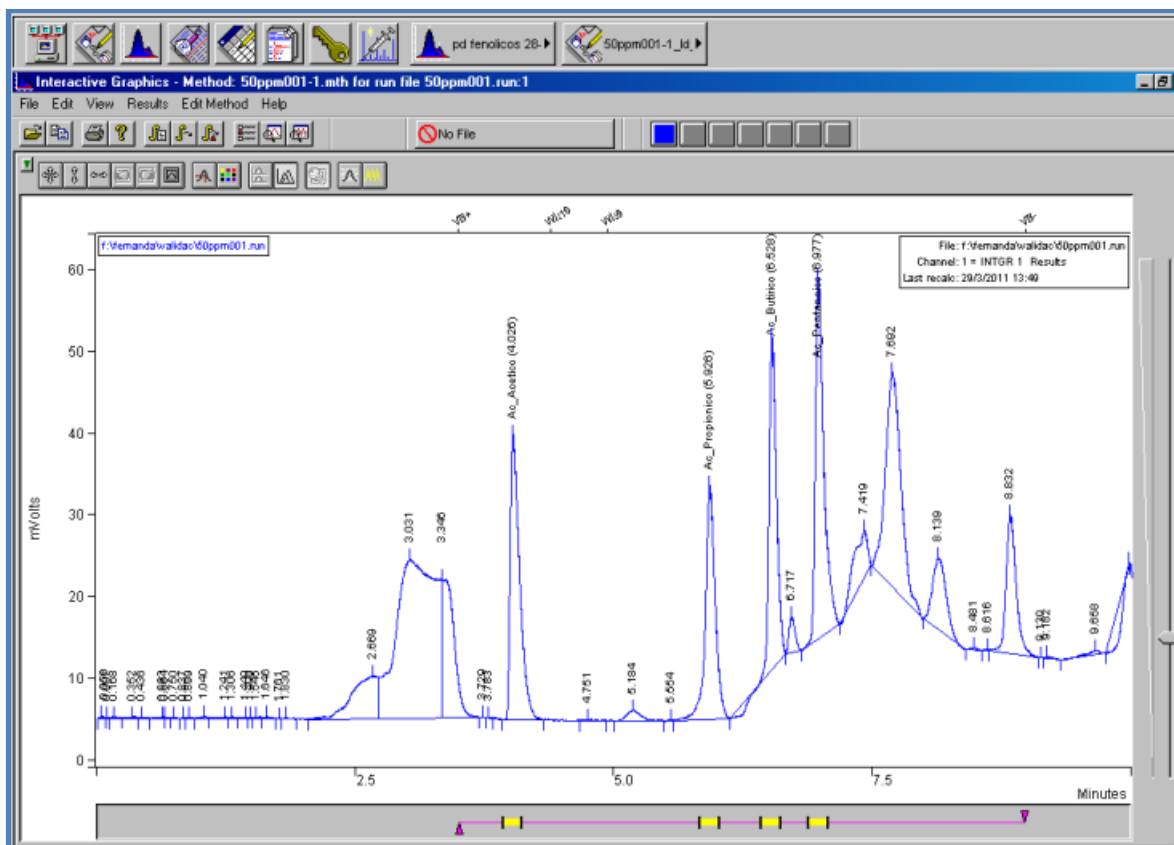


Figura 40- Cromatograma obtido para o padrão de $40 \mu\text{g.g}^{-1}$ de ácidos carboxílicos em matriz aquosa proveniente da extração líquido-líquido da nafta dopada com ácidos C2-C5 (Determinação por CLAE).

A determinação dos compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) contendo 2 a 5 átomos de carbono foi realizada por injeção direta. Vale ressaltar entretanto que não foi possível determinar todos os componentes em um mesmo comprimento de onda (λ). Para o acetaldeído foi adotado o comprimento de onda de 225nm; para o propanal e propanona foi o $\lambda = 275 \text{ nm}$ e para o butanal, butanona, pentanal e pentanona foi o $\lambda = 300 \text{ nm}$. Os cromatogramas para a determinação dos aldeídos e cetonas por CLAE são apresentados na figura 41.

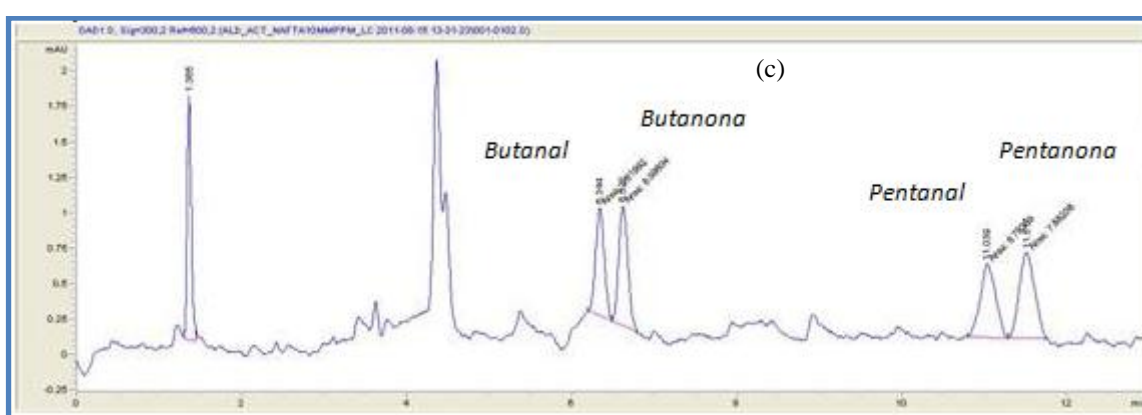
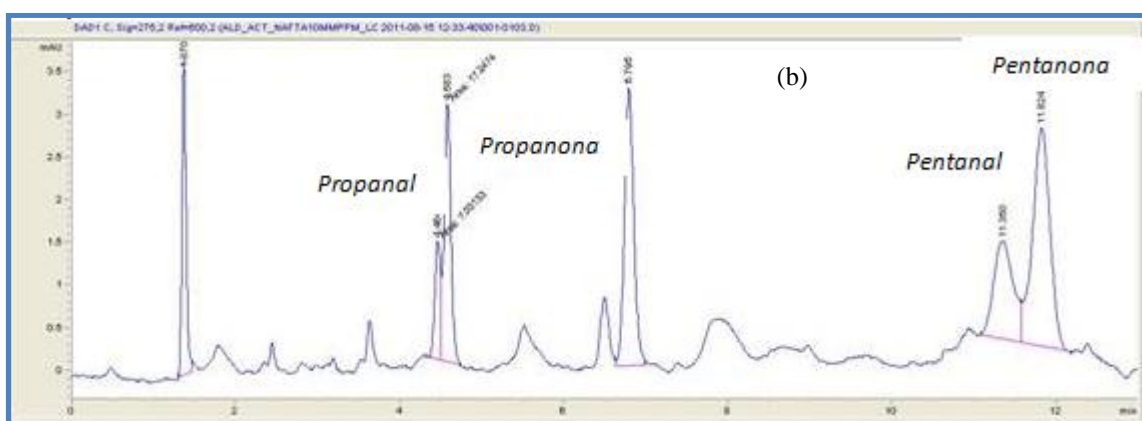
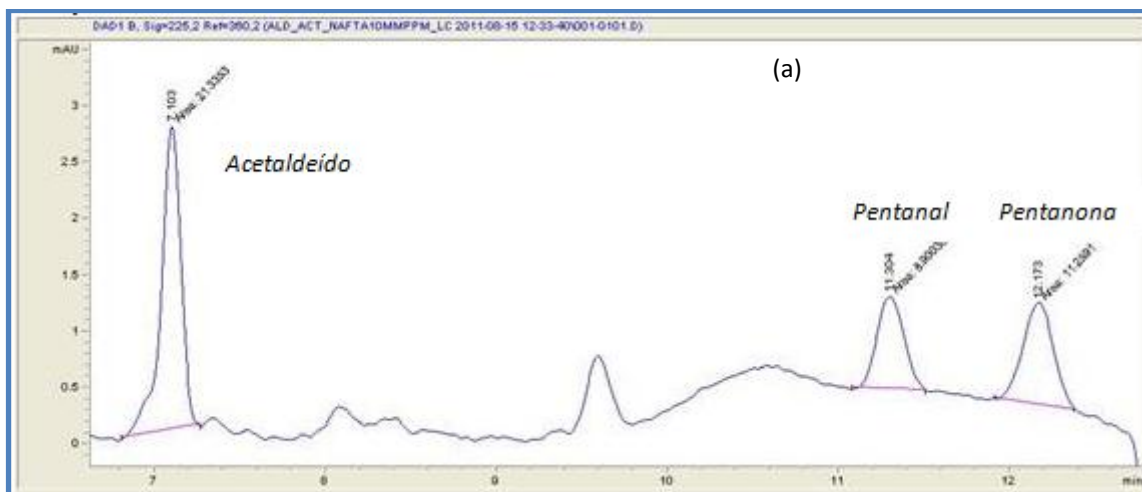


Figura 41: (a) Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz nafta (Determinação por CLAE em $\lambda = 225 \text{ nm}$); (b) Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz nafta (Determinação por CLAE em $\lambda = 275 \text{ nm}$) e (c) Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz nafta (Determinação por CLAE em $\lambda = 300 \text{ nm}$).

4.3 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massas (CG / EM)

Visando facilitar a compreensão dos testes para a determinação dos aldeídos e cetonas voláteis realizados em diferentes matrizes de hidrocarbonetos por CG / EM apresentamos na Tabela 20 um resumo dos estudos.

Tabela 20 – Etapa de pré-tratamento, analito e matriz para determinação de aldeídos e cetonas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Técnica	Matriz	Analito	Etapa de Pré-tratamento
CG / EM	Nafta	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Injeção Direta
CG / EM	n-Hexano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Injeção Direta
CG / EM	n-Decano	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Injeção Direta
CG / EM	Etanol	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Injeção Direta
CG / EM	Propeno	Aldeídos e Cetonas C2-C5	Válvula de Injeção

4.3.1 Determinação de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas

Para o desenvolvimento envolvendo matrizes líquidas foram testadas a nafta, o n-hexano, o n-decano e o etanol.

4.3.1.1 Determinação de aldeídos e cetonas em nafta por CG / EM

Não foi possível a determinação dos compostos carbonílicos e carboxílicos em nafta por injeção direta. A complexidade da matriz, com inúmeros hidrocarbonetos co-eluindo com os compostos de interesse inviabilizam a determinação sem envolver uma etapa de pré-tratamento da matriz.

Vale ressaltar entretanto que a determinação foi possível em matriz aquosa obtida a partir de procedimento de extração líquido-líquido, similar ao já descrito na seção 3.2.2 para determinação por CLAE. Entretanto, não se pode desconsiderar o fator de recuperação dos analitos no pré-tratamento da amostra, o que eleva os limites de detecção, conforme já descrito para a determinação em matriz aquosa dos ácidos carboxílicos extraídos da nafta e descritos na seção 4.1.1.1.5.

4.3.1.2 Determinação de aldeídos e cetonas em n-hexano por CG / EM

Para os testes realizados para o n-hexano como matriz foi observada co-eluição deste com a butanona e o butiraldeído, impossibilitando a determinação dos oxigenados C4 de interesse. Para os demais analitos contudo, a determinação ocorreu com boa resolução.

4.3.1.3 Determinação de aldeídos e cetonas em n-decano por CG / EM

Para a matriz n-decano foi possível a determinação de todos os analitos desejados, conforme cromatograma apresentado na figura 42. Um padrão contendo $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ destes foi preparado e então diluído para $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

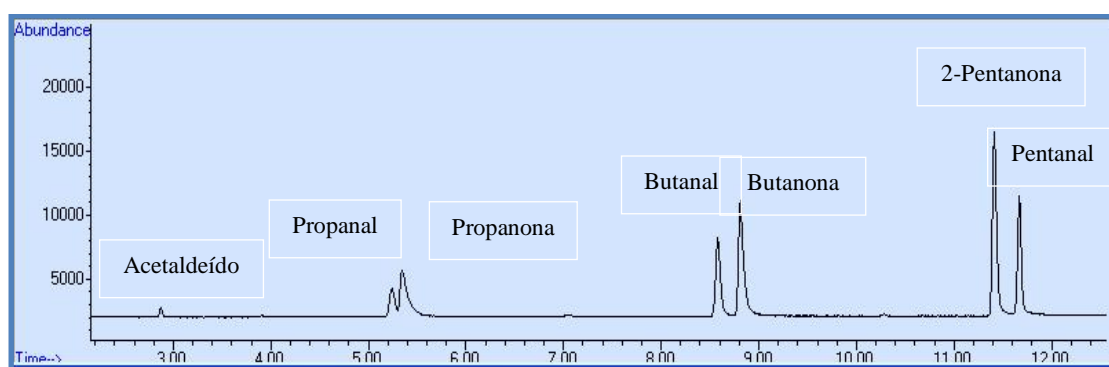


Figura 42 – Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz n-Decano (Determinação por CG / EM)

A menor sensibilidade do método observada para a determinação de acetaldeído em relação aos demais componentes deve-se em parte à dificuldade de manipulação do mesmo, visto ser bastante volátil (temperatura de ebulição = $20,2^\circ\text{C}$).

A fim de minimizar os erros na concentração do acetaldeído, os padrões foram preparados sem a presença desse composto e mantidos refrigerados em freezer a -4°C . A adição do acetaldeído utilizando seringa previamente resfriada foi realizada momentos antes das análises. Esse procedimento possibilitou a validação do método para todos os componentes utilizando os testes T e F. Entretanto, o RSD tabelado foi inferior ao RSD calculado, especialmente para o o acetaldeído, dadas as razões descritas anteriormente.

Para a matriz n-decano foi observada boa resolução cromatográfica sem registros de co-eluições.

4.3.1.4 Determinação de aldeídos e cetonas em etanol por CG / EM

Para a matriz etanol foi preparado um padrão contendo $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ dos analitos de interesse e então diluído para $10 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Embora tenham sido determinados todos os aldeídos e cetonas, houve dificuldade na quantificação dos compostos C3 isoladamente, tendo sido reportada a quantificação dos mesmos como propanaldeído + propanona, visto que estes componentes eluem na cauda do pico do etanol. Os parâmetros de integração foram cuidadosamente verificados a cada cromatograma a fim de garantir a correta quantificação destes oxigenados C3 (figura 43).

Vale ressaltar que como os analitos são mais solúveis na matriz etanol que na matriz n-decano a validação foi possível não apenas quanto aos testes T e F, mas também aprovada na avaliação comparativa do RSD tabelado com o RSD calculado, inclusive para o acetaldeído.

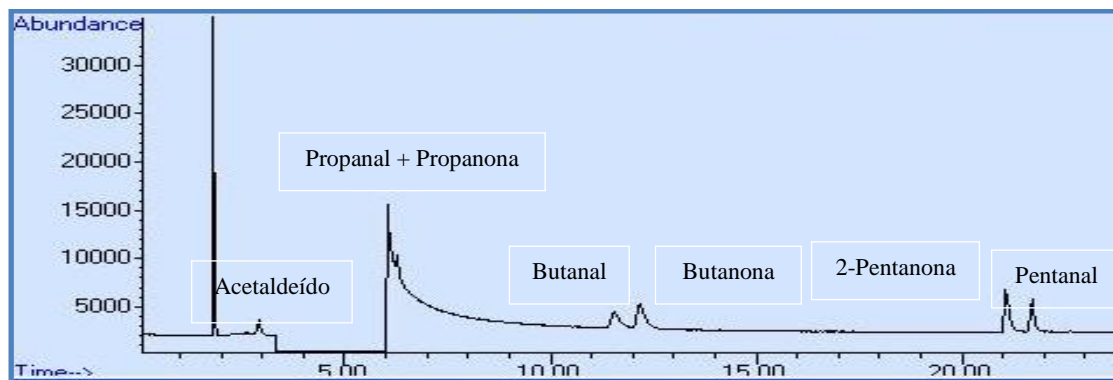


Figura 43- Cromatograma obtido para o padrão de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz etanol (Determinação por CG / EM)

4.3.1.5 Determinação de aldeídos e cetonas em propeno por CG / EM

Para o preparo do padrão gasoso foi previamente preparado um padrão líquido em matriz n-decano dos aldeídos e cetonas C2-C5. Um volume conhecido do mesmo foi inserido em cilindro de aço inoxidável contendo massa conhecida de propeno visando obter uma concentração média de $60 \mu\text{g.g}^{-1}$ dos analitos no padrão gasoso.

Foi instalado no cromatógrafo uma válvula de injeção de gás com loop de 1 mL. Este sistema permite injeções com boa repetitividade.

A separação do butanaldeído, butanona, pentanona e pentanaldeído ocorreu com excelente resolução, como pode ser observado na na figura 44. O propanal e a propanona apresentaram co-eluição. O acetaldeído eluiu na cauda do propeno, dificultando sua integração.

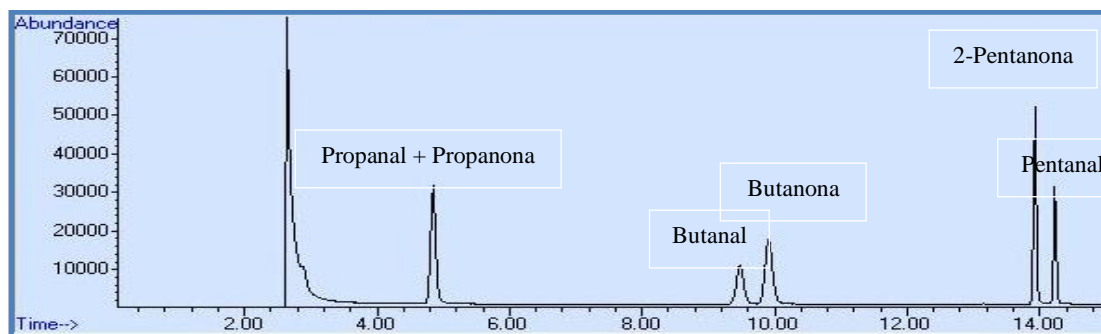


Figura 44 - Cromatograma obtido para o padrão de $60 \mu\text{g.g}^{-1}$ de aldeídos e cetonas em matriz propeno (Determinação por CG / EM)

Dadas as razões acima descritas aliadas às dificuldades de manipulação da matriz gasosa, não foi possível validar o método. Embora tenha sido aprovado no teste T e a válvula de injeção tenha sido instalada no equipamento visando otimizar a precisão das injeções, este método também não foi aprovado na avaliação comparativa do RSD tabelado e RSD calculado.

4.4 Análise Comparativa entre as metodologias (Vantagens & Desvantagens)

Visando sintetizar as vantagens e desvantagens apresentadas por cada uma das técnicas avaliadas neste estudo, esta sessão dedica-se a orientar de forma objetiva e direta as principais conclusões, visto não haver sistema ideal adequado a todas as matrizes, analitos e faixas de concentração. Nesse caso, será sinalizado um direcionamento estratégico baseado nas vantagens e desvantagens de cada técnica para as matrizes e analitos propostos.

4.4.1 Matriz Etanol

Para a matriz etanol a técnica mais adequada tanto para a determinação dos ácidos carboxílicos, quanto dos aldeídos e cetonas C2 a C5 foi o CG / DIC.

A determinação utilizando o sistema Dean Switch não foi possível em função da matriz ser um composto oxigenado, o que satura o sistema e inviabiliza quaisquer determinações.

A determinação utilizando o sistema CG / EM apresenta dificuldades na separação dos compostos carbonílicos C3. Além disso, a coluna cromatográfica FFAP *for free fatty acids* não estava disponível para uso em espectrometria de massas, apresentando elevado sangramento quando avaliada.

Na figura 45 é apresentado um fluxograma simplificado das técnicas adequadas à determinação dos analitos carbonilados e carboxilados contendo 2 a 5 átomos de carbono em matriz etanol, sendo destacadas em azul as técnicas com a melhor performance.

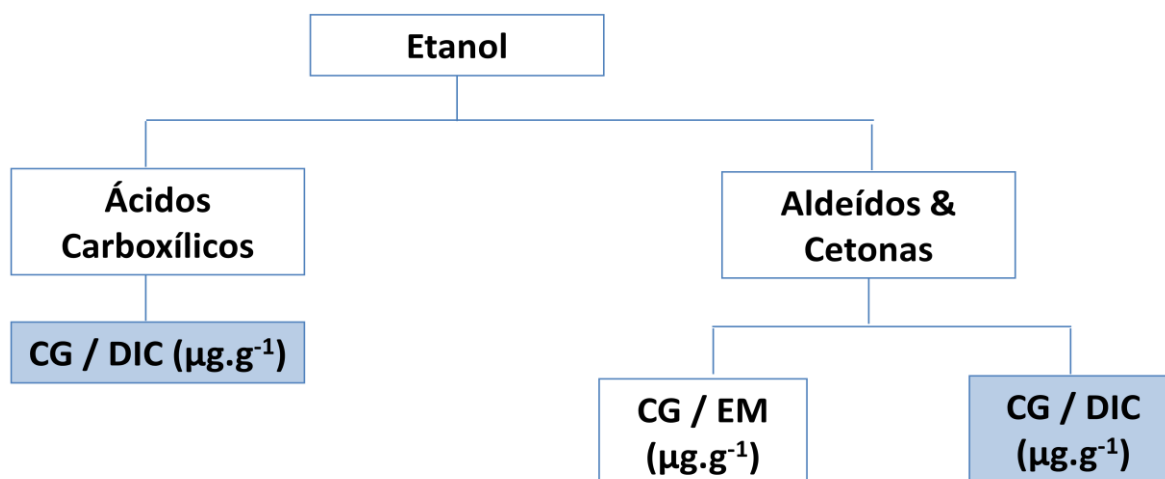


Figura 45 – Fluxograma para análise de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas em etanol.

4.4.2 Matriz Nafta

Para a matriz nafta a técnica mais adequada para a determinação dos aldeídos e cetonas C2 a C5 foi o CG / DIC com sistema analítico Dean Switch. Esse sistema foi adequado à determinação de aldeídos e cetonas, além de éteres, ésteres e álcoois em baixas concentrações em matrizes complexas, entretanto adsorve irreversivelmente os ácidos carboxílicos, inviabilizando sua determinação.

Para a determinação dos ácidos carboxílicos em nafta a técnica mais adequada foi CLAE. Vale ressaltar que para viabilizar a determinação foi necessária a etapa de pré-tratamento da amostra através de extração líquido-líquido sob condições ácidas e efeito *salting-out*.

Na figura 46 é apresentado um fluxograma simplificado das técnicas adequadas à determinação dos analitos carbonilados e carboxilados contendo 2 a 5 átomos de carbono em matriz nafta.

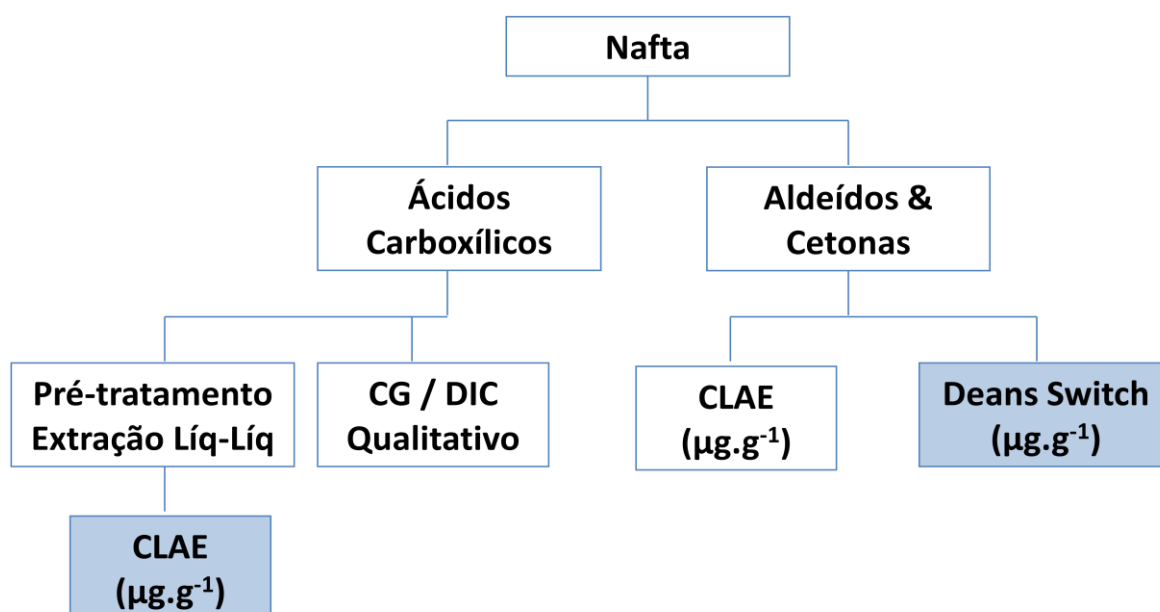


Figura 46 – Fluxograma para análise de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas em nafta.

4.4.3 Matriz Propeno

Para a matriz propeno a técnica mais adequada para a determinação dos ácidos carboxílicos C2 a C5 foi CG / DIC utilizando coluna cromatográfica FFAP *for free fatty acids*. Para a determinação dos aldeídos e cetonas voláteis entretanto o sistema analítico Dean Switch foi o mais apropriado.

Na figura 47 é apresentado um fluxograma simplificado das técnicas mais adequadas à determinação dos analitos carbonilados e carboxilados contendo 2 a 5 átomos de carbono em matriz propeno. Vale ressaltar que os mesmos métodos são aplicáveis à matriz eteno.

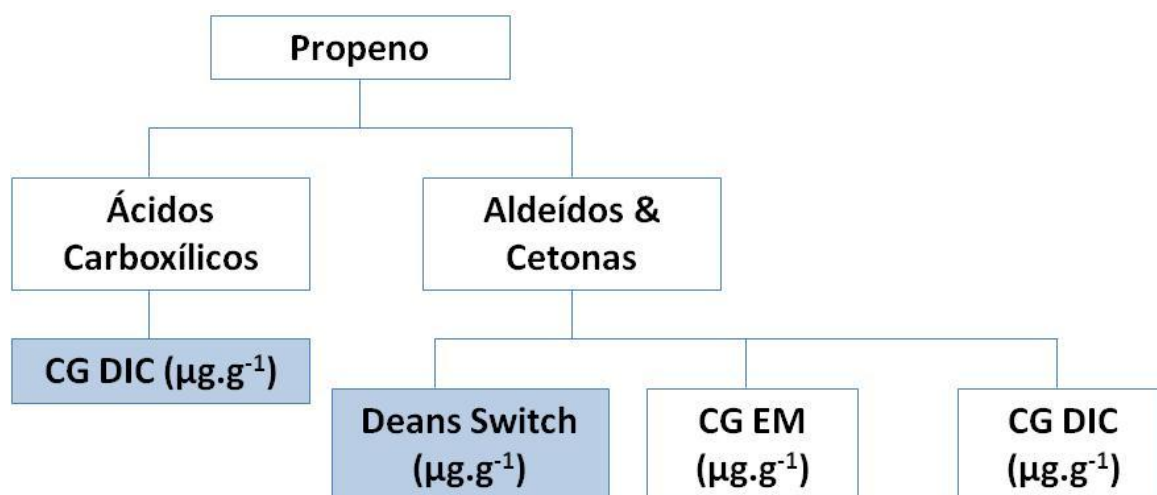


Figura 47 – Fluxograma para análise de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas em propeno.

4.4.4 Matriz n-Hexano e n-Decano

Para matrizes líquidas não complexas como n-hexano e n-decano, a técnica mais adequada para a determinação dos ácidos carboxílicos C2 a C5 foi CG / DIC utilizando coluna cromatográfica FFAP *for free fatty acids*. Para a determinação dos aldeídos e cetonas voláteis entretanto o sistema analítico Dean Switch foi o mais apropriado.

Na figura 48 é apresentado um fluxograma simplificado das técnicas adequadas à determinação dos analitos carbonilados e carboxilados contendo 2 a 5 átomos de carbono em matriz n-hexano e n-decano.

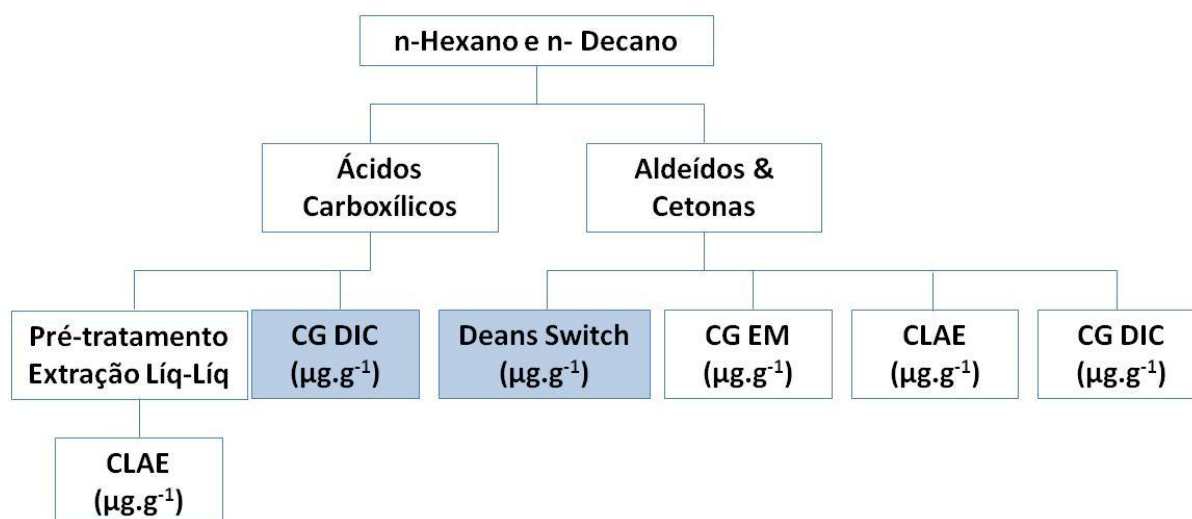


Figura 48 – Fluxograma para análise de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas em n-hexano.

4.4.5 Análise comparativa para determinação de ácidos carboxílicos

Na figura 49 é apresentado um fluxograma simplificado das técnicas adequadas à determinação dos ácidos carboxílicos contendo 2 a 5 átomos de carbono em diferentes matrizes.

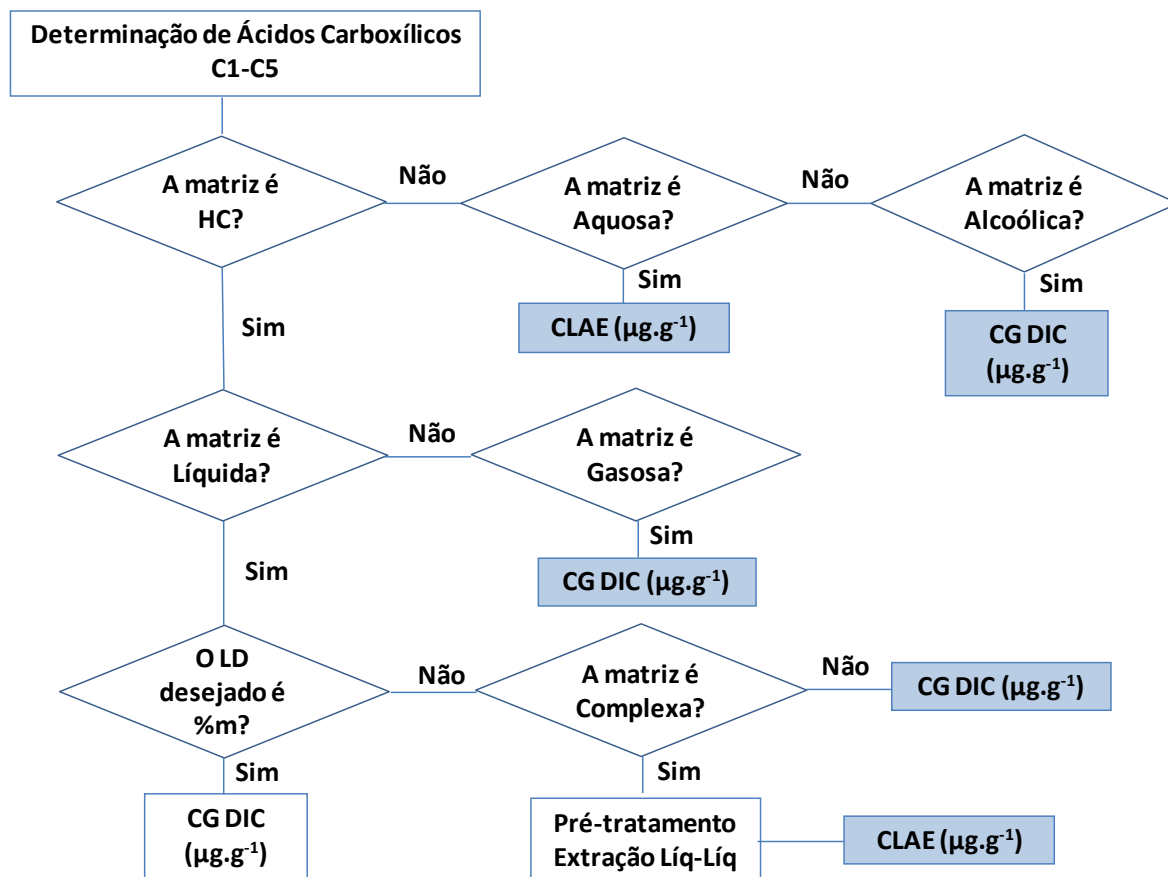


Figura 49 – Fluxograma para determinação de ácidos carboxílicos em matrizes líquidas e gasosas.

4.4.6 Análise comparativa para determinação de aldeídos e cetonas

Na figura 50 é apresentado um fluxograma simplificado das técnicas adequadas à determinação dos aldeídos e cetonas contendo 2 a 5 átomos de carbono em diferentes matrizes.

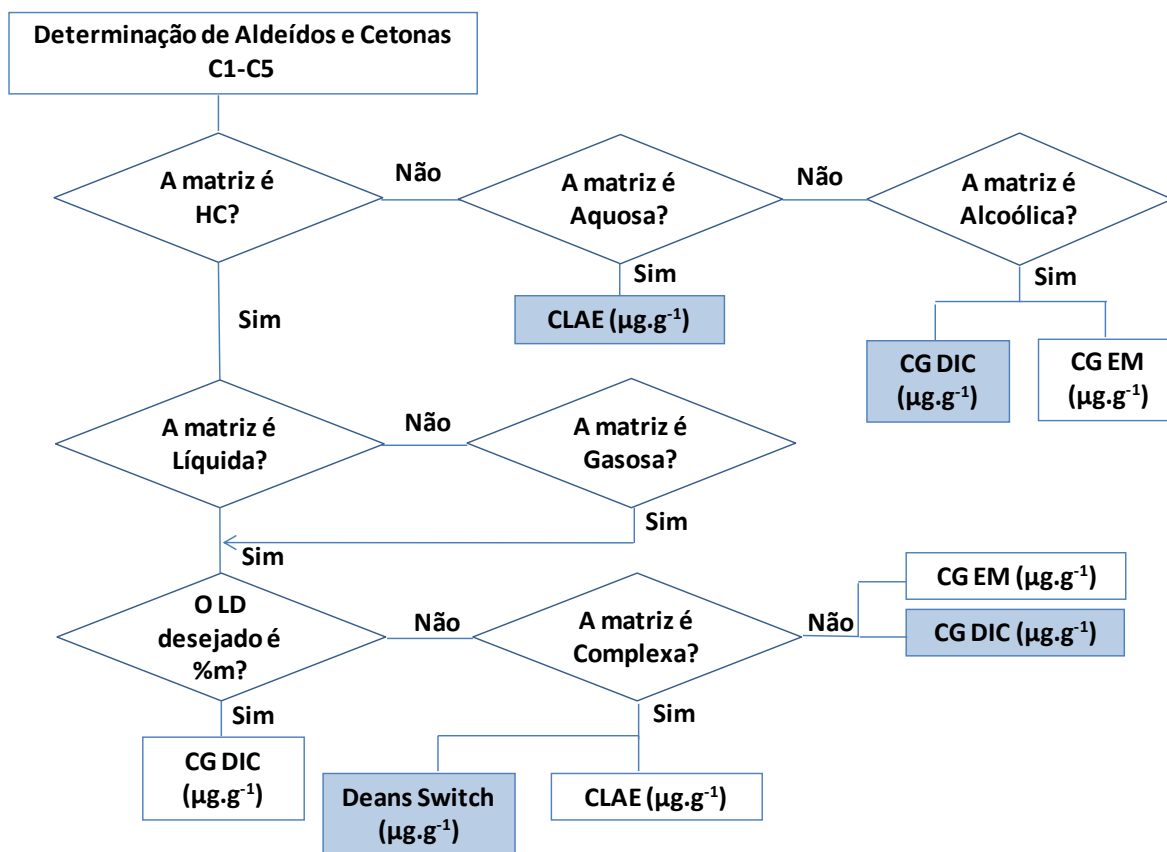


Figura 50 – Fluxograma para determinação de aldeídos e cetonas em matrizes líquidas e gasosas.

4.5 Aplicações

Foram coletadas amostras de nafta, eteno, propeno e etanol dos processos produtivos da Braskem provenientes de diferentes lotes de matéria-prima processados ou caracterizados na Braskem – Unidade de Insumos Básicos Bahia. Foram adotados como procedimento analítico o Sistema Analítico Dean Switch para as determinações de aldeídos e cetonas independente da matriz. Para a determinação dos teores de ácidos carboxílicos foi utilizada a cromatografia em fase gasosa e coluna cromatográfica FFAP (*for free fatty acids*). Os resultados são apresentados na Tabela 21(a-d) a seguir.

No caso da Unidade de Insumos Básicos do Rio Grande do Sul, a concentração típica de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos para a matriz etanol hidratado foram respectivamente inferior a $150 \mu\text{g.g}^{-1}$, $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $10 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Conforme previsto originalmente, grande parte dos métodos analíticos, particularmente os que envolvem etapas de pré-tratamento, como o CLAE, não são adequados à determinação de compostos carbonilados e carboxilados em matrizes de hidrocarbonetos de origem fóssil devido aos baixos níveis de concentração observados nas amostras.

Embora não tenha sido observado no eteno verde a presença dos compostos carbonílicos e carboxílicos voláteis estudados, observa-se uma tendência de teores mais elevados destes compostos para o eteno e propeno de origem verde em detrimento do fóssil, o que já era inicialmente previsto, uma vez que a matéria prima de origem fóssil (nafta) em geral apresenta baixíssimos teores desses compostos, ao passo em que no etanol hidratado possui diversos compostos oxigenados em concentrações significativas.

A tabela 22 apresenta um resumo dos parâmetros de validação para determinação de compostos carbonílicos e carboxílicos nas diferentes matrizes líquidas e gasosas estudadas por CG / DIC, Dean Switch, CG / EM e CLAE.

Tabela 21 –Análise em triplicata para avaliação da presença dos contaminantes oxigenados em diferentes matrizes:

21a. Análise em triplicata para avaliação da presença dos contaminantes oxigenados em Nafta:

Nafta Parafínica	
Método rotina	
Componente	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
DEE	0,081
ETBE	<0,2
MTBE	<0,2
MEOH	<0,2
ACETONA	<0,2
ETANOL	0,198
Propanol-1+Propanol-2	2,674
Butanol-2	<0,20
TBA	1,385
Butanol-1	<0,20

Nafta Naftênica	
Método rotina	
Componente	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
DEE	<0,20
ETBE	<0,20
MTBE	<0,20
MEOH	<0,20
ACETONA	<0,20
ETANOL	0,214
Propanol-1+Propanol-2	2,675
Butanol-2	<0,20
TBA	1,400
Butanol-1	<0,20

Método tese	
Componente	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
ACETALDEIDO	<0,22 \pm 0,006
PROPANALDEIDO	<0,49 \pm 0,013
BUTIRALDEIDO	<0,20 \pm 0,004
ACETONA	<0,10 \pm 0,002
PENTANALDEIDO	<0,10 \pm 0,002
BUTANONA	<0,13 \pm 0,002
PENTANONA	<0,16 \pm 0,004
ÁCIDO ACÉTICO	1,18 \pm 0,078
ÁCIDO PROPANÓICO	1,17 \pm 0,082
ÁCIDO BUTANÓICO	1,95 \pm 0,141
ÁCIDO PENTANÓICO	0,31 \pm 0,022

Método tese	
Componente	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
ACETALDEIDO	<0,22 \pm 0,006
PROPANALDEIDO	<0,49 \pm 0,013
BUTIRALDEIDO	<0,20 \pm 0,004
ACETONA	<0,10 \pm 0,002
PENTANALDEIDO	<0,10 \pm 0,002
BUTANONA	<0,13 \pm 0,002
PENTANONA	<0,16 \pm 0,004
ÁCIDO ACÉTICO	1,35 \pm 0,090
ÁCIDO PROPANÓICO	1,31 \pm 0,091
ÁCIDO BUTANÓICO	1,22 \pm 0,088
ÁCIDO PENTANÓICO	0,22 \pm 0,016

Os métodos desenvolvidos na tese apresentam como vantagens em relação aos métodos de rotina, ambos apresentados na tabela 21 a-d, a possibilidade de determinação dos aldeídos e cetonas C2 a C5, além dos compostos oxigenados tradicionalmente investigados pela indústria petroquímica, tais como alcoóis e éteres, mantendo o tempo de análise e preservando a resolução.

21b. Análise em triplicata para avaliação da presença dos contaminantes oxigenados em Eteno de origem fóssil e verde:

Eteno Fóssil

Unidade da Bahia

Método rotina	
Componente	ug/g
DEE	<0,20
ETBE	<0,20
MTBE	<0,20
MEOH	<0,20
ACETONA	<0,20
ETANOL	<0,20
Propanol-1+Propanol2	<0,20
Butanol-2	<0,20
TBA	<0,20
Butanol-1	<0,20

Eteno Verde

Unidade do Rio Grande do Sul

Método rotina	
Componente	ug/g
DEE	<0,20
ETBE	<0,20
MTBE	<0,20
MEOH	<0,20
ACETONA	<0,20
ETANOL	<0,20
Propanol-1+Propanol2	<0,20
Butanol-2	<0,20
TBA	<0,20
Butanol-1	<0,20

Método tese	
Componente	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
ACETALDEIDO	<0,15 ± 0,004
PROPANALDEIDO	<0,19 ± 0,007
BUTIRALDEIDO	<0,07 ± 0,002
ACETONA	<0,12 ± 0,003
PENTANALDEIDO	<0,09 ± 0,002
BUTANONA	<0,11 ± 0,003
PENTANONA	<0,08 ± 0,002
ÁCIDO ACÉTICO	<0,30 ± 0,013
ÁCIDO PROPANÓICO	<0,07 ± 0,003
ÁCIDO BUTANÓICO	<0,08 ± 0,005
ÁCIDO PENTANÓICO	<0,23 ± 0,018

Método tese	
Componente	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
ACETALDEIDO	<0,15 ± 0,004
PROPANALDEIDO	<0,19 ± 0,007
BUTIRALDEIDO	<0,07 ± 0,002
ACETONA	<0,12 ± 0,003
PENTANALDEIDO	<0,09 ± 0,002
BUTANONA	<0,11 ± 0,003
PENTANONA	<0,08 ± 0,002
ÁCIDO ACÉTICO	<0,30 ± 0,013
ÁCIDO PROPANÓICO	<0,07 ± 0,003
ÁCIDO BUTANÓICO	<0,08 ± 0,005
ÁCIDO PENTANÓICO	<0,23 ± 0,018

21c. Análise em triplicata para avaliação da presença dos contaminantes oxigenados em Etanol Hidratado e Etanol Anidro:

Etanol Hidratado Bahia

Método rotina	
Componente	ug/g
DEE	18
ETBE	224
MTBE	<10
MEOH	38
ACETONA	<10
ETANOL	93% _m
Propanol-1+Propanol2	478
Álcoois Superiores	881
TBA	<10
Butanol-1	<10

Etanol Anidro RS

Método rotina	
DEE	514
Oxigenado2	83
DIB	<1
SBA	<1
Outros Oxigenados	1160
2-etoxi-butano	<1

Método tese	
Componente	µg.g ⁻¹
ACETALDEIDO	14,535 ± 1,250
PROPANONA	3,818 ± 0,466
PROPANALDEÍDO	<0,18 ± 0,021
BUTIRALDEIDO	<0,27 ± 0,012
PENTANALDEIDO	<0,06 ± 0,002
BUTANONA	<0,12 ± 0,010
PENTANONA	<0,13 ± 0,007
ÁCIDO ACÉTICO	14,631 ± 0,468
ÁCIDO PROPANÓICO	3,024 ± 0,064
ÁCIDO BUTANÓICO	1,204 ± 0,037
ÁCIDO PENTANÓICO	<0,16 ± 0,009

Método tese	
Componente	µg.g ⁻¹
ACETALDEIDO	67 ± 5,76
PROPANAL+PROPANONA	<10 ± 1,22
BUTIRALDEIDO	11 ± 0,50
PENTANALDEIDO	<10 ± 0,32
BUTANONA	<10 ± 0,83
PENTANONA	<10 ± 0,57
ÁCIDO ACÉTICO	17 ± 0,55
ÁCIDO PROPANÓICO	<10 ± 0,21
ÁCIDO BUTANÓICO	<10 ± 0,31
ÁCIDO PENTANÓICO	<10 ± 0,58

21d. Análise em triplicata para avaliação da presença dos contaminantes oxigenados em Propeno:

Propeno Bahia

Método rotina	
Componente	ug/g
DEE	<0,20
ETBE	<0,20
MTBE	<0,20
MEOH	<0,20
ACETONA	<0,20
ETANOL	<0,20
Propanol-1+Propanol2	<0,20
Butanol-2	<0,20
TBA	<0,20
Butanol-1	<0,20

Método tese	
Componente	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
ACETALDEIDO	<0,15 ± 0,004
PROPANALDEIDO	<0,19 ± 0,007
BUTIRALDEIDO	<0,07 ± 0,002
ACETONA	<0,12 ± 0,003
PENTANALDEIDO	<0,09 ± 0,002
BUTANONA	<0,11 ± 0,003
PENTANONA	<0,08 ± 0,002
ÁCIDO ACÉTICO	<0,30 ± 0,013
ÁCIDO PROPANÓICO	<0,07 ± 0,003
ÁCIDO BUTANÓICO	<0,08 ± 0,005
ÁCIDO PENTANÓICO	<0,23 ± 0,018

Tabela 22 – Tabela resumo dos parâmetros de validação para determinação de compostos carbonílicos e carboxílicos em diferentes matrizes líquidas e gasosas por CG / DIC, Dean Switch, CG / EM e CLAE.

Técnica	Matriz	Analito	Concentração Padrão (µg/L)	T _{observado}	T _{crítico}	RSD Tabelado	RSD (%)	Repe	Repro	F _{observado}	F _{crítico}	LD (µg/g)
CG DIC	Propeno	Ácido Acético	12,89	1,51	2,262	7,5	4,2	1,47	Vál. de Inj.	Válvula de Injeção		0,120
		Ácido Propanóico	11,66	1,23	2,262	7,5	4,8	1,58				0,036
		Ácido Butanóico	11,60	1,84	2,262	7,5	6,6	2,21				0,037
		Ácido Pentanóico	11,65	1,36	2,262	7,5	7,7	2,39				0,089
CG DIC	n-Hexano	Ácido Acético	2,05	0,20	2,262	8,4	6,2	0,28	0,35	0,48-2,35	6,39	0,140
		Ácido Propanóico	2,00	0,36	2,262	8,4	6,5	0,27	0,36	0,03-0,26	6,39	0,150
		Ácido Butanóico	1,98	1,44	2,262	8,4	5,7	0,25	0,31	0,05-0,19	6,39	0,160
		Ácido Pentanóico	2,03	0,32	2,262	8,4	5,6	0,24	0,31	0,62-1,26	6,39	0,047
CG DIC	Etanol	Ácido Acético	10,59	2,19	2,262	7,5	3,2	0,95	Inj. Aut.	Injetor Automático		0,180
		Ácido Propanóico	9,60	1,90	2,262	7,5	2,1	0,57				0,120
		Ácido Butanóico	10,07	1,64	2,262	7,5	3,1	0,89				0,160
		Ácido Pentanóico	9,78	0,26	2,262	7,5	5,8	1,56				0,080
CLAE	Nafta	Ácido Acético	46,52	0,95	2,064	5,9	6,0	7,66	8,59	0,20-3,36	6,39	4,0 (LDM)
		Ácido Propanóico	45,27	1,81	2,064	5,9	5,5	6,73	8,75	0,32-2,13	6,39	
		Ácido Butanóico	43,97	1,21	2,064	5,9	7,7	9,13	8,82	0,20-1,60	6,39	
		Ácido Pentanóico	44,72	1,34	2,064	5,9	5,8	7,04	8,77	0,31-1,78	6,39	
Dean Switch	Propeno	Acetaldeído	0,95	1,26	2,262	8,4	2,9	0,08	Vál. Inj.	Válvula de Injeção		0,081
		Propionaldeído	1,98	0,51	2,262	8,4	3,5	0,19				0,084
		Butiraldeído	1,70	0,53	2,262	8,4	2,4	0,12				0,033
		Pentanaldeído	1,43	1,29	2,262	8,4	2,8	0,11				0,046
		Propanona	1,12	1,33	2,262	8,4	2,6	0,08				0,059
		Pentanona	2,66	1,29	2,262	8,4	2,7	0,20				0,039
Dean Switch	n-Hexano	Acetaldeído	1,97	0,95	2,262	8,4	1,4	0,08	Inj. Aut.	Injetor Automático		0,068
		Propionaldeído	2,00	2,06	2,262	8,4	1,0	0,06				0,090
		Butiraldeído	2,35	1,21	2,262	8,4	1,2	0,08				0,021
		Pentanaldeído	2,18	2,25	2,262	8,4	1,3	0,07				0,053
		Propanona	2,55	0,49	2,262	8,4	0,9	0,06				0,040
		Pentanona	3,10	0,10	2,262	8,4	1,2	0,11				0,030
Dean Switch	Nafta	Acetaldeído	15,64	2,21	2,262	7,5	2,5	1,10	Inj. Aut.	Injetor Automático		0,110
		Propionaldeído	8,53	0,03	2,262	7,5	2,6	0,62				0,260
		Butiraldeído	8,47	1,02	2,262	7,5	2,1	0,51				0,094
		Pentanaldeído	8,51	0,97	2,262	7,5	2,3	0,54				0,049
		Propanona	8,36	1,91	2,262	7,5	1,6	0,39				0,052
		Butanona	8,12	2,23	2,262	7,5	1,9	0,43				0,058
		Pentanona	7,58	0,34	2,262	7,5	2,5	0,52				0,096

Tabela 22 – Tabela resumo dos parâmetros de validação para determinação de compostos carbonílicos e carboxílicos em diferentes matrizes líquidas e gasosas por CG / DIC, Dean Switch, CG / EM e CLAE.

Técnica	Matriz	Analito	Concentração Padrão (µg/L)	T _{observado}	T _{crítico}	RSD Tabelado	RSD (%)	Repe	Repro	F _{observado}	F _{crítico}	LD (µg/g)
CG DIC (Coluna DB-624)	Propeno	Propionaldeído	9,82	2,18	2,064	7,5	2,4	0,69	Vál. Inj.	Válvula de Injeção		0,140
		Butiraldeído	11,07	1,92	2,064	7,5	3,1	0,97				0,110
		Pentanaldeído	10,74	0,70	2,064	7,5	3,0	0,89				0,018
		Propanona	9,82	1,07	2,064	7,5	2,8	0,77				0,097
		Butanona	10,22	2,12	2,064	7,5	3,2	0,94				0,041
		Pentanona	9,50	2,17	2,064	7,5	1,6	0,41				0,057
CG DIC (Coluna CP-Sil 5CB)	n-Decano	Acetaldeído	8,49	1,55	2,262	7,5	6,1	1,48	Vál. Inj.	Válvula de Injeção		0,055
		Propionaldeído + Propanona	17,30	1,44	2,262	7,5	2,9	1,42				0,058
		Butiraldeído	9,37	0,99	2,262	7,5	3,0	0,50				0,071
		Butanona	9,29	0,08	2,262	7,5	2,6	0,67				0,040
		Pentanaldeído	9,43	1,58	2,262	7,5	1,7	0,46				0,076
		Pentanona	9,79	1,37	2,262	7,5	3,7	1,02				0,046
CG DIC (Coluna HP-5)	n-Decano	Acetaldeído	8,63	1,06	2,262	7,5	0,8	0,18	Vál. Inj.	Válvula de Injeção		0,059
		Propionaldeído + Propanona	18,45	0,67	2,262	7,5	1,9	0,97				0,049
		Butiraldeído	9,99	1,51	2,262	7,5	0,6	0,16				0,038
		Butanona	9,36	1,32	2,262	7,5	1,1	0,28				0,027
		Pentanona	9,40	0,32	2,262	7,5	0,8	0,22				0,038
		Pentanaldeído	10,22	1,57	2,262	7,5	1,3	0,38				0,039
CG DIC (Coluna DB-624)	n-Decano	Acetaldeído	8,49	2,15	2,262	7,5	8,3	1,85	Inj. Aut.	Injetor Automático		0,120
		Propionaldeído	8,48	1,57	2,262	7,5	5,7	1,30				0,110
		Propanona	8,82	1,33	2,262	7,5	6,6	1,58				0,043
		Butiraldeído	9,37	0,71	2,262	7,5	5,5	1,41				0,170
		Butanona	9,29	0,24	2,262	7,5	5,1	1,30				0,061
		Pentanona	9,43	0,45	2,262	7,5	4,3	1,14				0,078
Pentanaldeído	9,79	0,41	2,262	7,5	3,6	0,99	0,029					
CG DIC (Coluna DB-624)	Etanol	Acetaldeído	11,04	0,23	2,262	7,5	8,6	2,65	Inj. Aut.	Injetor Automático		0,036
		Propionaldeído	8,46	1,18	2,262	7,5	11,6	2,60				0,084
		Propanona	8,25	0,45	2,262	7,5	12,2	2,74				0,053
		Butiraldeído	8,90	0,63	2,262	7,5	4,5	1,10				0,130
		Butanona	8,78	0,87	2,262	7,5	8,3	1,97				0,046
		Pentanona	7,87	0,69	2,262	7,5	5,7	1,23				0,019
Pentanaldeído	8,99	1,18	2,262	7,5	3,2	0,82	0,028					
CLAE	Nafta	Acetaldeído	129,60	0,98	2,262	5,9	1,1	3,76	Inj. Aut.	Injetor Automático		13,000
		Propionaldeído	97,50	0,43	2,262	5,9	5,3	14,50				2,100
		Propanona	101,90	2,18	2,262	5,9	1,9	5,17				1,300
		Butiraldeído	106,20	2,17	2,262	5,9	2,8	8,07				4,400
		Butanona	101,10	1,56	2,262	5,9	4,1	11,40				3,400
		Pentanona	105,20	0,51	2,262	5,9	1,5	4,43				2,400
Pentanaldeído	96,60	1,04	2,262	5,9	5,1	13,40	3,400					
CG-MS	n-Decano	Acetaldeído	8,10	1,13	2,262	7,5	19,6	4,12	1,97	0,09-0,64	9,12	0,770
		Propionaldeído	11,40	2,13	2,262	5,9	5,7	1,73	4,26	0,69-2,12	6,39	0,460
		Butiraldeído	12,10	0,90	2,262	5,9	5,1	1,75	1,98	0,04-0,29	6,39	0,800
		Pentanaldeído	12,00	0,51	2,262	5,9	6,2	2,08	2,14	0,11-0,53	6,39	0,800
		Propanona	11,60	0,97	2,262	5,9	9,0	2,81	2,52	0,33-0,87	6,39	0,410
		Butanona	12,10	1,98	2,262	5,9	6,3	2,04	2,53	0,05-0,59	6,39	0,630
Pentanona	10,70	1,17	2,262	5,9	5,9	1,72	1,99	0,03-0,36	6,39	0,660		
CG-MS	Etanol	Acetaldeído	5,48	0,77	2,262	7,5	4,8	1,81	2,03	0,08-2,87	6,39	0,550
		Propionaldeído + Propanona	18,99	0,25	2,262	5,9	5,8	4,90	5,47	0,46-1,30	6,39	1,200
		Butiraldeído	9,75	1,88	2,262	7,5	5,6	2,73	3,11	0,29-1,14	6,39	0,250
		Pentanaldeído	9,89	0,80	2,262	7,5	7,3	2,21	3,04	0,05-1,27	6,39	0,110
		Butanona	9,75	0,08	2,262	7,5	3,5	2,26	2,28	0,20-1,99	6,39	0,080
		Pentanona	8,75	0,96	2,262	7,5	7,3	2,45	2,59	0,29-1,28	6,39	0,055
CG-MS	Propeno	Propionaldeído + Propanona	15,17	1,09	2,262	7,5	5,7	2,43	Vál. Inj.	Válvula de Injeção		0,380
		Butiraldeído	7,77	0,24	2,262	7,5	7,7	1,67				0,240
		Pentanaldeído	7,31	0,82	2,262	7,5	8,2	1,70				0,061
		Butanona	6,76	0,25	2,262	7,5	13,2	2,50				0,084
		Pentanona	7,59	0,18	2,262	7,5	13,2	2,76				0,082

Capítulo 5 – Conclusões e Considerações Finais

A identificação dos contaminantes carbonilados e carboxilados em petróleo e seus derivados havia sido pouco explorada até então. Os trabalhos disponíveis concentraram os estudos no diagnóstico da contaminação em polímeros, com pouca informação sobre a origem da contaminação a partir dos precursores. Portanto, essa área foi escolhida por apresentar linhas de pesquisa bastante promissoras sob os pontos de vista acadêmico e aplicado à indústria petroquímica.

A comparação da performance de diferentes técnicas para determinação de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas já apresentava-se como uma tendência para as indústrias farmacêutica e agrícola. Para a indústria petroquímica, entretanto o tema permanecia pouco explorado.

A natureza e concentração dos compostos carbonilados e carboxilados lineares C1-C5 presentes nas matrizes de petróleo e derivados, além do eteno e propeno de origem álcool, demandava estudos adicionais. Poucos trabalhos haviam sido desenvolvidos para determinação de carbonilados totais em hidrocarbonetos líquidos, não tendo sido observada a presença destes compostos, bem como dos compostos carboxilados nestas matrizes. Já para matrizes gasosas como eteno e propeno nenhuma referência foi encontrada. Com isso, o conhecimento pleno dos contaminantes oxigenados presentes nessas matrizes e da origem desta contaminação, tornaria possível um controle de processo mais efetivo, quer pelo monitoramento analítico mais específico, quer pelo desenvolvimento de sistemas de remoção desses contaminantes das cargas processadas. Essa motivação nos estimula na busca de soluções analiticamente eficientes, socialmente responsáveis e empresarialmente atrativas.

O desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos que minimizam ou eliminam a necessidade de preparação da amostra, é a tendência atual para a determinação de compostos carbonílicos e carboxílicos em petróleo e derivados. Assim sendo, para análise de carbonilados em frações leves do petróleo como nafta, a técnica mais adequada foi o sistema analítico Dean Switch. Para os casos nos quais são

necessárias também determinações dos compostos carboxilados sugere-se utilizar CLAE com a mínima manipulação para o pré-tratamento da amostra. Para os derivados da nafta entretanto, a exemplo do eteno e propeno e mesmo para matrizes líquidas como etanol, n-hexano e n-decano, as técnicas de cromatografia gasosa CG / DIC e CG / EM foram as mais apropriadas por serem mais simples e de fácil acesso. Em linhas gerais CG / EM e CG-DIC possuem vantagens sobre outras técnicas por apresentarem, entre outras características, excelente sensibilidade, possibilidade de eliminação da etapa de pré-tratamento da amostra e maior disponibilidade desses equipamentos em laboratórios de rotina.

A cromatografia em fase gasosa com sistema de detecção por ionização em chama (CG / DIC) foi utilizada para a identificação e quantificação de compostos carbonílicos e carboxílicos contendo até 5 átomos de carbono em matrizes líquidas e gasosas como o n-hexano, n-decano, etanol, eteno e propeno com boa resolução e baixos limites de detecção. A CG-DIC destaca-se pelo baixo custo de aquisição, manutenção e operação, alta sensibilidade e possibilidade de utilização de colunas cromatográficas rápidas (*fast GC*), o que reduz significativamente o tempo de análise.

A técnica CLAE foi a mais adequada à análise de ácidos carboxílicos em matrizes complexas como petróleo e suas frações, a exemplo da nafta, quando associadas a etapas de pré-tratamento e também oferece algumas vantagens: mínima preparação de amostras; alta sensibilidade (μg); boa exatidão e precisão, sendo frequentemente utilizada como técnica de referência; os padrões não precisam estar, necessariamente, na mesma matriz das amostras. No entanto a técnica também apresenta algumas limitações: longo tempo de análise e alta demanda de mão de obra do analista devido às etapas de manipulação e perda da amostra nas etapas de pré-tratamento.

Para confirmação da identificação inequívoca dos aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, a detecção por espectrometria de massas é a técnica recomendada.

Capítulo 6 – Perspectivas

Esse estudo resultou em avanços científicos e analíticos na determinação de compostos carbonilados e carboxilados em derivados de petróleo. Entretanto, o assunto ainda pode ser extensivamente explorado, como por exemplo:

- (i) Identificação dos compostos carbonilados e carboxilados em outros produtos derivados do petróleo, além dos apresentados neste trabalho, com foco na comparação de desempenho das diferentes técnicas propostas para determinação de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas nessas novas matrizes. Esses estudos devem, sempre que possível, buscar eliminar a etapa de pré-tratamento da amostra. Vale ressaltar entretanto, que avaliações das melhores técnicas de pré-tratamento para matrizes complexas podem tornar-se necessárias, especialmente para derivados de cortes pesados do petróleo. O uso de técnicas como *Headspace* e *SPME* podem gerar resultados compatíveis com as expectativas de aplicações industriais;
- (ii) Determinação da concentração e avaliação dos efeitos toxicológicos de curto e longo prazo da contaminação de bens de consumo por compostos carbonilados e carboxilados. Isso aplica-se também para os produtos da 2ª e 3ª geração da indústria petroquímica a base de polietileno e polipropileno, utilizados especialmente para a confecção de embalagens de alimentos. Além disso, estudos adicionais com avaliações comparativas entre esses teores em embalagens geradas por eteno e propeno de origem verde e de origem petroquímica ainda merecem ser investigados; e
- (iii) A elucidação dos mecanismos de envenenamento dos catalisadores por compostos oxigenados, além de avaliação de técnicas de descontaminação mais rápidas e de baixo custo que as atualmente disponíveis, as quais em geral requerem interrupção dos processos produtivos.

Para estes novos estudos a técnica analítica, que aponta como perspectiva mais promissora é a cromatografia bidimensional abrangente CG x CG. Esta técnica, ainda incipiente no Brasil e com poucos pesquisadores envolvidos em linhas de pesquisa, tem atraído a atenção dos cromatografistas envolvidos com análises de matrizes complexas.

Não se pode deixar de mencionar, entretanto que para a determinação de compostos oxigenados em compostos puros ou misturas simples, a cromatografia monodimensional continuará sendo mais atrativa, visto ser mais rápida, fácil, de baixo custo, disponível e com manutenção dominada.

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

1. Koszinowski, J.; Piringer, O.; *J. Chromatogr.* **1986**, 2, 40-50.
2. Linssen, J.P.H.; Janssens, J.L.G.M.; Roozen, J.P.; *J. Plast. Film Sheet* **1991**, 7, 294-305.
3. Brodie, V.; *III TAPPI Polymers, Laminations and Coating Conference*, Atlanta, GA, **1988**, 511-515.
4. Hagman, A.; *Academic Dissertation*, University of Stockholm, Sweden, 1988.
5. Hoff, A.; Jacobsson, S.; *Scand. J. Work. Environ. Health*, **1982**, 2, 12-27.
6. Lee, S.C.; Ho, K.F.; Chan, L.Y.; Zielinska, B.; Chow, J.C.; *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 5949-5960.
7. Mohamed, M.F.; Kang, D.; Aneja, V.P.; *Chemosphere* **2002**, 47, 863-882.
8. Guo, H.; Lee, S.C.; Lovie, P.K.K.; Ho, K. F.; *Chemosphere* **2004**, 57, 1363-1372.
9. Wyatt, D.M.; *TAPPI Polymers, Lamination and Coating Conference*, Chicago, USA, **1985**, 325-328.
10. Bravo, A.; Hotchkiss, J.H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 47, 1741-1748.
11. Tikuisis, T.; Phibbs, M.R.; Sonneberg, K.L; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1995**, 56, 809-814.
12. Wyatt, D.M.; *J. Plast Film Sheet*, **1986**, 2, 144-152.
13. Le Lacheur, R. M.; Sonnenberg, L.B. ; Singer, P.C. ; Christman, R.F. ; Charles, M. ; *J. Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 2745-2753.
14. Villberg, K.; Veijanen, A.; *Anal. Chem.* **2001**, 73, 971-977.
15. Veijanen, A.; Kolehmainen, E.; Kauppinen, R.; Lahtiperä, M.; Paasivirta, J.; *Water Sci. Technol.* **1992**, 20, 2, 165-170.
16. National Institute of Occupational Health. *Mensurements of formaldehyde in air.* Arbetarskyddsstyrelsen Method 1030, Solna, Sweden, 1987.

17. Grigoriadis, U.; Egebäck, K. E.; Westerholm, R.; Alderg, T.; Strandell, M.; Frommelin, A.; Winqvist, L.; *National Swedish Environmental Protection Board*, SNV PM 3222, Stockholm, Sweden, 1987.
18. de Andrade, J. B.; Pereira, P.A.P.; Andrade, M.V.; Pinheiro, H.L.C.; *Microchemical Journal* **2004**, 78, 15-20.
19. de Andrade, J. B.; Costa, A.C.S., Teixeira, L.S.G.; Leão, E.S.; Dantas, A.F.; Pinheiro, H.L.C.; *Talanta* **2004**, 64, 711-715.
20. Universal Oil Products Collection. *Mensurement of Carbonyl Number by Chemical Analysis*, Method 624, New York, USA, 1994.
21. Souza, S.R.; Vasconcellos, P.C.; Carvalho, L.R.F.; *Atmos. Envir.*; **1999**, 33, 2563-2574.
22. Vieira, F.S.V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2001.
23. <http://www.wikipedia.org>, acessada em julho 2011.
24. Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A. R.; *Quím. Nova* **2001**, 24Wyatt, D. M.; *TAPPI Polymers, Laminations and Coating Conference* **1985**, 325-328.
25. <http://www.osha.gov>, acessado em julho 2011.
26. Merck KGaA; Chemdat – The Merck Chemical Databases, Program for Chemical Databases, Merck, Darmstadt, Germany, 2009.
27. <http://www.onacsolutions.com>, acessado em junho 2011.
28. Burges S., *Identificação de possíveis riscos à saúde do trabalhador nos diversos processos industriais*, **1997**, 304.
29. Wiebeck, H.; Soares, E. P.; Saiki, M.; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, 264, 9-1.
30. Wiebeck, H.; Soares, E. P.; Nunes, E. C. D.; Saiki, M.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2002**, 7, 206-212.

31. Wiebeck, H.; Saiki, M.; Soares, E. P.; *Resumos do 56º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - Internacional*, Belo Horizonte, Brasil, 2001.
32. Wiebeck, H.; Soares, E. P.; Nunes, E.C.D.; Saiki, M.; *Resumo do 6º congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, Brasil, 2001.
33. <http://www.usp.br/agen/bols/2000/rede579.htm>, Agência USP de Notícias, 2000, nº579/00. São Paulo.
34. <http://www.plastivida.org.br> acessada em junho 2011.
35. Chifang C.; Zhuguo D.; Jiamo F.; Guoying A.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1991**, 151, 177-184.
36. Oliveira, E.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14, 174-182.
37. Kobayashi, K.; Tanaka, M.; Kawai, S.; *J. Chromatogr.*, **1980**, 187, 413-417.
38. Magin, D.F.; *J. Chromatogr.* **1979**, 178, 219-227.
39. Swarin, S. J.; Lipari, F.; *J. Liq. Chromatogr.* **1983**, 6, 425-444.
40. Schmied, W.; Przewosnik, M.; Baechmann, K.; Fresenius Z.; *Anal. Chem.* **1989**, 335, 464-468.
41. Bueldt, A.; Lindahl, R.; Levin, J.O. ; Karst, U.; *J. Environ. Monit.* **1999**, 1, 39-43.
42. Cecinato, A.; Di-Palo, V.; Mabilia, R.; Possanzini, M.; *Chromatographia* **2001**, 54, 263-269.
43. Grosjean, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1982**, 16, 254-262.
44. Kwata, K.; Uebori, M.; Yamasaki, H.; Kuge, Y.; Kiso, Y.; *Anal. Chem.* **1983**, 55, 2013-2016.
45. Levin, J. O.; Andersson, K.; Lindahl, R.; Nilsson, C.A.; *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1032-1035.
46. Allen, C. F.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 2955-2959.

47. Brady, O.L.; *J. Chem. Soc.*, **1931**, 756-759.
48. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5^oed, Bookman, Porto Alegre, Brasil, 2002.
49. Message, G. M.; *Practical Aspects of Gás Chromatography/ Mass Spectrometry*. New York, 1984;
50. Masucci, J.; Caldwell, G.W.; *Modern Practice of Gas Chromatography*, 3rd.ed;
51. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5^a ed, John Wiley & Sons, New York, USA, 1991.
52. Uchiyama S.; Matsushima E.; Aoyagi E.; Ando M.; *Anal. Chem.* **2004**, 76, 5849-5854.
53. Glazlov, I. N.; Revel'skii A.; Kuzyakin S.V.; Zolotov Y.A.; *J. Anal. Chem.* **2004**, 59, 1200-1205.
54. Destandau, E.; Vial J.; Jardy A.; Hennion M. C.; Bunnet D.; Lancelin P.; *J. Chrom.* **2005**, 1088, 49-56.
55. Stashenko, E.E.; Mora, A.L.; Cervantes M.; Martinez, J.R.; *J. Chem. Sci.* **2006**, 44, 347-353.
56. Jham, G. N.; Fernandes, S.A.; Garcia, C.F.; *Química Nova* **2007**, 30, 1529-1534.
57. Blau, K.; Halket, J.; *Handbook of derivatives for chromatography*, 2^a ed, Wiley Sussex, New York, USA, 1993.
58. Lanças, F.M.; *Extração em Fase Sólida*, 4^a ed, RIMA, São Carlos, Brasil, 2004, 57-73.
59. Gronberg, L.; Shen, Y.; Jonsson, J.A.; *J.Chromatogr.* **1993**, 655, 207-215.
60. Allen, A. G.; Miguel, A.H.; *Atmos. Environ.* **1995**, 29, 3519-3526.
61. Hekmat, M.; Smith, R.G.; *Am Ind. Hyg. Assoc. J.* **1991**, 52, 332-335.
62. Gostean, D.; Van-Neste, A.; Parmar, S.S.; *J.Liq.Chromatogr.* **1989**, 12, 3007-3017.
63. <http://www.agronex.ufba.br>, acessada em dezembro 2011.

64. <http://www.iq.usp.br/disciplinas/qfl/qfl0238/GC-AULA1>, acessado em julho de 2011
65. McCurry, J.D.; Quimby B.D.; *Two-dimensional Gas Chromatographic Analysis of Oxygenates and Aromatics in Gasoline using a Heart-Cutting technique*, Agilent Technologies, Wilmington, USA, 2002.
66. Sodré, E. D.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; Marques, M.; *Quím. Nova* **2008**, 31, 2.
67. EURACHEM Guide: “*The Fitness for Purpose of Analytical Methods*”, 1998, 1^a ed.
68. EURACHEM/CITAC Guide: “*Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*”, 2000, 2^a ed.
69. Miller, J.C. e Miller, J.N., “*Statistics for Analytical Chemistry*”, 1993, 3^a ed., Editora Ellis Horwood.
70. ASTM D3764 “*Standard practice for Validation of Process Stream Analyzers*”.
71. Horwitz, W., *Analytical Chemistry*, **1982**, v.54 (1), 67A-76A.
72. Thompson, M. e Lowthian, P. J., *Analyst*, **1995**, v.120, 271-272.
73. ASTM E516 “*Standard Practices for Testing Thermal Conductivity Detectors Used in Gas Chromatography*”
74. ASTM E594 “*Standard Practices for Testing Flame Ionization Detectors Used in Gas Chromatography*”
75. Cazes, J. “*Encyclopedia of Chromatography*”, 2001, 254, Editora Marcel Dekker.
76. McNair, H.M.e Miller, J.M., “Basic Gas Chromatography”, pp.20, pp.190, 1998, John Wiley & Sons.
77. Thompson, M. “Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing”, *Analyst*, 2000, v.125, 385-386.
78. Hinswhaw JV. *LCGC North america*, 21, 1, 2003.
79. Liu Z, Phillips JB. *J. Chromatogr. Sci.*, 29, 227, 1991.

80. Schoenmakers PJ, Oomen JLMM, Blomberg J, Genuit W, van Velzen G. *J. Chromatogr. A*, 892, 29, 2000.
81. Townshend, A.; Wheatley, A.; *Analyst* **1998**, 123, 1047-1051.
82. Rabaud, N. E.; Ebeler, S. E.; Ashbaugh, L. L.; Flocchini, R.G., *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 5139-5145.
83. Westerholm, R.; Christensen, A.; Törnquist, M.; Eberenberg, L.; Rannug, U.; Stögren, M.; Rafter, J.; Soontjens, C.; Almén, J.; Grägg, K.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1748-1754.
84. Pérez, E. R.; Cardoso, D.R.; Franco, D.W.; *Quím. Nova* **2001**, 24, 10-12.
85. Franz, R.; Mauer, A.; Welle, F; *Food Addit. Contam.* **2004**, 21, 265.
86. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M.T.; *J. Chromatogr. A*. **2003**, 1008, 123.
87. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M.T.; *J. Chromatogr. A*. **2003**, 985, 247.
88. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M.T.; *J. Chromatogr. A*. **2003**, 1020, 189.
89. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M.T.; *J. Chromatogr. A*. **2002**, 963, 381.
90. Villberg, K.; Veijanen, A.; Gustafsson, J.; Wickstrom, K.; *J. Chromatogr. A*. **1997**, 791, 213.
91. Nerín, C.; Albinana, J.; Philo, M.R.; Castle, L.; Raffael, B.; Simonealy, C.; *Food Addit. Contam.* **2003**, 20, 668.
92. Nillsen, T.; Damant, A. P.; Castle, L.; *Food Addit. Contam.* **1997**, 14, 685.
93. Kükölä, J.; Alén, R.; *J. Sep. Sci.* **2006**, 29, 1996-2003.
94. Villberg, K.; Veijanen, A.; *Anal. Chem.* **2001**, 73, 971-977.
95. Mühlen, C. V.; Zini, C. A.; Camarão, E. B.; Marriott, P.J.; *Quím. Nova.* **2007**, 30, 682-687.

Capítulo 8 – Anexos

ANEXO - 1: Tabela 23 – Valores de $Q_{\text{crítico}}$ para o Teste de Dixon.

Número de elementos (n)	$Q_{\text{crítico}}$
3	0.988
4	0.889
5	0.780
6	0.698
7	0.637
8	0.683
9	0.635
10	0.597
11	0.679
12	0.642
13	0.615
14	0.641
15	0.616
16	0.595
17	0.577
18	0.561
19	0.547
20	0.535
21	0.524
22	0.514
23	0.505
24	0.497
25	0.489
26	0.486

ANEXO - 2: Tabela 24 – Tabela para Distribuição t de Student

Caso Unilateral								
$\alpha \backslash v$	0,40	0,25	0,10	0,05	0,025 95%	0,01	0,005	0,0005
1	0,325	1,000	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	0,289	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598
3	0,277	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,941
4	0,271	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,267	0,727	1,576	2,015	2,571	3,365	4,032	6,859
6	0,265	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,263	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,405
8	0,262	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,261	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,260	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,260	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,259	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,259	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,258	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,258	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,258	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,257	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,257	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,257	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,257	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,257	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,256	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,256	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767
24	0,256	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,256	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,256	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,256	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	0,256	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,256	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	0,256	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,255	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
60	0,254	0,679	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,254	0,677	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
∞	0,253	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291
$v \backslash \alpha$	0,80	0,50	0,20	0,10	0,05 95%	0,02	0,01	0,001
Caso Bilateral								

ANEXO - 3: Tabela 25 – Tabela de Distribuição F para 95% de confiança (n₁,n₂)

n₁ = graus de liberdade do numerador

n₂ = graus de liberdade do denominador

n ₁ \ n ₂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

ANEXO - 4: Resultados de validação do método analítico para determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz etanol por CG / DIC

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772$ ($1,96 * \text{raiz}(2)$), com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Ácido acético	10,59	10	10,83	0,343	3,2%	0,950	8,77%	102,2%	Conforme
Ácido propanóico	9,60	10	9,723	0,205	2,1%	0,569	5,85%	101,3%	Conforme
Ácido butanóico	10,07	10	10,24	0,320	3,1%	0,886	8,65%	101,6%	Conforme
Ácido pentanóico	9,78	10	9,733	0,561	5,8%	1,56	16,03%	99,5%	Conforme

CV Média = 3,5%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc.	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Ácido acético	10,59	0.343(t,DP)	10,75	10,61	10,58	11,10	11,18	10,86	10,95	10,07	11,19	10,98
2	Ácido propanóico	9,60	0.205(t,DP)	9,67	9,50	9,44	9,90	10,02	9,74	9,78	9,45	9,93	9,8
3	Ácido butanóico	10,07	0.320(t,DP)	10,09	9,91	10,04	10,63	10,59	10,12	10,3	9,70	10,63	10,35
4	Ácido pentanóico	9,78	0.561(t,DP)	9,80	9,74	9,94	9,07	9,09	9,98	10,11	8,84	10,60	10,16

Notas

Exatidão de Ácido acético em 10,83: (t Calc.=2,19, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.343)

Exatidão de Ácido propanóico em 9,723: (t Calc.=1,90, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.205)

Exatidão de Ácido butanóico em 10,24: (t Calc.=1,64, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.320)

Exatidão de Ácido pentanóico em 9,733: (t Calc.=0,26, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.561)

(t) = Teste t para exatidão. $t \text{ calc.} = \text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Ácido acético	0,18 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Ácido propanóico	0,12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,25 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Ácido butanóico	0,16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,38 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Ácido pentanóico	0,08 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Ácido acético	--	--	0,096	0,059	0,138	0,033	0,100	0,084	0,102	0,077	0,131	0,085	n=10. Média=0.0905. DP=0.0311. LDM=0.18. LQ=0.40
Ácido propanóico	--	--	0,079	0,086	0,074	0,055	0,079	0,035	0,048	0,042	0,036	0,054	n=10. Média=0.0588. DP=0.0192. LDM=0.12. LQ=0.25
Ácido butanóico	--	--	0,120	0,058	0,093	0,080	0,028	0,020	0,046	0,027	0,058	0,068	n=10. Média=0.0598. DP=0.0317. LDM=0.16. LQ=0.38
Ácido pentanóico	--	--	0,032	0,035	0,066	0,044	0,054	0,043	0,060	0,038	0,053	0,047	n=10. Média=0.0472. DP=0.011. LDM=0.08. LQ=0.16

ANEXO - 5: Resultados de validação do método analítico para determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz líquida (n-hexano) por CG / DIC

Reprodutibilidade, Repetitividade e Exatidão em Intralaboratorial

A reprodutibilidade é a maior diferença, no nível de confiança de 95%, que pode ocorrer em resultados obtidos em condições de reprodutibilidade. É a combinação dos desvios padrão (repetitividades) dos participantes com o desvio padrão entre as médias dos participantes.

Os testes foram feitos por analistas diferentes em dias diferentes.

O teste de Dixon foi utilizado para eliminar valores extremos (outliers).

O valor de F indica se o participante tem boa precisão (repetitividade), enquanto os valores de t e Z indicam se cada participante tem boa exatidão.

Testes	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	DP Repto	Repro Abs.	DP Ref.	Reproduit.	DP repe	Repe Abs.	Repetit.	Conc. Ref.	Exatidão
ACIDO ACETICO	2,054	0,128	0,354	0,295	Conforme	0,102	0,283	Conforme	2	Conforme
ACIDO PROPANOICO	2,005	0,130	0,360	0,289	Conforme	0,097	0,269	Conforme	2	Conforme
ACIDO BUTIRICO	1,975	0,112	0,311	0,285	Conforme	0,0913	0,253	Conforme	2	Conforme
ACIDO PENTANOICO	2,032	0,113	0,314	0,292	Conforme	0,0878	0,243	Conforme	2	Conforme

Testes	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Repro Relat.	Repe Relat.	RSD Repto	RSD Repe
ACIDO ACETICO	2,054	17,23%	13,78%	6,23%	4,97%
ACIDO PROPANOICO	2,005	17,96%	13,42%	6,48%	4,84%
ACIDO BUTIRICO	1,975	15,75%	12,81%	5,67%	4,62%
ACIDO PENTANOICO	2,032	15,45%	11,96%	5,56%	4,32%

Dados dos Testes

10/6/08 a 10/12/08

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	A	2.1127	1.9238	2.1058	2.0908	2.1400			2.075	0.08618	0.71	0.45	0.20	Precisão e exatidão adequadas.
2	B	1.9693	1.9002	1.9430	1.8005	2.0478			1.932	0.09114	0.80	2.67	-1.19	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	2.0558	1.8884	2.0923	2.1413	2.1469			2.065	0.1055	1.07	0.24	0.11	Precisão e exatidão adequadas.
4	D	2.1901	2.0401	2.0986	2.1926	2.1968			2.144	0.07094	0.48	1.97	0.88	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.
5	E	1.8214	1.9642	2.1418	2.1776	2.1668			2.054	0.1564	2.35	0.01	0.00	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.

Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 2.054(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=2.054; Mediana=2.065)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 0.102(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.102; DP entre Partic.=0.0765; Horwitz=0.295; F Tab.=6.39; t Tab.=2.78)

Informações sobre a exatidão

Teor Esperado=2, t Calc.=1.58, t Crít.=2.78

01/06/08 a 12/12/08

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	A	1.9794	1.8931	2.1178	2.0926	2.1881	2.054	0.1173	0.16	0.38	0.17	Precisão e exatidão adequadas.
2	B	2.1892	2.1797	2.1296	2.1867	1.8634	2.110	0.1398	0.23	0.81	0.36	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	1.8319	1.7746	1.9120	1.8972	2.0099	1.885	0.08872	0.09	0.93	-0.41	Precisão e exatidão adequadas. Inesperado obter valores de $F < 0,1$.
4	D	2.0237	2.0167	2.0738	2.0347	1.9307	2.016	0.0525	0.03	0.09	0.04	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo. Inesperado obter valores de $F < 0,1$. Melhor exatidão do grupo.
5	E	2.0745	1.8736	1.9022	2.0274	1.9185	1.959	0.08686	0.09	0.35	-0.16	Precisão e exatidão adequadas. Inesperado obter valores de $F < 0,1$.

Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 2.005(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=2.005; Mediana=2.016)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 0.289(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.097; DP entre Partic.=0.0866; Holwitz=0.289; F Tab.=6.39; t Tab.=2.78)

Informações sobre a exatidão

Teor Esperado=2, t Calc.=0.13, t Crít.=2.78

01/06/08 a 12/12/08

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	A	1.9123	1.8663	1.9949	1.9626	2.0800	1.963	0.08159	0.08	0.09	-0.04	Precisão e exatidão adequadas. Inesperado obter valores de $F < 0,1$. Melhor exatidão do grupo.
2	B	2.1813	2.1008	2.0547	2.1861	1.8791	2.080	0.1254	0.19	0.82	0.37	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	1.8909	1.7755	1.9961	2.0018	2.0057	1.934	0.1007	0.12	0.32	-0.14	Precisão e exatidão adequadas.
4	D	1.9828	1.9052	2.0398	2.0630	1.9404	1.986	0.06603	0.05	0.09	0.04	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo. Inesperado obter valores de $F < 0,1$. Melhor exatidão do grupo.
5	E	1.9987	1.8109	1.8718	1.9961	1.8826	1.912	0.0826	0.08	0.50	-0.22	Precisão e exatidão adequadas. Inesperado obter valores de $F < 0,1$.

Informações sobre o intra/inter**Valor de Referência:** 1.975(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=1.975; Mediana=1.963)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 0.285(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.0913; DP entre Partic.=0.0652; Holwitz=0.285; F Tab.=6.39; t Tab.=2.78)

Informações sobre a exatidão

Teor Esperado=2, t Calc.=0.85, t Crít.=2.78

01/06/08 a 12/12/08

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	A	1.9639	2.0094	1.8630	1.8612	1.9818	1.936	0.06926	0.62	2.44	-1.09	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.
2	B	2.1852	2.1150	2.0507	2.1817	1.9815	2.103	0.08745	0.99	1.81	0.81	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	2.0307	1.8799	2.1271	2.0434	2.1122	2.039	0.09813	1.25	0.18	0.08	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	D	2.0688	2.1875	1.9667	2.1548	2.0985	2.095	0.08557	0.95	1.62	0.72	Precisão e exatidão adequadas.
5	E	2.0620	1.8289	1.9745	2.0774	1.9842	1.985	0.09867	1.26	1.18	-0.53	Precisão e exatidão adequadas.

Informações sobre o intra/inter**Valor de Referência:** 2.032(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=2.032; Mediana=2.039)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 0.0878(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.0878; DP entre Partic.=0.0715; Holwitz=0.292; F Tab.=6.39; t Tab.=2.78)

Informações sobre a exatidão

Teor Esperado=2, t Calc.=0.99, t Crít.=2.78

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Acético	0,14 $\mu\text{g.g}^{-1}$	0,28 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Propanóico	0,15 $\mu\text{g.g}^{-1}$	0,37 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Butanóico	0,16 $\mu\text{g.g}^{-1}$	0,37 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Pentanóico	0,047 $\mu\text{g.g}^{-1}$	0,11 $\mu\text{g.g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Acético	--	--	0,033	0,088	0,106	0,080	0,073	0,071	0,082	0,080	0,043	0,071	n=10. Média=0.0727. DP=0.0211. LDM=0.14. LQ=0.28
Propanóico	--	--	0,043	0,075	0,038	0,115	0,096	0,045	0,043	0,028	0,010	0,045	n=10. Média=0.0538. DP=0.032. LDM=0.15. LQ=0.37
Butanóico	--	--	0,076	0,112	0,038	0,075	0,118	0,040	0,068	0,034	0,074	0,040	n=10. Média=0.0675. DP=0.0302. LDM=0.16. LQ=0.37
Pentanóico	--	--	0,016	0,029	0,012	0,009	0,019	0,027	0,015	0,014	0,037	0,027	n=10. Média=0.0205. DP=0.009. LDM=0.047. LQ=0.11

ANEXO - 6: Resultados de validação do método analítico para determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz gasosa (propeno) por CG / DIC

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772 (1,96 * \text{raiz}(2))$, com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Acético	12,89	10	12,64	0,530	4,2%	1,47	11,63%	98,0%	Conforme
Propanóico	11,66	10	11,88	0,570	4,8%	1,58	13,30%	101,9%	Conforme
Butanóico	11,60	10	12,06	0,797	6,6%	2,21	18,33%	104,0%	Conforme
Pentanóico	11,65	10	11,28	0,863	7,7%	2,39	21,19%	96,8%	Conforme

CV Média = 5,8%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc.	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Acético	12,89	0.530(t,DP)	12,94	13,23	12,74	12,90	11,97	12,19	13,13	12,19	13,21	11,87
2	Propanóico	11,66	0.570(t,DP)	12,55	12,51	12,13	12,70	11,29	11,26	11,79	11,14	11,77	11,67
3	Butanóico	11,60	0.797(t,DP)	12,78	12,65	12,93	11,94	10,99	11,69	11,43	10,97	12,09	13,16
4	Pentanóico	11,65	0.863(t,DP)	12,93	12,18	11,34	11,49	10,39	10,52	10,61	10,43	10,93	11,96

Notas

Exatidão de Acético em 12,64: (t Calc.=1,51, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.530)
 Exatidão de Propanóico em 11,88: (t Calc.=1,23, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.570)
 Exatidão de Butanóico em 12,06: (t Calc.=1,84, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.797)
 Exatidão de Pentanóico em 11,28: (t Calc.=1,36, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.863)

(t) = Teste t para exatidão. t calc. = $\text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Acético	0,12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,30 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanóico	0,036 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,077 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanóico	0,037 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,08 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanóico	0,089 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Acético	--	--	0,054	0,081	0,027	0,052	0,025	0,011	0,026	0,081	0,013	0,051	n=10. Média=0.0421. DP=0.0257. LDM=0.12. LQ=0.30
Propanóico	--	--	0,012	0,009	0,022	0,023	0,019	0,027	0,025	0,017	0,021	0,014	n=10. Média=0.0189. DP=0.00584. LDM=0.036. LQ=0.077
Butanóico	--	--	0,023	0,019	0,020	0,016	0,007	0,016	0,023	0,014	0,013	0,029	n=10. Média=0.018. DP=0.0062. LDM=0.037. LQ=0.08
Pentanóico	--	--	0,013	0,078	0,016	0,013	0,026	0,030	0,017	0,023	0,026	0,047	n=10. Média=0.0289. DP=0.020. LDM=0.089. LQ=0.23

ANEXO - 7: Resultados de validação do método analítico para determinação de ácidos carboxílicos C2-C5 em matriz líquida (nafta) pós extração li-líq com água. Análise por CLAE

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772 (1,96 * \text{raiz}(2))$, com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Ácido acético	46,52	10	45,69	2,76	6,0%	7,66	16,77%	98,2%	Conforme
Ácido propanóico	45,27	10	43,88	2,43	5,5%	6,73	15,34%	96,9%	Conforme
Ácido Butírico	43,97	10	42,72	3,29	7,7%	9,13	21,37%	97,2%	Conforme
Ácido pentanóico	44,72	8	43,52	2,54	5,8%	7,04	16,18%	97,3%	Conforme

CV Média = 6,3%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc.	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Ácido acético	46,52	2.76(t,DP)	46,3322	42,2842	44,0716	49,2661	42,2900	48,8471	45,6044	48,4234	47,2319	42,5494
2	Ácido propanóico	45,27	2.43(t,DP)	42,0531	40,6776	43,1970	44,7875	40,9853	44,7584	42,6606	47,8338	47,2472	44,5796
3	Ácido Butírico	43,97	3.29(t,DP)	41,0035	40,2389	40,0896	42,9626	40,0615	47,5166	49,2863	43,6315	42,4139	40,0037
4	Ácido pentanóico	44,72	2.54(t,DP)	41,141,99 95	41,3994	42,6289	42,8262	41,7161	49,1289	41,7653	43,9584	44,7063	

Notas

Exatidão de Ácido acético em 45,69: (t Calc.=0,95, t Crít.=2,26, DP Ref.=2.76)

Exatidão de Ácido propanóico em 43,88: (t Calc.=1,81, t Crít.=2,26, DP Ref.=2.43)

Exatidão de Ácido Butírico em 42,72: (t Calc.=1,20, t Crít.=2,26, DP Ref.=3.29)

Exatidão de Ácido pentanóico em 43,52: (t Calc.=1,34, t Crít.=2,37, DP Ref.=2.54)

(t) = Teste t para exatidão. t calc. = $\text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação

A média dos picos de ruído, detectados na janela do pico de interesse foram calculados como se fossem amostras e representa o desvio padrão da linha base (que define o Limite de Detecção Instrumental).

O LDM foi calculado com base no LDI como '3 X Média' e o LQ foi calculado como '10 X Média'.

Tipo de Testes: Cromatografia - Sinal/Ruído.

LDM: 4ppm. **LQ:** 13ppm.

Dados

Medições	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Teste	--	--	1,90	2,27	0,89	1,32	1,19	0,82	1,75	1,68	0,31	1,18	n=10. Média=1.33. DP=0.582. LD=4. LQ=13

Notas

O limite de detecção foi calculado a partir de um cromatograma da validação alterando os parâmetros de integração utilizados no método para forçar a integração do ruído.

Reprodutibilidade, Repetitividade e Exatidão em Intralaboratorial

A reprodutibilidade é a maior diferença, no nível de confiança de 95%, que pode ocorrer em resultados obtidos em condições de reprodutibilidade. É a combinação dos desvios padrão (repetitividades) dos participantes com o desvio padrão entre as médias dos participantes.

Os testes foram feitos por analistas diferentes em dias diferentes.

O teste de Dixon foi utilizado para eliminar valores extremos (outliers).

O valor de F indica se o participante tem boa precisão (repetitividade), enquanto os valores de t e Z indicam se cada participante tem boa exatidão.

Testes	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	DP Repto	Repto Abs.	DP Ref.	Reproduit.	DP repe	Repe Abs.	Repetit.	Conc. Ref.	Exatidão
ACIDO ACETICO (5 partic.)	46,52	3,10	8,59	4,18	Conforme	2,15	5,96	Conforme	46	Conforme
ACIDO PROPANOICO (5 partic.)	45,27	3,16	8,75	4,08	Conforme	2,50	6,92	Conforme	44,5	Conforme
ACIDO BUTIRICO (5 partic.)	43,97	3,18	8,82	3,98	Conforme	3,12	8,64	Conforme	44,5	Conforme
ACIDO PENTANOICO (5 partic.)	44,72	3,16	8,77	4,04	Conforme	2,85	7,90	Conforme	45	Conforme

Testes	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Repto Relat.	Repe Relat.	RSD Repto	RSD Repe
ACIDO ACETICO (5 partic.)	46,52	18,47%	12,81%	6,66%	4,62%
ACIDO PROPANOICO (5 partic.)	45,27	19,33%	15,29%	6,98%	5,52%
ACIDO BUTIRICO (5 partic.)	43,97	20,06%	19,65%	7,23%	7,10%
ACIDO PENTANOICO (5 partic.)	44,72	19,61%	17,67%	7,07%	6,37%

Dados dos Testes

13/06/08 a 29/12/08

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	A	46.3329	48.8471	49.2905	49.9451	46.3245	48.15	1.706	0,63	1,69	0,76	Precisão e exatidão adequadas.
2	B	42.2842	45.6044	49.4086	48.6278	43.5175	45.89	3.106	2,09	0,66	-0,30	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	44.0716	48.4234	49.5635	41.3994	50.6902	46.83	3.937	3,36	0,32	0,14	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	D	49.2661	47.2319	49.6231	49.3603	48.0513	48.71	1.023	0,23	2,27	1,02	Precisão e exatidão adequadas.
5	E	42.2900	42.5494	44.3823	42.2511	43.7732	43.05	0.9701	0,20	3,62	-1,62	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.

Informações sobre o intra/inter**Valor de Referência:** 46.52(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=46.52; Mediana=46.83)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 2.15(DP Dentre)

(DP dos Partic.=2.15; DP entre Partic.=2.23; Horwitz=4.18; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Informações sobre a exatidão

Teor Esperado=46, t Calc.=0,52, t Crít.=2,78, %Recuperação=101,1%

03/06/08 a 29/12/08

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	A	42.0531	44.7584	45.2872	49.7132	44.5550	45.27	2.778	1,24	0,00	0,00	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
2	B	40.6776	42.6606	47.7143	45.4192	41.4571	43.59	2.926	1,37	1,51	-0,68	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	43.1970	47.8338	47.6327	44.7878	52.7426	47.24	3.645	2,13	1,76	0,79	Precisão e exatidão adequadas.
4	D	44.7875	47.2472	48.3517	47.2673	48.1141	47.15	1.412	0,32	1,69	0,75	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.
5	E	40.9853	44.5796	42.0882	42.7592	45.0972	43.10	1.717	0,47	1,94	-0,87	Precisão e exatidão adequadas.

Informações sobre o intra/inter**Valor de Referência:** 45.27(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=45.27; Mediana=45.27)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 2.50(DP Dentre)

(DP dos Partic.=2.50; DP entre Partic.=1.93; Horwitz=4.08; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Informações sobre a exatidão

Teor Esperado=44.5, t Calc.=0,89, t Crít.=2,78, %Recuperação=101,7%

13/06/08 a 29/12/08

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	A	41.0035	47.5166	44.1594	48.7890	42.4536	44.78	3.302	1.12	0.59	0.26	Precisão e exatidão adequadas.
2	B	40.2389	49.2863	46.0110	45.1869	40.1435	44.17	3.945	1.60	0.15	0.07	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
3	C	40.0896	43.6315	43.9159	42.0085	48.6068	43.65	3.163	1.03	0.23	-0.10	Precisão e exatidão adequadas.
4	D	42.9626	42.4139	45.0313	44.9722	45.4723	44.17	1.380	0.20	0.15	0.07	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo. Melhor exatidão do grupo.
5	E	40.0615	40.0037	45.4538	41.2320	48.5432	43.06	3.790	1.48	0.65	-0.29	Precisão e exatidão adequadas.

Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 43.97(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=43.97; Mediana=44.17)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 3.12(DP Dentre)

(DP dos Partic.=3.12; DP entre Partic.=0.648; Holwitz=3.98; F Tab.=6.39; t Tab.=2.78)

Informações sobre a exatidão

Teor Esperado=44.5, t Calc.=1.84, t Crít.=2.78

13/06/08 a 29/12/08

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	A	41.9995	49.1289	48.0087	43.8131	47.1174	46.01	2.994	1,10	1,01	0,45	Precisão e exatidão adequadas.
2	B	41.3994	41.7653	48.7035	46.9823	42.3660	44.24	3.360	1,39	0,37	-0,17	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	42.6289	43.9584	45.2753	41.0905	50.9980	44.79	3.802	1,78	0,05	0,02	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	D	42.8262	44.7063	46.3989	45.9035	49.6557	45.90	2.511	0,78	0,92	0,41	Precisão e exatidão adequadas.
5	E	41.7161	42.7024	44.1278	40.5202	44.2281	42.66	1.588	0,31	1,62	-0,72	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.

Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 44.72(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=44.72; Mediana=44.79)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 2.85(DP Dentre)

(DP dos Partic.=2.85; DP entre Partic.=1.37; Horwitz=4.04; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Informações sobre a exatidão

Teor Esperado=45, t Calc.=0,45, t Crít.=2,78, %Recuperação=99,4%

ANEXO - 8: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz gasosa (propeno) por CG / DIC e sistema analítico Dean Switch

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

Foi feita adição de padrão (Spike) em matriz isenta do analito e esta amostra foi analisada várias vezes por um mesmo analista, com os mesmos instrumentos, em um período de tempo relativamente curto.

Os valores obtidos nos testes servem como base para: 'Cartas de Controle de Média (em exatidão)', 'Realização de duplicatas', 'Calculos de Incertezas', etc.

Obteve-se também a Exatidão, %Recuperação e bias (diferença). A exatidão foi testada comparando-se o valor esperado com a média e o desvio padrão através do Teste t ($t \text{ Calc} = (\text{média} - \text{Conc.}) \cdot \text{Raiz}(n) / \text{Desvio Padrão}$). O valor de bias é a diferença sistemática do método (média - valor esperado) e pode ser considerado como desprezível se a exatidão estiver conforme.

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772$ ($1,96 \cdot \text{raiz}(2)$), com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Repetitividade	Exatidão.
ACETALDEIDO										
	0,95	10	0,9390	0,0277	2,9%	0,0767	8,17%	98,8%	Conforme	Conforme
PROPANALDEIDO										
	1,98	10	1,969	0,0682	3,5%	0,189	9,60%	99,4%	Conforme	Conforme
BUTIRALDEIDO										
	1,70	10	1,693	0,0414	2,4%	0,115	6,79%	99,6%	Conforme	Conforme
ACETONA										
	1,12	10	1,108	0,0286	2,6%	0,0793	7,16%	98,9%	Conforme	Conforme
PENTANALDEIDO										
	1,43	10	1,414	0,0392	2,8%	0,109	7,71%	98,9%	Conforme	Conforme
Pentanona										
	2,66	10	2,631	0,0709	2,7%	0,197	7,49%	98,9%	Conforme	Conforme

CV Média = 2,8%

Dados utilizados (Período: 20/12/08 a 22//12//08)

Teste	Composto	Conc ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Refer. Exatidão	Refer. Repe	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Acetaldeído	0.95	0.0277(t,DP)	0,152(Hw)	0.94	0.91	0.91	0.95	0.89	0.96	0.95	0.94	0.96	0.98
2	Propanaldeído	1.98	0.0682(t,DP)	0,284(Hw)	1.96	1.89	1.92	2.07	1.85	1.98	1.99	1.97	2.01	2.05
3	Butiraldeído	1.70	0.0414(t,DP)	0,250(Hw)	1.68	1.65	1.67	1.73	1.62	1.70	1.72	1.68	1.72	1.76
4	Acetona	1.12	0.0286(t,DP)	0,175(Hw)	1.10	1.08	1.09	1.13	1.05	1.12	1.12	1.12	1.12	1.15
5	Pentanaldeído	1.43	0.0392(t,DP)	0,215(Hw)	1.39	1.37	1.40	1.45	1.34	1.42	1.44	1.43	1.43	1.47
6	Pentanona	2.66	0.0709(t,DP)	0,364(Hw)	2.59	2.56	2.61	2.70	2.49	2.64	2.68	2.66	2.65	2.73

Notas

Exatidão de em 0,9390: (t Calc.=1,26, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.0277)

Exatidão de em 1,969: (t Calc.=0,51, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.0682)

Exatidão de em 1,693: (t Calc.=0,53, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.0414)

Exatidão de em 1,108: (t Calc.=1,33, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.0286)

Exatidão de em 1,414: (t Calc.=1,29, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.0392)

Exatidão de em 2,631: (t Calc.=1,29, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.0709)

(Hw) = Desvio Padrão de Reprodutibilidade das Equações de Horwitz. Para cálculos de exatidão se considera metade do valor, equivalente aproximadamente a um desvio padrão de repetividade.

(t) = Teste t para exatidão. t calc. = $\text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Acetaldeído	0,081 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,15 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanalaldeído	0,084 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,19 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butiraldeído	0,033 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,067 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Acetona	0,059 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanalaldeído	0,046 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,093 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanona	0,05 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,11 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanona	0,039 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,084 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Acetaldeído	--	--	0,037	0,044	0,048	0,064	0,041	0,055	0,051	0,064	0,062	0,044	n=10. Média=0.051. DP=0.00988. LDM=0.081. LQ=0.15
Propanaldeído	--	--	0,021	0,041	0,029	0,026	0,054	0,038	0,060	0,020	0,034	0,060	n=10. Média=0.0383. DP=0.0152. LDM=0.084. LQ=0.19
Butiraldeído	--	--	0,022	0,013	0,022	0,014	0,023	0,020	0,014	0,026	0,022	0,014	n=10. Média=0.019. DP=0.00476. LDM=0.033. LQ=0.067
Acetona	--	--	0,018	0,042	0,034	0,029	0,035	0,030	0,046	0,031	0,037	0,042	n=10. Média=0.0344. DP=0.00807. LDM=0.059. LQ=0.12
Pentanaldeído	--	--	0,015	0,020	0,026	0,031	0,023	0,027	0,035	0,035	0,019	0,026	n=10. Média=0.0257. DP=0.00668. LDM=0.046. LQ=0.093
Butanona	--	--	0,026	0,046	0,020	0,025	0,021	0,023	0,015	0,015	0,024	0,025	n=10. Média=0.024. DP=0.00868. LDM=0.05. LQ=0.11
Pentanona	--	--	0,016	0,015	0,017	0,014	0,016	0,030	0,031	0,015	0,021	0,024	n=10. Média=0.0199. DP=0.00637. LDM=0.039. LQ=0.084

ANEXO - 9: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz líquida (n-hexano) por CG / DIC e sistema analítico Dean Switch

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

Um padrão foi analisada várias vezes por um mesmo analista, com os mesmos instrumentos, em um período de tempo relativamente curto.

Os valores obtidos nos testes servem como base para: 'Cartas de Controle de Média (em exatidão)', 'Realização de duplicatas', 'Calculos de Incertezas', etc.

Obteve-se também a Exatidão, %Recuperação e bias (diferença). A exatidão foi testada comparando-se o valor esperado com a média e o desvio padrão através do Teste t ($t \text{ Calc} = (\text{média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{Desvio Padrão}$). O valor de bias é a diferença sistemática do método (média - valor esperado) e pode ser considerado como desprezível se a exatidão estiver conforme.

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772 (1,96 * \text{raiz}(2))$, com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Repetitividade	Exatidão.
ACETALDEIDO	1,972	10	1,980	0,0279	1,4%	0,0774	3,91%	100,4%	Conforme	Conforme
PROPANOLDEIDO	2,000	10	2,013	0,0204	1,0%	0,0566	2,81%	100,7%	Conforme	Conforme
BUTIRALDEIDO	2,35	10	2,339	0,029	1,2%	0,0804	3,44%	99,5%	Conforme	Conforme
PENTANALDEIDO	2,177	10	2,158	0,027	1,3%	0,0748	3,47%	99,1%	Conforme	Conforme
ACETONA	2,549	10	2,546	0,0228	0,90%	0,0633	2,49%	99,9%	Conforme	Conforme
PENTANONA	3,102	10	3,101	0,0384	1,2%	0,107	3,45%	100,0%	Conforme	Conforme

CV Média = 1,2%

Dados utilizados (Período: 13/06/08 a 22/12/08)

Teste	Composto	Conc. (µg.g ⁻¹)	Refer. Exatidão	Refer. Repe	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Acetaldeído	1.972	0.0279(t,DP)	0.286	2.018	2.025	1.972	2.013	1.962	1.968	1.974	1.946	1.972	1.954
2	Propanaldeído	2.000	0.0204(t,DP)	0.290	2.017	2.019	2.019	2.055	1.995	1.988	2.006	2.014	2.031	1.989
3	Butiraldeído	2.35	0.029(t,DP)	0.329	2.383	2.321	2.381	2.339	2.339	2.301	2.335	2.350	2.345	2.295
4	Pentanaldeído	2.177	0.027(t,DP)	0.306	2.125	2.133	2.2	2.141	2.146	2.136	2.156	2.164	2.177	2.2
5	Acetona	2.549	0.0228(t,DP)	0.354	2.580	2.573	2.557	2.558	2.529	2.531	2.530	2.544	2.549	2.504
6	Pentanona	3.102	0.0384(t,DP)	0.418	3.061	3.072	3.157	3.113	3.086	3.079	3.133	3.132	3.135	3.040

Notas

DP Ref.=Holwitz (em função da concentração).

Exatidão de ACETALDEIDO em 1,980: (t Calc.=0,95, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.0279)

Exatidão de PROPANOLDEIDO em 2,013: (t Calc.=2,06, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.0204)

Exatidão de BUTIRALDEIDO em 2,339: (t Calc.=1,21, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.029)

Exatidão de PENTANALDEIDO em 2,158: (t Calc.=2,25, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.027)

Exatidão de ACETONA em 2,546: (t Calc.=0,49, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.0228)

Exatidão de PENTANONA em 3,101: (t Calc.=0,10, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.0384)

(t) = Teste t para exatidão. t calc. = Abs(Média - Conc.) * Raiz(n) / DP deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Acetaldeído	0,068 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,11 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanal	0,09 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,17 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanal	0,021 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,041 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Acetona	0,04 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,092 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanal	0,053 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanona	0,035 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,073 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanona	0,03 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,055 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Acetaldeído	--	--	0,049	0,049	0,048	0,058	0,050	0,055	0,046	0,046	0,062	0,043	n=10. Média=0.0506. DP=0.00593. LDM=0.068. LQ=0.11
Propanal	--	--	0,049	0,044	0,068	0,070	0,057	0,042	0,051	0,072	0,064	0,058	n=10. Média=0.0575. DP=0.0108. LDM=0.09. LQ=0.17
Butanal	--	--	0,019	0,016	0,014	0,011	0,014	0,013	0,013	0,011	0,010	0,011	n=10. Média=0.0132. DP=0.00274. LDM=0.021. LQ=0.041
Acetona	--	--	0,037	0,018	0,019	0,020	0,015	0,019	0,010	0,013	0,016	0,013	n=10. Média=0.018. DP=0.00741. LDM=0.04. LQ=0.092
Pentanal	--	--	0,037	0,022	0,021	0,018	0,040	0,019	0,018	0,036	0,015	0,016	n=10. Média=0.0242. DP=0.00957. LDM=0.053. LQ=0.12
Butanona	--	--	0,016	0,011	0,023	0,011	0,018	0,023	0,015	0,020	0,015	0,028	n=10. Média=0.018. DP=0.00552. LDM=0.035. LQ=0.073
Pentanona	--	--	0,022	0,021	0,023	0,027	0,019	0,018	0,015	0,020	0,017	0,017	n=10. Média=0.0199. DP=0.00351. LDM=0.03. LQ=0.055

ANEXO - 10: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz líquida (Nafta) por CG / DIC e sistema analítico Dean Switch

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772$ ($1,96 * \text{raiz}(2)$), com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Acetaldeído	15,64	10	15,92	0,395	2,5%	1,10	6,91%	101,8%	Conforme
Propanaldeído	8,53	10	8,532	0,222	2,6%	0,615	7,21%	100,0%	Conforme
Butanal	8,47	10	8,529	0,183	2,1%	0,508	5,96%	100,7%	Conforme
Acetona	8,36	10	8,444	0,139	1,6%	0,386	4,57%	101,0%	Conforme
Pentanal	8,51	10	8,570	0,195	2,3%	0,541	6,31%	100,7%	Conforme
Butanona	8,12	10	8,228	0,153	1,9%	0,425	5,17%	101,3%	Conforme
Pentanona	7,58	10	7,560	0,186	2,5%	0,515	6,81%	99,7%	Conforme

CV Média = 2,2%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc. ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Acetaldeído	15,64	0.395(t,DP)	15,56	15,89	16,11	16,56	16,10	15,96	16,16	16,15	15,35	15,32
2	Propanaldeído	8,53	0.222(t,DP)	8,23	8,65	8,71	8,62	8,67	8,37	8,48	8,47	8,91	8,21*
3	Butanal	8,47	0.183(t,DP)	8,25	8,46	8,56	8,33	8,42	8,74	8,80	8,58	8,72	8,43
4	Acetona	8,36	0.139(t,DP)	8,51	8,64	8,50	8,61	8,40	8,36	8,55	8,33	8,33	8,21
5	Pentanal	8,51	0.195(t,DP)	8,43	8,58	8,49	8,90	8,32	8,64	8,64	8,67	8,76	8,27
6	Butanona	8,12	0.153(t,DP)	8,10	8,38	8,16	8,43	8,09	8,19	8,32	8,33	8,33	7,95*
7	Pentanona	7,58	0.186(t,DP)	7,62	7,34	7,56	7,92	7,38	7,45	7,67	7,75	7,54	7,37

Notas

Exatidão de Acetaldeído em 15,92: (t Calc.=2,21, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.395)
Exatidão de Propanal deído em 8,532: (t Calc.=0,03, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.222)
Exatidão de Butanal em 8,529: (t Calc.=1,02, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.183)
Exatidão de Acetona em 8,444: (t Calc.=1,91, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.139)
Exatidão de Pentanal em 8,570: (t Calc.=0,97, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.195)
Exatidão de Butanona em 8,228: (t Calc.=2,23, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.153)
Exatidão de Pentanona em 7,560: (t Calc.=0,34, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.186)

(t) = Teste t para exatidão. $t \text{ calc.} = \text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Acetaldeído	0,11 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,22 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanal	0,26 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,49 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanal	0,094 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Prpanona	0,052 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanal	0,049 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanona	0,058 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,13 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
2-Pentanona	0,096 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Acetaldeído	--	--	0,033	0,071	0,089	0,069	0,054	0,062	0,073	0,058	0,059	0,047	n=10. Média=0.0615. DP=0.0154. LDM=0.11. LQ=0.22
Propanal	--	--	0,248	0,143	0,148	0,191	0,152	0,170	0,163	0,139	0,159	0,161	n=10. Média=0.167. DP=0.032. LDM=0.26. LQ=0.49
Butanal	--	--	0,045	0,056	0,074	0,064	0,046	0,035	0,052	0,027	0,041	0,064	n=10. Média=0.0504. DP=0.0145. LDM=0.094. LQ=0.20
Prpanona	--	--	0,027	0,022	0,025	0,041	0,032	0,040	0,024	0,028	0,039	0,028	n=10. Média=0.0306. DP=0.00703. LDM=0.052. LQ=0.10
Pentanal	--	--	0,034	0,029	0,019	0,019	0,022	0,030	0,033	0,034	0,018	0,037	n=10. Média=0.0275. DP=0.00729. LDM=0.049. LQ=0.10
Butanona	--	--	0,025	0,021	0,030	0,029	0,024	0,013	0,053	0,026	0,028	0,024	n=10. Média=0.0273. DP=0.0102. LDM=0.058. LQ=0.13
2-Pentanona	--	--	0,090	0,071	0,071	0,058	0,059	0,063	0,059	0,063	0,065	0,071	n=10. Média=0.067. DP=0.00956. LDM=0.096. LQ=0.16

ANEXO - 11: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz líquida (n-decano) por CG / EM

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772$ ($1,96 * \text{raiz}(2)$), com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Acetaldeído	8,1	10	7,570	1,48	19,6%	4,12	54,43%	93,5%	Conforme

Propanal	11,4	10	10,98	0,623	5,7%	1,73	15,76%	96,3%	Conforme
Acetona	11,6	10	11,29	1,01	9,0%	2,81	24,89%	97,3%	Conforme
Butanal	12,1	10	12,28	0,630	5,1%	1,75	14,25%	101,5%	Conforme
Butanona 2	12,1	10	11,64	0,735	6,3%	2,04	17,53%	96,2%	Conforme
Pentanona 2	10,7	10	10,47	0,620	5,9%	1,72	16,43%	97,9%	Conforme
Pentanal	12,0	10	12,12	0,750	6,2%	2,08	17,16%	101,0%	Conforme

CV Média = 8,3%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Acetaldeído	8,1	70-120(%Rec.)	8,2	7,6	10	10	6	6	6,	7,4	7,3	7,2
2	Propanal*	11,4	70-120(%Rec.)	10,9	11,3	10,8	11,9	9,5	11,4	11,0	11,2	11,1	10,7
3	Acetona	11,6	1.01(t,DP)	10,7	11,2	11,1	12,6	8,9	12,0	11,0	12,0	11,8	11,6
4	Butanal	12,1	0.630(t,DP)	11,8	12,7	12,2	12,6	10,7	12,8	12,6	12,7	12,4	12,3
5	Butanona 2	12,1	0.735(t,DP)	11,6	12,1	11,6	12,0	9,7	12,3	11,7	12,0	12,0	11,4
6	Pentanona 2	10,7	0.620(t,DP)	10,3	10,9	10,5	10,5	8,8	10,9	10,7	10,8	10,8	10,5
7	Pentanal	12,0	0.750(t,DP)	11,5	12,8	12,2	11,6	10,6	13,3	12,1	12,2	12,5	12,4

Notas

Exatidão de Acetaldeído em 7,570: (t Calc.=1,13, t Crít.=2,26, DP Ref.=1.48)

Exatidão de em 10,98: (t Calc.=2,13, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.623)

Exatidão de Acetona em 11,29: (t Calc.=0,97, t Crít.=2,26, DP Ref.=1.01)

Exatidão de Butanal em 12,28: (t Calc.=0,90, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.630)

Exatidão de Butanona 2 em 11,64: (t Calc.=1,98, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.735)

Exatidão de Pentanona 2 em 10,47: (t Calc.=1,17, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.620)

Exatidão de Pentanal em 12,12: (t Calc.=0,51, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.750)

(t) = Teste t para exatidão. $t \text{ calc.} = \text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Acetaldeído	0,77 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	2,6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanal	0,46 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanona	0,41 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanal	0,80 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	2,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanona	0,63 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	2,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanona	0,66 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	2,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanal	0,80 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	2,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Acetaldeído	--	--	0,265	0,253	0,267	0,261	0,257	0,250	0,249	0,244	0,248	0,265	n=10. Média=0.256. DP=0.00824. LDM=0.77. LQ=2.6
Propanal	--	--	0,156	0,128	0,157	0,167	0,155	0,158	0,177	0,149	0,152	0,149	n=10. Média=0.155. DP=0.0127. LDM=0.46. LQ=1.5
Propanona	--	--	0,102	0,153	0,103	0,154	0,159	0,152	0,152	0,123	0,107	0,156	n=10. Média=0.136. DP=0.0243. LDM=0.41. LQ=1.4
Butanal	--	--	0,294	0,233	0,296	0,238	0,351	0,293	0,184	0,293	0,235	0,236	n=10. Média=0.265. DP=0.0481. LDM=0.80. LQ=2.7
Butanona	--	--	0,195	0,234	0,192	0,230	0,197	0,230	0,192	0,199	0,200	0,233	n=10. Média=0.210. DP=0.0188. LDM=0.63. LQ=2.1
Pentanona	--	--	0,222	0,248	0,218	0,192	0,215	0,244	0,221	0,217	0,246	0,187	n=10. Média=0.221. DP=0.0209. LDM=0.66. LQ=2.2
Pentanal	--	--	0,262	0,218	0,269	0,322	0,212	0,313	0,260	0,266	0,267	0,264	n=10. Média=0.265. DP=0.0344. LDM=0.80. LQ=2.7

Reprodutibilidade, Repetitividade e Exatidão em Intralaboratorial

A reprodutibilidade é a maior diferença, no nível de confiança de 95%, que pode ocorrer em resultados obtidos em condições de reprodutibilidade. É a combinação dos desvios padrão (repetitividades) dos participantes com o desvio padrão entre as médias dos participantes.

Os testes foram feitos por analistas diferentes em dias diferentes.

O teste de Dixon foi utilizado para eliminar valores extremos (outliers).

O valor de F indica se o participante tem boa precisão (repetitividade), enquanto os valores de t e Z indicam se cada participante tem boa exatidão.

Testes	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	DP Repto	Repro Abs.	DP Ref.	Reproduit.	DP repe	Repe Abs.	Repetit.
Acetaldeído (4 partic.)	3,797	0,709	1,97	0,497	Não Conforme	0,321	0,889	Conforme
Propanal (5 partic.)	9,252	1,54	4,26	2650	Conforme	1,13	3,14	Conforme
Propanona (5 partic.)	8,785	0,908	2,52	1,01	Conforme	0,797	2,21	Conforme
Butanal (5 partic.)	13,10	0,714	1,98	1,42	Conforme	0,499	1,38	Conforme
Butanona (5 partic.)	12,36	0,912	2,53	1,35	Conforme	0,613	1,70	Conforme
Pentanona (5 partic.)	11,74	0,719	1,99	1,30	Conforme	0,502	1,39	Conforme
Pentanal (5 partic.)	13,34	0,772	2,14	5090	Conforme	0,677	1,88	Conforme

Testes	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Repro Relat.	Repe Relat.	RSD Repto	RSD Repe
Acetaldeído (4 partic.)	3,797	51,88%	23,41%	18,67%	8,45%
Propanal (5 partic.)	9,252	46,04%	33,94%	16,65%	12,21%
Propanona (5 partic.)	8,785	28,69%	25,16%	10,34%	9,07%
Butanal (5 partic.)	13,10	15,11%	10,53%	5,45%	3,81%
Butanona (5 partic.)	12,36	20,47%	13,75%	7,38%	4,96%
Pentanona (5 partic.)	11,74	16,95%	11,84%	6,12%	4,28%
Pentanal (5 partic.)	13,34	16,04%	14,09%	5,79%	5,07%

Dados dos Testes

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	a	4,8	4,7	4,5	5,0*5,0	4,4*4,4	4.667	0.1528	0,09	3,50	1,75	Precisão e exatidão adequadas. Melhor pr
2	b	4,5	3,8	3,6	3,5	3,9	3.860	0.3912	0,62	0,25	0,13	Precisão e exatidão adequadas. Melhor ex
3	c	3,8	3,4	3,2	3,1	2,9	3.280	0.3421	0,47	2,08	-1,04	Precisão e exatidão adequadas.
4	d	3,7	3,9	3,2	3,0	3,1	3.380	0.3962	0,64	1,68	-0,84	Precisão e exatidão adequadas.

Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 3.797(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=3.797; Mediana=3.620)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 0.497(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.321; DP entre Partic.=0.633; Horwitz=0.497; F Tab.=9,12; t Tab.=3,18)

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	a	8,2	11,2	11,8	11,8	11,6	10.92	1.540	2,12	3,52	1,58	Precisão e exatidão adequadas.
2	b	9,4	10,5	7,4	8,0	8,6	8.780	1.213	1,31	1,00	-0,45	Precisão e exatidão adequadas.
3	c	10,6	10,6	8,2	10,0	8,5	9.580	1.154	1,19	0,69	0,31	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	d	9,9	8,8	7,6	7,5	8,0	8.360	1.001	0,89	1,88	-0,84	Precisão e exatidão adequadas.
5	e	9,5	8,2	9,1	7,6	8,7	8.620	0.7463	0,50	1,33	-0,60	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.

Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 9.252(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=9.252; Mediana=8.780)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 1.06(DP Dentre)

(DP dos Partic.=1.13; DP entre Partic.=1.04; Horwitz=1.06; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	a	10,3	10,4	11,6	11,3	12,6	11.24	0.9450	0,87	4,85	2,42	Outlier. Exatidão inadequada.
2	b	10,1	10,2	8,4	8,4	8,9	9.200	0.8916	0,77	0,82	0,41	Precisão e exatidão adequadas.
3	c	10,1	10,1	8,3	8,4	8,7	9.120	0.9066	0,80	0,66	0,33	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	d	8,9	9,0	8,1	7,6	8,3	8.380	0.5805	0,33	0,80	-0,40	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.
5	e	8,5	7,9	9,8	7,8	8,2	8.440	0.8081	0,64	0,68	-0,34	Precisão e exatidão adequadas.

Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 8.785(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=8.785; Mediana=9.120)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 1.01(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.797; DP entre Partic.=0.435; Horwitz=1.01; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	a	14,2	14,2	13,5	13,7	14,0	13.92	0.3114	0,05	1,30	0,58	Precisão e exatidão adequadas.
2	b	14,2	13,0	12,5	12,2	13,0	12.98	0.7629	0,29	0,18	-0,08	Precisão e exatidão adequadas.
3	c	13,6	13,4	12,9	13,0	13,1	13.20	0.2915	0,04	0,16	0,07	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo. Melhor exatidão do grupo.
4	d	13,3	13,2	12,2	11,6	12,8	12.62	0.7155	0,25	0,75	-0,33	Precisão e exatidão adequadas.
5	e	13,0	13,3	12,7	12,2	12,6	12.76	0.4159	0,09	0,53	-0,24	Precisão e exatidão adequadas.

Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 13.10(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=13.10; Mediana=12.98)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 1.42(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.499; DP entre Partic.=0.511; Horwitz=1.42; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	a	13,6	13,5	13,0	13,5	13,8	13.48	0.2950	0,05	1,85	0,83	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.
2	b	13,6	12,3	11,5	11,7	12,4	12.30	0.8216	0,37	0,10	-0,04	Precisão e exatidão adequadas.
3	c	13,0	12,5	11,7	12,3	12,2	12.34	0.4722	0,12	0,03	-0,01	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	d	12,2	13,0	11,4	10,2	11,9	11.74	1.038	0,59	1,02	-0,46	Precisão e exatidão adequadas.
5	e	12,0	12,5	12,1	11,3	11,8	11.94	0.4393	0,11	0,69	-0,31	Precisão e exatidão adequadas.

Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 12.36(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=12.36; Mediana=12.30)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 1.35(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.613; DP entre Partic.=0.674; Horwitz=1.35; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	a	12,3	12,2	13,3	12,5	12,7	12.60	0.4359	0,11	1,49	0,67	Precisão e exatidão adequadas.
2	b	12,6	11,5	11,2	10,5	11,7	11.50	0.7649	0,35	0,41	-0,18	Precisão e exatidão adequadas.
3	c	12,0	12,0	11,7	11,6	11,6	11.78	0.2049	0,03	0,08	0,03	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo. Melhor exatidão do grupo.
4	d	11,9	11,9	10,9	10,1	11,6	11.28	0.7759	0,36	0,79	-0,35	Precisão e exatidão adequadas.
5	e	11,8	11,9	11,4	11,1	11,4	11.52	0.3271	0,06	0,37	-0,17	Precisão e exatidão adequadas.

Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 11.74(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=11.74; Mediana=11.52)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 1.30(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.502; DP entre Partic.=0.514; Horwitz=1.30; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	a	13,5	14,2	13,2	14,0	14,3	13.84	0.4722	0.11	0.77	0.35	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.
2	b	14,1	12,5	12,6	11,9	13,4	12.90	0.8573	0.35	0.68	-0.30	Precisão e exatidão adequadas.
3	c	13,5	14,4	13,3	13,4	13,2	13.56	0.4827	0.11	0.34	0.15	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.
4	d	14,1	14,0	12,5	11,6	13,3	13.10	1.056	0.53	0.37	-0.17	Precisão e exatidão adequadas.
5	e	13,7	13,7	12,9	12,6	13,6	13.30	0.5148	0.13	0.06	-0.03	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.

Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 13.34(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=13.34; Mediana=13.30)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 1.44(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.677; DP entre Partic.=0.371; Horwitz=1.44; F Tab.=6.39; t Tab.=2.78)

ANEXO - 12: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz líquida (n-decano) por CG / DIC utilizando coluna cromatográfica capilar CP Sil 5CB

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772 (1,96 * \text{raiz}(2))$, com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Acetaldeído	8,49	10	8,753	0,535	6,1%	1,48	16,91%	103,1%	Conforme
Propanal+propanona	17,30	10	17,53	0,511	2,9%	1,42	8,10%	101,3%	Conforme
Butanal	9,37	10	9,460	0,287	3,0%	0,796	8,41%	101,0%	Conforme
Butanona	9,29	10	9,284	0,240	2,6%	0,665	7,16%	99,9%	Conforme
Pentanona	9,43	10	9,513	0,166	1,7%	0,461	4,85%	100,9%	Conforme
Pentanal	9,79	10	9,949	0,368	3,7%	1,02	10,25%	101,6%	Conforme

CV Média = 3,3%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc. ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Acetaldeído	8,49	0.535(t,DP)	9,28	9,03	8,63	8,90	9,91	8,52	8,39	8,40	8,24	8,23
2	Propanal+propanona	17,30	0.511(t,DP)	18,41	18,18	17,21	17,63	17,62	17,35	16,96	17,92	17,02	17,02
3	Butanal	9,37	0.287(t,DP)	9,99	9,75	9,33	9,69	9,53	9,45	9,30	9,29	9,27	9,00
4	Butanona	9,29	0.240(t,DP)	9,72	9,58	9,12	9,28	9,21	9,26	9,16	9,39	9,26	8,86
5	Pentanona	9,43	0.166(t,DP)	9,92	9,66	9,34	9,49	9,48	9,49	9,39	9,48	9,48	9,40
6	Pentanal	9,79	0.368(t,DP)	10,76	10,48	9,83	9,86	9,87	9,84	9,68	9,77	9,62	9,78

Notas

Exatidão de Acetaldeído em 8,753: (t Calc.=1,55, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.535)

Exatidão de Propanal+propanona em 17,53: (t Calc.=1,44, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.511)

Exatidão de Butanal em 9,460: (t Calc.=0,99, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.287)

Exatidão de Butanona em 9,284: (t Calc.=0,08, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.240)

Exatidão de Pentanona em 9,513: (t Calc.=1,58, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.166)

Exatidão de Pentanal em 9,949: (t Calc.=1,37, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.368)

(t) = Teste t para exatidão. $t \text{ calc.} = \text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Acetaldeído	0,055 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanal+propanona	0,058 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,13 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanal	0,071 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanona	0,04 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,094 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanona	0,076 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,15 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanal	0,046 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,096 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Acetaldeído	--	--	0,051	0,024	0,017	0,029	0,017	0,026	0,025	0,019	0,024	0,022	n=10. Média=0.0254. DP=0.00981. LDM=0.055. LQ=0.12
Propanal+propanona	--	--	0,035	0,026	0,023	0,041	0,040	0,017	0,020	0,041	0,018	0,028	n=10. Média=0.0289. DP=0.00964. LDM=0.058. LQ=0.13
Butanal	--	--	0,022	0,028	0,059	0,037	0,016	0,024	0,037	0,022	0,043	0,038	n=10. Média=0.0326. DP=0.0128. LDM=0.071. LQ=0.16
Butanona	--	--	0,016	0,014	0,014	0,021	0,010	0,015	0,016	0,037	0,011	0,019	n=10. Média=0.0173. DP=0.00766. LDM=0.04. LQ=0.094
Pentanona	--	--	0,039	0,041	0,053	0,049	0,049	0,047	0,037	0,021	0,039	0,060	n=10. Média=0.0435. DP=0.0107. LDM=0.076. LQ=0.15
Pentanal	--	--	0,025	0,026	0,031	0,013	0,018	0,039	0,021	0,020	0,024	0,025	n=10. Média=0.0242. DP=0.00716. LDM=0.046. LQ=0.096

ANEXO - 13: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz líquida (n-decano) por CG / DIC utilizando coluna cromatográfica capilar DB-5

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772 (1,96 * \text{raiz}(2))$, com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc.	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Repetitividade	Exatidão.
Acetaldeído: Conc.=205,82 $\mu\text{g.g}^{-1}$										
		9	205,5	4	1,9%	11,1	5,40%	99,9%	Conforme	Conforme
Propanal+Propanona: Conc.=467,03 $\mu\text{g.g}^{-1}$										
		9	455,2	9,64	2,1%	26,7	5,87%	97,5%	Conforme	Não Conforme
Butanal: Conc.=219,37 $\mu\text{g.g}^{-1}$										
		9	221,4	4,61	2,1%	12,8	5,78%	100,9%	Conforme	Conforme
Pentanal: Conc.=221,83 $\mu\text{g.g}^{-1}$										
		9	218,5	5,31	2,4%	14,7	6,73%	98,5%	Conforme	Conforme
Pentanona: Conc.=218,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$										
		9	221,1	5,24	2,4%	14,5	6,56%	101,3%	Conforme	Conforme

CV Média = 2,2%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Refer. Exatidão	Refer. Repe	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9
1	Acetaldeído	205,82	4(t,DP)	14,7(Hw)	202,1318	200,1452	203,7354	210,0112	210,4839	205,1085	210,8618	204,8247	202,3282
2	Propanal+Propanona	467,03	9.64(t,DP)	29(Hw)	445,6219	443,0867	450,7786	462,2602	467,9127	455,0415	470,4766	451,6979	449,902
3	Butanal	219,37	4.61(t,DP)	15,7(Hw)	217,5448	216,3295	218,1336	224,2561	228,4743	220,3319	228,6687	220,1285	219,1579
4	Pentanal	221,83	5.31(t,DP)	15,5(Hw)	211,8842	212,4398	215,1051	223,1589	225,8231	220,5551	225,0004	215,7412	216,4211
5	Pentanona	218,3	5.24(t,DP)	15,7(Hw)	215,1348	214,8383	218,6067	224,4157	229,643	220,3979	228,1329	219,902	219,2756

Notas

Exatidão de em 205,5: (t Calc.=0,23, t Crít.=2,31, DP Ref.=4)

Exatidão de em 455,2: (t Calc.=3,68, t Crít.=2,31, DP Ref.=9.64)

Exatidão de em 221,4: (t Calc.=1,35, t Crít.=2,31, DP Ref.=4.61)

Exatidão de em 218,5: (t Calc.=1,90, t Crít.=2,31, DP Ref.=5.31)

Exatidão de em 221,1: (t Calc.=1,63, t Crít.=2,31, DP Ref.=5.24)

(Hw) = Desvio Padrão de Reprodutibilidade das Equações de Horwitz. Para cálculos de exatidão se considera metade do valor, equivalente aproximadamente a um desvio padrão de repetividade.

(t) = Teste t para exatidão. t calc. = $\text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

ANEXO - 14: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz líquida (n-decano) por CG / DIC utilizando coluna cromatográfica capilar DB-624

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772$ ($1,96 * \text{raiz}(2)$), com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. $\mu\text{g.g}^{-1}$	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Acetaldeído	8,49	10	8,036	0,667	8,3%	1,85	23,02%	94,7%	Conforme
Propanal	8,48	10	8,247	0,470	5,7%	1,30	15,76%	97,3%	Conforme
Propanona	8,82	10	8,581	0,570	6,6%	1,58	18,41%	97,3%	Conforme
Butanal	9,37	10	9,255	0,510	5,5%	1,41	15,24%	98,8%	Conforme
Butanona	9,29	10	9,255	0,470	5,1%	1,30	14,05%	99,6%	Conforme
Pentanona	9,43	10	9,489	0,413	4,3%	1,14	12,01%	100,6%	Conforme
Pentanal	9,79	10	9,836	0,358	3,6%	0,993	10,10%	100,5%	Conforme

CV Média = 5,6%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc. $\mu\text{g.g}^{-1}$	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Acetaldeído	8,49	0.667(t,DP)	8,34	8,83	7,63	8,79	9,01	7,71	7,47	7,67	7,03	7,88
2	Propanal	8,48	0.470(t,DP)	8,43	8,84	7,69	8,56	8,90	8,13	7,86	8,16	7,49	8,41
3	Propanona	8,82	0.570(t,DP)	8,72	9,32	8,03	9,08	9,36	8,45	8,10	8,45	7,62	8,68
4	Butanal	9,37	0.510(t,DP)	8,42	9,76	8,99	9,72	9,90	9,45	8,94	9,43	8,55	9,39
5	Butanona	9,29	0.470(t,DP)	9,30	9,82	8,96	9,72	9,84	9,25	8,79	9,29	8,36	9,22
6	Pentanona	9,43	0.413(t,DP)	9,55	10,03	9,46	9,71	10,01	9,63	8,97	9,53	8,73	9,27
7	Pentanal	9,79	0.358(t,DP)	9,89	10,32	9,85	9,93	10,28	10,02	9,37	9,88	9,19	9,63

Notas

Exatidão de Acetaldeído em 8,036: (t Calc.=2,15, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.667)

Exatidão de Propanal em 8,247: (t Calc.=1,57, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.470)

Exatidão de Propanona em 8,581: (t Calc.=1,33, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.570)

Exatidão de Butanal em 9,255: (t Calc.=0,71, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.510)

Exatidão de Butanona em 9,255: (t Calc.=0,24, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.470)

Exatidão de Pentanona em 9,489: (t Calc.=0,45, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.413)

Exatidão de Pentanal em 9,836: (t Calc.=0,41, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.358)

(t) = Teste t para exatidão. t calc. = Abs(Média - Conc.) * Raiz(n) / DP deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Acetaldeído	0,12 µg.g ⁻¹	0,22 µg.g ⁻¹
Propanal	0,11 µg.g ⁻¹	0,18 µg.g ⁻¹
Propanona	0,043 µg.g ⁻¹	0,095 µg.g ⁻¹
Butanal	0,17 µg.g ⁻¹	0,27 µg.g ⁻¹
Butanona	0,061 µg.g ⁻¹	0,12 µg.g ⁻¹
Pentanona	0,078 µg.g ⁻¹	0,13 µg.g ⁻¹
Pentanal	0,029 µg.g ⁻¹	0,058 µg.g ⁻¹

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Acetaldeído	--	--	0,089	0,096	0,085	0,058	0,053	0,075	0,055	0,068	0,069	0,084	n=10. Média=0.0732. DP=0.0151. LDM=0.12. LQ=0.22
Propanal	--	--	0,090	0,076	0,096	0,094	0,066	0,075	0,081	0,090	0,076	0,072	n=10. Média=0.0816. DP=0.0102. LDM=0.11. LQ=0.18
Propanona	--	--	0,019	0,011	0,012	0,028	0,020	0,024	0,015	0,025	0,023	0,035	n=10. Média=0.0212. DP=0.00742. LDM=0.043. LQ=0.095
Butanal	--	--	0,121	0,140	0,140	0,136	0,104	0,138	0,121	0,119	0,145	0,111	n=10. Média=0.128. DP=0.0141. LDM=0.17. LQ=0.27
Butanona	--	--	0,042	0,052	0,036	0,033	0,029	0,048	0,039	0,036	0,032	0,029	n=10. Média=0.0376. DP=0.00776. LDM=0.061. LQ=0.12
Pentanona	--	--	0,061	0,047	0,055	0,043	0,051	0,069	0,055	0,049	0,044	0,059	n=10. Média=0.0533. DP=0.00817. LDM=0.078. LQ=0.13
Pentanal	--	--	0,023	0,019	0,020	0,008	0,015	0,020	0,017	0,014	0,018	0,017	n=10. Média=0.0171. DP=0.00412. LDM=0.029. LQ=0.058

ANEXO - 15: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz líquida (n-decano) por CG / DIC utilizando coluna cromatográfica capilar HP-5

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772 (1,96 * \text{raiz}(2))$, com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Acetaldeído	8,63	10	8,652	0,0656	0,76%	0,182	2,10%	100,3%	Conforme
Propanal+Propanona	18,45	10	18,52	0,350	1,9%	0,969	5,23%	100,4%	Conforme
Butanal	9,99	10	10,02	0,0564	0,56%	0,156	1,56%	100,3%	Conforme
Butanona	9,36	10	9,402	0,101	1,1%	0,280	2,98%	100,4%	Conforme
Pentanona	9,40	10	9,392	0,078	0,83%	0,216	2,30%	99,9%	Conforme
Pentanal	10,22	10	10,15	0,135	1,3%	0,375	3,69%	99,3%	Conforme

CV Média = 1,1%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Acetaldeído	8,63	0.0656(t,DP)	8,65	8,76	8,59	8,55	8,59	8,65	8,70	8,62	8,70	8,71
2	Propanal+Propanona	18,45	0.350(t,DP)	18,65	18,85	18,17	18,13	18,26	18,02	18,93	18,70	18,94	18,59
3	Butanal	9,99	0.0564(t,DP)	9,99	10,04	10,05	10,01	10,11	9,92	10,05	10,05	10,01	9,94
4	Butanona	9,36	0.101(t,DP)	9,47	9,47	9,47	9,39	9,53	9,18	9,38	9,30	9,44	9,39
5	Pentanona	9,40	0.078(t,DP)	9,35	9,35	9,36	9,37	9,36	9,30	9,51	9,47	9,52	9,33
6	Pentanal	10,22	0.135(t,DP)	10,09	10,11	10,17	10,20	10,06	10,13	10,28	10,34	10,28	9,87

Notas

Exatidão de Acetaldeído em 8,652: (t Calc.=1,06, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.0656)

Exatidão de Propanal+Propanona em 18,52: (t Calc.=0,67, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.350)

Exatidão de Butanal em 10,02: (t Calc.=1,51, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.0564)

Exatidão de Butanona em 9,402: (t Calc.=1,32, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.101)

Exatidão de Pentanona em 9,392: (t Calc.=0,32, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.078)

Exatidão de Pentanal em 10,15: (t Calc.=1,57, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.135)

(t) = Teste t para exatidão. $t \text{ calc.} = \text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Acetaldeído	0,059 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanal+propanona	0,049 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,09 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanal	0,038 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,08 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanona	0,027 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,052 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanona	0,038 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,089 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanal	0,039 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,083 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Acetaldeído	--	--	0,038	0,038	0,046	0,038	0,047	0,042	0,049	0,046	0,037	0,029	n=10. Média=0.041. DP=0.00613. LDM=0.059. LQ=0.10
Propanal+prop anona	--	--	0,035	0,036	0,041	0,037	0,032	0,025	0,024	0,024	0,032	0,032	n=10. Média=0.0318. DP=0.00585. LDM=0.049. LQ=0.09
Butanal	--	--	0,021	0,023	0,025	0,015	0,020	0,014	0,019	0,032	0,015	0,012	n=10. Média=0.0196. DP=0.00604. LDM=0.038. LQ=0.08
Butanona	--	--	0,016	0,016	0,016	0,018	0,019	0,014	0,012	0,025	0,015	0,015*	n=10. Média=0.0166. DP=0.00353. LDM=0.027. LQ=0.052
Pentanona	--	--	0,013	0,014	0,018	0,010	0,010	0,012	0,011	0,012	0,032	0,025	n=10. Média=0.0157. DP=0.00732. LDM=0.038. LQ=0.089
Pentanal	--	--	0,010	0,019	0,014	0,018	0,017	0,019	0,016	0,028	0,032	0,020	n=10. Média=0.0193. DP=0.00641. LDM=0.039. LQ=0.083

ANEXO - 16: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz líquida (Etanol) por CG / DIC utilizando coluna cromatográfica capilar DB-624

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772$ ($1,96 * \text{raiz}(2)$), com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. $\mu\text{g.g}^{-1}$	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Acetaldeído	11,04	10	11,11	0,956	8,6%	2,65	23,85%	100,6%	Conforme
Propanal	8,46	10	8,109	0,938	11,6%	2,60	32,06%	95,9%	Conforme
Propanona	8,25	10	8,109	0,988	12,2%	2,74	33,79%	98,3%	Conforme
Butanal	8,90	10	8,821	0,396	4,5%	1,10	12,47%	99,1%	Conforme
Butanona	8,78	10	8,584	0,710	8,3%	1,97	22,95%	97,8%	Conforme
Pentanona	7,87	10	7,773	0,444	5,7%	1,23	15,82%	98,8%	Conforme
Pentanal	8,99	10	9,100	0,294	3,2%	0,815	8,96%	101,2%	Conforme

CV Média = 7,7%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc. $\mu\text{g.g}^{-1}$	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Acetaldeído	11,04	0.956(t,DP)	9,86	11,51	12,26	11,99	11,75	12,01	9,84	11,33	10,51	10,03
2	Propanal	8,46	0.938(t,DP)	7,14	8,57	9,36	8,35	8,63	9,13	7,54	8,11	8,02	6,24
3	Propanona	8,25	0.988(t,DP)	7,75	8,50	9,54	8,97	8,99	8,61	6,67	8,13	6,97	6,96
4	Butanal	8,90	0.396(t,DP)	8,62	9,03	9,38	9,29	8,28	9,16	8,50	8,98	8,62	8,35
5	Butanona	8,78	0.710(t,DP)	8,30	8,86	9,66	9,23	9,11	9,05	7,52	8,44	7,96	7,71
6	Pentanona	7,87	0.444(t,DP)	7,64	7,94	8,50	8,19	8,11	7,98	7,13	7,62	7,35	7,27
7	Pentanal	8,99	0.294(t,DP)	8,82	9,19	9,52	9,40	9,47	9,10	8,93	9,04	8,89	8,64

Notas

Exatidão de Acetaldeído em 11,11: (t Calc.=0,23, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.956)

Exatidão de Propanal em 8,109: (t Calc.=1,18, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.938)

Exatidão de Propanona em 8,109: (t Calc.=0,45, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.988)

Exatidão de Butanal em 8,821: (t Calc.=0,63, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.396)

Exatidão de Butanona em 8,584: (t Calc.=0,87, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.710)

Exatidão de Pentanona em 7,773: (t Calc.=0,69, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.444)

Exatidão de Pentanal em 9,100: (t Calc.=1,18, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.294)

(t) = Teste t para exatidão. $t \text{ calc.} = \text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Acetaldeído	0,036 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,07 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanal	0,084 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,19 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanona	0,053 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,13 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanal	0,13 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanona	0,046 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanona	0,019 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,032 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanal	0,028 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,064 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Acetaldeído	--	--	0,018	0,028	0,023	0,017	0,020	0,016	0,020	0,015	0,027	0,027	n=10. Média=0.0211. DP=0.00486. LDM=0.036. LQ=0.07
Propanal	--	--	0,027	0,029	0,052	0,030	0,034	0,055	0,066	0,015	0,034	0,041	n=10. Média=0.0383. DP=0.0153. LDM=0.084. LQ=0.19
Propanona	--	--	0,030	0,019	0,010	0,014	0,014	0,043	0,031	0,012	0,024	0,018	n=10. Média=0.0215. DP=0.0105. LDM=0.053. LQ=0.13
Butanal	--	--	0,099	0,083	0,075	0,055	0,079	0,093	0,058	0,099	0,082	0,089	n=10. Média=0.0812. DP=0.0153. LDM=0.13. LQ=0.23
Butanona	--	--	0,014	0,012	0,019	0,005	0,022	0,011	0,012	0,014	0,011	0,041	n=10. Média=0.0161. DP=0.00989. LDM=0.046. LQ=0.12
Pentanona	--	--	0,013	0,014	0,013	0,010	0,013	0,017	0,015	0,013	0,012	0,015	n=10. Média=0.0135. DP=0.0019. LDM=0.019. LQ=0.032
Pentanal	--	--	0,008	0,012	0,020	0,005	0,010	0,014	0,009	0,021	0,015	0,014	n=10. Média=0.0128. DP=0.00509. LDM=0.028. LQ=0.064

ANEXO - 17: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz líquida (Etanol) por CG / EM

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772$ ($1,96 * \text{raiz}(2)$), com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Acetaldeído	5,48	10	5,545	0,267	4,8%	0,741	13,36%	101,2%	Conforme
Propanal+prop anona	18,99	10	18,90	1,09	5,8%	3,03	16,03%	99,5%	Conforme
Butanal	9,75	10	9,435	0,531	5,6%	1,47	15,58%	96,8%	Conforme
Butanona	9,75	10	9,742	0,337	3,5%	0,934	9,59%	99,9%	Conforme
Pentanona	8,75	10	8,560	0,626	7,3%	1,74	20,33%	97,8%	Conforme
Pentanal	9,89	10	9,711	0,705	7,3%	1,95	20,08%	98,2%	Conforme

CV Média = 5,7%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Acetaldeído	5,48	0.267(t,DP)	5,21	5,48	5,88	5,77	5,35	5,32	5,99	5,51	5,29	5,65
2	Propanal+p ropanona	18,99	1.09(t,DP)	18,60	18,74	17,42	19,76	20,84	19,02	17,14	18,56	19,32	19,64
3	Butanal	9,75	0.531(t,DP)	9,60	9,47	8,64	9,69	10,33	10,03	9,21	8,97	9,58	8,83
4	Butanona	9,75	0.337(t,DP)	10,23	9,75	9,26	9,89	9,60	9,98	9,12	9,86	9,97	9,76
5	Pentanona	8,75	0.626(t,DP)	9,26	8,75	7,47	8,58	8,92	8,46	7,70	8,57	9,51	8,38
6	Pentanal	9,89	0.705(t,DP)	9,60	9,89	8,92	10,02	10,39	10,09	9,80	8,08	10,28	10,04

Notas

Exatidão de Acetaldeído em 5,545: (t Calc.=0,77, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.267)

Exatidão de Propanal+propanona em 18,90: (t Calc.=0,25, t Crít.=2,26, DP Ref.=1.09)

Exatidão de Butanal em 9,435: (t Calc.=1,88, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.531)

Exatidão de Butanona em 9,742: (t Calc.=0,08, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.337)

Exatidão de Pentanona em 8,560: (t Calc.=0,96, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.626)

Exatidão de Pentanal em 9,711: (t Calc.=0,80, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.705)

(t) = Teste t para exatidão. t calc. = Abs(Média - Conc.) * Raiz(n) / DP deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Acetaldeído	0,55 µg.g ⁻¹	1,3 µg.g ⁻¹
Propanal+propanona	1,2 µg.g ⁻¹	2,6 µg.g ⁻¹
Butanal	0,25 µg.g ⁻¹	0,53 µg.g ⁻¹
Butanona	0,08 µg.g ⁻¹	0,16 µg.g ⁻¹
Pentanona	0,055 µg.g ⁻¹	0,10 µg.g ⁻¹
Pentanal	0,11 µg.g ⁻¹	0,20 µg.g ⁻¹

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Acetaldeído	--	--	0,249	0,126	0,231	0,250	0,200	0,224	0,197	0,188	0,448	0,410	n=10. Média=0.252. DP=0.100. LDM=0.55. LQ=1.3
Propanal+prop anona	--	--	0,633	0,779	0,316	0,810	0,705	0,370	0,320	0,737	0,383	0,715	n=10. Média=0.577. DP=0.204. LDM=1.2. LQ=2.6
Butanal	--	--	0,106	0,149	0,084	0,114	0,127	0,093	0,142	0,227	0,124	0,115	n=10. Média=0.128. DP=0.0401. LDM=0.25. LQ=0.53
Butanona	--	--	0,0388	0,0494	0,0406	0,0299	0,0367	0,0311	0,0497	0,0390	0,0702	0,0519	n=10. Média=0.0437. DP=0.012. LDM=0.08. LQ=0.16
Pentanona	--	--	0,0363	0,0396	0,0430	0,0387	0,040	0,042	0,0242	0,0282	0,035	0,027	n=10. Média=0.0354. DP=0.00667. LDM=0.055. LQ=0.10
Pentanal	--	--	0,051	0,081	0,062	0,064	0,058	0,079	0,088	0,057	0,085	0,059	n=10. Média=0.0684. DP=0.0134. LDM=0.11. LQ=0.20

Reprodutibilidade, Repetitividade e Exatidão em Interlaboratorial

A reprodutibilidade é a maior diferença, no nível de confiança de 95%, que pode ocorrer em resultados obtidos em condições de reprodutibilidade. É a combinação dos desvios padrão (repetitividades) dos participantes com o desvio padrão entre as médias dos participantes.

Os testes foram feitos por analistas diferentes em dias diferentes.

O teste de Dixon foi utilizado para eliminar valores extremos (outliers).

O valor de F indica se o participante tem boa precisão (repetitividade), enquanto os valores de t e Z indicam se cada participante tem boa exatidão.

Testes	Conc. $\mu\text{g.g}^{-1}$	DP Repro	Repro Abs.	DP Ref.	Reproduit.	DP repe	Repe Abs.	Repetit.
Acetaldeído (5 partic.)	6,155	0,733	2,03	0,749	Conforme	0,654	1,81	Conforme
Propanal+Propanona (5 partic.)	19,67	1,97	5,47	2,08	Conforme	1,77	4,90	Conforme
Butanal (5 partic.)	10,30	1,12	3,11	1,19	Conforme	0,985	2,73	Conforme
Butanona (5 partic.)	10,08	0,824	2,28	1,13	Conforme	0,815	2,26	Conforme
Pentanona (5 partic.)	9,360	0,934	2,59	1,07	Conforme	0,883	2,45	Conforme
Pentanal (5 partic.)	10,76	1,10	3,04	1,13	Conforme	0,797	2,21	Conforme

Testes	Conc. $\mu\text{g.g}^{-1}$	Repro Relat.	Repe Relat.	RSD Repro	RSD Repe
Acetaldeído (5 partic.)	6,155	32,98%	29,41%	11,91%	10,63%
Propanal+Propanona (5 partic.)	19,67	27,81%	24,91%	10,02%	9,00%
Butanal (5 partic.)	10,30	30,19%	26,50%	10,87%	9,56%
Butanona (5 partic.)	10,08	22,62%	22,42%	8,17%	8,09%
Pentanona (5 partic.)	9,360	27,67%	26,18%	9,98%	9,43%
Pentanal (5 partic.)	10,76	28,25%	20,54%	10,22%	7,41%

Dados dos Testes

Teste	Laborat.	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z- Score	Observ.
1	a	5,17	5,48	7,75	6,64	5,84	6.176	1.037	1,92	0,06	0,03	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
2	b	5,72	8,05	7,96	6,54	5,27	6.708	1.269	2,87	1,65	0,74	Precisão e exatidão adequadas.
3	c	5,71	6,17	5,92	6,40	6,00	6.040	0.2605	0,12	0,34	-0,15	Precisão e exatidão adequadas.
4	d	6,63	5,62	5,80	5,33	5,80	5.836	0.4837	0,42	0,95	-0,43	Precisão e exatidão adequadas.
5	e	6,26	6,22	5,75	5,90	5,95	6.016	0.2178	0,08	0,42	-0,19	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.

Informações sobre o intra/inter**Valor de Referência:** 6.155(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=6.155; Mediana=6.040)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 0.749(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.654; DP entre Partic.=0.332; Horwitz=0.749; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Teste	Laborat.	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	a	20,12	19,06	20,52	19,14	24,64	20,70	2.292	1,30	1,14	0,51	Precisão e exatidão adequadas.
2	b	22,00	18,68	19,28	21,08	20,76	20,36	1.356	0,46	0,77	0,34	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.
3	c	17,38	21,56	19,98	19,36	18,88	19,43	1.529	0,58	0,26	-0,12	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	d	18,98	17,40	22,02	19,96	18,54	19,38	1.739	0,75	0,32	-0,14	Precisão e exatidão adequadas.
5	e	20,92	19,10	16,34	16,70	19,30	18,47	1.921	0,91	1,33	-0,60	Precisão e exatidão adequadas.

Informações sobre o intra/inter**Valor de Referência:** 19.67(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=19.67; Mediana=19.43)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 2.01(DP Dentre)

(DP dos Partic.=1.77; DP entre Partic.=0.881; Horwitz=2.01; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Teste	Laborat.	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	a	9,91	9,75	10,39	9,65	11,17	10,17	0.6250	0,29	0,25	-0,11	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo. Melhor exatidão do grupo.
2	b	11,54	11,58	10,77	9,40	8,88	10,43	1.238	1,14	0,26	0,11	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
3	c	9,86	8,49	9,17	10,82	8,88	9,444	0.9178	0,63	1,65	-0,74	Precisão e exatidão adequadas.
4	d	11,26	9,88	11,17	9,05	11,84	10,64	1.141	0,97	0,65	0,29	Precisão e exatidão adequadas.
5	e	11,95	10,81	11,67	9,69	9,96	10,82	1.002	0,75	0,99	0,44	Precisão e exatidão adequadas.

Informações sobre o intra/inter**Valor de Referência:** 10.30(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=10.30; Mediana=10.43)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 1.16(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.985; DP entre Partic.=0.536; Horwitz=1.16; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Teste	Laborat.	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	a	10,05	9,75	10,05	9,21	10,97	10.01	0.6388	0,31	0,14	-0,06	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
2	b	10,84	9,87	9,54	9,77	9,76	9.956	0.5087	0,20	0,24	-0,11	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.
3	c	10,97	10,84	11,50	9,10	7,63	10.01	1.606	1,99	0,13	-0,06	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	d	10,12	9,22	11,31	10,01	10,38	10.21	0.7528	0,44	0,26	0,12	Precisão e exatidão adequadas.
5	e	9,37	10,26	10,18	10,23	10,97	10.20	0.5672	0,25	0,25	0,11	Precisão e exatidão adequadas.

Informações sobre o intra/inter**Valor de Referência:** 10.08(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=10.08; Mediana=10.01)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 1.14(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.815; DP entre Partic.=0.120; Horwitz=1.14; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Teste	Laborat.	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	a	8,47	8,75	8,83	8,29	10,32	8.932	0.8056	0,57	0,89	-0,40	Precisão e exatidão adequadas.
2	b	9,62	9,07	8,95	9,85	8,38	9.174	0.5804	0,29	0,39	-0,17	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.
3	c	10,15	10,01	10,79	9,41	8,13	9.698	1.004	0,88	0,71	0,32	Precisão e exatidão adequadas.
4	d	9,78	8,12	10,13	9,34	10,0	9.474	0.8142	0,58	0,24	0,11	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
5	e	10,89	10,42	8,08	8,50	9,72	9.522	1.208	1,28	0,34	0,15	Precisão e exatidão adequadas.

Informações sobre o intra/inter**Valor de Referência:** 9.360(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=9.360; Mediana=9.474)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 1.07(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.883; DP entre Partic.=0.305; Horwitz=1.07; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

Teste	Laborat.	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	a	9,02	9,89	9,98	9,43	11,96	10,06	1.132	0.88	1.31	-0.58	Precisão e exatidão adequadas.
2	b	10,46	10,46	10,68	10,88	10,04	10,50	0.3129	0.07	0.47	-0.21	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
3	c	11,54	12,37	13,57	11,72	9,85	11,81	1.354	1.27	1.95	0.87	Precisão e exatidão adequadas.
4	d	11,70	10,01	12,41	10,83	11,35	11,26	0.9044	0.56	0.93	0.42	Precisão e exatidão adequadas.
5	e	10,59	10,03	10,01	9,90	10,31	10,17	0.2802	0.05	1.10	-0.49	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.

Informações sobre o intra/inter**Valor de Referência:** 10.76(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=10.76; Mediana=10.50)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 1.20(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.797; DP entre Partic.=0.752; Horwitz=1.20; F Tab.=6.39; t Tab.=2.78)

ANEXO - 18: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz gasosa (Propeno) por CG / EM

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

Um padrão foi analisada várias vezes por um mesmo analista, com os mesmos instrumentos, em um período de tempo relativamente curto.

Os valores obtidos nos testes servem como base para: 'Cartas de Controle de Média (em exatidão)', 'Realização de duplicatas', 'Calculos de Incertezas', etc.

Obteve-se também a Exatidão, %Recuperação e bias (diferença). A exatidão foi testada comparando-se o valor esperado com a média e o desvio padrão através do Teste t ($t \text{ Calc} = (\text{média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{Desvio Padrão}$). O valor de bias é a diferença sistemática do método (média - valor esperado) e pode ser considerado como desprezível se a exatidão estiver conforme.

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772$ ($1,96 * \text{raiz}(2)$), com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Propanal+Propanona	15,17	10	15,47	0,876	5,7%	2,43	15,71%	102,0%	Conforme
Butanal	7,77	10	7,815	0,602	7,7%	1,67	21,37%	100,6%	Conforme
Butanona	7,31	10	7,469	0,614	8,2%	1,70	22,76%	102,2%	Conforme
Pentanona	6,76	10	6,832	0,903	13,2%	2,50	36,59%	101,1%	Conforme
Pentanal	7,59	10	7,534	0,994	13,2%	2,76	36,63%	99,3%	Conforme

CV Média = 9,6%

Dados utilizados (Período: 20/12/10 a 21/12/10)

Teste	Composto	Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Propanal+Propanona	15,17	0.876(t,DP)	14,88	14,27	14,53	15,79	14,88	16,17	17,22	15,75	15,85	15,37
2	Butanal	7,77	0.602(t,DP)	6,81	7,51	7,41	7,19	8,15	7,61	7,99	8,35	8,60	8,53
3	Butanona	7,31	0.614(t,DP)	6,69	6,98	8,60	6,61	7,26	7,85	7,45	7,98	7,75	7,52
4	Pentanona	6,76	0.903(t,DP)	6,14	6,18	6,08	5,60	6,33	7,44	6,85	7,81	8,33	7,56
5	Pentanal	7,59	0.994(t,DP)	6,71	6,98	6,60	6,18	6,96	8,51	7,64	9,11	8,62	8,03

Notas

Exatidão de Propanal+Propanona em 15,47: (t Calc.=1,09, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.876)

Exatidão de Butanal em 7,815: (t Calc.=0,24, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.602)

Exatidão de Butanona em 7,469: (t Calc.=0,82, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.614)

Exatidão de Pentanona em 6,832: (t Calc.=0,25, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.903)

Exatidão de Pentanal em 7,534: (t Calc.=0,18, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.994)

(t) = Teste t para exatidão. t calc. = $\text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Propanal+propanona	0,38 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,82 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanal	0,24 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,47 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanona	0,061 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanona	0,084 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,19 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanal	0,082 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,18 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Propanal+prop anona	--	--	0,205	0,134	0,210	0,170	0,203	0,143	0,138	0,204	0,351	0,204	n=10. Média=0.196. DP=0.0625. LDM=0.38. LQ=0.82
Butanal	--	--	0,111	0,151	0,102	0,147	0,113	0,141	0,190	0,138	0,153	0,203	n=10. Média=0.145. DP=0.0326. LDM=0.24. LQ=0.47
Butanona	--	--	0,023	0,031	0,024	0,034	0,037	0,045	0,023	0,039	0,046	0,041	n=10. Média=0.0343. DP=0.00881. LDM=0.061. LQ=0.12
Pentanona	--	--	0,043	0,016	0,072	0,035	0,034	0,033	0,044	0,040	0,049	0,028	n=10. Média=0.0394. DP=0.0147. LDM=0.084. LQ=0.19
Pentanal	--	--	0,060	0,041	0,035	0,039	0,031	0,026	0,026	0,061	0,058	0,042	n=10. Média=0.0419. DP=0.0135. LDM=0.082. LQ=0.18

ANEXO - 19: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz gasosa (Propeno) por CG / DIC utilizando coluna cromatográfica capilar DB-624

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772$ ($1,96 * \text{raiz}(2)$), com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Propanal	9,82	10	10,20	0,247	2,4%	0,685	6,72%	103,9%	Conforme
Propanona	9,82	9	10,02	0,278	2,8%	0,772	7,70%	102,0%	Conforme
Butanal	11,07	10	11,44	0,350	3,1%	0,970	8,48%	103,3%	Conforme
Butanona	10,22	10	10,60	0,340	3,2%	0,942	8,89%	103,7%	Conforme
Pentanona	9,50	9	9,082	0,148	1,6%	0,410	4,51%	95,6%	Conforme
Pentanal	10,74	10	10,61	0,321	3,0%	0,889	8,38%	98,8%	Conforme

CV Média = 2,7%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Propanal	9,82	0,553(t,Hw)	9,81	10,05	9,91	10,12	10,34	10,62	10,27	10,44	10,12	10,34
2	Propanona	9,82	0,556(t,Hw)	9,74	10,10	9,72	10,41	10,04	10,25	9,73	11,20	10,36	9,82
3	Butanal	11,07	0,603(t,Hw)	10,88	11,25	11,22	11,14	11,54	11,71	11,88	11,64	11,18	11,92
4	Butanona	10,22	0,564(t,Hw)	9,99	10,49	10,49	10,33	10,65	10,96	11,21	10,82	10,47	10,57
5	Pentanona	9,50	0,577(t,Hw)	9,09	10,25	9,21	8,96	9,25	9,03	9,04	8,89	9,32	8,95
6	Pentanal	10,74	0,608(t,Hw)	10,35	10,53	10,70	10,17	10,47	10,94	11,16	10,78	10,20	10,76

Notas

Exatidão de Propanal em 10,20: (t Calc.=2,18, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.247)
Exatidão de Propanona em 10,02: (t Calc.=1,07, t Crít.=2,31, DP Ref.=0.278)
Exatidão de Butanal em 11,44: (t Calc.=1,92, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.350)
Exatidão de Butanona em 10,60: (t Calc.=2,12, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.340)
Exatidão de Pentanona em 9,082: (t Calc.=2,17, t Crít.=2,31, DP Ref.=0.148)
Exatidão de Pentanal em 10,61: (t Calc.=0,70, t Crít.=2,26, DP Ref.=0.321)

(Hw) = Desvio Padrão de Reprodutibilidade das Equações de Horwitz. Para cálculos de exatidão se considera metade do valor, equivalente aproximadamente a um desvio padrão de repetibilidade.

(t) = Teste t para exatidão. $t \text{ calc.} = \text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Propanal	0,14 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,34 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanona	0,097 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,25 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanal	0,11 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,26 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanona	0,041 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,096 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanona	0,057 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,14 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanal	0,018 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0,042 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Propanal	--	--	0,053	0,031	0,033	0,010	0,032	0,041	0,089	0,086	0,091	0,061	n=10. Média=0.0527. DP=0.0283. LDM=0.14. LQ=0.34
Propanona	--	--	0,022	0,018	0,023	0,023	0,012	0,017	0,039	0,051	0,054	0,078	n=10. Média=0.0337. DP=0.0212. LDM=0.097. LQ=0.25
Butanal	--	--	0,052	0,022	0,049	0,041	0,012	0,036	0,053	0,069	0,066	0,078	n=10. Média=0.0478. DP=0.0207. LDM=0.11. LQ=0.26
Butanona	--	--	0,016	0,008	0,020	0,020	0,005	0,012	0,018	0,017	0,023	0,033	n=10. Média=0.0172. DP=0.0079. LDM=0.041. LQ=0.096
Pentanona	--	--	0,025	0,010	0,039	0,022	0,002	0,013	0,025	0,021	0,029	0,037	n=10. Média=0.0223. DP=0.0116. LDM=0.057. LQ=0.14
Pentanal	--	--	0,011	0,004	0,011	0,007	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012	n=10. Média=0.0075. DP=0.00347. LDM=0.018. LQ=0.042

ANEXO - 20: Resultados de validação do método analítico para determinação de aldeídos e cetonas C2-C5 em matriz líquida (nafta) por CLAE

Repetitividade, Exatidão e %Recuperação em Multi-Análise

O valor de limite de repetitividade é obtido multiplicando-se o desvio padrão da repetitividade por um fator de abrangência (k) de modo a garantir um nível de confiança de 95%, obtido pela fórmula $k=2,772$ ($1,96 * \text{raiz}(2)$), com base na distribuição normal a 95% para duplicatas.

Composto	Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	n	Média	Desvio Padrão	RSD	Repe Abs.	Repe Relat.	%Recup.	Exatidão.
Acetaldeído	129,6	10	129,2	1,36	1,1%	3,76	2,91%	99,7%	Conforme
Propanal	97,5	10	98,21	5,21	5,3%	14,5	14,76%	100,7%	Conforme
Propanona	101,9	10	100,6	1,86	1,9%	5,17	5,14%	98,7%	Conforme
Butanal	106,2	10	104,2	2,91	2,8%	8,07	7,74%	98,1%	Conforme
Butanona	101,1	10	99,08	4,10	4,1%	11,4	11,51%	98,0%	Conforme
Pentanal	96,6	10	95,01	4,83	5,1%	13,4	14,10%	98,4%	Conforme
Pentanona	105,2	10	105,5	1,60	1,5%	4,43	4,20%	100,2%	Conforme

CV Média = 3,1%

Dados utilizados

Teste	Composto	Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Acetaldeído	129,6	1.36(t,DP)	129,6	127,2	129,0	128,4	130,2	132,0	129,6	128,4	129,6	127,8
2	Propanal	97,5	5.21(t,DP)	98,8	95,6	97,5	93,6	96,2	105,9	91,7	93,6	106,5	102,7
3	Propanona	101,9	1.86(t,DP)	100,3	99,1	101,1	97,5	101,1	103,1	103,1	102,3	99,5	99,1
4	Butanal	106,2	2.91(t,DP)	102,9	101,2	101,2	104,5	101,2	109,5	107,9	104,5	102,9	106,2
5	Butanona	101,1	4.10(t,DP)	99,5	102,7	99,5	93,3	102,7	105,8	94,9	101,1	96,4	94,9
6	Pentanal	96,6	4.83(t,DP)	99,8	101,4	99,6	98,2	88,7	95,0	88,7	91,8	96,6	90,3
7	Pentanona	105,2	1.60(t,DP)	107,8	103,9	106,5	106,5	103,9	103,9	105,2	107,8	105,2	103,9

Notas

Exatidão de Acetaldeído em 129,2: (t Calc.=0,98, t Crít.=2,26, DP Ref.=1.36)
Exatidão de Propanal em 98,21: (t Calc.=0,43, t Crít.=2,26, DP Ref.=5.21)
Exatidão de Propanona em 100,6: (t Calc.=2,18, t Crít.=2,26, DP Ref.=1.86)
Exatidão de Butanal em 104,2: (t Calc.=2,17, t Crít.=2,26, DP Ref.=2.91)
Exatidão de Butanona em 99,08: (t Calc.=1,56, t Crít.=2,26, DP Ref.=4.10)
Exatidão de Pentanal em 95,01: (t Calc.=1,04, t Crít.=2,26, DP Ref.=4.83)
Exatidão de Pentanona em 105,5: (t Calc.=0,51, t Crít.=2,26, DP Ref.=1.60)

(t) = Teste t para exatidão. $t \text{ calc.} = \text{Abs}(\text{Média} - \text{Conc.}) * \text{Raiz}(n) / \text{DP}$ deve ser menor que o t bilateral a 95% confiança.

Limites de Detecção e Quantificação em Multi-Análise

Composto	LD	LQ
Acetaldeído	13 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	19 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanal	2,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	3,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Propanona	1,3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	2,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanal	4,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	8,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Butanona	3,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanal	3,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pentanona	2,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dados

Composto	Conc. Adic.	Conc. Inicial	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Res. 6	Res. 7	Res. 8	Res. 9	Res. 10	Observações
Acetaldeído	--	--	10,3	10,3	9,1	8,5	11,5	9,1	9,1	10,3	10,9	10,3	n=10. Média=9.94. DP=0.947. LDM=13. LQ=19
Propanal	--	--	1,7	1,7	1,5	1,4	1,9	1,5	1,5	1,7	1,8	1,7	n=10. Média=1.64. DP=0.158. LDM=2.1. LQ=3.2
Propanona	--	--	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	1,1	1,1	1,1	n=10. Média=0.960. DP=0.117. LDM=1.3. LQ=2.1
Butanal	--	--	4,0	2,0	3,0	2,8	2,0	2,5	2,2	2,5	2,5	2,3	n=10. Média=2.58. DP=0.592. LDM=4.4. LQ=8.5
Butanona	--	--	2,8	1,9	1,9	2,8	2,3	2,3	2,5	2,2	2,6	2,6	n=10. Média=2.39. DP=0.328. LDM=3.4. LQ=5.7
Pentanal	--	--	2,2	3,0	2,5	1,9	2,5	2,5	2,2	2,1	2,9	2,2	n=10. Média=2.40. DP=0.350. LDM=3.4. LQ=5.9
Pentanona	--	--	1,3	1,3	1,7	1,4	1,8	1,5	2,1	1,5	1,8	1,8	n=10. Média=1.62. DP=0.262. LDM=2.4. LQ=4.2

ANEXO – 20: Tabela 26 – Avaliação da composição do Etanol Hidratado utilizado na Unidade de Insumos Básicos do Rio Grande do Sul:

Component	Units	22-Mar-11 13:00	18-Mar-11 11:10	12-Mar-11 10:30	08-Mar-11 18:00	04-Mar-11 04:00	27-Feb-11 10:00	23-Feb-11 11:00	17-Feb-11 21:30	12-Feb-11 11:00	07-Feb-11 16:00	03-Feb-11 04:30	28-Jan-11 17:00	23-Jan-11 13:40
ACETALDEIDO	ppm massa	55	100	71	95	63	95	48	40	38	57	67	85	55
ACETATO DE ETILA	ppm massa	99	128	107	96	88	88	90	85	86	88	94	84	93
ACETATO DE ISOAMILA2	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
ACETATO DE ISOAMILA3	ppm massa	<10	<10	<10	<10	14	<10	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
ACETONA	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
ACIDEZ COMO ACIDO ACETICO	mg/L	19	16	20	18	27	19	13	23	11	18	23	12	11
ACIDO BUTANOICO	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
ACIDO PENTANOICO	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
ACIDO PROPANOICO	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
AGUA	% massa	6.7	6.7	6.9	6.9	7.0	6.8	6.8	7.5	6.8	6.9	6.8	6.8	6.9
ALCALINIDADE	-	NEGATIVA	NEGATIVA	NEGATIVA	NEGATIVA	NEGATIVA	NEGATIVA	NEGATIVA	NEGATIVA	NEGATIVA	NEGATIVA	NEGATIVA	NEGATIVA	NEGATIVA
ALCOOIS SUPERIORES	ppm massa	848	1329	922	965	844	608	626	785	757	786	1061	920	1003
BUTANAL	ppm massa	11	14	11	10	15	12	10	<10	11	<10	<10	<10	10
CONDUTIVIDADE A 20GC	uS/m	124	219	176	77.6	148	118	138	129	108	111	132	131	150
COR	VISUAL	INCOLOR	INCOLOR	INCOLOR	INCOLOR	INCOLOR	INCOLOR	INCOLOR	INCOLOR	INCOLOR	INCOLOR	INCOLOR	INCOLOR	INCOLOR
C4	ppm massa	<10	19	<10	<10	<10	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
C5	ppm massa	121	82	57	40	56	47	105	65	56	33	<10	12	32
DEE	ppm massa	49	14	<10	<10	10	20	36	17	34	<10	<10	<10	<10
DENSIDADE	20/4	.8090	0.8091	.8095	0.8096	0.8098	0.8093	0.8092	0.8113	.8093	0.8095	0.8092	0.8093	.8094
ETANOL	% massa	93.1	93.0	92.9	92.9	92.8	93.0	93.1	92.3	93.0	93.0	93.0	93.0	92.9
	% vol	94.4	94.4	94.3	94.3	94.2	94.4	94.4	93.8	94.4	94.3	94.4	94.3	94.3
ETBE	ppm massa	214	57	315	236	56	137	82	205	249	163	215	420	666
HC C6-C10	ppm massa	118	200	139	170	155	155	85	117	127	86	130	157	202
HCS PESADOS (C11+)	ppm massa	63	108	78	118	116	41	56	82	62	106	62	66	65
MEK	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
METANOL	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	125	<10	94	107	84
MTBE	ppm massa	10	15	<10	<10	10	11	11	<10	12	<10	<10	<10	<10
PENTANAL	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
PENTANONA	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
pH a 20GC	-	6.27	6.37	6.23	6.59	6.62	6.72	6.17	6.45	6.52	5.75	6.41	6.25	6.14
PROPANAL	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
SBA	ppm massa	13	21	15	17	17	18	11	13	14	11	14	12	12
TAME	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
TBA	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
TEOR ALCOOLICO A 20GC	INPM(%PESO)	93.3	93.3	93.1	93.1	93.0	93.2	93.2	92.5	93.2	93.1	93.2	93.2	93.1
1-BUTANOL	ppm massa	<10	<10	<10	<10	11	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
1-PROPANOL	ppm massa	506	470	455	486	522	447	455	520	510	506	468	444	421
1,1-DIETOXI-ETANO	ppm massa	84	92	86	72	65	76	76	63	68	67	58	37	51
2-ETOXI-BUTANO	ppm massa	506	470	455	486	522	447	455	520	510	506	468	444	421
2-METIL,1-PROPANOL	ppm massa	158	277	210	228	204	110	126	188	165	181	240	198	227
2-METOXI-BUTANO	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
2-PROPANOL	ppm massa	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
3-METIL,1-BUTANOL	ppm massa	164	554	233	226	90	23	26	57	61	75	327	259	336