

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

**Fernanda S. V. Vieira**

Braskem S.A., Unidade de Insumos Básicos Bahia, Laboratório, Rua Eteno, 1561, 42810-000 Camaçari – BA / Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador – BA, Brasil

**Márcio V. Rebouças**

Braskem S.A., Unidade de Insumos Básicos Bahia, Laboratório, Rua Eteno, 1561, 42810-000 Camaçari – BA, Brasil

**Jailson B. de Andrade\***

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador – BA / INCT de Energia e Ambiente, UFBA, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador – BA, Brasil

Recebido em 17/9/11; aceito em 13/3/12; publicado na web em 10/7/12

CARBONYL AND CARBOXYL COMPOUNDS DETERMINATION IN PETROLEUM PRODUCTS. Although metals and nitrogen/sulfur compounds have been the main concern of the petroleum industry, issues concerning the harmful effects on catalysts poisoning and product contamination by 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. Additionally, oxygenates may be present in final polyethylene and polypropylene resins, affecting the quality of food packaging. In this work, we reviewed potential analytical approaches for oxygenates determination in petroleum products and report the features of each potential technique.

Keywords: petroleum products; carbonyl; carboxyl.

## 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. Traços de compostos carbonílicos e carboxílicos voláteis presentes no petróleo, suas frações, e especialmente em derivados da primeira geração da indústria petroquímica, tais como eteno e propeno que são utilizados como precursores para produção de resinas termoplásticas (polietileno e polipropileno), podem afetar a qualidade das embalagens obtidas a partir desses materiais, comprometendo o sabor dos alimentos.<sup>1-5</sup> 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.

Compostos carbonílicos e carboxílicos, tais como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (C2-C5) podem advir de contaminações do petróleo ou etanol, matérias-primas das indústrias petroquímicas e alcoolquímica, respectivamente. Além disso, podem resultar de processos de extrusão a altas temperaturas utilizados para produção de polímeros, como polietileno (PE), polipropileno (PP) e policloreto de vinilo (PVC),<sup>3-5</sup> ou, mesmo, estarem associados a reações fotoquímicas de hidrocarbonetos, como é frequentemente reportado em avaliações ambientais do ar de atmosferas urbanas.<sup>6-8</sup>

De acordo com a literatura atual, há 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.

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, alcoolquímica e de polímeros por estes compostos, responsáveis pelos odores desagradáveis das embalagens de alimentos e sua influência sobre o sabor dos mesmos.<sup>9</sup> Ainda que não estejam disponíveis métodos para 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 dinitrofenilidrazina. Vale ressaltar, entretanto que esta é uma técnica que envolve grande manipulação, demanda elevado tempo de análise (1 h), além de gerar efluentes orgânicos indesejáveis.<sup>10</sup>

Para análise de matrizes mais complexas, as etapas de pré-tratamento da amostra são geralmente as mais laboriosas, enquanto que para matrizes mais simples, a aplicação de tais etapas dos procedimentos pode ser bastante simplificada e até mesmo eliminada. 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 à espectrometria de massas (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 presente trabalho, 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

\*e-mail: jailsong@ufba.br

desenvolvidos para determinação nessas matrizes. Será dada ênfase aos métodos analíticos, apresentando e discutindo aspectos relevantes àqueles até então empregados para essa aplicação, estruturando as informações de acordo com as similaridades no perfil físico-químico das amostras e técnicas utilizadas. Para melhor compreensão do texto percorrido nas seções seguintes, foi incluída também uma rápida descrição dos processos e produtos da indústria do petróleo.

## 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 (por exemplo, queimadas de florestas) ou de reações promovidas pelas ações do homem (como emissões veiculares). 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 frequência odores agradáveis.

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.

Entre os compostos carbonílicos o formaldeído tem merecido atenção especial nas últimas três décadas, em função de sua natureza reconhecidamente mutagênica e carcinogênica, além de sua atividade tóxica associada com irritações dos olhos e trato respiratório, náuseas, dores de cabeça, cansaço, entre outros.<sup>1-4</sup>

As estruturas dos compostos carbonílicos e carboxílicos lineares C1-C5, bem como a ocorrência, uso e toxicologia dos mesmos são apresentadas na Tabela 1.

## A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

### O processamento do petróleo e da nafta<sup>11</sup>

O petróleo é uma mistura complexa, constituído de milhares de hidrocarbonetos e pequenas quantidades de impurezas sulfuradas, nitrogenadas, oxigenadas e complexos metálicos. Nas refinarias, o petróleo é fracionado visando a produção de combustíveis, lubrificantes básicos, parafinas e matérias-primas petroquímicas. Os principais produtos obtidos no fracionamento do petróleo são gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, querosene, gasóleo atmosférico, gasóleo de vácuo, óleo combustível e resíduo pesado.

A nafta corresponde ao corte de destilação usualmente na faixa de temperatura de 30 a 220 °C, podendo ser empregada como matéria-prima para a indústria petroquímica. A nafta é uma mistura de hidrocarbonetos contendo principalmente moléculas com 5 a 12 átomos de carbono, rica em compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos. A partir da nafta diversos produtos podem ser obtidos como eteno, propeno, 1-buteno, 1,3-butadieno, isopreno, benzeno, tolueno, *p*-xileno, entre outros. 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.

Naftas ricas em compostos parafínicos são adequadas ao craqueamento nos fornos de pirólise visando a produção de olefinas (alcenos),

especialmente eteno e propeno, embora sejam produzidos como coprodutos hidrogênio, metano, GLP e outros. Este processo consiste na fragmentação das moléculas maiores sob condições controladas, 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, corrente de C4's e gasolina de pirólise) conforme apresentado na Figura 1. Na purificação de eteno e propeno são utilizados leitos catalíticos à base de paládio, nos conversores de acetileno e de metil acetileno/propadieno (MAPD).

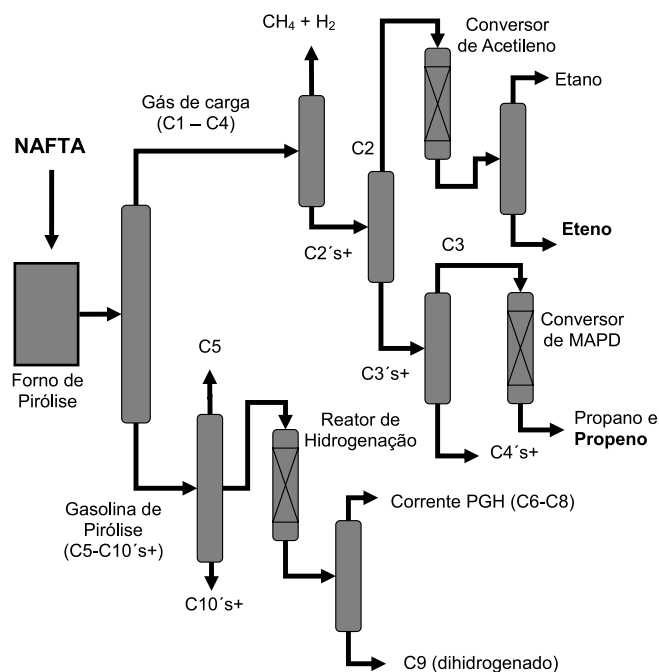


Figura 1. Diagrama simplificado dos processos de craqueamento de nafta, fracionamento de alcenos e hidrogenação de gasolina de pirólise

Naftas ricas em compostos naftênicos são adequadas à reforma catalítica, processo no qual se objetiva a produção de aromáticos, para posterior obtenção do *p*-xileno, sendo produzidos como coprodutos benzeno, tolueno e *o*-xileno. No processo de reforma catalítica são geralmente utilizados catalisadores à base de platina (0.3-0.75% m/m).

### O processamento de eteno e propeno

Nas indústrias petroquímicas, o principal produto do craqueamento da nafta nos fornos de pirólise é o eteno, sendo o propeno o coproduto mais importante. O eteno pode ainda ser obtido a partir da destilação seca da hulha por aquecimento, da desidrogenação do etano ou da desidratação do álcool etílico.<sup>12,13</sup> Este último processo conduz à fabricação do plástico verde, utilizando álcool etílico produzido a partir de fontes renováveis como, por exemplo, a cana-de-açúcar ou o milho. O eteno é principalmente usado como precursor na fabricação do polietileno (PE).

O propeno pode ser produzido durante o craqueamento do petróleo e na gaseificação do carvão. É uma das principais matérias-primas da indústria petroquímica. Seu principal uso é para produção de polipropileno (PP).

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

**Tabela 1.** Fórmula, ocorrência, uso e toxicologia de compostos carbonilados e carboxilados de cadeia linear C1-C5<sup>12,52,53</sup>





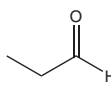

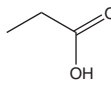
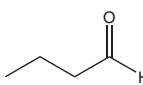
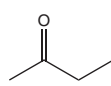
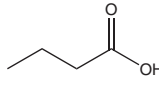
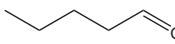
Composto	Fórmula	Ocorrência	Uso	Toxicologia
Formaldeído		- Alimentos como maçã (20 mg/kg) e café (50 mg/L) - Nas algas dos gêneros <i>Ulva</i> , <i>Gelidiella</i> e <i>Digenia</i>	- Tem função germicida, fungicida, viruscida e bactericida. - Aplicações hospitalares na esterilização de cateteres, drenos e tubos de borracha, náilon, teflon, PVC e poliestireno.	- É considerado carcinogênico pelo Instituto Nacional de Saúde e Segurança Americano (NIOSH).
Ácido fórmico		- Abelhas, formigas, urtiga, pinheiro e em alguns frutos (secretado com finalidade de ataque e defesa)	- Fixador de corantes em tecidos - Acaricida - Tratamento de reumatismo - Coagulação do látex da borracha, etc...	- Queima a pele e os olhos.
Acetaldeído		- 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.	- Fabricação de ácido acético, anidrido acético, piridina, alguns alcoóis e outros produtos químicos.	- Irritante para os olhos, nariz e garganta. Se inalado, causará náusea, vômito, dor de cabeça, dificuldade respiratória ou perda de consciência.
Ácido acético		- Produzido e secretado por determinadas bactérias, normalmente o <i>Acetobacter</i> e o <i>Clostridium acetobutylicum</i> , encontradas em gêneros alimentícios, solo e água	- Condimento de saladas - Solvente - Síntese de perfumes e corantes - Tinturaria, etc...	- É corrosivo. Pode causar queimaduras na pele, danos permanentes aos olhos e irritação das mucosas em geral.
Propionaldeído		- Algas litorâneas dos gêneros <i>Ulva lactuca</i> , <i>Halimeda discoidea</i> , <i>Glacilariopsis lemoneiformis</i> , <i>Caulerpa cupressoides</i> , etc..	- Para uso em 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. queima 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, encontra-se 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.
Ácido butanoico		- Encontrado na manteiga rançosa, sendo um dos responsáveis pelo seu odor e sabor peculiares. É formado após a ação de micro-organismos 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.

Tabela 1. continuação

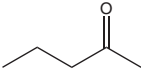
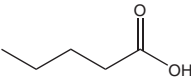
Composto	Fórmula	Ocorrência	Uso	Toxicologia
Pentanona - 2		- Entre os compostos voláteis dos frutos cítricos como maracujá e caju.	- Como solvente no laboratório e na indústria	- Irritante à membrana dos olhos, pele e mucosa. Pode causar tosse, tontura, dor de cabeça, dermatites, dores abdominais, náuseas e levar ao coma.
Ácido valérico		- Animais e vegetais, especialmente nas raízes de <i>Angelica 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.

Tabela 2. Produtos e mercados para 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) => Etanolaminas (MEA, DEA, TEA) => Éteres glicólicos => Acelatos dos éteres glicólicos (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 eletro-eletrônica e autopeças; OS usada em eletrodomésticos, eletrônicos, descartáveis, etc.
Propeno	Polipropileno	Propeno => Polipropileno	Potes e tampas; autopeças; 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 <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> => 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 parachoques, sandálias, etc.
	Oxo alcoóis	PROPENO => OXO-ALCOÓIS (OCTANOL ISOBUTANOL/ N-BUTANOL) => PLASTIFICANTES (DOP / DIBP / DBP)	Plastificantes usados na transformação de PVC flexível (brinquedos, bolsas de sangue, calçados, embalagens).

DCE (dicloetano), MVC (monocloreto de vinila), PVC (policloreto de vinila), MEG (monoetilenoglicol), DEG (dietilenoglicol), TEG (trietilenoglicol), MEA (monoetanolamina), DEA (dietanolamina), TEA (trietanolamina), PET (polietileno tereftalato), DOP (ftalato de dioctila), DIBP (Di-isobutilftalato), DBP (Dibutil Ftalato).

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

Os oxigenados aparecem no petróleo de uma forma mais ou menos complexa, tais como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, etc. De modo geral, tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e são responsáveis pela acidez, coloração, odor e corrosividade das frações de petróleo. Assim sendo, não é esperado que a nafta petroquímica, fração mais leve do petróleo, assim como seus derivados eteno e propeno, apresente concentrações significativas de contaminantes oxigenados. É importante destacar, no entanto, que o teor dos oxigenados em eteno e propeno pode ser significativamente maior em derivados de origem alcoólica (mg/kg) do que em derivados de origem fóssil (µg/kg).

A presença de compostos oxigenados pode afetar os processos catalíticos da indústria petroquímica, provocando desativação gradativa, envenenamento permanente de catalisadores ou queda da performance

das unidades. 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 se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo, é essencial monitorar os níveis desses contaminantes na nafta, uma vez que centenas de toneladas por dia são processadas em uma planta petroquímica e tais contaminantes apresentam uma tendência a se acumular nos leitos catalíticos. Além disso, o uso de cargas alternativas menos nobres que a nafta, assim como misturas de nafta eventualmente de menor qualidade, tende a agravar o problema.

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<sup>+</sup>, conforme Figura 1). 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.

No processo de produção de polipropileno (PP) com catalisador de tetracloreto de titânio suportado em cloreto de magnésio, baixos teores (2 mg/ kg) destes compostos na matéria-prima provocam a desativação gradativa do catalisador, podendo até mesmo destruir sua atividade.

Além da possibilidade de envenenamento de catalisadores, os compostos carbonilados e carboxilados quando presentes no eteno e no propeno utilizados na obtenção de PE e PP, respectivamente, contaminam embalagens de alimentos podendo gerar alteração de sabor, tornando necessária a investigação das concentrações nas quais estão presentes nessas matérias-primas.

Estudos realizados durante 5 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, demonstram que estes 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. Lento, esse procedimento tem o inconveniente adicional 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 novo método consiste na ativação com nêutrons para quantificar elementos tóxicos em embalagens plásticas e sua migração para os alimentos. 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.<sup>14-17</sup>

Por outro lado, caso as embalagens estejam contaminadas, os alimentos acondicionados também estão sujeitos à 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. Esses compostos 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.<sup>18</sup>

Na Tabela 3 são apresentados os principais processos catalisados por metais empregados na indústria petroquímica.<sup>19</sup>

## A DETERMINAÇÃO DE 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

**Tabela 3.** Principais catalisadores metálicos e suas 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	Hidrodesulfurização
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 <sub>4</sub> 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 <sub>4</sub> suportado em cloreto de magnésio)	Polimerização etileno de baixa densidade linear (PEBDL) via processo Spherilene
V-Ti (VCl <sub>5</sub> + TiCl <sub>4</sub> )	Polimerização de etileno de alta densidade (PEAD) via processo SclairTech
Zr (Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ) <sup>1</sup>	Polimerização etileno de baixa densidade linear (PEBDL) via processo Unipol

<sup>1</sup>Cp- ciclopentadienil

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 uma matriz mais complexa como 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.

Muitos artigos têm sido publicados utilizando a técnica de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) na identificação de compostos carbonílicos e carboxílicos desconhecidos nos vapores de PE.<sup>20-24</sup> Entre estes, foi investigada a emissão de produtos gerados pelo processamento de PE;<sup>22</sup> os efeitos da temperatura de extrusão sobre os voláteis formados foram evidenciados através da análise de compostos orgânicos voláteis (VOC's) de polietileno (PE) por CG-EM acoplado com *headspace*,<sup>20,23</sup> e foi desenvolvido um método para identificação de compostos carbonílicos desconhecidos, usando derivatização seguida de CG-EM.<sup>24</sup>

Muitos dos métodos até então desenvolvidos propõem-se a avaliar a contaminação de produtos da 2ª geração (polietileno (PE), polipropileno (PP) e policloreto de vinila (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.<sup>9,25</sup> Outros estudos utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e derivatização com 2,4-dinitrofenilhidrazina têm sido desenvolvidos, visando determinar concentrações de compostos carbonílicos presentes no ar atmosférico como produtos intermediários de reações fotoquímicas de emissões veiculares, especialmente formaldeído e acetaldeído, que são os compostos carbonílicos mais abundantes em atmosferas urbanas.<sup>6-8,26,27</sup> Especificamente para determinação de formaldeído, têm sido utilizados métodos espectrofotométricos e espectrofluorimétricos, após a amostragem com cartuchos de sílica impregnados com 4-Aminopent-3-en-2-one (Fluoral P),<sup>28</sup> no caso da fase gasosa,

ou através de injeção em fluxo associada à espectrofotometria em fase sólida, no caso de álcool combustível.<sup>10</sup>

Os ácidos carboxílicos, em especial ácidos fórmico e acético, têm sido determinados através de cromatografia de íons, após coleta em meio básico.<sup>29</sup> Este método também exige grande manipulação.

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 e robustez.

### Técnicas de preparação da amostra

A etapa de preparação da amostra é 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). Na determinação de compostos oxigenados de baixa massa 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.

#### Derivatização

Métodos de derivatização têm sido usados ainda para garantir a conversão de compostos com volatilidades próximas a componentes que permitam a separação cromatográfica adequada. 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 silição.

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.<sup>30</sup> 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.<sup>6,8,26,31-35</sup>

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 por parte do analista.

Outros agentes derivatizantes têm sido propostos. Os mais comumente empregados são a 2,4 dinitrofenilidrazida,<sup>36</sup> fluoral-P,<sup>28</sup> o -(2,3,4,5,6-pentafluorbenzil) hidroxiconas,<sup>37</sup> o -benzil-hidroxilamina,<sup>38</sup> 2-difenilacetil-1,3-indandiona-1-hidrazona,<sup>39</sup> 5-dimetilaminonafaleno-1-sulfohidrazida,<sup>40</sup> N-metil-4-hidrazino-7-nitrobenzofurazan,<sup>41</sup> pentafluorfenilidrazina,<sup>42</sup> 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.<sup>36</sup>

#### 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.<sup>43</sup>

Geralmente se observa 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.

#### Microextração em fase sólida<sup>44-46</sup>

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. A escolha da fibra mais adequada está associada à maior retenção dos componentes da amostra que se deseja analisar e à menor retenção dos interferentes da análise. SPME apresenta uma série de vantagens em relação aos métodos convencionais de extração, ou seja, elimina a necessidade de grandes quantidades de solvente, reduz o tempo do técnico envolvido no procedimento, não requer instrumentação analítica sofisticada, apresenta rápido processo operacional, permite automação das análises, concentração dos analitos e reutilização das fibras extratoras. 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 de extração direta, a fibra é inserida 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 atingirem o recobrimento da fibra. 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 proporcional à constante de equilíbrio entre as fases gasosa (*headspace*) e líquida (amostra). Para valores elevados dessa constante, uma maior concentração do analito estará na fase *headspace*. Vale ressaltar, entretanto, que a concentração no equilíbrio é independente da localização da fibra no sistema amostra/*headspace*.

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 ou óleos. Esse modo é recomendado apenas quando os outros dois modos (direto ou *headspace*) não forem adequados.

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

O teor de compostos carbonílicos e carboxílicos C2-C10 em diversas matrizes, tais como ar, gases de exaustão automotiva e matrizes aquosas, foi determinado usando-se método cromatográfico associado à técnica de pré-concentração do analito por *headspace* (HS) – microextração em fase sólida (SPME).<sup>46</sup> Os ácidos carboxílicos foram submetidos à reação com brometo de pentafluorbenzila, seguida pela identificação dos ésteres pentafluorbenzílicos por HS-SPME combinado com cromatografia gasosa (CG) e detetor de captura de elétrons (ECD). Foram obtidos limites de detecção de 12 a 38 µg/m<sup>3</sup> para determinações em amostras de ar, o desvio padrão relativo (RSD) foi inferior a 10% e a resposta linear (R<sup>2</sup> > 0,99) em todos os casos. A metodologia analítica para os aldeídos foi baseada na derivatização simultânea sobre fibra SPME impregnada com

pentafluorfenil-hidrazina. As pentafluorfenilidrazonas formadas pela reação com os aldeídos presentes no *headspace* da amostra foram analisadas seletivamente por CG-ECD, com limites de detecção > 0,2 ng/m<sup>3</sup> 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.

#### Outras técnicas

Outras técnicas como *trap* criogênico, extração de fluido 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.<sup>47-53</sup>

Na Tabela 4 é apresentado um resumo bibliográfico dos métodos analíticos utilizados para determinação de compostos carbonilados e carboxilados em derivados do petróleo e indústrias relacionadas.

## TÉCNICAS DE ANÁLISE

### 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. O uso da cromatografia gasosa apresenta muitas vantagens, entre elas, rapidez - tipicamente minutos; eficiência - proporcionando alta resolução; sensibilidade - facilmente detecta µg/L e frequentemente ng/L; acoplamento on line ao espectrômetro de massa; alta precisão - tipicamente RSDs de 1-5%; requer pequenas quantidades de amostras, tipicamente (1 µL); confiabilidade e simplicidade; baixo custo.

A cromatografia 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 µg/g. 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

**Tabela 4.** 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

Matriz	Analito	Técnica de pré-tratamento	Técnica analítica	Limite de detecção	RSD	Ref.
Ar atmosférico de São Paulo – Brasil	Ácidos carboxílicos	Adsorção em filtro constituído em microvidro com teflon coberto com solução 5% de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> m/v seguida por extração com água.	Cromatografia iônica eletroforese capilar	50-212 µg/L	2 - 5%	29
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 <sup>-7</sup> M	0.018	61
Ar atmosférico	Formaldeído	Adsorção em cartucho de sílica recoberto com fluoral P.	Espectrofluorimetria CLAE	2,0 ng/mL (Espectrofluorimetria) 80,0 ng/mL (CLAE)	0,0030 0,0029	28
Ar atmosférico	Aldeídos e ácidos carboxílicos alifáticos	Reação dos ácidos carboxílicos com 2,4- DNPH gerando a 2,4 dinitrofenilhidrazida carboxílica correspondente, aquecimento do cartucho a 80 °C por 5 h e extração com acetoneitrila.	CLAE – UV (λ máx 331-344 nm), Coluna C16 RP-amida.	0,4 µg/m <sup>3</sup> ( para uma amostra de ar coletada por 24 h a 100 mL/min-144 L)	3 - 7,3%	36
Ar atmosférico de Hong Kong	Hidrocarbonetoshalocarbonetos e compostos carbonilados	Derivatização com 2,4-dinitrofenilhidrazona.	CLAE	Adota precisão e exatidão da agência de proteção ambiental americana (USEPA)		8
Ar atmosférico	Aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, entre outros	Adsorção em Tenax TA e Carboxen 569 e dessorção térmica.	CG-EM	ND	ND	62
Ar atmosférico da Suécia	Compostos químicos com propriedades carcinogênicas, incluindo aldeídos e cetonas	Derivatização com 2,4-DNPH.	CLAE-UV	ND	9,9-27,7%	63

Tabela 4. continuação

Matriz	Análito	Técnica de pré-tratamento	Técnica analítica	Limite de detecção	RSD	Ref.
Ar atmosférico Gases de exaustos automotivos Respiração humana Matrizes aquosas	Aldeídos e ácidos carboxílicos	Amostra coletada por SPME com derivatização utilizando pentafluorfenil-hidrazina (aldeídos) e pentafluorbenzil-hidrazina (ácidos carboxílicos).	CG-ECD	Aldeídos = 0,11-0,15 ng/m <sup>3</sup> (matriz gasosa)  Ácidos carboxílicos = 0,028-0,0185 µm (matriz aquosa)  Ácidos carboxílicos = 20,16-271,1 µg/m <sup>3</sup> (matriz gasosa)	<10%	46
Matriz aquosa Misturas de reações industriais	Ácidos carboxílicos	Não utilizada.	CLAE-UV	20-35 µg/L	0,4-3,5%	43
Matrizes aquosas	Compostos orgânicos incluindo ácidos alifáticos	Extração com fluido supercrítico.	CG	10-11 – 10-7% <i>m</i>	19%	52
Álcool como combustível brasileiro	Formaldeído	Análise por injeção em fluxo (FIA).	Espectrofotometria	30 µg/L	2,2%	64
Óleo fusel ou álcool de destilarias brasileiras	Alcoóis, ésteres e compostos carbonílicos	Derivatização com 2,4-DNPH.	CG e CLAE	Não disponível	1,45-2,35	65
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	9
Polietileno Tereftalato (PET)	Acetaldeído entre outros	<i>Headspace</i> a elevada temperatura. Extração por solvente 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-iso-propanol e iso-propanol.	CG-DIC	ND	ND	66
Embalagens flexíveis multicamadas (celulose, polietileno, alumínio, polietileno)	Compostos carbonilados e carboxilados entre outros	Extração por HS-SPME em múltiplos estágios.	CG-EM	ND	ND	67-70
Polietileno de alta densidade (PEAD)	Compostos causadores de <i>off-flavor</i> ; aldeídos, cetonas e ésteres, entre outros	<i>Purge and Trap</i> utilizando tenax como adsorvente e água como solvente.	CG-EM CG-IV (Confirmação de grupos funcionais do polímero)	ND	ND	71
PET	Compostos carbonilados e carboxilados entre outros	<i>Headspace</i> estático a alta temperatura. Extração com diclorometano ou etanol. Extração com fluido supercrítico.	CG-EM	ND	ND	72
PET	Mistura de contaminantes: ésteres, cetonas, alcoóis, hidrocarbonetos e clorocarbonetos	Extração com diclorometano.	CG-EM	ND	ND	73
Água de diferentes processos industriais. Derivados da biomassa	Ácidos carboxílicos alifáticos	Acidificação a pH 2,5.	CLAE – APCI-EM	0,01-0,83 µg/L	2,31-7,92%	74

ND= Não disponível

serão separados e encaminhados ao sistema de detecção apropriado (sistema Dean Switch).<sup>54</sup>

#### Cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (GC-DIC)<sup>55</sup>

O detector por ionização em chama (DIC) é o mais usado e

amplamente aplicável à cromatografia em fase gasosa. Neste detector, o efluente da coluna é misturado com hidrogênio e ar em um queimador, que entra em ignição eletricamente. A maioria dos compostos orgânicos quando pirolisados na temperatura da chama de hidrogênio/ar gera um sinal elétrico a partir de sua combustão. A corrente resultante (10-12 A) é então dirigida para um amplificador operacional de alta impedância para a medida.



O detector 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.

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. A escolha apropriada da coluna cromatográfica é fundamental para garantir que não haja coeluições dos carbonilados e carboxilados com outros hidrocarbonetos e, conseqüentemente, ocorram erros na quantificação destes compostos. Atualmente já estão disponíveis comercialmente colunas cromatográficas com fases estacionárias desenvolvidas para fins de determinação de ácidos carboxílicos (por exemplo, Cp-FFAP CB e CP 7485), aldeídos e cetonas (como Metil-Silicone DB-1 60 m x 0.53 mm x 1 um e CP-lowox 10 m x 0.53 mm x 10 um).

Em um trabalho de 2004, foi determinado o teor de compostos orgânicos incluindo ácidos alifáticos em matrizes aquosas, usando pré-concentração dos analitos por fluido supercrítico e cromatografia gasosa.<sup>49</sup> Os limites de detecção variaram de  $10^{-11}$  a  $10^{-7}$  g de soluto/s, dependendo da natureza do analito. A extração com fluido supercrítico apresenta como principais vantagens 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, é muito maior do que a pureza de solventes orgânicos convencionais e, por fim, a possibilidade da completa extração.

### Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)<sup>55</sup>

Em CG-EM o composto separado no sistema cromatográfico é bombardeado por um feixe de elétrons no espectrômetro de massas e o resultado é registrado quantitativamente 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.

Os espectrômetros de massas empregados na elucidação de estruturas de substâncias podem ser classificados de acordo com o método de separação das partículas carregadas em: deflexão de campo magnético (foco direcional); tempo de descarga ou voo (TOF) e, quadrupolo.

Vários fabricantes oferecem equipamentos de cromatografia gasosa que podem apresentar uma interface direta com vários tipos de espectrômetros de massas de varredura rápida.<sup>31,32</sup>

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

No detector de massas de aprisionamento de íons (*Ion Trap*) estes são armazenados em um campo de radiofrequência. Os íons presos são ejetados da área de estocagem para um detector multiplicador de elétrons. A ejeção é controlada de modo a possibilitar a varredura com base na razão massa/carga. O detector de aprisionamento de íons é notavelmente compacto e mais barato do que os instrumentos quadrupolo.

A técnica de CG-EM representa uma ferramenta analítica versátil e poderosa. No entanto, a principal limitação para a ampla utilização da técnica ainda é o alto custo dos instrumentos.

Na Tabela 5 são apresentados os principais fragmentos de massa dos compostos carbonílicos e carboxílicos alifáticos de baixa massa molecular.

**Tabela 5.** Principais fragmentos de massa dos compostos carbonílicos e carboxílicos lineares C1-C5

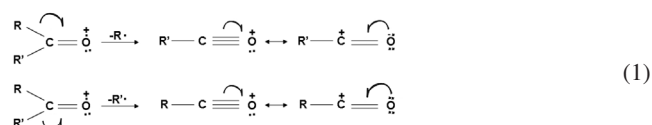
Composto	Íon molecular	Pico base	Principais fragmentos
Formaldeído	30	29	29 e 30
Acetaldeído	44	29	15, 29, 43 e 44
Propionaldeído	58	29	15, 28, 29, 58
Butiraldeído	72	44	27, 29, 41, 43, 44, 58 e 72
Valeraldeído	86	44	27, 29, 41, 43, 44, 57, 58, 71, 86
Propanona	58	43	15, 43 e 58
Butanona	72	43	15, 29, 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 butanoico	88	60	60, 73
Ácido valérico	98	60	60, 73

### Fragmentos dos compostos em estudo<sup>56</sup>

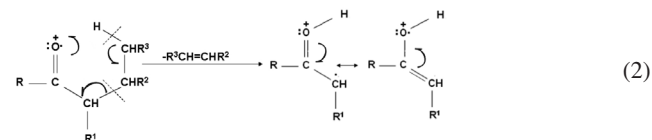
#### Cetonas alifáticas<sup>56</sup>

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  $\alpha$  à carbonila, permanecendo a carga com o fragmento oxigenado.



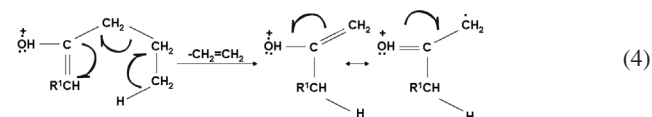
Esta sequência produz um pico à razão  $m/z$  43 (propanona) ou 57 (butanona) ou 71 (pentanona), etc. O pico base resulta muito frequentemente da eliminação do maior grupo alquila. Quando um dos grupos alquila ligado ao grupo C=O é C3 ou maior (por exemplo, 2-pentanona), a quebra da ligação C-C  $\alpha\beta$  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



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



Aldeídos alifáticos<sup>56</sup>

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 leva à formação de um pico M-1 e um pico M-R ( $m/z$  29, CHO<sup>+</sup>). 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, presente em aldeídos C4 ou maiores, é devido principalmente ao íon hidrocarbônico C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>.

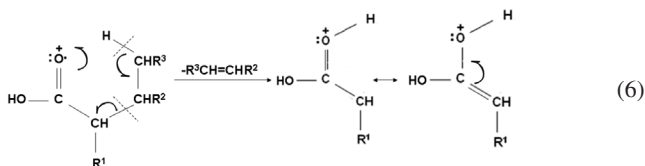
No caso de aldeídos C4 ou maiores, a quebra tipo McLafferty da ligação C-C  $\alpha\beta$  à carbonila ocorre para dar um pico intenso a  $m/z$  44 ou 58 ou 72, dependendo do substituinte do carbono  $\alpha$ . Este íon, estabilizado por ressonância, se forma através do estado de transição cíclico, conforme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



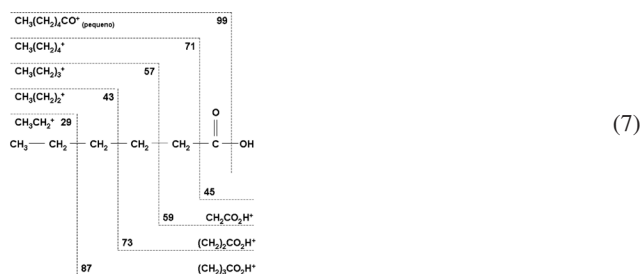
Nos aldeídos lineares, os outros únicos picos que podem ser usados na identificação ocorrem a M-18 (perda de água), M-28 (perda de etileno), M-43 (perda de CH<sub>2</sub>=CH-O<sup>•</sup>) e M-44 (perda de CH<sub>2</sub>=CH-OH). Os rearranjos que conduzem a estes picos são bem compreendidos. Com o aumento da cadeia, o modelo hidrocarbônico ( $m/z$  29, 43, 57, 71,...) torna-se dominante.

Ácidos carboxílicos alifáticos<sup>56</sup>

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  $\alpha$  aumenta a massa deste fragmento.



No caso de ácidos de baixa massa molecular, os picos a M-OH e M-COOH, que correspondem à quebra das ligações próximas ao C=O, são proeminentes. Em ácidos de cadeia longa, o espectro consiste em duas séries de picos que resultam da quebra de cada ligação C-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 à razão  $m/z$  27, 28, 41, 42, 55, 56, 69, 70,... O espectro dos ácidos de cadeia longa se assemelha, 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 C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>. O ácido hexanoico, por exemplo, fragmenta-se da seguinte maneira:

Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)<sup>55</sup>

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) apresenta vantagens como 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, terpenoides, pesticidas, antibióticos, esteroides, espécies organometálicas 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.<sup>6,8,26,31-36,43,57,58</sup>

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. 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.

A técnica de CLAE para determinação simultânea de ácidos carboxílicos e aldeídos em amostras de ar usando derivatização com a 2,4 dinitrofenilidrazina impregnada em sílica gel foi proposta em 2004.<sup>36</sup> Os ácidos carboxílicos presentes na amostra foram submetidos à reação com 2,4 DNPH para formar a 2,4 dinitrofenilidrazida carboxílica correspondente. Esses derivados têm excelente estabilidade térmica, com pontos de fusão 32-50 °C superiores às correspondentes hidrazonas. As 2,4 dinitrofenilidrazidas carboxílicas C1-C4 absorvem em 331-334 nm, sendo o coeficiente de absorção molar de 1,4 x 10<sup>4</sup> L/mol cm, o que permite a completa separação 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 2,4DNPH para derivatização. O ácido fórmico foi fisicamente adsorvido nas 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 h. Assim, após a amostragem realizada pela passagem da amostra de ar pelo cartucho de DHPH, este foi aquecido a 80 °C por 5 h e o produto de reação extraído com acetonitrila para análise por CLAE. Sob essas condições, o limite de detecção foi de 0,4 µg/m<sup>3</sup> para uma amostra de ar coletada por 24 h a 100 mL/min (144 L).

Em 2005, foram desenvolvidos e validados métodos para determinação quantitativa de ácidos carboxílicos em misturas de reação da indústria farmacêutica por cromatografia líquida em fase reversa.<sup>43</sup> 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 dos ácidos acético e succínico), linearidade (20 a 570 µg/L), precisão e exatidão (ambas superiores a 95% para todos os ácidos) é compatível com os métodos desenvolvidos por troca aniônica ou exclusão iônica, usualmente adotados pela indústria farmacêutica. Os dados por cromatografia líquida foram coletados em detector UV a 220 nm a uma razão de aquisição de dados de 25 Hz, 50 °C e vazão de 1 mL/min. A separação ocorreu em coluna C18 (150 x 4,6 mm x 0,5 µm). Para fase móvel foi adotado gradiente de eluição água:acetonitrila em meio ácido (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>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<sub>4</sub>) 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 baixa massa 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<sub>4</sub> foi escolhido para acidificação da fase móvel por sua transparência ao UV em baixos comprimentos de onda. Uma avaliação comparativa realizada pelos autores entre as colunas C18 neutra BataMax e de campo simétrico, ambas de mesmo comprimento, diâmetro interno e espessura de filme, demonstrou que a primeira é melhor para separação de ácidos.

A avaliação comparativa da performance para determinação de ácidos orgânicos por CG e CLAE, em duas variedades de jabuticaba, foi realizada em 2007.<sup>57</sup> 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 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Quando acoplado ao espectrômetro de massas, a linha de transferência foi mantida à 280 °C. Nitrogênio e hélio a vazões de 1 mL/min foram empregados como gás de arraste nos ensaios usando CG/DIC e CG-EM, respectivamente. A vazão adotada do gás de *make up* para o CG/DIC foi de 3,4 mL/min 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 x 78 mm, mantidas à 40 °C. A fase móvel (0,4 mL/min) foi H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O (1:99 v/v). Para as determinações por CG o trimetilsilil (TMS)<sup>52</sup> 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.

### Espectrofotometria de absorção molecular na região UV-Vis

Os métodos de absorção molecular estão entre os mais amplamente usados dentre todas as técnicas de análise quantitativa 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, relaxação.

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

As transições eletrônicas podem envolver elétrons π, σ e n; elétrons d e f e, transferência de carga.

Os elétrons que contribuem para a absorção por uma molécula orgânica são aqueles que participam diretamente na formação de ligação entre átomos e, portanto, são associados a mais de um átomo; 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 a outro par. Os orbitais π são formados pela superposição paralela de orbitais p atômicos.

Além dos elétrons σ e π, muitos compostos orgânicos contêm elétrons não ligantes. Esses elétrons não compartilhados são designados pelo símbolo n.

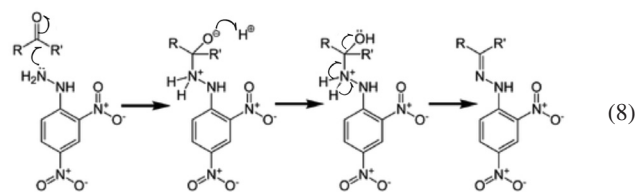
As energias dos vários tipos de orbitais moleculares diferem significativamente. Quase sempre o nível de energia de um elétron não

ligante se situa 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 normalmente observadas: σ → σ\*, n → σ\*, n → π\* e π → π\*.

Um problema, no entanto, é que quase tudo absorve alguma luz UV – a 260 nm é relativamente bem comportada, mas não sem as suas dificuldades. Coisas coloridas, contudo, são um tanto raras. Assim sendo, tornar a amostra colorida permite detectá-la seletivamente.

Para a detecção de aldeído ou cetona a reação com a 2,4-dinitrofenilhidrazina formar um complexo gerando a 2,4 dinitrofenilhidrazona correspondente, possibilitando a identificação e quantificação do composto carbonílico ou carboxílico original.

No método publicado pela UOP,<sup>10</sup> o número de carbonila como cetona ou aldeído foi determinado em amostras de hidrocarbonetos líquidos C5-C17, soluções aquosas e alcoóis na faixa C5 a C17, soluções aquosas e alcoóis na faixa de 0,1 a 100 mg/L. Segundo o procedimento descrito, uma solução ácida alcoólica de 2,4-dinitrofenilhidrazina é usada para extrair e reagir, a 55 °C, com as carbonilas como cetonas e/ou aldeídos presentes na amostra e formar uma fenil-hidrazona. Hidróxido de sódio alcoólico é adicionado para cessar a reação e converter a hidrazona amarela a um composto rosa, cuja absorbância é proporcional à concentração de carbonila. Na Figura 8 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 absorbância do produto de reação em no máximo 20 min após a conclusão do preparo. O tempo total de análise é de 1 h. A repetitividade absoluta foi de 0,08 mg/L, a reprodutibilidade absoluta foi de 0,11 mg/L e o desvio padrão relativo de 6,93% para concentração de 0,58 mg/L. A maior desvantagem deste método, entretanto, é a impossibilidade de especificação dos contaminantes, sendo possível apenas a determinação do teor total com os compostos carbonilados presentes na amostra. Além disso, este método não é adequado à determinação de ácidos carboxílicos.

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

O desenvolvimento e a aplicação de métodos analíticos que minimizam ou eliminam a necessidade de preparação da amostra é a tendência para a determinação de compostos carbonílicos e carboxílicos em petróleo e derivados.

Para análise de frações leves do petróleo como a nafta, as técnicas mais adequadas e utilizadas para este fim são:

- sistema analítico cromatográfico *Dean Switch* com detecção por ionização em chama - adequado à determinação de compostos carbonilados, tais como aldeídos e cetonas, além de éteres, ésteres e alcoóis em baixas concentrações em matrizes líquidas ou gasosas, complexas ou não. Este sistema comercialmente

disponível possibilita a determinação simultânea de aldeídos e cetonas, entretanto, adsorve irreversivelmente os ácidos carboxílicos, inviabilizando sua determinação. A aplicação a matrizes complexas como a nafta, eliminando a necessidade de pré-tratamento da amostra, é a principal vantagem deste sistema, que possui excelente sensibilidade (ng ou µg). Por outro lado, quando analisadas amostras com concentrações superiores a 100 µg/g, ocorre a contaminação do sistema analítico que pode levar muitas horas para ser restabelecido. O efeito de memória neste caso é o principal problema. Vale ressaltar ainda que este é um sistema cativo, o que requer um investimento específico e não possibilita a flexibilidade de substituição das colunas cromatográficas para diversas outras finalidades, a que os químicos estão habituados;

- cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) - esta técnica é atualmente a mais adequada para determinação simultânea de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos em matrizes complexas, como petróleo e suas frações, em concentrações baixas ou elevadas. A preparação requerida para a amostra é mínima e envolve extração líquido-líquido sob condições ácidas e com aumento da força iônica. Entre as vantagens da técnica encontram-se a boa sensibilidade (µg), boa exatidão e precisão, além dos padrões não precisarem estar necessariamente na mesma matriz da amostra. No entanto, a técnica apresenta também 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.

Análise por cromatografia em fase gasosa convencional utilizando sistema de detecção por ionização em chama não é apropriada à determinação de compostos carbonilados e carboxilados em matrizes complexas como a nafta, visto ocorrerem frequentemente coeluições entre os hidrocarbonetos presentes na amostra e os compostos analíticos de interesse. Para a análise de matrizes simples, líquidas ou gasosas, como n-hexano, etanol, eteno, propeno, entre outras, este sistema se destaca 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. Vale ressaltar ainda que a cromatografia em fase gasosa está disponível na maioria dos laboratórios das indústrias petroquímicas, reduzindo o investimento não somente a colunas cromatográficas, cujas fases estão a cada dia mais seletivas, como a exemplo da CP- FFAP CB específica para análise de ácidos carboxílicos, e as colunas de média polaridade, como CP- SIL 5CB, DB-5 ou DB-624 adequadas às análises de aldeídos e cetonas.

Aliada às vantagens da técnica CG-EM, na qual é possível a confirmação da identificação dos aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, além da determinação em baixíssimos teores (ng) para matrizes gasosas e líquidas simples. Já para as matrizes complexas, onde a etapa de pré-tratamento seja necessária, a microextração em fase sólida (SPME) com fibras seletivas a compostos carbonilados, como a 2,4-dinitrofenilidrazina torna-se a melhor opção, visto possibilitar a redução do tempo de análise, a quantidade de reagentes e a minimização de perdas do analito. Por outro lado, o sistema de detecção por espectrometria de massas apresenta alto custo e está inacessível a muitos laboratórios.

Desta forma, a definição do sistema analítico mais adequado está diretamente relacionada à demanda de análise, concentração do analito na amostra, disponibilidade de equipamentos e recursos do laboratório e à complexidade da matriz, reforçando a importância da análise crítica do químico, fundamentada em seus conhecimentos técnicos para a escolha mais assertiva.

## AGRADECIMENTOS

À Braskem S.A. pelo apoio e recursos aplicados ao projeto e ao CNPq pelas bolsas concedidas aos pesquisadores.

## REFERÊNCIAS

- Koszinowski, J.; Piringer, O.; *J. Chromatogr.* **1986**, *2*, 40.
- Linssen, J. P. H.; Janssens, J. L. G. M.; Roozen, J. P.; *J. Plast. Film Sheet* **1991**, *7*, 294.
- Brodie, V.; *III TAPPI Polymers, Laminations and Coating Conference*, Atlanta, EUA, 1988.
- Hagman, A.; *Academic Dissertation*, University of Stockholm, Sweden, 1988.
- Hoff, A.; Jacobsson, S.; *Scand. J. Work. Environ. Health* **1982**, *2*, 12.
- Lee, S. C.; Ho, K. F.; Chan, L. Y.; Zielinska, B.; Chow, J. C.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 5949.
- Mohamed, M. F.; Kang, D.; Aneja, V. P.; *Chemosphere* **2002**, *47*, 863.
- Guo, H.; Lee, S. C.; Lovie, P. K. K.; Ho, K. F.; *Chemosphere* **2004**, *57*, 1363.
- Villberg, K.; Veijanen, A.; *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 971.
- Universal Oil Products Collection; *Measurement of Carbonyl Number by Chemical Analysis*, Method 624, New York, 1994.
- Vieira, F. S. V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2001.
- <http://www.wikipedia.org>, acessada em Julho 2008.
- Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 247.
- Wyatt, D. M.; *TAPPI Polymers, Laminations and Coating Conference* 1985, 325.
- Wiebeck, H.; Soares, E. P.; Saiki, M.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2005**, *264*, 9.
- Wiebeck, H.; Soares, E. P.; Nunes, E. C. D.; Saiki, M.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2002**, *7*, 206.
- Wiebeck, H.; Saiki, M.; Soares, E. P.; *Resumos do 56º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - Internacional*, Belo Horizonte, Brasil, 2001.
- Wiebeck, H.; Soares, E. P.; Nunes, E.C.D.; Saiki, M.; *Resumos do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, Brasil, 2001.
- <http://www.plastivida.org.br>, acessada em Julho 2008.
- Chifang, C.; Zhuguo, D.; Jiamo, F.; Guoying, A.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1991**, *151*, 177.
- Wyatt, D. M.; *TAPPI Polymers, Lamination and Coating Conference*, Chicago, USA, 1985, 325.
- Bravo, A.; Hotchkiss, J. H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *47*, 1741.
- Tikuisis, T.; Phibbs, M. R.; Sonneberg, K. L.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1995**, *56*, 809.
- Wyatt, D. M.; *J. Plast. Film Sheet* **1986**, *2*, 144.
- Le Lacheur, R. M.; Sonnenberg, L. B.; Singer, P. C.; Christman, R. F.; Charles, M.; *J. Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2745.
- Veijanen, A.; Kolehmainen, E.; Kauppinen, R.; Lahtiperä, M.; Paasivirta, J.; *Water Sci. Technol.* **1992**, *20*, 165.
- National Institute of Occupational Health; *Measurements of formaldehyde in air*, Arbetarskyddsstyrelsen Method 1030, Solna, Sweden, 1987.
- Grigoriadis, U.; Egebäck, K. E.; Westerholm, R.; Alderg, T.; Strandell, M.; Frommelin, A.; Winquist, L.; *National Swedish Environmental Protection Board*, SNV PM 3222, Stockholm, Sweden, 1987.
- de Andrade, J. B.; Pereira, P. A. P.; Andrade, M. V.; Pinheiro, H. L. C.; *Microchem. J.* **2004**, *78*, 15.
- Souza, S. R.; Vasconcellos, P. C.; Carvalho, L. R. F.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2563.

31. Sodré, E. D.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; Marques, M.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 249.
32. Grosjean, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1982**, *16*, 254.
33. Kwata, K.; Uebori, M.; Yamasaki, H.; Kuge, Y.; Kiso, Y.; *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 2013.
34. Levin, J. O.; Andersson, K.; Lindahl, R.; Nilsson, C. A.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1032.
35. Allen, C. F. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 2955.
36. Brady, O. L.; *J. Chem. Soc.* **1931**, 133, 756.
37. Uchiyama, S.; Matsushima, E.; Aoyagi, E.; Ando, M.; *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 5849.
38. Kobayashi, K.; Tanaka, M.; Kawai, S.; *J. Chromatogr.* **1980**, *187*, 413.
39. Magin, D. F.; *J. Chromatogr.* **1979**, *178*, 219.
40. Swarin, S. J.; Lipari, F.; *J. Liq. Chromatogr.* **1983**, *6*, 425.
41. Schmied, W.; Przewosnik, M.; Baechmann, K.; Fresenius, Z.; *Anal. Chem.* **1989**, *335*, 464.
42. Bueldt, A.; Lindahl, R.; Levin, J. O.; Karst, U.; *J. Environ. Monit.* **1999**, *1*, 39.
43. Cecinato, A.; Di-Palo, V.; Mabilia, R.; Possanzini, M.; *Chromatographia* **2001**, *54*, 263.
44. Destandau, E.; Vial, J.; Jardy, A.; Hennion, M. C.; Bunnet, D.; Lancelin, P.; *J. Chromatogr.* **2005**, *1088*, 49.
45. Lanças, F. M.; *Extração em Fase Sólida*, 4ª ed, RIMA: São Carlos, 2004, p. 57.
46. Lanças, F. M.; Queiroz, M. E.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 880.
47. Stashenko, E. E.; Mora, A. L.; Cervantes, M.; Martinez, J. R.; *J. Chem. Sci.* **2006**, *44*, 347.
48. Kumar, N.; Kutshrestha, U. C.; Khare, P.; Saxena, A.; Kumari, K. M.; Srivastava, S. S.; *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 3545.
49. Gronberg, L.; Shen, Y.; Jonsson, J. A.; *J. Chromatogr.* **1993**, *655*, 207.
50. Allen, A. G.; Miguel, A. H.; *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 3519.
51. Hekmat, M.; Smith, R. G.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1991**, *52*, 332.
52. Gostean, D.; van-Neste, A.; Parmar, S. S.; *J. Liq. Chromatogr.* **1989**, *12*, 3007.
53. Glazlov, I. N.; Revel'skii, A.; Kuzyakin, S. V.; Zolotov, Y. A.; *J. Anal. Chem.* **2004**, *59*, 1200.
54. <http://www.agronex.ufba.br>, acessada em Dezembro 2011.
55. 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, 2002.
56. Skooge, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
57. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5ª ed., John Wiley & Sons: New York, 1991.
58. Jham, G. N.; Fernandes, S. A.; Garcia, C. F.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1529.
59. Blau, K.; Halket, J.; *Handbook of derivatives for chromatography*, 2ª ed., Wiley Sussex: New York, 1993.
60. <http://www.osha.gov>, acessada em Julho 2011.
61. Merck KGaA; *Chemdat – The Merck Chemical Databases, Program for Chemical Databases*, Darmstadt, Germany, 2009.
62. Townshend, A.; Wheatley, A.; *Analyst* **1998**, *123*, 1047.
63. Rabaud, N. E.; Ebeler, S. E.; Ashbaugh, L. L.; Flocchini, R. G.; *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 5139.
64. 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.
65. 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.
66. Pérez, E. R.; Cardoso, D. R.; Franco, D. W.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 10.
67. Franz, R.; Mauer, A.; Welle, F.; *Food Addit. Contam.* **2004**, *21*, 265.
68. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M. T.; *J. Chromatogr., A* **2003**, *1008*, 123.
69. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M. T.; *J. Chromatogr., A* **2003**, *985*, 247.
70. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M. T.; *J. Chromatogr., A* **2003**, *1020*, 189.
71. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M. T.; *J. Chromatogr., A* **2002**, *963*, 381.
72. Villberg, K.; Veijanen, A.; Gustafsson, J.; Wickstrom, K.; *J. Chromatogr., A* **1997**, *791*, 213.
73. Nerín, C.; Albinana, J.; Philo, M. R.; Castle, L.; Raffael, B.; Simonealy, C.; *Food Addit. Contam.* **2003**, *20*, 668.
74. Nillsen, T.; Damant, A. P.; Castle, L.; *Food Addit. Contam.* **1997**, *14*, 685.
75. Kükölä, J.; Alén, R.; *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 1996.