



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA

CRISIANA DE ANDRADE NOBRE

**VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO CROMATOGRAFICO- MICROEXTRAÇÃO
EM FASE SÓLIDA (CG-MEFS) PARA DETERMINAÇÃO DE n-ALCANOS EM
ÁGUA DE PRODUÇÃO**

FORTALEZA
2018

CRISIANA DE ANDRADE NOBRE

**VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO CROMATOGRAFICO- MICROEXTRAÇÃO
EM FASE SÓLIDA (CG-MEFS) PARA DETERMINAÇÃO DE n-ALCANOS EM
ÁGUA DE PRODUÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

Co-Orientadora: Prof^a. Dra Helena Becker

**FORTALEZA
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N671v Nobre, Crisiana de Andrade.
Validação de um método cromatográfico – Microextração em fase sólida (CG-MEFS) para determinação de n- alcanos em água de produção / Crisiana de Andrade Nobre. – 2015.
81 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2015.

Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientação: Prof. Dr. Helena Becker.

1. N-alcanos. 2. MEFS. 3. CG-DIC. 4. Água de produção. I. Título.

CDD 540

CRISIANA DE ANDRADE NOBRE

**VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO CROMATOGRAFICO- MICROEXTRAÇÃO
EM FASE SÓLIDA (CG-MEFS) PARA DETERMINAÇÃO DE n-ALCANOS EM
ÁGUA DE PRODUÇÃO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 29/09/2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Helena Becker
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pedro Hermano Menezes de Vasconcelos
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

*O correr da vida embrulha tudo.
A vida é assim: esquenta e esfria apertada
e daí afrouxa, sossega e desinquieta. O
que ela quer da gente, é coragem.
Guimarães Rosa.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à Deus, pelo dom da vida e por todas as bênçãos que ele já me concedeu nesse plano material.

Ao meu esposo Wilson Freire, pelo apoio e compreensão. Por cuidar do nosso filho, Miguel Freire, na minha ausência para execução desse projeto. Sou grata pelo companheiro que Deus colocou na minha vida, sou convicta de que tenho um marido, um pai maravilhoso e um amigo do meu lado.

A minha querida mãe (*In memoriam*), pela doçura, pelo amor e por todos os valores ensinados. Você estará sempre viva em meus pensamentos e no meu coração. Aos meus irmãos Cleudemí, Raimundo, José Cláudio e Sara Cristiane, pelo simples fato de existirem.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento pela orientação, pela oportunidade concedida para realização deste trabalho e por ser um profissional humano, competente e inspirador.

A Prof^a Dra. Helena Becker pela co-orientação, por fazer parte da minha formação acadêmica desde à graduação. Profissional e ser humano, que estimo, admiro e respeito.

Aos Professores, Dra. Helena Becker e Dr. Pedro Hermano por aceitarem o convite de participar dessa defesa de dissertação como membros da banca examinadora, e que desde já, tenho certeza de que suas considerações serão valiosas para melhoria e conclusão deste trabalho.

Aos laboratórios: LAT, LANAGUA, NUTEC e aos amigos que fazem parte desses laboratórios. A vocês, o meu muito obrigado.

Ao meio amigo Vitor Paulo, pela parceria e amizade. Pelos treinamentos no CG-DICE auxílio na execução dos experimentos. Sou eternamente grata, estou certa que ganhei um amigo por toda a vida.

Aos amigos, Maria Nataniela, Mayza França, Alyne Gama, Lucas Amorim, Renata Oliveira agradeço pela convivência harmoniosa, pelo companheirismo e carinho.

RESUMO

A exploração e produção de óleo e gás geram resíduos e efluentes, dentre os quais se destaca a água produzida ou água de produção petrolífera. Esse efluente que é descartado na costa brasileira possui em torno de $17 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ de hidrocarbonetos, que muitas vezes são poluentes orgânicos persistentes prejudicando a vida marinha. Dentre esses hidrocarbonetos, estão os n-alcenos, que são os principais combustíveis na produção de diversos derivados da indústria petroquímica. Neste trabalho foi desenvolvido e validado um método para a determinação de n-alcenos (C8-C20) na água de produção petrolífera. A técnica de cromatografia gasosa (CG) acoplada ao detector de ionização de chama (DIC) associada à microextração em fase sólida (CG-DIC-MEFS) foi utilizada como ferramenta para determinação e quantificação desses compostos. O planejamento fatorial realizado para atender a as melhores condições experimentais da técnica de micro extração em fase sólida indicou que melhores respostas são alcançadas na região do ponto central, quando se utiliza a temperatura de 45°C e salinidade de 7,5% p/v. as figuras de mérito de validação do método indicaram linearidade, precisão e exatidão satisfatórias para todos os compostos estudados. Os valores dos coeficientes de correlação variaram entre 0,9916 a 0,9999. Os limites de detecção (LD) variaram entre 0,0029 e 0,0767 $\mu\text{g L}^{-1}$ ao passo que os limites de quantificação (LQ) variaram entre 0,0089 e 0,2326 $\mu\text{g L}^{-1}$. Devido a significância do efeito matriz para todos os compostos, o método da adição de padrão foi aplicado para quantificação dos analitos. O método validado foi aplicado nas análises de água de produção petrolífera. Os compostos C10 e C12 foram detectados numa concentração máxima de 13,17 e 8,34 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Palavras-chave: N-alcenos. MEFS. CG-DIC. Água de produção.

ABSTRACT

The exploration and production of oil and gas generate waste and effluent, among which stands out the Produced water our oil production water. What this effluent is disposed on the Brazilian coast, around have $17 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ hydrocarbon, that many times are persistent organic pollutants harming marine life. Among those hydrocarbons are the n-alkanes that are the main fuels in the production of derivatives several of the petrochemical industry. In this work and was validated um method for a determination of n-alkanes (C8 -C20) water in oil production. The gas chromatography coupled to flame ionization detector it used was as a tool for determination and quantification of these compounds. The factorial design realized for solid phase micro extraction (SPME) Indicated que leader board achieved are in central point region when using a temperature of 45°C and salinity of 7.5% w/ v. The method validation figures of merit indicate linearity, precision and accuracy satisfactory for all compounds studied. The values of correlation coefficients ranged between 0.9916 0.9999. The limits of detection (LOD) varied between 0.0029 and $0.0767 \mu\text{g L}^{-1}$ and the limits of quantification (LOQ) ranged between 0.0089 and $0.2326 \mu\text{g L}^{-1}$. Due to the significance Effect matrix for all compounds, the method of addition of standard applied for was quantification of analytes. The validated method applied was in the analysis of oil production water. Compounds C10 and C12, they were detected in a concentration maximum 13.17 and $8.34 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively.

.

Keywords: N- alkanes. SPME. GC-FID. Production Water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos hidrocarbonetos e suas famílias	23
Figura 2 - Reação de craque ou pirólise.	24
Figura 3 - Dispositivo utilizado para extração dos analitos por MEFS e posterior dessorção no cromatógrafo.....	27
Figura 4 - Esquematização da estrutura de um detector de ionização por chama.....	30
Figura 5 - Programação da variação de temperatura, utilizada na análise cromatográfica.	36
Figura 6 - Sistema de MEFS-HS.	38
Figura 7 - Gráficos de interação dos efeitos versus resposta para os 04 n-alcenos de menor massa molar.....	49
Figura 8 - Gráficos de interação dos efeitos versus resposta para os 04 n-alcenos de maior massa molar.	50
Figura 9 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos 4 n-alcenos de menores massas molar no planejamento 2 ²	51
Figura 10 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos 4 n-alcenos de maiores massas molar no planejamento 2 ²	52
Figura 11 - Verificação do equilíbrio de extração.....	53
Figura 12 - Comparação das curvas analíticas de n-alcenos pelo método da adição de padrão e externa para o composto C14.	56
Figura 13 - Curva analítica para o composto C14.....	58
Figura 14 - Cromatograma da análise dos 08 n-alcenos da solução sintética.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média do Petróleo	20
Tabela 2 - Frações de hidrocarbonetos obtidas através do processamento do petróleo e sua utilização.	21
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos n-alcenos de C8-C20.	24
Tabela 4 - Modo de extração por MEFS em diferentes matrizes.	27
Tabela 5 - Fibras de MEFS disponibilizadas comercialmente	28
Tabela 6 - Análises de n-alcenos em diferentes matrizes por MEFS.	29
Tabela 7 - Matriz do planejamento fatorial completo com ponto central para duas variáveis.	32
Tabela 8 - Lista dos n-alcenos com informações de pureza e fabricante.	36
Tabela 9 - Variáveis usadas no planejamento fatorial 2^2 com ponto central.	37
Tabela 10 - Níveis de fortificação e volumes de soluções padrões adicionados as amostras.	43
Tabela 11 - Parâmetros analisados nas duas amostras de água de produção petrolífera.	44
Tabela 12 - Resultados do planejamento 2^2 com triplicatas no ponto central, em que x_1 (Temperatura) e x_2 (Salinidade).	46
Tabela 13 - Análise de variância para o ajuste do modelo $y = b_0 + b_1.x_1 + b_2.x_2$, para o C8.	47
Tabela 14 - Análise de variância para o ajuste do modelo $y = b_0 + b_1.x_1 + b_2.x_2$, aos dados para o C20.	47
Tabela 15 - Avaliação do efeito matriz para os 08 n-alcenos.	55
Tabela 16 - Equações das retas para cada n-alceno, obtidas por regressão linear usando o método da adição padrão, faixa linear e coeficientes de correlação.	57

Tabela 17 -Teste de linearidade das curvas preparadas pelo método da calibração externa e adição de padrão.Utilizando 95% de confiança e $F_{\text{crítico}} = 9,28$	59
Tabela 18 - Resultados do teste estatístico de significância dos parâmetros das equações das curvas de calibração (do tipo $y = ax + b$) para as curvas de calibração externa.....	61
.Tabela19 - Resultados do teste estatístico de significância dos parâmetros das equações das curvas de calibração (do tipo $y = ax + b$) para as curvas de adição de padrão.	62
Tabela 20 -Precisão (Repetibilidade) intra-corrída para o método em três níveis de concentração (Baixo (1) = $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$; Médio (2) = $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$; Alto (3) = $50 \mu\text{g L}^{-1}$).	64
Tabela 21 - Valores de LD e LQ do método para os n-alcenos estudados.	65
Tabela 22 - Comparação dos valores médios de LD obtidos com os da literatura.....	66
Tabela 23 - Valores dos ensaios de recuperação para os 08 n-alcenos em trêsníveis de concentração (Baixo (1) = $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$; Médio (2) = $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$; Alto (3) = $50 \mu\text{g L}^{-1}$	67
Tabela 24 - Tempo de retenção dos 08 compostos, de acordo com o cromatograma apresentado na figura 20.....	69
Tabela 25 - Dados das concentrações dos compostos de interesse detectados nas amostras de água de produção.	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CG-DIC	Cromatografia líquida com detector de ionização em chama
CM	Concentração média
CV	Coeficiente de Variação
DPR	Desvio Padrão Relativo
EFS	Extração em fase sólida
ELL	Extração líquido-líquido
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LD	Limite de Detecção
LIQ	Limite Inferior de Quantificação
LSQ	Limite Superior de Quantificação
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEFS-DI	Micro Extração em Fase Sólida modo <i>Direto</i>
MEFS-HS	Micro Extração em Fase Sólida modo <i>Headspace</i>
TPH	Hidrocarbonetos totais de petróleo
MCRN	Mistura complexa não resolvida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Águas de Produção Petrolífera	18
2.2.	Hidrocarbonetos Alifáticos	20
2.2.1	<i>N-alcenos</i>	22
2.3.	Métodos de Preparo de amostra e Microextração em Fase Sólida	25
2.4 .	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização com Chama	29
2.5.	Planejamento Fatorial	31
3	OBJETIVOS	33
3.1.	Objetivo Geral	33
3.2.	Objetivos Específicos	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1.	Instrumentação	34
4.2.	Reagentes, Solventes e materiais utilizados	34
4.4.	Preparo das Soluções Padrões	35
4.5.	Condições Cromatográficas	36
4.7.	Validação do método analítico	38
4.7.1.	<i>Avaliação do Efeito Matriz</i>	39
4.7.2.	<i>Linearidade</i>	40
4.7.3.	<i>Teste de validação da análise de regressão linear (significância da regressão)</i> 40	
4.7.4.	<i>Teste de significância dos parâmetros da curva de calibração</i>	41
4.7.5.	<i>Precisão</i>	42
4.7.6.	<i>Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)</i>	42
5	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ANALISADOS NA ÁGUA DE PRODUÇÃO	44

6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
6.1	Planejamento Experimental (2^2) com ponto central	45
6.2.	Avaliação do Efeito Matriz	54
6.2.2	<i>Linearidade</i>	56
6.2.3	<i>Teste de validação da análise de regressão linear (significância da regressão linear)</i>	58
6.2.4	<i>Teste de significância dos parâmetros de calibração.</i>	59
6.2.5	<i>Precisão</i>	63
6.2.6	<i>Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)</i>	64
7	CONCLUSÃO	73
	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da indústria petrolífera e as constantes descobertas e exploração de petróleo e gás culminam com uma constante preocupação ambiental, visto que durante as atividades de produção e exploração do petróleo, inúmeros processos encontram-se envolvidos, fazendo com que muitos compostos sejam gerados e lançados no meio ambiente (TAVARES,2004).

A água produzida ou água de produção representa a maior corrente em volume gerada a partir das atividades de produção de petróleo (AMINI et al., 2012).Este tipo de água residuária é considerado como subproduto da produção de petróleo e gás, durante o processo de separação desses fluidos, antes de se tornarem produtos comerciais.Os principais constituintes da água de produção são óleo, minerais dissolvidos da formação geológica, compostos químicos residuais da produção, sólidos de produção, gases dissolvidos e microrganismos (MOTTA et al., 2013).

Na água de produção, os hidrocarbonetos totais de petróleo, se distribuem dentro de uma mistura de compostos alifáticos e aromáticos, que são encontrados na ordem de grandeza em nível de traços. A presença ou ausência desses compostos na água de produção está ligada com uma série de fatores físicos, químicos e biológicos, e eles podem ser de origem natural ou antropogênicas, conferindo-lhe uma composição variada e uma complexidade matricial (CENPES, 2005).

Os hidrocarbonetos alifáticos são compostos formados por átomos de carbono e hidrogênio, sua família compreende as funções químicas alcanos, alcenos e alcinos, conforme apresentem ligações simples, duplas ou triplas, respectivamente. Os alcanos possuem cadeias normais (n-alcanos), ramificadas que são denominadas de isoprenóides e cíclicas chamadas de cicloalcanos. (SOLOMONS, 2002). A água de produção que é descartada na costa brasileira possui em torno de $17 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ de hidrocarbonetos, que muitas vezes são poluentes orgânicos persistentes prejudicando a vida marinha (GABARDO, 2007).

Com o surgimento de leis e resoluções ambientais restritivas, faz-se necessário tratar e monitorar a água gerada após o processo de produção do petróleo, com a finalidade de reduzir os contaminantes aos níveis permitidos pela legislação atuais antes de serem descartados para o meio ambiente (CONAMA 393). Outra forma de descarte

para a água de produção seria aproveitá-la para injeção em reservatórios subterrâneos de água, visando reduzir a perda gradual de pressão dentro do reservatório. (MOTTA et al., 2013). O monitoramento dos n-alcenos na água de produção é de suma importância, pois se os alifáticos presentes na mesma indicarem características parafínicas, então representa menor impacto ao meio ambiente, já que conferem maior grau de biodegradabilidade. No Brasil, o descarte deve atender a resolução Conama 393 (BRASIL, 2007) quando se refere às plataformas marítimas.

Para avaliar o impacto desses compostos com níveis de concentração tão baixos, necessitamos de métodos analíticos com elevada sensibilidade e seletividade. A cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização de chama (CG-DIC) é tradicionalmente empregada nas análises de compostos que contém átomos de carbono. Sua alta capacidade de separação viabiliza a análise de multicomponentes em uma mesma amostra. A sensibilidade do sistema cromatográfico é bastante elevada, e dependendo do tipo de substância analisada e detector empregado, pode-se obter resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas (COLLINS, 2006).

Neste contexto, as análises qualitativas e quantitativas dos hidrocarbonetos, que se propõem dar suporte ao propósito da legislação vigente, requerem métodos analíticos precisos e exatos. No caso de água de produção dificilmente se consegue analisá-la na forma bruta, sem tratamento prévio para eliminar as interferências presentes na matriz. Assim, a etapa de preparação de amostra é uma das fases mais importantes no desenvolvimento de um método analítico, pois possui o desafio de adequar os níveis de concentração dos analitos ao sistema de detecção. Além disso, promove uma limpeza na amostra para que a matriz não comprometa a eficiência da análise química. (MOREAU; SIQUEIRA, 2011).

Geralmente as técnicas tradicionais de preparo de amostra resultam num processo moroso e que demanda uma grande quantidade de solventes, além de envolver um grande número de etapas, aumentando assim a possibilidade de erros. Com isso, métodos mais práticos, rápidos, com menos etapas envolvidas e isentos de solventes orgânicos, têm sido alvo de estudo no preparo de amostras. Assim, destaca-se a microextração em fase sólida (MEFS), uma técnica que apresenta excelentes resultados quando associada às técnicas cromatográficas na determinação de diversas classes de

analitos (DÓREA; GAUJAC; NAVICKIENE, 1998; PAWLISZYN, 2000; LANÇAS, 2004).

A MEFS é uma técnica extremamente simples, versátil, com um alto grau de enriquecimento do analito, e quando associada à cromatografia proporciona, em um tempo muito reduzido, a execução das etapas de extração, pré-concentração, limpeza (*clean-up*) e introdução dos analitos no sistema cromatográfico. Em suma, a MEFS é uma técnica de extração, isenta de solventes orgânicos, possibilitando a extração diretamente na amostra. (DÓREA; GAUJAC; NAVICKIENE, 1998; PAWLISZYN, 2000; LANÇAS, 2004).

Em adição, é importante planejar os experimentos na otimização de método analítico, no sentido de reduzir os erros experimentais e o número de experimentos, através do planejamento fatorial, que consiste em aplicar métodos estatísticos para estudar os efeitos entre os fatores que influenciam diretamente num processo analítico (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; TEÓFILO; FERREIRA, 2010). No caso da MEFS os parâmetros tais como pH, temperatura, força iônica, volume de amostra, tempo de extração e outros estão diretamente relacionados com a sua eficiência. A aplicação de um planejamento fatorial, uma ferramenta muito útil para aperfeiçoar um processo de extração via MEFS, proporciona as melhores respostas dentro das condições estudadas.

Devido a variedade e complexidade da água de produção, o conhecimento de sua composição química e o monitoramento dos compostos presentes torna-se crucial, para entender seu comportamento no processo de produção do petróleo, bem como os efeitos desse efluente ao ser lançado no meio ambiente (FIGUEREDO et al, 2014).

Entretanto a utilização da técnica de MEFS praticamente ainda não é utilizada para a análise de águas de produção, sendo encontrado apenas um trabalho na literatura que a utiliza para tal fim. Gaujac e colaboradores (2008) analisaram benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos presentes em uma amostra de água de produção obtendo bons resultados.

Diante desse contexto, é importante estudar a validação de um método analítico via CG-DIC-MEFS para a determinação de hidrocarbonetos alifáticos saturados (n-alcenos), com cadeias carbônicas de C8-C20, presentes nessa matriz. Sendo essa faixa de compostos adequada para estudo, pois representa a fração solúvel, que é a mais

difícil de ser removida durante o processo de tratamento, ressaltando ainda que essa remoção não é completa, parte deles pode ficar no ambiente marinho ou no sedimento por muitos anos (VOLKMAN; HOLDSWORTH; BAVOR, 2009).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Águas de Produção Petrolífera

Água de produção ou água produzida refere-se ao efluente gerado durante o processo de produção e exploração do petróleo que chega à superfície juntamente com o material extraído do reservatório. Esse efluente consiste na mistura da água de formação do poço produtor, água de condensação e de injeção dos processos de recuperação secundária e água utilizada para dessalinização do petróleo produzido (NSC, 2002; VEIL et al., 2004; GABARDO, 2007; FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

Normalmente, essa água corresponde a mais de 90% de todos os efluentes gerados na indústria do petróleo: em média, para cada m³ por dia de petróleo produzido são gerados de 3 a 4 m³ dia de água, podendo chegar a 7 ou mais, nas atividades de exploração, perfuração e produção (CERQUERIA, 2011). No Brasil, o volume de água de produção descartado no mar, vem aumentando gradativamente ao longo dos anos, tendo sido registrados volumes de 58,3 milhões de m³ em 2004, 66 milhões de m³ em 2005 e 73,3 milhões de m³ em 2006 (GABARDO, 2007).

Sua composição pode variar de um poço para outro, pois as características geológicas das formações subterrâneas onde foi originada à água de produção são diferentes. Por exemplo, em um mesmo poço pode haver produção de água de diferentes reservatórios, o que confere peculiaridades para cada uma dessas águas de produção. Portanto, sua composição é profundamente dependente do campo produtor (BROOKS et al., 2011; NEFF et al., 2011a; BAKKE et al., 2013).

As frações de orgânicos presentes na água de produção são os ácidos graxos, aromáticos e alifáticos. Os compostos aromáticos juntamente com os alifáticos, constituem os hidrocarbonetos da água produzida (NUNES, 2009).

Existem diversos fatores que influenciam as concentrações dos hidrocarbonetos presentes na água produzida, tais como: concentração salina, o tempo de

armazenamento, atividades biológicas e principalmente a técnica utilizada para a separação óleo-água. A técnica de separação e o tipo de tratamento vão depender do destino final da água (TELLEZ; NIRMALAKHANDAN; TORRESDEY, 2002).

Para a determinação dos níveis de n-alcenos em água e sedimento, geralmente se utilizam os métodos propostos pela UNEP/IOC/IOA DE 1992, que corresponde ao método de referência para estudo de poluentes marinhos. Porém este método de extração líquido-líquido possui morosidade, envolve várias etapas e utiliza um volume considerado de solventes orgânicos, sendo assim, novos métodos vão surgindo com maior eficiência, rapidez, precisão e com menores impactos ambientais.

Para que a água de produção possa ser descartada em corpos receptores ou utilizada na reinjeção em poços de petróleo, é necessário o seu tratamento prévio para enquadrá-la na legislação vigente. A resolução CONAMA 430/2011, estabelece que para o descarte em corpos receptores, o limite de óleos e graxas na água de produção petrolífera é de até 20mg dm^{-3} . Especificamente para descarte em plataformas *off-shore* (plataformas marítimas) aplica-se a resolução CONAMA 393/2007, que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29mg dm^{-3} , com valor máximo diário de 42mg dm^{-3} . Para reinjeção em poços de petróleo, a água deverá ter no máximo 5mg dm^{-3} de óleos e graxas.

Apesar de diversas pesquisas sobre água de produção, seus efeitos e permanência no ambiente, terem sido realizados nas últimas décadas (HOLDWAY, 2002; NEFF, 2002; ELKINS et al, 2005; CLARCK & VEIL, 2009; BINNET et al, 2011; BRETAS, 2011; BROOKS et al, 2011; NEFF et al, 2011a; BAKKE et al, 2013; CODAY et al, 2014) , muitos questionamentos ainda persistem, principalmente no que diz respeito aos efeitos de longo prazo, descartes contínuos ao longo de muitos anos de atividade e respostas dos organismos à exposição continuada (NEFF et al, 2011a). Muitos autores (ZHAO et al, 2008; FAKHRU'L-RAZI et al, 2009; VEIL, 2011; FIDLER & NOBLE, 2012) mencionam a necessidade de maior rigor no monitoramento deste efluente, de forma que seja possível prever potenciais danos relacionados aos descartes de água produzida no ambiente (GOMES,2014).

O reuso da água de produção tem sido largamente estudado (JUN, 2011; BINNET et al, 2011; BAKKE et al, 2013) a fim de minimizar o descarte e destinar a água de produção para fins mais nobres como, por exemplo, na geração de vapor, no

uso industrial e na irrigação. Um exemplo de utilização nobre da água de produção é na geração de vapor, que tem como vantagens não só a eliminação do descarte de efluentes, mas também a economia da água geralmente utilizada para esse fim, água esta que pode ser proveniente de um aquífero ou de rede de água tratada (ANDRADE, 2009).

Alternativas para remoção de metais na água de produção por sistemas microemulsionados (DANTAS, et al., 2014) e tratamentos biológicos para remoção de substâncias orgânicas, com a finalidade de reduzir o potencial de toxicidade na agricultura, também foram recentemente estudadas (NARAGHI,2015)

2.2. Hidrocarbonetos Alifáticos

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, que são compostos formados por átomos de carbono e hidrogênio, além de pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio e oxigênio em proporções variáveis. A composição percentual aproximada de diversos elementos químicos no petróleo encontra-se na tabela 1.

Tabela 1 - Composição média do Petróleo

Elemento	Concentração
Carbono	81 a 88%
Hidrogênio	10 a 14%
Oxigênio	0,001 a 1,2%
Nitrogênio	0,002 a 1,7%
Enxofre	0,01 a 5%

Fonte: PETROBRAS, 2005

Os hidrocarbonetos de petróleo compreendem a classe dos n-alcanos, isoalcanos, cicloalcanos e aromáticos (UNEP, 1991). Estes constituem uma classe de compostos orgânico muito grande, variada e importante, pois englobam o petróleo e seus derivados. Cada fração engloba um processo peculiar para produção e possuem finalidades diferentes, como pode ser exemplificado na tabela 2.

Os hidrocarbonetos totais de petróleo, também chamados de HTP, são a soma dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Os HTP servem para expressar os

resultados de hidrocarbonetos de uma determinada amostra de petróleo. Em contrapartida a norma ASTM E193/95 desaconselha expressar resultados como HTP, por não levar em consideração as características físico-químicas e toxicológicas individuais de cada composto (PETROBRÁS, 2005).

Tabela 2 - Frações de hidrocarbonetos obtidas através do processamento do petróleo e sua utilização.

Intervalo de Ebulição da Fração(°C)	Número de átomos de carbono por molécula	Utilização
Abaixo de 20	C-C ₄	Gás natural, gás engarrafado, petroquímica.
20-60	C ₅ -C ₆	Éter de petróleo, solventes.
60-100	C ₆ -C ₇	Ligroína, solventes.
40-200	C ₅ -C ₁₀	Gasolina (gasolina destilada).
175-325	C ₁₂ -C ₁₈	Querosene e combustível de motor a jato.
250-400	Acima de C ₁₂	Gasóleo, óleo combustível e óleo diesel.
Líquidos não voláteis	Acima de C ₂₀	Óleo mineral refinado, óleo lubrificante, graxa.
Sólidos não voláteis	Acima de C ₂₀	Cera de parafina, alcatrão, asfalto.

Fonte: SOLOMONS, 2002

Conforme destacado em algumas literaturas, expressar resultados em HTP não fornece dados suficientes para indicar uma contaminação por hidrocarbonetos, uma vez que ele contempla compostos de origem natural e antrópica, mas de forma não qualitativa, ou seja, não especifica a fonte. Assim sendo, o parâmetro HTP deve ser avaliado conjuntamente com a análise dos parâmetros individuais (BREUER et al., 2004; PATIN, 1999).

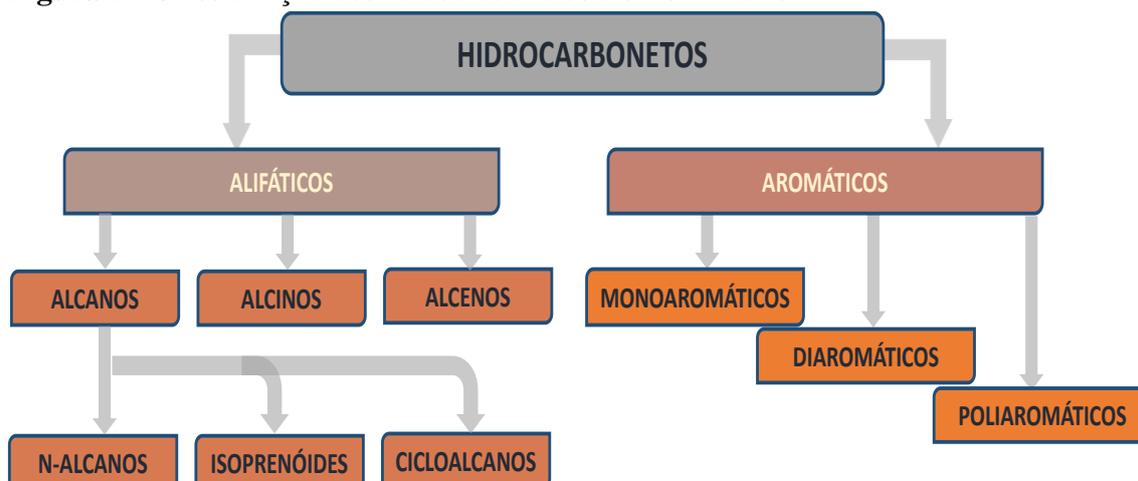
Os hidrocarbonetos alifáticos saturados são os maiores constituintes do petróleo. Mas existem na composição do petróleo diversas substâncias que são difíceis de serem separadas por processos cromatográficos, mesmo ciente que a técnica é uma ferramenta poderosa no estudo de separação de componentes do petróleo. Essas substâncias são denominadas de mistura complexa não resolvida –(MCNR) em decorrências de inúmeros isômeros que podem ser formados com uma determinada fórmula molecular baseada em carbono e hidrogênio, e é caracterizada por uma elevação nas linhas de base do cromatograma (COIMBRA, 2006; GABARDO, 2007).

Os compostos alifáticos mais leves (< C5), são solúveis em água de produção, voláteis e estão na fase gasosa. Os alifáticos de maior cadeia, acima de 20 carbonos, também denominado de parafinas, encontram-se na fase sólida e são praticamente insolúveis e mais fáceis de serem removidos da água por processos físicos. A faixa compreendida entre cinco e vinte carbonos encontram-se na fase líquida e são solúveis na água de produção (VOLKMAN; HOLDSWORTH; BAVOR, 2009).

Muitos estudos em torno dos hidrocarbonetos alifáticos se intensificam, visto que, apresentam uma família com uma grande variedade de números de carbono, os quais são apolares e apresentam baixa solubilidade em água. Essas características dificultam sua biodegradação, contribuindo assim, para sua persistência no meio ambiente. Como o número de n-alcenos presentes no óleo e na água de produção é significativo para as análises, então utilizam-se padrões contendo uma seleção com compostos de diferentes números de carbono (ATSDR, 1999). Entretanto, a presença desses compostos no meio não pode ser atribuída apenas a fontes antrópicas. Estudos comprovam que ela pode ser também de origem natural (VASCONCELLOS, 1996).

2.2.1 N-alcenos

Os hidrocarbonetos em que todas as ligações carbono-carbono possuem ligações simples são chamados de alcanos. Os alcanos tem a fórmula geral C_nH_{2n+2} e sua fonte principal, como foi dito anteriormente, é o petróleo. São hidrocarbonetos alifáticos de cadeia aberta, também chamados de n-alcenos, por não possuírem ramificações (SOLOMONS, 2002). A figura 1 mostra onde os n-alcenos estão classificados dentro da classe dos hidrocarbonetos.

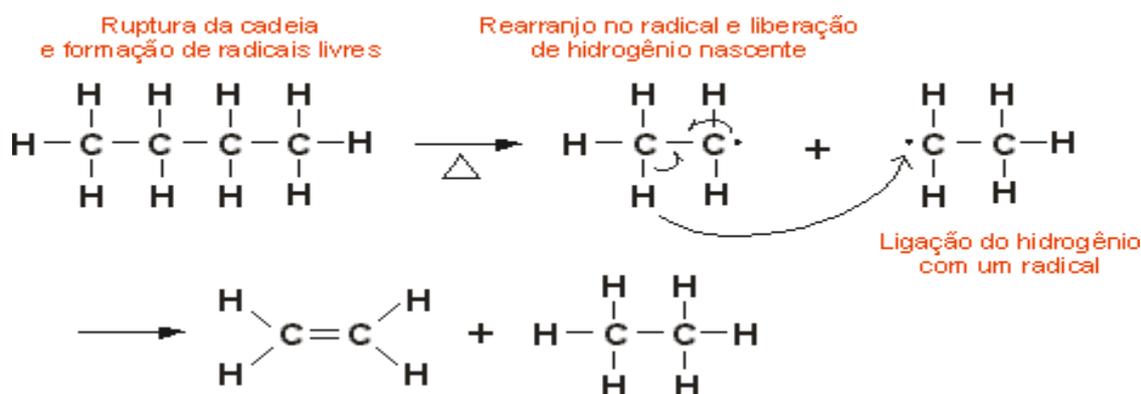
Figura 1 - Classificação dos hidrocarbonetos e suas famílias

Fonte: POTTER e SIMMONS, 1998

Por serem componentes do petróleo e do gás natural, os n-alcanos são muito importantes como combustíveis, por isto representam o ponto de partida da indústria petroquímica, que os utiliza para produzir milhares de derivados, como plásticos, tintas, fibras e têxteis, estando sempre presentes em nossas vidas (FREIRE; MANCINE FERREIRA, 2013).

Os alcanos possuem baixa reatividade porque as ligações simples C-H e C-C são relativamente estáveis. De um modo geral, os n-alcanos não são afetados pela maioria das bases, devido à baixa polaridade das ligações carbono-hidrogênio. Além disso, as moléculas dos n-alcanos, não oferecem campos para ataques ácidos, pois não possuem elétrons para serem compartilhados, justificando a baixa reatividade desses compostos (VÉLEZ; KHAYET; ZÁRATE, 2015).

Contudo, os n-alcanos quando aquecidos, sofrem ruptura homolítica na cadeia (figura 2), resultando em outros alcanos ou alcenos menores. É a reação de Craque ou Pirólise, utilizada para a obtenção da gasolina (octano) a partir de querosene e óleo diesel (ARIZA et al, 2012).

Figura 2 - Reação de craque ou pirólise.

Fonte: ARIZA et al, 2012.

Por serem apolares, esses compostos, são pouco solúveis em água. Com o aumento da cadeia carbônica, ocorre uma diminuição da solubilidade. (MARTINS; LOPES; ANDRADE, 2013). A tabela 3 mostra as propriedades físicas e químicas dos n-alcenos estudados.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos n-alcenos de C8-C20.

N-alcenos	Fórmula Molecular	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mg.L ⁻¹)	Log K _{ow}	Pressão de vapor (mmHg) à 273,15K
C8	C ₈ H ₁₈	114,23	0,431	4,00	14,18
C9	C ₉ H ₂₀	128,26	0,122	4,51	4,35
C10	C ₁₀ H ₂₂	142,28	0,052	5,01	1,37
C12	C ₁₂ H ₂₆	170,34	0,0037	6,10	0,13
C14	C ₁₄ H ₃₀	198,39	0,0022	7,20	0,012
C16	C ₁₆ H ₃₄	226,45	0,0009	-	-
C18	C ₁₈ H ₃₈	254,50	0,0021	-	1,93x10 ⁻⁴
C20	C ₂₀ H ₄₂	282,55	0,0019	-	2,02x10 ⁻⁵

Fonte: IUPAC, 2014

No entanto, mesmo sendo pouco solúveis, esses compostos encontram-se adsorvidos em matrizes aquáticas. O coeficiente de partição octanol-água-K_{ow} determina a sorção desses compostos orgânicos, a afinidade dessas substâncias de serem adsorvidas ou absorvidas. No caso da absorção, o valor desse coeficiente trata das interações hidrofóbicas do composto. Altos valores de K_{ow} conferem uma natureza lipofílica à substância (MARTINS; LOPES; ANDRADE, 2013; WANG, et al. 2011). Por atuarem como biomarcadores e como indicadores do aporte de matéria orgânica de

origem marinha e continental e também da introdução de petróleo, esses compostos são muito estudados pela área geoquímica e biológica. São compostos que apresentam uma boa estabilidade química em água e sedimento e podem ser caracterizados por suas fontes específicas e estabilidade molecular que atuam como “digitais” de suas origens (SIMONEIT, 1984; STEINHAEUER; BOEHM, 1992).

Foi investigada também a identificação de n-alcenos e isoprenóides, no estudo de combustíveis fósseis, com o propósito de avaliar o grau de biodegradação e origem da maior contribuição de hidrocarbonetos no ambiente costeiro (MIHAILOVA, et al., 2014).

Os organismos marinhos e terrestres sintetizam n-alcenos em que predominam números ímpares de carbono. Por exemplo, no fitoplâncton marinho, os n-alcenos com 15,17,19 e 21 carbonos (n-C₁₅, n-C₁₇, n-C₁₉ e n-C₂₁) são mais abundantes (BLUMER et al., 1971; CLARK E BLUMER,1967). Pode-se afirmar que a predominância de n-alcenos de origem biológica pode ser evidenciada pela maior concentração de n-alcenos de cadeias ímpares. (VOLKMAN et al., 1992; WANG et al., 1999).

2.3 Métodos de Preparo de amostra e Microextração em Fase Sólida

O método de preparo de amostra é uma etapa primordial para se obter uma análise de sucesso. Para alguns autores é a etapa mais importante no processo analítico. (MOREAU; SIQUEIRA, 2011). O processo de preparação da amostra consiste na primeira etapa de uma análise química, sendo responsável pelas maiores fontes de erros, como perda do analito, contaminações pelo ambiente, extração incompleta do analito da amostra, entre outras. Dentre as técnicas de extração normalmente utilizadas para concentrar analitos, destacam-se a extração líquido-líquido (ELL), a extração com fluido supercrítico (SFE), a extração em fase sólida (EFS) e, mais recentemente, a micro extração em fase sólida (MEFS).

Na extração líquido-líquido (ELL), ocorre à partição da amostra entre duas fases imiscíveis (orgânica e aquosa). A eficiência da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração (fase orgânica), da razão das fases e do número de extrações (QUEIROZ, 2001). A EFS é uma das técnicas de extração mais utilizadas atualmente. Nesta técnica, os analitos contidos numa matriz aquosa são extraídos ou não, com os compostos interferentes, após passarem por um cartucho contendo sorvente. Um

solvente orgânico seletivo é geralmente utilizado para remover os interferentes e então outro solvente é utilizado para remover (eluir) os analitos de interesse (MATISOVÁ, et al., 2002; CALDAS, et al., 2011).

Estas técnicas (EFS, ELL) de preparo da amostra, no entanto, possuem algumas desvantagens, incluindo operações complicadas e demoradas, assim como quantidades relativamente grandes de amostra e de solventes orgânicos (ELL), sendo também processos difíceis de automação. Minimizar o número de etapas de preparação da amostra é eficaz na redução de fontes de erro. O uso de técnicas automatizadas para a preparação da amostra também é altamente eficaz na economia de tempo e na melhoria da reprodutibilidade em comparação com métodos manuais, mas isso envolve alguns custos (KATAOKA; SAITO, 2011; PENTEADO, 2005).

A microextração em fase sólida (MEFS) é uma técnica alternativa para a determinação de compostos polares e apolares onde processos de extração e pré-concentração de analitos ocorrem simultaneamente (TANKIEWCIZ; MORRISON; BIZUK, 2013). A técnica foi desenvolvida na década de 90, facilitando o preparo de amostras e reduzindo o tempo de análise, pois é de fácil portabilidade, pode ser transportado no laboratório e no campo (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990).

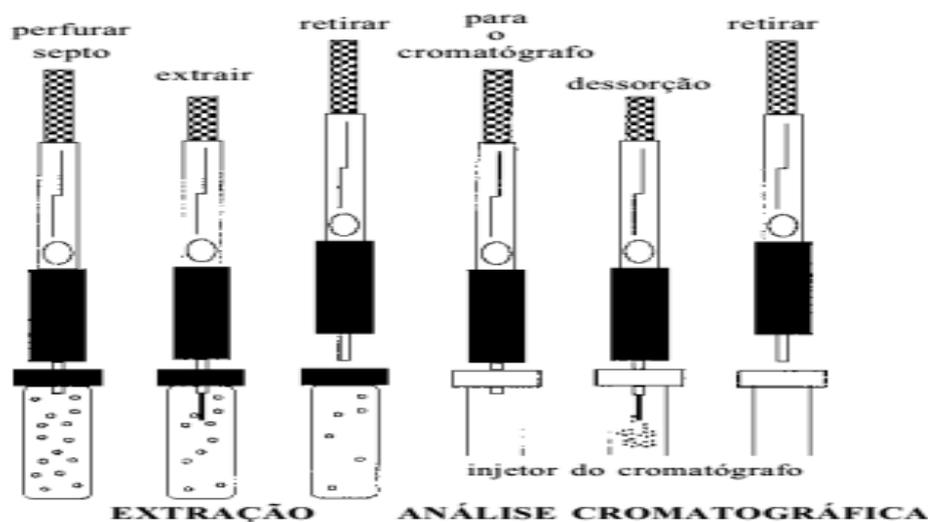
A MEFS apresenta algumas vantagens em relação a outras técnicas de extração, tais como fácil uso, desnecessárias grandes modificações no equipamento para instalação do método, além de baixo consumo de solventes (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990). Pode-se afirmar que é uma técnica isenta de solvente, pois as amostras são analisadas na forma pura. O uso de solventes somente é utilizado para o desenvolvimento do método, ou seja, para a construção da curva de calibração.

A técnica está baseada no equilíbrio de partição do analito e no filme extrator. (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990). O método consiste na captura dos analitos em uma fibra capilar de sílica fundida, quimicamente modificada e após essa captura, os analitos são dessorvidos termicamente em um injetor de um cromatógrafo (MATISOVÁ et al., 2002).

A fibra extratora é guardada no interior de uma agulha, adaptada num dispositivo, chamado de *holder* (Figura 3), contendo um êmbolo que expõe a fibra para extração e recolhe posteriormente, sendo em seguida injetada no cromatógrafo gasoso

para análise qualitativa e quantitativa dos compostos de interesse (VALENTE; AUGUSTO, 1999).

Figura 3 - Dispositivo utilizado para extração dos analitos por MEFS e posterior dessorção no cromatógrafo.



Fonte: PAWLISZYN, 1990

A MEFS pode ser de dois modos: direto ou *headspace*. No modo extração direta, a fibra é imersa diretamente na amostra e os analitos contidos na amostra, são transportados para a fibra. No modo *headspace*, a fibra fica na posição suspensa, não tem contato com a amostra e os analitos migram da solução para a fase vapor e da fase vapor para a fibra. A seleção do modo de extração vai depender das características do analito e da sua matriz de trabalho, como mostra a tabela 4. Em ambos os modos, aqueles analitos de maior afinidade permanecerão retidos na fase extratora (LANÇAS, 2004).

Tabela 4 - Modo de extração por MEFS em diferentes matrizes.

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

Fonte: LANÇAS, 2004

Muitos são os fatores que influenciam na MEFS, como pH, salinidade do meio, temperatura, tempo de extração e outros. Sendo crucial conhecer essas condições e otimizá-las (VALENTE; AUGUSTO,1999; CALDAS,2011).

Outro passo importante é na escolha apropriada da fibra extratora, sendo algumas fibras disponibilizadas comercialmente, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5 - Fibras de MEFS disponibilizadas comercialmente

Tipo	Composição Química	L_f/μm	ΔT°C	Aplicação sugerida
Não polares	Polidimetilasiloxano (PDMS)	100	200-270°C	Compostos apolares.
		30	220-320°C	Média a alta polaridade
		7	220-310°C	Voláteis de média a alta polaridade
Polares	Poliacrilato (PA)	85	220-260°C	Média e alta polaridade
	Carbowax/divinilbenzeno	65	220-260°C	Média e alta polaridade
Bi-polares	PDMS-DVB	65	200-270°C	Voláteis e não-voláteis de baixa a alta polaridade.
	Carboxen-PDMS	75	—	Voláteis

Fonte: VALENTE, 1999

Diversos trabalhos na quantificação de n-alcenos por MEFS, foram realizados em diferentes matrizes (TANKIEWCIZ; MORRISON; BIZUK, 2012; ZANJANI, YAMINI SHARIATI, 2006; FARAJZADEH; HATAMI, 2002; CAMELO, 2014; YU, H.; XU, L.; WANG, 2005.), conforme demonstrado na tabela 6. Ainda não foi encontrado na literatura estudos com métodos que utilizam a MEFS na determinação de n-alcenos na água de produção. Um estudo recente de MEFS-HS envolvendo essa matriz, (água de produção petrolífera) foi realizado para a determinação de HPA'S-hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (VASCONCELOS, 2013).

Tabela 6 - Análises de n-alcenos em diferentes matrizes por MEFS.

N-alcenos	Método de Extração	Matriz	Referência
C10-C20	MEFS	Água	FARAJZADEH; HATAMI, 2002
C12-C16	MEFS	Água	ZANJANI, YAMINI SHARIATI, 2006
C6-C20	MEFS	Água-Contaminada com gasolina	TANKIEWCIZ; MORRISON; BIZUK, 2012.
C10-C12	MEFS	Respiração Humana	YU, H.; XU, L.; WANG, 2005.
C12	MEFS	Oleos Essenciais	CAMELO, 2014.

Fonte: Autora, 2015.

2.4 . Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização com Chama

Um trabalho pioneiro, desenvolvido em 1952 por James e Martin, mostrou a separação de ácidos carboxílicos com 1 a 12 átomos de carbono, em duas fases, móvel e outra estacionária, através do princípio de partição entre um filme líquido espalhado sobre um suporte sólido e um gás (COLLINS, 2008).

Após este pioneirismo, houve um maior interesse pela cromatografia gasosa e novos equipamentos e métodos passaram a ser desenvolvidos, e este interesse passou a ser mais intensificado após a introdução das colunas capilares por Golay em 1958 que resultou no aumento da eficiência das separações cromatográficas (COLLINS, 2008).

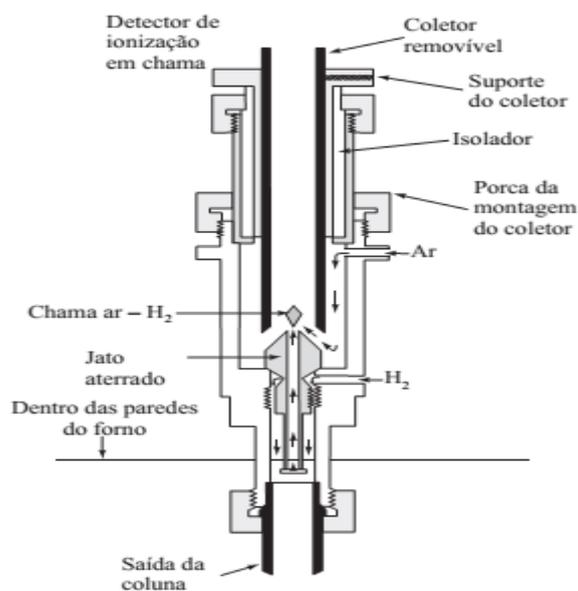
A cromatografia gasosa é uma técnica amplamente aplicada em análises qualitativas e quantitativas, onde os componentes de uma amostra vaporizada são separados por partição entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida contida dentro de uma coluna. O gás de arraste, apenas tem a função de carrear a amostra e não interage com a mesma. Após as substâncias de interesse ser separadas pela fase estacionária, os mesmos são identificados e quantificados por um detector específico (LANÇAS, 1993).

Muitos são os detectores usados na cromatografia gasosa, dentre eles temos o detector de ionização em chama (figura 4), onde o efluente da coluna é dirigido para uma pequena chama de ar/hidrogênio. É um detector sensível à massa, visto que ele

responde ao número de átomos de carbono que entram na chama, por unidade de tempo (MACNAIR, 1998).

O eluente que sai da coluna cromatográfica chega ao detector com temperatura suficiente para permanecer na fase gasosa, sendo primeiramente misturado com o hidrogênio e posteriormente com o oxidante. A mistura eluente/combustível/oxidante percorre o detector e chega até a fonte da chama onde são pirolisados, produzindo íons e elétrons. Uma diferença de potencial é aplicada no coletor que se localiza entre a ponta do queimador e um eletrodo, gerando uma corrente que representa o sinal do detector (HARRIS, 2008).

Figura 4 - Esquematisação da estrutura de um detector de ionização por chama.



Fonte: SKOOG, 1997.

A temperatura da chama é insuficiente para uma ionização direta de átomos e moléculas, dessa forma esses detectores são especialmente sensíveis a substâncias orgânicas, portanto aos compostos de hidrocarbonetos (BOUGHT, 1993).

Os n-alcenos são facilmente reconhecíveis pelo seu perfil de eluição característico. Conforme ocorre em qualquer série homóloga, quando se utiliza uma programação linear de temperatura, os alcenos lineares eluem da coluna cromatográfica em picos igualmente espaçados. Como todos os n-alcenos apresentam afinidades

similares com a fase estacionária, a ordem de eluição é determinada pela volatilidade de cada membro, que por sua vez, diminui com o aumento do número de átomos de carbono (MAROTTA; AQUINO; AZEVEDO, 2014).

2.5. Planejamento Fatorial

Planejar experimentos é definir uma seqüência de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos. Dentre os métodos de planejamento experimental disponíveis, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis que podem influenciar a magnitude da resposta, sendo que todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2010; CUNICO et al 2008)

O emprego de planejamento fatorial possibilita: redução do número de experimentos sem prejuízo da qualidade da informação; estudo simultâneo de todas as variáveis do sistema, separando seus efeitos e interações; determinação da confiabilidade dos resultados; a possibilidade da adição de novos experimentos em outras regiões (transformações de modelo linear para quadrático); seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios; e elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos (CUNICO et al., 2008; SOYLAK, et al., 2005).

O planejamento fatorial vem sendo bastante utilizado na MEFS, o número de trabalhos científicos que utilizam esses planejamentos vem aumentando bastante nos últimos anos (HIBBERT, 2012), pois facilita para o analista utilizar essa ferramenta, já que muitas são as variáveis envolvidas no processo de MEFS, e com o planejamento é possível saber a significância das variáveis e de suas interações, além de realizar poucos experimentos (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

No entanto, é importante ressaltar que para se obter as vantagens do planejamento fatorial é necessário ter um conhecimento prévio do sistema em estudo para que tanto as variáveis empregadas, como os níveis do experimento sejam escolhidos de forma adequada (SANTOS 2011).

A matriz do planejamento fatorial é montada levando-se em consideração os fatores (ou variáveis) envolvidos k , cada um deles presente em diferentes níveis. O caso

mais simples é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis. Na realização de um experimento com k fatores em dois níveis, são feitas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta e, portanto, este planejamento é denominado experimento fatorial 2^k (NEVES; SCHVARTZMAN; JORDÃO, 2002; SANTOS, 2011).

Nos planejamentos fatoriais de dois níveis, os valores escolhidos das variáveis quantitativas geralmente são codificados em 1 ou + (mais) para os níveis mais altos, -1 ou - (menos) para os níveis mais baixos e 0 (zero) para o ponto central. Através do ponto central é possível calcular a estimativa do erro experimental e avaliar o grau de curvatura das respostas no centro do domínio experimental estudado possibilitando a validação do modelo ou a previsão de modelos não lineares (LUNDSTEDT, 1998; NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2010). A matriz para realização de planejamentos fatoriais completos com dois níveis está apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Matriz do planejamento fatorial completo com ponto central para duas variáveis.

Fatorial 2^2		
Experimentos	X1	X2
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Fonte: NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2010.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver metodologia analítica para determinação de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos) em águas de produção por microextração em fase sólida (MEFS) utilizando a cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC).

3.2 Objetivos Específicos

- Otimização dos parâmetros instrumentais para detecção de n-alcenos na faixa de C8-C20, usando a técnica de CG-DIC-MEFS.
- Estudar os fatores (Temperatura e Salinidade) que influenciam a MEFS, usando planejamento fatorial como ferramenta.
- Determinar o tempo ótimo de extração dos n-alcenos pela fibra.
- Estudar a eficiência da MEFS para adsorção dos n-alcenos na água de produção.
- Validar a metodologia proposta de análise de n-alcenos (C8-C20) por CG-DIC-MEFS.
- Aplicar a metodologia proposta para quantificar os n-alcenos (C8-C20) nas amostras de água de produção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Análises de Traços, localizado no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, no Campus do Pici. O desenvolvimento experimental consistiu na determinação dos hidrocarbonetos alifáticos, n-alcenos de C8 a C20, empregando a microextração em fase sólida (MEFS) e em seguida analisada por cromatografia gasosa com detecção por ionização com chama (CG-DIC).

4.1 Instrumentação

- Agitador Fisatom, modelo 752-A;
- Balança analítica de precisão, modelo 2104N, Marconi;
- Sistema de purificação de água Milli-Q Direct UV3®, Millipore (EUA);
- Sistema CG-DIC – Cromatógrafo Gasoso (CG), Shimadzu GC-17A, interfaciado com detector de ionização de chama (DIC) equipado com: Coluna capilar DB-5 J&W (30 m x 0,25 mm diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme)

4.2 Reagentes, Solventes e materiais utilizados

- Cloreto de Sódio P.A (VETEC);
- Metanol grau de pureza analítico 99,9 % (VETEC);
- Acetato de etila grau de pureza analítico 99,9 % (VETEC);
- Gás Hidrogênio 4.5 FID- pureza mínima 99,995% usado como gás de arraste no sistema CG-DIC (WHITE MARTINS);
- Ar sintético 5.0 FID-Pureza mínima (O₂ E N₂) 99,999% usado como gás auxiliar no sistema CG-DIC(White Martins)
- Padrões de n-alcenos (Tabela 8);
- Holder para MEFS marca SUPELCO;
- Fibras MEFS (SUPELCO) - PDMS (100µm);
- Vial de 40,0mL (SUPELCO);
- Vidrarias comuns de laboratório.
- Micropipetadores KASVI-modelo KI

4.3 Limpeza de vidrarias

Para a limpeza das vidrarias foi adotado o seguinte procedimento:

- Lavadas com detergente neutro 5%
- Enxaguadas com água da torneira, destilada e ultra pura respectivamente.
- Em seguida lavado como acetona grau técnico e colocadas na estufa, sendo as vidrarias volumétricas secas em lugar ventilado (ABNT, 2003).

4.4 Preparo das Soluções Padrões

Para o preparo da solução padrão efetuou-se o cálculo para determinar a quantidade de cada padrão a ser pesado, para que os oito n-alcenos individuais tivessem a mesma concentração, levando em consideração a pureza de cada um. Todos os padrões foram da marca sigma – aldrich.

Foram pesados aproximadamente 10 mg de cada n-alcenos e aferidos para um balão de 10ml com acetato de etila e metanol 1:1(v/v), solvente já utilizado em outro trabalho com n-alcenos por MEFS em amostras de águas de postos de gasolina (TANKIEWCIZ; MORRISON; BIZUK, 2013) resultando na concentração final de 1000mg L⁻¹.

A partir da solução padrão estoque, uma solução trabalho de 10 mg L⁻¹ foi preparada. Soluções de concentrações de 5,10,20,30 e 50 µg L⁻¹ foram obtidas a partir desta solução trabalho para confecção da curva de calibração pelo método de adição de padrão. Os n-alcenos selecionados para este estudo estão listados na Tabela 8.

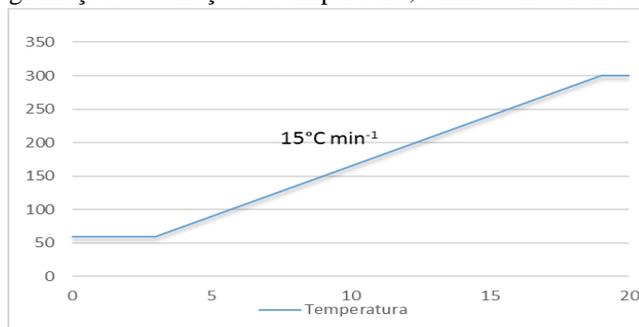
Tabela 8 - Lista dos n-alcenos com informações de pureza e fabricante.

N-alcenos	Teor
C8	99,4%
C9	99,9%
C10	99,6%
C12	99,2%
C14	99,7%
C16	99,3%
C18	98,1%
C20	99,9%

Fonte: Autora, 2015.

4.5 Condições Cromatográficas

Fluxo dos gases de alimentação do detector DIC hidrogênio 40 ml/min, ar sintético 400 ml/min. A pressão no injetor foi ajustada em 80 kPa e fluxo em 1,20 ml/min, sendo o hidrogênio o gás carreador. O injetor foi mantido a 260 °C sem divisão de fluxo (*splitless*). Foi utilizada a seguinte programação de temperatura no forno: 60°C durante 3 min, de 60 a 300 °C a 15°C/min e 300 °C durante 1min (Figura 5). A temperatura do detector foi ajustada em 300 °C. As condições cromatográficas foram seguidas pelo método da Petrobras para n-alcenos com extração líquido-líquido na faixa de C8-C20 (PETROBRÁS, 2005).

Figura 5 - Programação da variação de temperatura, utilizada na análise cromatográfica.

Fonte: Autora, 2015.

4.6 Planejamento experimental (2²) com ponto central

Um planejamento fatorial 2² com triplicatas no ponto central foi realizado utilizando a técnica de microextração em fase sólida, no modo *headspace*.

Utilizando a fibra PDMS, duas variáveis foram estudadas no planejamento, temperatura e salinidade da solução. Sendo esse experimento realizado no 1º bloco e chamada de parte cúbica, onde foi determinada a linearidade da superfície de resposta através da soma das áreas dos picos cromatográficos. Um programa Minitab 17- foi usado como recurso para tratamento dos dados.

Vale salientar que os experimentos foram feitos aleatoriamente, evitando erros sistemáticos durante o processo e os erros padrões foram calculados através das replicatas do ponto central. Os fatores e seus níveis estudados no planejamento são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 - Variáveis usadas no planejamento fatorial 2² com ponto central.

Fatores	Níveis		
	(-1)	0	(+1)
X ₁ - Temperatura (°C)	25	45	65
X ₂ - Salinidade (%NaCl)	0	7.5	15

Fonte: Autora, 2015.

Sendo T (temperatura) e S (Salinidade). Os níveis do planejamento foram calculados através das seguintes equações:

$$X_1 = \frac{T-45}{20} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$X_2 = \frac{S-7.5}{7.5} \quad (\text{Eq. 2})$$

Neste planejamento foram adotados como parâmetros fixos: Volume de amostra 20 ml, *vial* de 40 ml, agitação de 1000 RPM, concentração de n-alcenos de $30 \mu\text{g L}^{-1}$, tempo de extração de 25 minutos e tempo de dessorção no injetor 5 minutos.

Após definir todas as condições de extração, no caso as variáveis do planejamento, foi iniciado um estudo de equilíbrio a fim de determinar o melhor tempo para que ocorra uma extração eficiente num menor tempo, dentro das condições estabelecidas após otimização com planejamento fatorial. A variação do tempo ocorreu em 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 min.

O sistema de MEFS-HS montado para extração dos analitos pode ser mostrado na figura 6.

Figura 6 - Sistema de MEFS-HS.



Fonte: Autora, 2015.

4.7. Validação do método analítico

A metodologia foi validada fazendo uso das figuras de mérito tais como: Linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão

(repetitividade) e exatidão. Tais parâmetros são sugeridos para validação de métodos analíticos pelo INMETRO, ANVISA e ABNT.

4.7.1. Avaliação do Efeito Matriz.

Para desenvolvimento de um método analítico, os possíveis efeitos matriz na análise cromatográfica devem ser levados em consideração, visando comprovar a ausência ou presença do fenômeno sobre uma larga faixa de concentração do analito na matriz.

Para isso, curvas analíticas por padronização externa e adição de padrão foram preparadas por microextração em fase sólida, no modo Headspace e CG-DIC. Sendo uma em solvente puro (acetato de etila e metanol) e a outra adicionando concentrações conhecidas na amostra (adição de padrão).

Para a avaliação da existência de efeito matriz realizou-se a comparação entre as inclinações das curvas obtidas pelos dois métodos (Externa e Adição de Padrão). O cálculo foi realizado utilizando a seguinte equação 3:

$$\text{Efeito Matriz}(\%) = \frac{X_1 - X_2}{X_2} \times 100 \quad (\text{Eq.3})$$

Onde:

X₁- Inclinação da Curva obtida pela injeção das soluções analíticas de cada n-alcenos, pelo método da adição de padrão.

X₂- Inclinação da curva obtida pela injeção das soluções analíticas de cada n-alcenos preparadas em solvente (acetato de etila e metanol)

Dessa maneira, verifica-se se a matriz exerce efeito positivo (aumento de sinal) ou negativo (decréscimo de sinal) sobre o resultado da análise. Quando o resultado for acima de 10% considera-se que o efeito matriz começa a exercer influência nas análises (ZROSTLÍKOVÁ et al., 2001, *apud* ANDRADE, 2009). Neste caso, recomenda-se a construção das curvas analíticas em extrato da matriz para

minimizar o efeito matriz. Na ausência de uma matriz branca, isenta dos analitos de interesse, o método da adição de padrão pode ser empregado. (RIBANI et al., 2004; ANVISA, 2003; MAPA, 2011; PINHO et al., 2009).

4.7.2. Linearidade

A linearidade do método foi avaliada através dos coeficientes de correlação (R), das curvas analíticas obtidas. Visando avaliar a qualidade e consequentemente a validade da equação de regressão linear, fez-se a Análise de Variância (ANOVA). Além disso, aplicou-se o teste t de Student visando avaliar a significância estatística dos coeficientes angular e linear da equação da reta obtida.

4.7.3. Teste de validação da análise de regressão linear (significância da regressão)

A análise de regressão fornece um meio para a obtenção de forma objetiva da linearidade e também para especificar as incertezas associadas com o seu uso subsequente (SKOOG et al., 2010).

A fim de comprovar a linearidade e a significância das curvas analíticas, o teste F foi realizado. Comparou-se o valor de $F_{\text{calculado}}$ (Equação 4), com o valor de $F_{\text{crítico}}$ tabelado, no nível de confiança de 95% (PIMENTEL & NETO, 1996; CHUI et al., 2001; NETO et al., 2010; SKOOG et al., 2010).

$$F = \frac{MQ_{reg}}{MQ_{resid.}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

MQ_{reg} = soma dos quadrados da regressão.

MQ_{resid} = soma dos quadrados do resíduo.

A comparação é realizada baseada em duas hipóteses: $F_{\text{calculado}} \geq F_{\text{crítico}}$ e $F_{\text{calculado}} \leq F_{\text{crítico}}$.

- Se $F_{\text{calculado}} \geq F_{\text{crítico}}$, se aceita no nível de confiança estabelecido, que $a \neq 0$, sendo assim a inclinação da reta da regressão não é nula, nesse caso a regressão é significativa.
- Se $F_{\text{calculado}} \leq F_{\text{crítico}}$, não há indicação de existência de relação linear entre as variáveis x e y , nesse caso não tem sentido utilizar a regressão.

4.7.4. Teste de significância dos parâmetros da curva de calibração.

O teste de significância dos parâmetros de calibração das curvas é baseado num teste de hipótese aplicando o parâmetro t de Student para avaliar a significância estatística dos coeficientes angulares e lineares das equações de regressão. O valor de t_{calc} (valor de t calculado) foi obtido da razão entre o valor de cada parâmetro e o seu respectivo desvio padrão, de acordo com as Equações 9 e 10 (NETO; PIMENTEL; ARAÚJO, 2002; LIGIERO *et al.*, 2009).

$$t_{\text{calc},a} = \frac{a}{s_a} \quad (\text{Eq.5})$$

$$t_{\text{calc},b} = \frac{b}{s_b} \quad (\text{Eq.6})$$

Onde:

a = média do coeficiente angular;

b = média do coeficiente linear;

s_a = desvio do coeficiente angular;

s_b = desvio do coeficiente linear.

4.7.5. Precisão

A precisão do método foi determinada em termos de repetitividade (intra-corrída), mesmo analista, mesmo equipamento e num mesmo dia. Foram seguidas as recomendações da ANVISA, RDC 899 de 2003, empregando-se a adição de padrões nas amostras de água de produção por MEFS, em três níveis de concentração, baixo-5 µg/L, médio-20 µg/L e alto-50 µg/L. As amostras dopadas foram analisadas em triplicata e a precisão determinada pelos coeficientes de variação (CV, %), calculados pela seguinte equação:

$$CV \% = \left(\frac{s_i}{x_{i(exp,mn)}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

Sendo:

CV = Coeficiente de variação em %,

s_i = Desvio padrão

$x_{i(exp,mn)}$ = Concentração média experimental.

4.7.6. Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os limites de detecção e de quantificação foram calculados através do coeficiente angular da curva analítica e do desvio-padrão de medidas do branco sendo o limite de detecção (LD) expresso de acordo com a Equação 8.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{b} \quad (\text{Eq. 8})$$

Na qual: s = desvio-padrão do branco e b é o coeficiente angular da curva analítica.

O limite de quantificação pode ser expresso de acordo com a Equação 9.

$$LQ = 10 \times \frac{s}{b} \quad (\text{Eq. 9})$$

Na qual: s = desvio-padrão do branco e b é o coeficiente angular da curva analítica.

Realizaram-se análises cromatográficas da microextração de uma amostra de água destilada em quintuplicata, obtendo assim para cada n-alcanos o desvio-padrão das medidas do branco.

4.7.7. Exatidão (Recuperação)

Os estudos de recuperação foram realizados através da fortificação de uma amostra de água de produção petrolífera. Partindo-se da solução padrão mista de 10 mgL^{-1} dos n-alcanos, foram adicionadas alíquotas dessa solução diretamente nas amostras de água de produção para dar as concentrações de $5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; $20 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; e $50 \mu\text{g.L}^{-1}$. Em seguida foi realizado o procedimento de MEFS-HS com os seguintes parâmetros fixos: Volume de amostra no vial, 20 ml, tempo de extração de 30 min. temperatura de extração de 45°C e velocidade de agitação de 1000 RPM.

Para cada nível de fortificação, encontrou-se o valor da concentração dos n-alcanos existentes nas soluções. Esses valores foram comparados com as concentrações reais das soluções (Concentração prévia da amostra antes da fortificação).

A tabela 10 mostra os níveis de concentração e respectivas alíquotas do padrão de 10 mg L^{-1} usadas na fortificação das amostras de água de produção.

Tabela 10 - Níveis de fortificação e volumes de soluções padrões adicionados as amostras.

Nível de Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$).	Alíquota da solução 10 mg.L^{-1} dos n-alcanos (μL)
5	10,0
20	40,0
50	100,0

Fonte: Autora, 2015.

A estimativa de exatidão do método foi determinada como percentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionada à amostra. A recuperação foi calculada segundo a Equação 10.

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \text{ (Eq.10)}$$

Onde:

C_1 = concentração do analito na amostra fortificada;

C_2 = concentração do analito na amostra não fortificada;

C_3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada

5. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ANALISADOS NA ÁGUA DE PRODUÇÃO

O método analítico proposto foi aplicado em duas amostras de água de produção petrolífera, oriundas da estação de tratamento UTDI, pertencente à Refinaria Lubrificante e derivada do Nordeste- LUBNOR- FORTALEZA. A tabela 11 informa alguns parâmetros analisados nas duas amostras de água de produção utilizadas nesse trabalho.

Tabela 11 - Parâmetros analisados nas duas amostras de água de produção petrolífera.

Parâmetro	Unidade	Método	Amostra 1	Amostra 2
pH	-	APHA 4500 H+B	6,98	7,02
Cloreto	mg.L ⁻¹ Cl ⁻	APHA 4500	69.262,56	76.152,80
Alcalinidade Total	mg.L ⁻¹ CaCO ₃	APHA 2320	133,20	297,48
Alcalinidade de Bicarbonato	mg.L ⁻¹ CaCO ₃	APHA 2320	133,20-	297,48-
Alcalinidade de Carbonato	mg.L ⁻¹ CaCO ₃	APHA 2320	-	-
Alcalinidade de Hidróxido	mg.L ⁻¹ CaCO ₃	APHA 2320	-	-

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Planejamento Experimental (2²) com ponto central

Com a finalidade de investigar as condições que permitem uma extração eficiente, um planejamento experimental, do tipo 2² com triplicata no ponto central, foi realizado. Foram estudadas as variáveis de temperatura e salinidade da solução.

Alguns fatores foram fixados, diminuindo o número de variáveis e com isso o planejamento. (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

A fibra escolhida para a realização destes experimentos foi a PDMS-polidimetilasiloxano 100µm, sendo o tipo de fibra sugerida para compostos apolares. Vale ressaltar que já existem trabalhos de MEFS de n-alcenos que empregaram o mesmo tipo de fibra e mesma espessura utilizados nesse estudo em amostras de água de postos de gasolina (TANKIEWCIZ; MORRISON; BIZUK, 2013).

Neste trabalho foi escolhido o modo de extração do tipo headspace, pois outros estudos verificaram que extrações diretas em matrizes complexas, diminuem o tempo de vida útil da fibra (ARAÚJO *et al.*, 2003; RUZSANYI *et al.*, 2012.), ao passo que extrações no modo headspace são mais recomendados para compostos voláteis, que é o caso n-alcenos. (LANÇAS, 2004)

Vários trabalhos na literatura comprovaram que trabalhar com agitação, aumenta a eficiência da MEFS do tipo *headspace*, já que este é um parâmetro que melhora a extração e diminui o tempo de análise (PAWLISZYN, 1997). Portanto, foi escolhida agitação de 1000rpm para todas as análises de MEFS, já que um estudo realizado para essa mesma faixa de compostos (TANKIEWCIZ; MORRISON; BIZUK, 2013). mostrou que nesse valor de agitação era possível obter maior eficiência na extração.

O volume da solução foi fixado em 20,0mL com o objetivo de deixar o espaço de vapor mais concentrado facilitando a partição dos analitos da fase vapor para a fibra, pois prévios estudos realizados (VALENTE; PIRES, 1999) mostraram que a quantidade de analito extraída aumenta, quando o espaço ocupado pela fase vapor é reduzido.

O pH é um fator importante que deve ser avaliado em MEFS, em meio aquoso, pois afeta o equilíbrio de dissociação (Lanças 2004), porém os n-alcenos não possuem hidrogênio ácidos e esse parâmetro não foi investigado nesse estudo.

No estudo das variáveis, temperatura e salinidade, foi realizado um planejamento cúbico com triplicatas no ponto central. Esse tipo de planejamento com ponto central varre três níveis de cada fator, não apenas dois. Isso permite verificar se há ou não falta de ajuste para o modelo linear, o que seria impossível se tivesse usado apenas dois níveis (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Os valores do planejamento realizado em um bloco podem ser analisados na tabela 12.

Tabela 12 - Resultados do planejamento 2^2 com triplicatas no ponto central, em que x_1 (Temperatura) e x_2 (Salinidade).

Ordem Aleatória	Ordem	Blocos	X_1	X_2	Resposta*
5	1	1	-1	-1	18549973
9	2	1	0	0	12686973
4	3	1	1	1	13613678
6	4	1	1	-1	10835826
8	5	1	1	1	10905988
10	6	1	0	0	14843363
7	7	1	-1	1	10833614
11	8	1	0	0	13506310
1	9	1	-1	-1	22345695
3	10	1	-1	1	10176409
2	11	1	1	-1	11892897

*Somatório das áreas dos 08 alcanos
Fonte: Autora, 2015.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para todos os oito n-alcanos. A tabela 13 mostra numericamente qual o melhor modelo a ser adotado na determinação das áreas dos n-alcanos nos intervalos estudados utilizando o teste F de significância. Sendo: SQ_R -Soma Quadrática da regressão, SQ_T -Soma Quadrática Total

MQ_{faj} : Média Quadrática da falta de ajuste MQ_{ep} : Média quadrática do erro puro.

O modelo linear para o C8 (Tabela 10) apresenta percentagem de variação explicada com $SQ_R/SQ_T = 80,57$. A avaliação do ajuste do modelo linear pela análise das variâncias ou (teste F de significância) foi realizada para o C8, sendo o valor de $F =$

$MQ_{faj}/MQ_{ep} = 10,43$, menor que o F tabelado (19,33) para 2 e 6 graus de liberdade, com nível de confiança de 95 %, o que evidencia que não há falta de ajuste para o modelo linear proposto para o C8.

Tabela 13 - Análise de variância para o ajuste do modelo $y = b_0 + b_1.x_1 + b_2.x_2$, para o C8.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	5,64E+11	2	2,82E+11
Resíduos	1,31E+11	8	1,63E+10
Falta de Ajuste	1,01E+11	2	5,05E+10
Erro Puro	2,90E+10	6	4,84E+09
Total	6,95E+11	10	
% Variação Explicada	86,10%		
% Variação Explicável	95,82%		

Fonte: Autora, 2015.

O modelo linear para o C20 (Tabela 14) apresenta percentagem de variação explicada com $SQ_R/SQ_T = 93,71$. A avaliação do ajuste do modelo linear pela análise das variâncias ou (teste F de significância) foi realizada para o C20, sendo o valor de $F = MQ_{faj}/MQ_{ep} = 2,58$, menor que o F tabelado (19,33) para 2 e 6 graus de liberdade, com nível de confiança de 95 %, o que evidencia que não há falta de ajuste para o modelo linear proposto para o C20.

Tabela 14 - Análise de variância para o ajuste do modelo $y = b_0 + b_1.x_1 + b_2.x_2$, aos dados para o C20.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	3,91E+12	2	1,96E+12
Resíduos	2,63E+11	8	3,28E+10
Falta de Ajuste	1,21E+11	2	6,07E+10
Erro Puro	1,41E+11	6	2,35E+10
Total	4,17E+12	10	
% Variação Explicada	93,71%		

% Variação Explicável	96,62%
-----------------------	--------

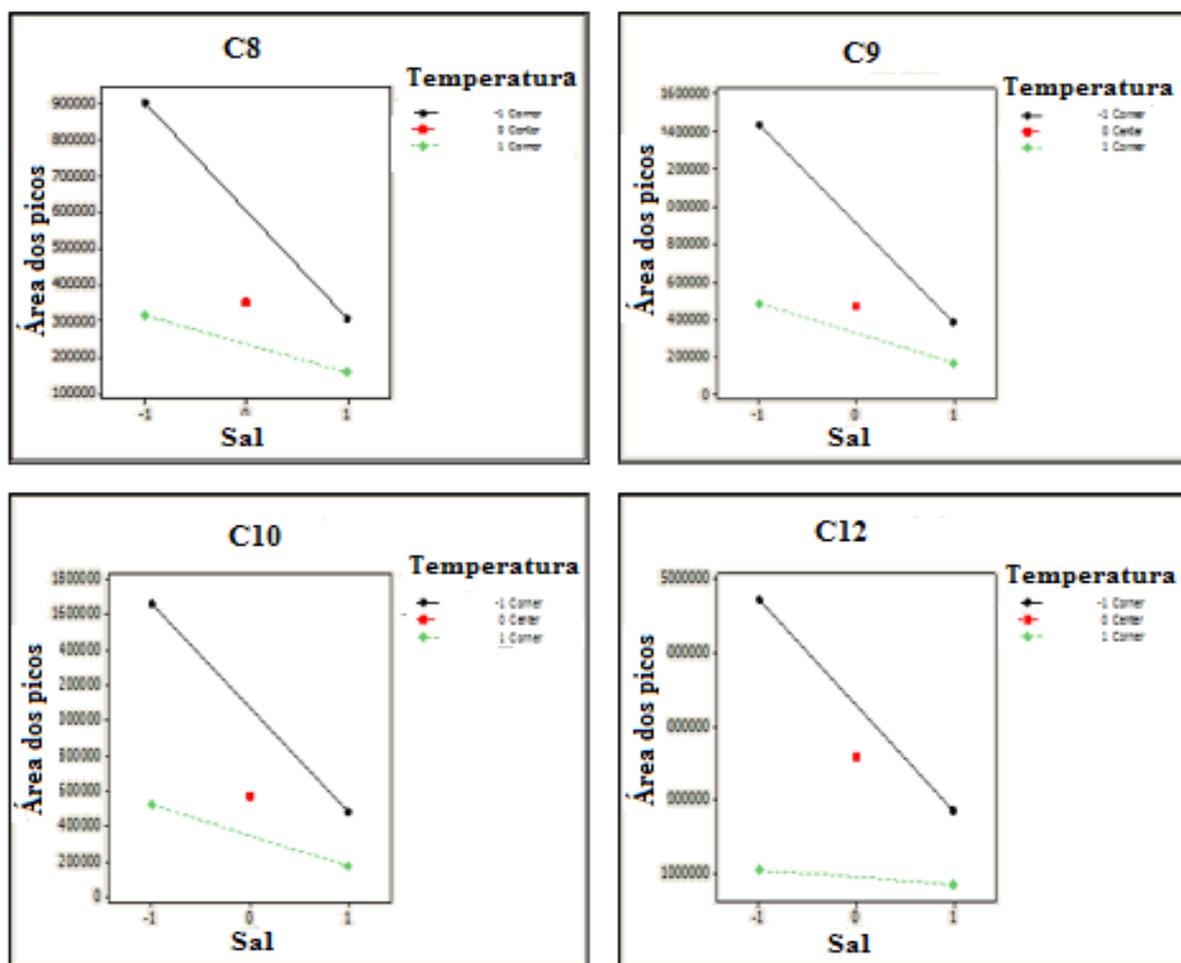
Fonte: Autora, 2015.

Quando o efeito de uma variável depende do nível de outra, como neste caso, dizemos que as duas variáveis interagem entre si (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2010). As figuras 7 e 8 mostram a variação das respostas com os níveis dos dois fatores (Temperatura e Salinidade). Para os compostos de menor massa molar (C8, C9, C10, C12 e C14) maiores respostas (áreas dos picos cromatográficos) foram alcançadas na região de mínima temperatura e sem adição de sal. Os alcanos menores possuem elevada pressão de vapor, particionando para a fibra com mais facilidade que os alcanos mais pesados.

Um aumento da temperatura provocou uma diminuição da resposta para compostos de menor cadeia devido a dessorção e temperaturas ambientes não favoreceram a extração de compostos mais pesados como o C16, C18 e C20. Eles apresentaram maiores respostas em temperaturas elevadas, isso ocorre por que um acréscimo de temperatura aumenta a constante de Henry e conseqüentemente a pressão de vapor desses compostos, favorecendo a fase headspace e a extração.

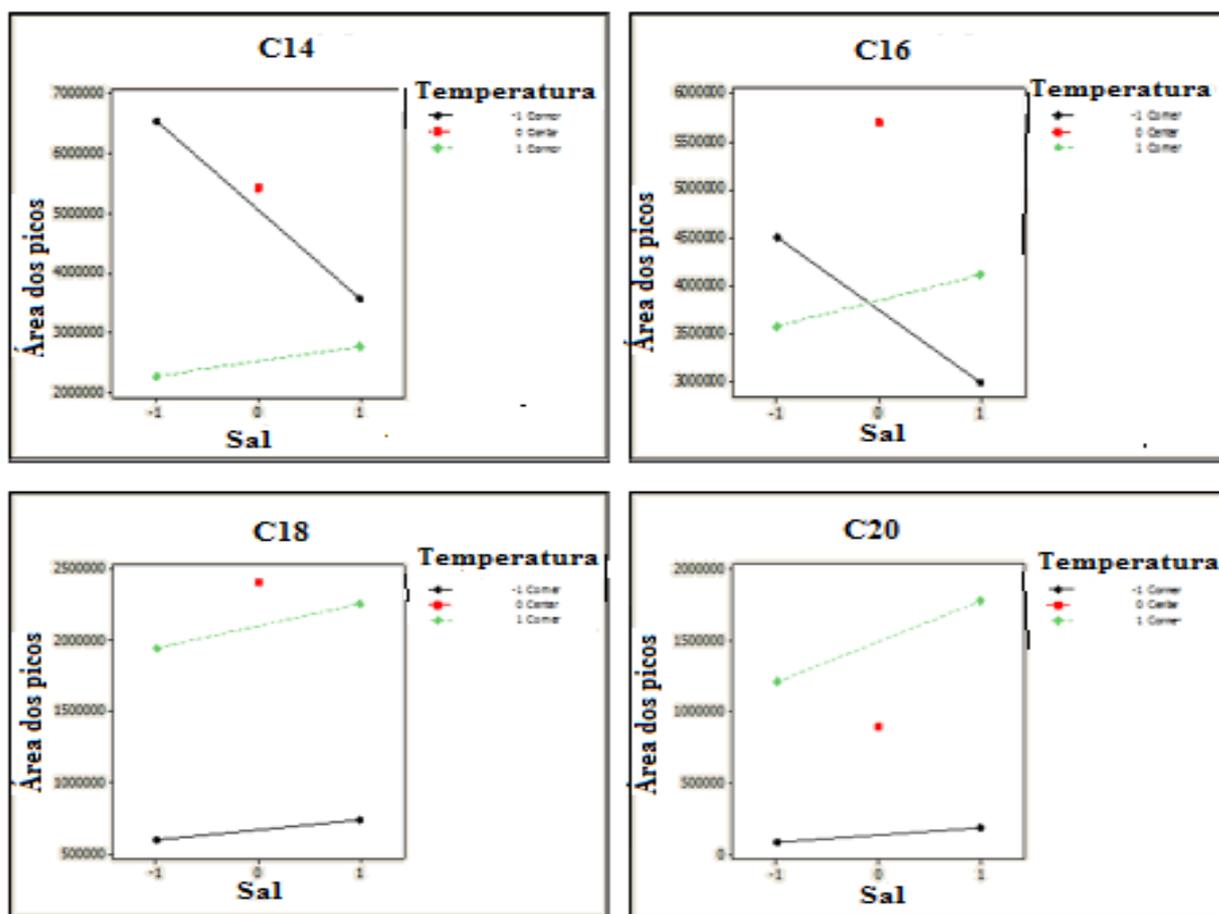
A adição de sal (NaCl) aumenta o caráter iônico da solução, faz com que os analitos apolares migrem da fase aquosa para a fase orgânica com maior facilidade, ou seja aumenta a solubilidade dos compostos na fase orgânica (efeito *salting-out*), fato ocorrido com o C16, C18 e C20, que apresentaram maiores áreas de picos, com soluções mais salinas. Sendo assim, visando condições ideais para toda a faixa de compostos estudados, os níveis dos pontos centrais foram escolhidos como condições ótimas no planejamento experimental desse estudo. Temperatura de 45°C e Salinidade (NaCl) de 7,5% (valor próximo a salinidade das amostras), sendo esses parâmetros utilizados para a construção da curva de calibração e determinação das amostras de água de produção.

Figura 7 - Gráficos de interação dos efeitos versus resposta para os 04 n-alcenos de menor massa molar.



Fonte: Autora, 2015.

Figura 8 - Gráficos de interação dos efeitos versus resposta para os 04 n-alcenos de maior massa molar.



Fonte: Autora, 2015.

Com a finalidade de avaliar o peso de contribuição de cada fator estudado foram construídos gráficos de Pareto (figuras 9 e 10). Deles podemos avaliar o fator mais significativo, dentre os dois fatores estudados. A temperatura apresentou maior comprimento da barra, seguida pela salinidade, sendo este comprimento proporcional ao valor absoluto dos efeitos estimados para alguns compostos.

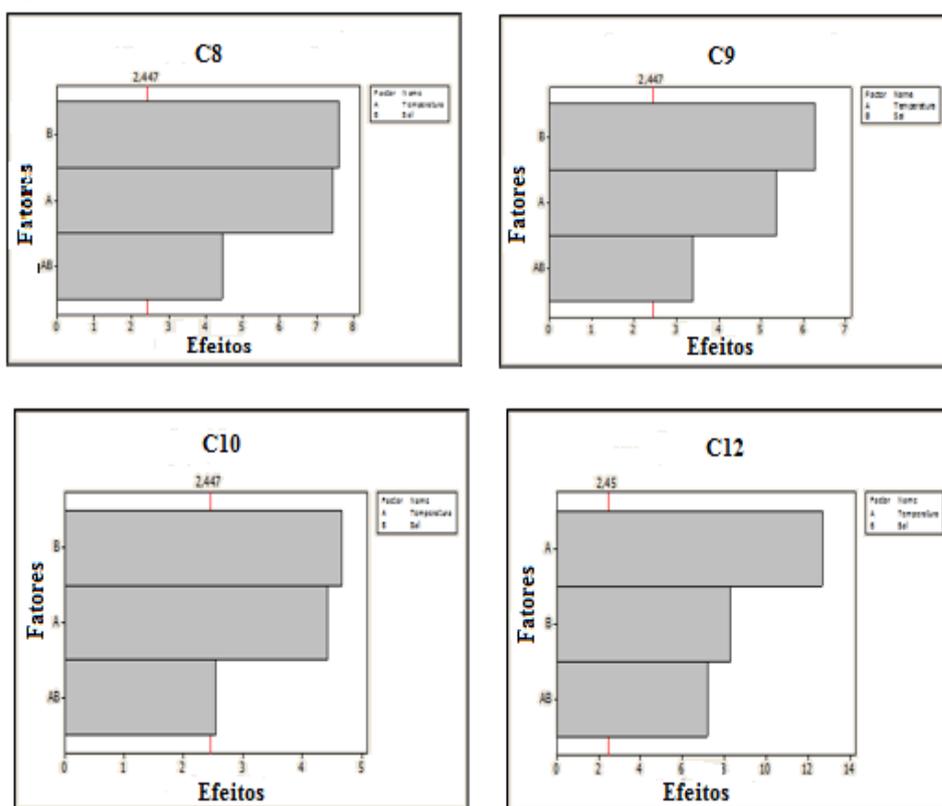
Para os compostos de menor massa molar (figura 9), percebe-se que os dois fatores foram mais efetivos comparando com os compostos de maior massa molar. O considerável efeito da concentração de cloreto de sódio para esses compostos menores (C8, C9, C10, C12) nos mostra que esse fator deve ser levado em consideração quando se trata de alcanos com pressão de vapor elevada, pois a menor variação na concentração salina refletirá na resposta desses compostos. Pode-se afirmar com 95% de

confiança, que a adição de sal para determinação dos compostos C14,C16 e C18 não afetará na resposta dos mesmos, pois não atingiram a linha de significância.

Dentre as duas variáveis estudadas, a que obteve maior interação com a resposta para os compostos C14,C16,C18 foi a variável temperatura. A resposta para o C20 teve influência das duas variáveis, sendo a relação mais intensa com a temperatura.

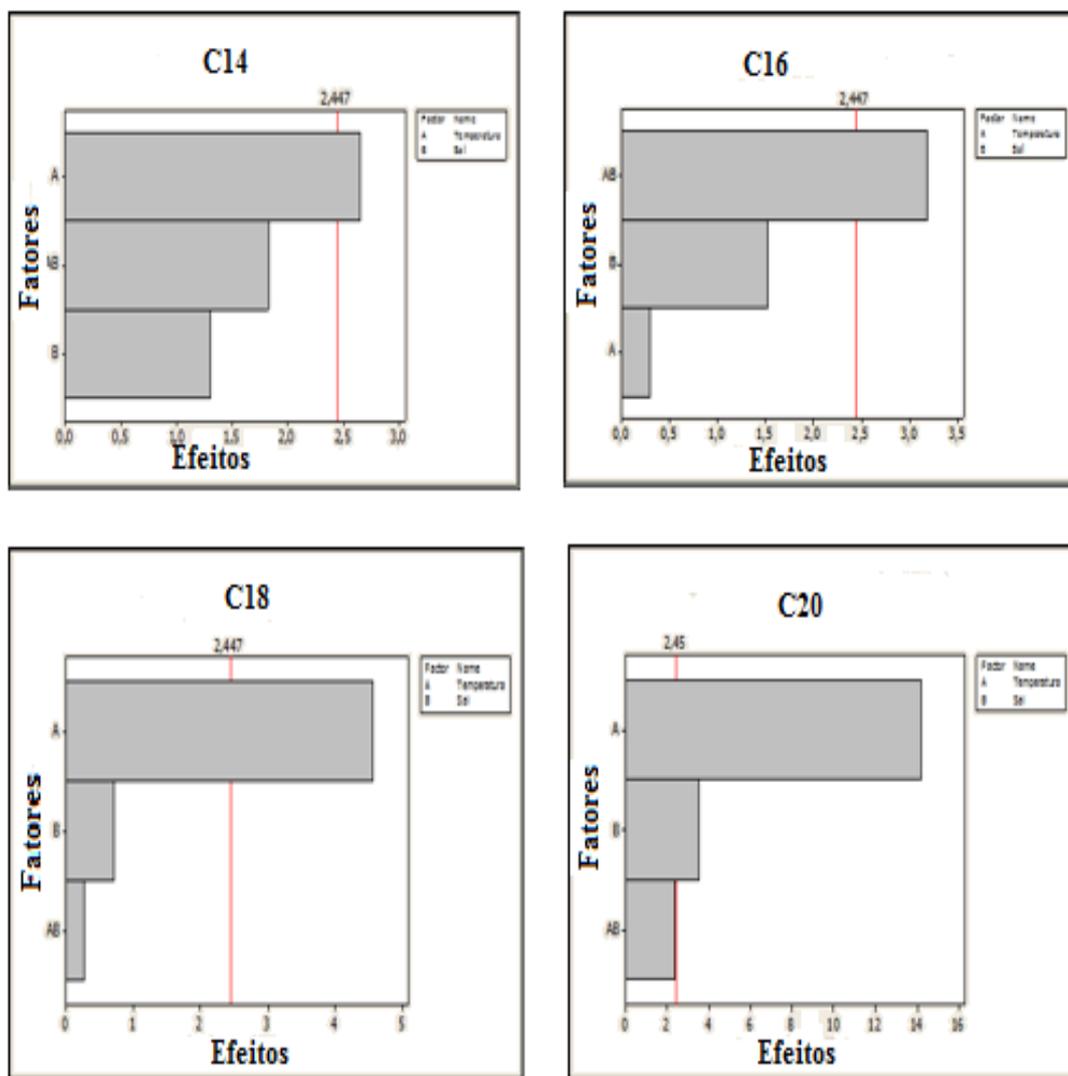
O comportamento mostrado nos gráficos de interação e nos gráficos de pareto, evidencia a importância do planejamento fatorial, pois permite analisar quanto cada fator e seus níveis influenciam em cada composto estudado. Essa análise reflete diretamente na construção da curva de calibração e na determinação desses analitos nas amostras.

Figura 9 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos 4 n-alcenos de menores massas molar no planejamento 2².



Fonte: Autora,2015.

Figura 10 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos 4 n-alcenos de maiores massas molar no planejamento 2^2 .



Fonte: Autora, 2015.

O estudo do tempo de equilíbrio realizado, injetando um padrão de n-alcenos na concentração de $30\mu\text{g L}^{-1}$ e mantendo as mesmas condições fixas utilizadas no estudo do planejamento fatorial, teve como resultado o gráfico que está representado na figura 11.

Uma elevação na temperatura aumenta a energia cinética das moléculas. Há um aumento no coeficiente de difusão do analito para a fibra, facilitando a transferência de massa e consequentemente o equilíbrio é atingido mais rapidamente. Porém, a

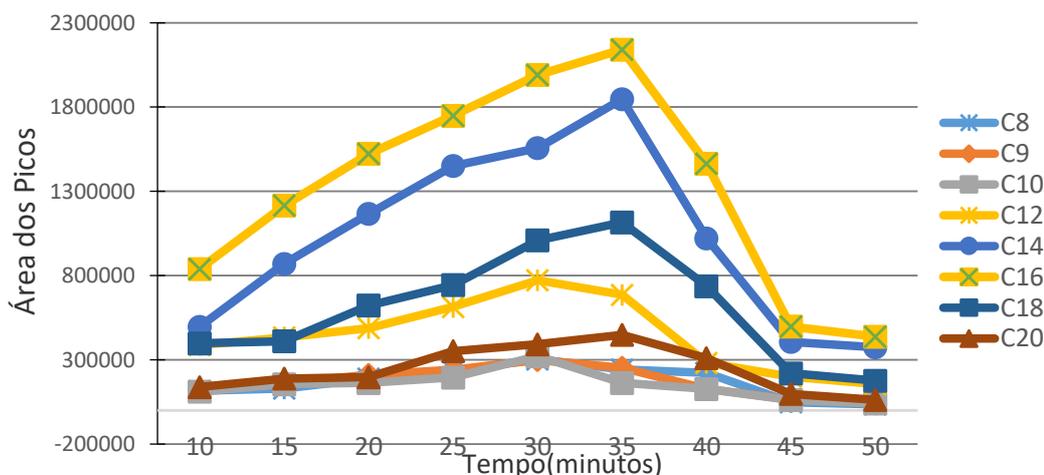
quantidade de analito extraída pode ser menor, evidenciando assim, a importância do estudo do tempo de contato na MEFS (PAWLISZYN, 2000).

Para todos os compostos, houve um aumento da quantidade extraída com o aumento do tempo de extração. Para os compostos, C8, C9, C10 e C12 após um tempo de 30 minutos, houve uma diminuição das áreas dos picos. Após o tempo de extração de 35 minutos, ocorre um declínio nas áreas dos picos para os compostos C14, C16, C18 e C20.

O decaimento das áreas dos picos, talvez se deva ao fato de algumas moléculas que possuem baixa afinidade pela fibra serem substituídas por outras de maior afinidade. A faixa de n-alcenos estudados nesse trabalho possui coeficiente de difusão mais elevado em relação a outros da série homóloga, e as taxas de extração para eles são mais altas (FARAJZADEH; HATAMI, 2002). Talvez o tempo de equilíbrio estivesse entre 30 e 35 minutos para alguns compostos, intervalo que poderia ter sido estudado. Porém, quando o tempo de extração não coincide com o tempo de equilíbrio, o tempo de extração deverá ser suficiente para que a partição dos analitos para a fase extratora ocorra em extensão quantificável (LANÇAS, 2004).

Portanto, baseado nesses conceitos e em outros estudos nos quais os n-alcenos apresentaram comportamento similar (FARAJZADEH; HATAMI, 2002), o tempo de 30 minutos foi adotado como ideal para as análises quantitativas deste estudo. Vale ressaltar que extrações longas são exaustivas e dificultam a validação do método.

Figura 11 - Verificação do equilíbrio de extração.



Fonte: Autora, 2015.

6.2 Avaliação do Efeito Matriz

Acredita-se que a competição dos sítios ativos da fase estacionária da coluna em sistema de cromatografia gasosa, pelos constituintes de não interesse da amostra, seja o principal mecanismo que leva ao aparecimento do efeito de matriz. Esse efeito costuma ser observado pela coeluição de picos (aumento na intensidade do sinal), surgimento de cauda (deformação do pico) e perda de resolução dos picos dos analitos, quando injetados sob a presença de matriz. Por outro lado, quando o efeito de matriz está ausente, picos simétricos e, eventualmente, bem resolvidos são observados no cromatograma da amostra. Enfim, a presença da matriz afeta a eficiência da coluna, notadamente os processos de difusão molecular e de transferência de massa, resultando no alargamento da banda do pico (PINHO, *et al*, 2009; NETO; SOARES, 2012).

Interações entre moléculas interferentes com as dos sítios ativos podem ocorrer ao longo da coluna cromatográfica e, em alguns casos, na chama do detector de ionização de chama. De fato, cada ponto de conexão no caminho dos analitos, potencialmente, pode exercer tal efeito. (PINHO, *et al*, 2009).

A magnitude do efeito matriz sempre sofre variações ao longo do tempo e também variam dependendo da condição instrumental utilizada, devendo, por isso, ser constantemente avaliada, tanto na etapa de desenvolvimento do método quanto na sua aplicação rotineira (HAJSLOVÁ & ZROSTLÍKOVÁ, 2003).

O efeito de matriz começa a exercer influência significativa nas análises quando o resultado é maior que 10% de variação das curvas (ZROSTLÍKOVÁ *et al.*, 2001, *apud* ANDRADE, 2009). Neste estudo a quantificação do efeito matriz foi realizada com base na equação 3, sendo verificada a influência significativa do efeito matriz para todos os compostos estudados. (Tabela 15), onde pode ser observado a subestimação do sinal analítico, devido o considerável efeito negativo para todos os alcanos.

Tabela 15 - Avaliação do efeito matriz para os 08 n-alcenos.

N-alcenos	Efeito Matriz (%)
C8	-50,44
C9	-55,24
C10	-64,53
C12	-57,66
C14	-50,63
C16	-91,53
C18	-94,61
C20	-95,56

Fonte: Autora, 2015.

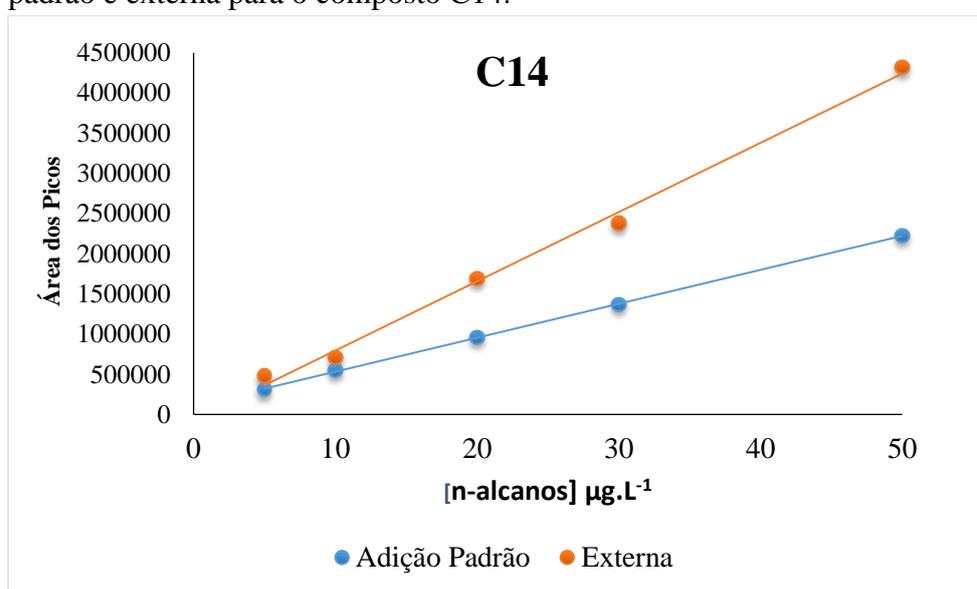
Uma vez identificada à existência de efeito matriz, todos os outros parâmetros de validação que fazem uso da curva analítica foram trabalhados com a curva construída na amostra, ou seja, pelo método da adição de padrão (figura 12). Esse método é trabalhoso, mas é especialmente importante quando a amostra é muito complexa, quando as interações com a matriz são significativas, quando houver dificuldade de encontrar um padrão interno adequado ou uma matriz isenta da substância de interesse (RIBANI *et al*, 2004; ANVISA, 2003, SKOOG, 2010).

A adição de uma quantidade exata da amostra em estudo é feita na curva analítica preparada. Este método requer maior quantidade da amostra e, normalmente, maior tempo de execução. Por outro lado, todas as amostras preparadas estarão submetidas às mesmas condições de matriz, minimizando ao máximo as interferências na análise desta natureza. A adição padrão é especialmente apropriada quando a composição da amostra é desconhecida ou complexa e afeta o sinal analítico. A matriz é tudo que existe na amostra desconhecida, além do sinal do analito. O efeito de uma matriz pode ser considerado como uma mudança no sinal analítico causada por qualquer

coisa na amostra diferente do analito. Logo, o método de adição padrão compensa uma série de interferências quando se adiciona quantidades conhecidas de analito à amostra desconhecida em sua matriz complexa (HARRIS, 2005).

Enfim, efeito matriz nos resultados pode ser significativo e deve ser determinado cuidadosamente. A exata avaliação do efeito matriz pode evitar estimativas errôneas dos teores dos analitos, além de ser uma técnica mais confiável.

Figura 12 - Comparação das curvas analíticas de n-alcenos pelo método da adição de padrão e externa para o composto C14.



Fonte: Autora, 2015.

6.2.2 Linearidade

A linearidade é a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado (RIBANI *et al.* 2004).

A curva analítica foi construída pelo método da adição de padrão em que, quantidades conhecidas do padrão contendo os oito n-alcenos foram adicionadas a amostra de água de produção, nas seguintes concentrações 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 50,0; 80,0; 100; 200 e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$. Dentro dessa faixa de concentração foi determinada a faixa dinâmica de trabalho avaliando-se a perda da linearidade a partir da concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e com isso foi determinado como faixa linear de trabalho o intervalo de 5,0 – 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

A linearidade do método por adição de padrão foi avaliada pelo coeficiente de correlação (R) das curvas de calibração, aplicando regressão linear. Uma satisfatória faixa de linearidade foi encontrada para todos os compostos estudados, tabela 16.

De acordo com a Tabela 16, e pelo exemplo da curva analítica do composto C14 (figura 13), observa-se que, dentro da faixa linear estudada, o método analítico por CG-DIC atendeu as exigências da ANVISA (BRASIL, 2003), pois os valores dos coeficientes de correlação (R) foram superiores a 0,99.

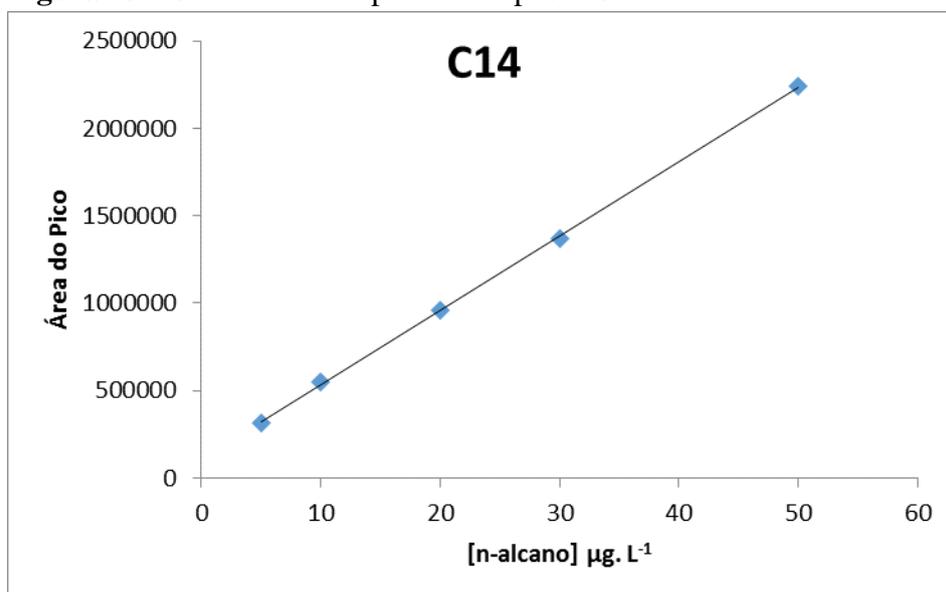
Vale ressaltar que o conceito estatístico do coeficiente correlação R , muitas vezes é mal interpretado e utilizado como critério de aceitação da linearidade da regressão por alguns analistas, em análise química. Ainda que se observem os altos valores de R , ou seja, próximos da unidade, porém abaixo de 0,999, é possível que a curva de calibração apresente erros determinados. Sendo assim, devem-se verificar a significância da regressão por meio de testes estatísticos de comparação de variâncias, tais como o teste F (PIMENTEL; NETO, 1996; DANZER; CURRIE, 1998; CHUI *et al.*, 2001; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Tabela 16 - Equações das retas para cada n-alcano, obtidas por regressão linear usando o método da adição padrão, faixa linear e coeficientes de correlação.

Composto	Curva analítica	Faixa de concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	R
C8	$y = 1242x + 1213,98$	5-50	0,9971
C9	$y = 3028x + 1010,90$	5-50	0,9929
C10	$y = 5995,13x + 145,67$	5-50	0,9994
C12	$y = 23028x - 46783,26$	5-50	0,9996
C14	$y = 42499,24x + 108650,9$	5-50	0,9999
C16	$y = 4623,80x + 33181,79$	5-50	0,9916
C18	$y = 1587x - 1089,14$	5-50	0,9977
C20	$y = 522,15 - 1201,48$	5-50	0,9969

Fonte: Autora, 2015.

Figura 13 - Curva analítica para o composto C14.



Fonte: Autora, 2015.

6.2.3 Teste de validação da análise de regressão linear (significância da regressão linear)

Uma regressão linear significativa é aquela na qual a variação nos valores de y decorrentes da relação linear prevista é grande quando comparada com aquela devido aos erros (resíduos). Contudo, quando a regressão é significativa, ocorre um valor grande de $F_{\text{calculado}}$ (SKOOG *et al.*, 2010).

Desse modo, a indicação da existência de relação linear entre as variáveis x e y foi significativa para todos os n-alcenos estudados, dado o elevado valor de $F_{\text{calculado}}$. A confirmação da significância estatística ocorre por meio do teste F , na Tabela 17 são apresentados os resultados referentes ao teste estatístico para as curvas de calibração realizadas por padronização externa e por adição de padrão.

Tabela 17 - Teste de linearidade das curvas preparadas pelo método da calibração externa e adição de padrão. Utilizando 95% de confiança e $F_{\text{crítico}} = 9,28$.

	Valores de $F_{\text{Calculado}}$		Teste F
	Padrão Externo	Adição de Padrão	
C8	340,79	514,87	
C9	332,98	208,88	
C10	363,95	1693,83	
C12	406,17	461,43	$F_{\text{calculado}} \geq F_{\text{crítico}}$
C14	593,06	1678,83	
C16	371,54	267,65	
C18	1202,07	654,73	
C20	298,19	1799,33	

Fonte: Autora, 2015.

6.2.4 Teste de significância dos parâmetros de calibração.

Idealmente, as linhas de regressão obtidas para as curvas de calibração deveriam passar pela origem, ou seja, com intercepto da curva passando pelo ponto (0,0) dos eixos cartesianos (LIGIERO, 2009; NETO; PIMENTEL; ARAÚJO, 2002). Como podem ser observadas na Tabela 16, as curvas obtidas possuem desvios positivos e negativos em seus coeficientes lineares (interceptos).

Devido aos desvios observados, foi realizado teste estatístico de significância dos parâmetros das curvas de calibração (coeficientes angulares e lineares), para avaliar a magnitude de significância desses parâmetros para as equações das curvas de calibração utilizadas nos cálculos de concentração dos analitos (LIGIERO, 2009; NETO; PIMENTEL; ARAÚJO, 2002).

Os resultados da análise estatística dos parâmetros das equações das curvas analíticas evidenciam que todos os coeficientes angulares são significativos para todos os compostos ($t_{\text{calculado}} > t_{\text{crítico}}$).

Para que o coeficiente linear e/ou angular seja estatisticamente significativo, o valor de t calculado (razão entre o valor do parâmetro e o desvio) deve ser maior que o valor tabelado para o t de Student (LIGIERO et al. 2009). Em um modelo linear, o número de graus de liberdade (GL) é dado por $GL = N - 2$, onde N é o número de pontos da curva. Para um limite de confiança de 95% e $GL = 3$ o t de Student tabelado é igual a 3,18; desta forma, os valores dos coeficientes lineares foram considerados estatisticamente não significativos para a maioria dos n -alcanos, pelos dois métodos de calibração (externo e adição de padrão), com exceção dos compostos C14 e C16, os quais obtiveram coeficientes lineares significativos para as curvas pelo método de adição de padrão. As equações corrigidas estatisticamente estão exibidas nas tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Resultados do teste estatístico de significância dos parâmetros das equações das curvas de calibração (do tipo $y = ax + b$) para as curvas de calibração externa.

Composto	Coeficiente Angular				Coeficiente Linear				Equação da curva analítica corrigida
	a	s_a	$t_{calc,a}$	Teste t	b	s_b	$t_{calc,b}$	Teste t	
C8	2506,55	135,78	18,46	$t_{cal} > t_{crit}$	-8647,56	38404,22	2,27	$t_{cal} < t_{crit}$	$y = 2506,55x$
C9	6766,61	370,82	18,24	$t_{cal} > t_{crit}$	-25950,72	10389,5	2,49	$t_{cal} < t_{crit}$	$y = 6766,61x$
C10	16906,07	886,18	19,07	$t_{cal} > t_{crit}$	-62986,76	24828,89	2,53	$t_{cal} < t_{crit}$	$y = 16906,07x$
C12	54420,82	2700,29	20,15	$t_{cal} > t_{crit}$	-176907	75656,52	2,33	$t_{cal} < t_{crit}$	$y = 54420,82x$
C14	86167,9	3538,31	24,35	$t_{cal} > t_{crit}$	-66935,96	99135,76	0,67	$t_{cal} < t_{crit}$	$y = 86167,9x$
C16	54608,9	2833,10	19,27	$t_{cal} > t_{crit}$	8982,22	79377,51	0,11	$t_{cal} < t_{crit}$	$y = 54608,9x$
C18	29488	850,53	34,67	$t_{cal} > t_{crit}$	-12988,4	23829	0,54	$t_{cal} < t_{crit}$	$y = 29488x$
C20	11771	681,69	17,26	$t_{cal} > t_{crit}$	60992,27	19099,61	3,16	$t_{cal} < t_{crit}$	$y = 11771x$

a = coeficiente angular; s_a = desvio do coeficiente angular; b = coeficiente linear; s_b = desvio do coeficiente linear; $t_{calc,a}$ = valor de t calculado para coef. angular; $t_{calc,b}$ = valor de t calculado para coef. linear

Fonte: Autora, 2015

.Tabela19 - Resultados do teste estatístico de significância dos parâmetros das equações das curvas de calibração (do tipo $y = ax + b$) para as curvas de adição de padrão.

Composto	Coeficiente Angular				Coeficiente Linear				Equação da curva analítica corrigida
	a	s_a	$t_{calc,a}$	Teste t	b	s_b	$t_{calc,b}$	Teste t	
C8	1242	54,73	22,69	$t_{cal} > t_{crit}$	1213,98	1533,59	0,79	$t_{cal} < t_{cri}$	$y = 1242x$
C9	3028,43	209,54	14,45	$t_{cal} > t_{crit}$	1010,90	5870,86	0,17	$t_{cal} < t_{cri}$	$y = 3028,43x$
C10	5995,13	145,67	41,15	$t_{cal} > t_{crit}$	1129,27	4081,30	2,72	$t_{cal} < t_{crit}$	$y = 5995,13x$
C12	23038,45	1072,50	21,48	$t_{cal} > t_{crit}$	-46783,26	30049,18	1,55	$t_{cal} < t_{crit}$	$y = 23038,45x$
C14	42499,24	328,19	129,49	$t_{cal} > t_{crit}$	108651	9195,27	11,81	$t_{cal} > t_{crit}$	$y = 42499,24x + 108651$
C16	4623,80	282,63	16,36	$t_{cal} > t_{crit}$	33182	7918,63	4,19	$t_{cal} > t_{crit}$	$y = 4623,80 + 33182$
C18	1587,12	62,03	25,56	$t_{cal} > t_{crit}$	-1089,14	1737,85	0,62	$t_{cal} < t_{crit}$	$y = 1587,12x$
C20	522,15	23,76	21,97	$t_{cal} > t_{crit}$	-1201,48	665,69	1,80	$t_{cal} < t_{crit}$	$y = 522,15x$

a = coeficiente angular; s_a = desvio do coeficiente angular;; b= coeficiente linear; s_b = desvio do coeficiente linear; $t_{calc,a}$ = valor de t calculado para coef. angular; $t_{calc,b}$ = valor de t calculado para coef.Linear.

Fonte: Autora, 2015.

6.2.5 Precisão

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltiplas de uma mesma amostra. Esta pode ser avaliada em três níveis: Repetibilidade (precisão intra-corrída, precisão inter-corrídas e precisão inter-laboratorial)

A Repetibilidade do método foi avaliada em amostras adicionadas com n-alcanos em concentrações de 5,0 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$. As concentrações contemplam o intervalo linear do método, ou seja, três níveis de concentração, baixo, médio e alto.

Esse procedimento foi realizado dentro de um curto período de tempo, pelo mesmo analista, e mesma instrumentação. Foram realizadas análises em triplicata, totalizando nove medidas, conforme os resultados na tabela 20.

Em geral, os maiores valores de coeficiente de variação (19,36, 7,47, 9,47, 10,41, 10,05%) foram para os níveis baixos de concentração. Pode-se observar que os valores de CV se encontram com variação abaixo de 15% para concentração média e alta, ao passo que para concentração baixa um valor próximo de 20% é observado para o composto C8. Estes resultados são considerados satisfatórios de acordo com as normas da ANVISA (2003).

Tabela 20 - Precisão (Repetibilidade) intra-corrida para o método em três níveis de concentração (Baixo (1) = 5,0 µg L⁻¹; Médio (2) = 20,0 µg L⁻¹; Alto (3) = 50 µg L⁻¹).

[n-alcano]	Nível de Concentração	Média das Áreas	CV (%)
C8	1	7035	19,36
	2	27064	6,17
	3	64421	12,58
C9	1	20594	7,47
	2	54880	6,52
	3	158366	4,62
C10	1	40005	9,47
	2	130701	0,90
	3	317454	2,26
C12	1	103124	2,31
	2	393469	8,85
	3	1131480	5,17
C14	1	309150	2,52
	2	957979	1,67
	3	2223923	0,66
C16	1	68817	10,41
	2	112149	5,14
	3	263500	3,34
C18	1	5668	10,05
	2	29940	2,66
	3	79274	0,97
C20	1	1790	7,17
	2	8466	6,49
	3	25559	3,64

Fonte: Autora, 2015.

6.2.6 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O limite de detecção representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (RIBANI *et al.*, 2004).

Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis de concentração do analito, como por exemplo, análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método. (INMETRO, 2011).

Foram realizadas análises cromatográficas associadas a microextração em fase sólida de uma amostra de água destilada em quintuplicata, obtendo assim para cada n-alcano o desvio-padrão das medidas do branco. A Tabela 21 apresenta os valores calculados de LD e LQ dos 8 n-alcanos.

Em comparação a outros trabalhos que determinam n-alcanos em água de produção petrolífera, observam-se valores médios de LD de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ (GABARDO, 2007) e $0,048 \mu\text{g L}^{-1}$ para (EIA, 2005). Neste trabalho os valores médios de LD e LQ para os compostos C8-20 foram $0,03495$ e $0,1061 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente.

Tabela 21 - Valores de LD e LQ do método para os n-alcanos estudados.

n-alcanos	LD($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
C8	0,0525	0,1592
C9	0,036	0,1098
C10	0,0160	0,0487
C12	0,0116	0,0352
C14	0,0029	0,0089
C16	0,0241	0,0731
C18	0,0598	0,1813
C20	0,0767	0,2326

Fonte: Autora, 2015.

A Tabela 22 apresenta a comparação dos valores de LD obtidos com os LD da literatura para n-alcanos presentes em outras amostras diferentes de água de produção,

evidenciando que a metodologia utilizada neste trabalho para análise de n-alcenos obteve boa faixa de detecção. Sendo que os valores de LD foram superados pela metodologia empregada por WANG, 2005, o qual utilizou microextração em fase sólida no modo headspace em respiração humana para compostos C10 e C12.

Tabela 22 - Comparação dos valores médios de LD obtidos com os da literatura

Fibra	Faixa de n-alcenos	Detector	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tempo de extração	Referência.
PDMS – 100 μm	C8-C20	GC-DIC	0,0029 – 0,0767	30 min	Este Trabalho
PDMS – 100 μm	C6-C20	CG-DIC	2,0-12,5	45 min	BIZIUK 2012
Polyvinylchloride(PVC)	C7-C20	GC-DIC	0,100 – 4,00	8 min	ZANJANI 2006
PDMS – 100 μm	C10-C20	GC-DIC	0,1- 0,3	20 min	HATAMI 2002
PDMS/DVB	C11-C22	GC-MS	50 - 150	20 min	HATAMI 2003
Polyvinylchloride(PVC)	C10-C17	GC-MS	0,05 – 0,2	30 min	MIRALI 2002
PDMS – 100 μm	C10C12	CG-DIC	0,0008 – 0,0042	20 min	WANG, 2005

Fonte: Autora, 2015.

6.2.7 Exatidão (Recuperação)

Os ensaios de recuperação é uma estimativa da exatidão do método como um todo. A recuperação é definida como a proporção da quantidade do analito de interesse, presente ou adicionada na porção do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada. Calcula-se a concentração real medida, no final de todo o procedimento, em comparação com a concentração conhecida adicionada inicialmente na matriz (ALBANO; RODRIGUEZ, 2009).

A tabela 23 apresenta os valores de recuperação obtidos quando três níveis de concentração (baixa, média e alta) dos padrões de n-alcenos que foram adicionados na amostra 1 de água de produção petrolífera.

Para as eficiências de recuperação, os intervalos aceitáveis em análise de traços geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de até $\pm 20\%$. A maioria dos n-alcenos estão dentro desse intervalo, exceto os composto C8, C10 e C14 que não atendem essa exigência no nível de concentração $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Contudo, dependendo da complexidade da amostra, os intervalos aceitáveis podem ser de 50 a 120%, com

precisão de até $\pm 15\%$ (RIBANI *et al.*, 2004). Portanto, os compostos C10 e C14 apresentam respectivamente valores de $53,05 \pm 9,47\%$ e $57,67 \pm 2,52\%$, os quais estão dentro da faixa recomendada para os níveis de recuperação estudados. Porém o composto C8 não atendeu a exigência recomendada para o ensaio de recuperação

De acordo com a norma ABNT-NBR 14029 (2005), os intervalos aceitáveis de recuperação também variam de acordo com a concentração do analito na amostra, os intervalos são de 40 – 120%, para a concentração, $5,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, sendo assim, o composto C8 ($44,07 \pm 19,36$) atende a exigência desta norma para o ensaio de recuperação.

As recomendações (ANVISA, 2003), em que três níveis de concentração de cada analito são avaliados, com valores de recuperação variando entre 15 % para as amostras de concentração média (CM) e alta (LSQ), e variações entre 20 % para a amostra de concentração baixa (LIQ) foram atendidas para todos os oito n-alcenos (C8-C20) analisados.

Tabela 23 - Valores dos ensaios de recuperação para os 08 n-alcenos em três níveis de concentração (Baixo (1) = $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$; Médio (2) = $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$; Alto (3) = $50 \mu\text{g L}^{-1}$)

[n-alceno]	Nível de Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação (%)	Média \pm DP (%)
C8	1	44,07	
	2	91,65	77,51 \pm 29,74
	3	96,81	
C9	1	119,33	
	2	88,94	104,06 \pm 15,19
	3	103,92	
C10	1	53,05	
	2	87,72	79,06 \pm 22,94
	3	96,41	
C12	1	104,10	
	2	88,49	97,49 \pm 8,07
	3	99,90	
C14	1	57,67	
	2	81,22	77,11 \pm 17,74
	3	92,43	
C16	1	118,48	
	2	82,59	100,14 \pm 17,96
	3	99,36	
C18	1	71,14	

	2	94,25	88,42±15,23
	3	99,87	
C20	1	74,59	
	2	92,57	89,88±14,15
	3	102,50	

Fonte: Autora, 2015.

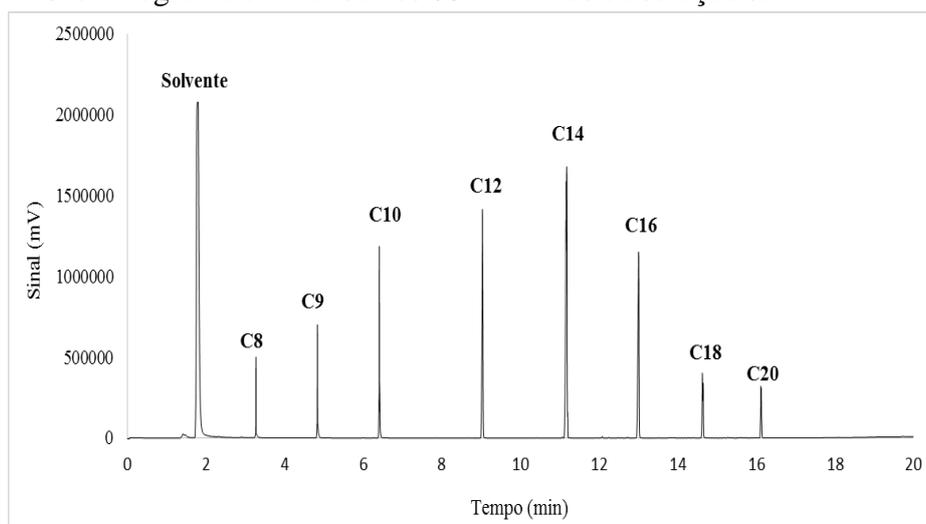
6.2.8 Determinação de n-alcenos nas amostras

O cromatograma obtido pela injeção dos padrões de n-alcenos (C8 –C20) por MEFS-HS (figura 16) mostra os oito componentes dos n-alcenos, totalmente separados e identificados. Esses analitos são facilmente reconhecíveis pelo seu perfil de eluição característico.

Todos os resultados quantitativos referentes ao método estudado são apresentados na tabela 25, e foram obtidos em relação aos cromatogramas representados nas figuras 14, 15 e 16 referentes a uma solução de um padrão e duas amostras de água de produção.

Conforme ocorre em qualquer série homóloga quando se utiliza uma programação linear de temperatura, os alcenos lineares eluem da coluna capilar em picos bem resolvidos. Como todos os n-alcenos possuem afinidades similares com a fase estacionária, a ordem de eluição é determinada pela volatilidade de cada membro, que por sua vez, diminui como o aumento do número de átomos de carbono. Os tempos de retenção de cada n-alcenos estão listados especificados na tabela 24.

Figura 14 - Cromatograma da análise dos 08 n-alcenos da solução sintética.



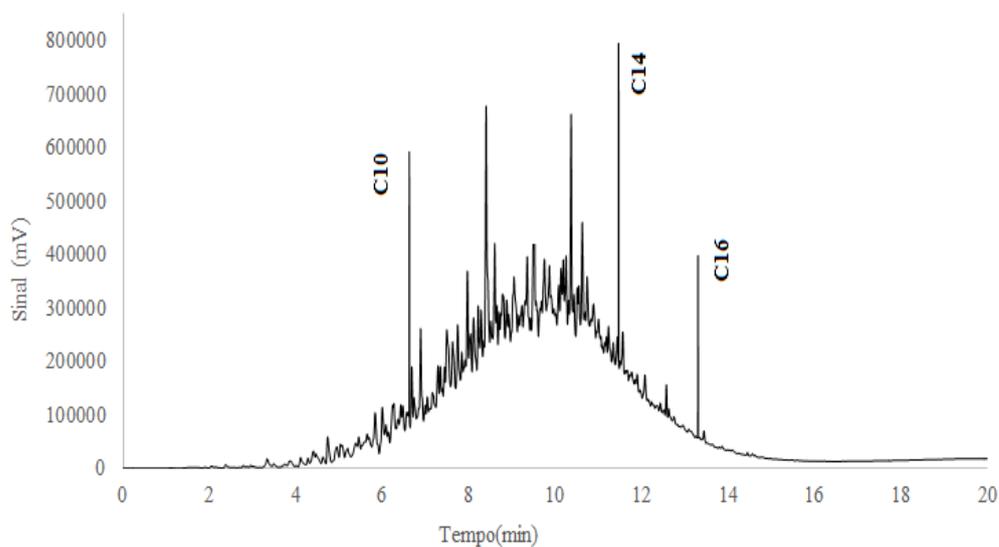
Fonte: Autora, 2015.

Tabela 24 - Tempo de retenção dos 08 compostos, de acordo com o cromatograma apresentado na figura 20.

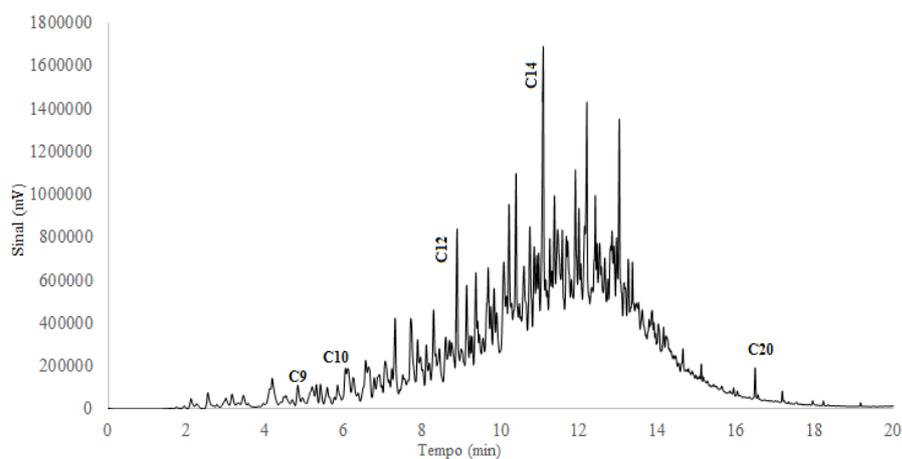
Pico	Composto	T _R (min)
1	C8	3.36
2	C9	4.95
3	C10	6.62
4	C12	9.31
5	C14	11.46
6	C16	13.30
7	C18	14.94
8	C20	16.43

Fonte: Autora, 2015.

Nas Figuras 15 e 16 estão os cromatogramas das duas amostras de água de produção analisadas nesse estudo, mostrando os picos dos compostos identificados. Os cromatogramas (Figuras 15 e 16) sinalizam a eficiência do método MEFS na pré-concentração.

Figura 15 - Cromatograma da análise da amostra 1.

Fonte: Autora, 2015.

Figura 16 - Cromatograma da análise da amostra 2.

Fonte: Autora, 2015.

A medida da quantidade do analito presente na amostra deve ser válida e reprodutível. Para isso, a análise requer o uso de padrões puros e em concentrações conhecidas, bem como de técnicas instrumentais sensíveis, as quais forneçam resultados exatos e reprodutíveis. Dentre os métodos de calibração mais usados em cromatografia gasosa temos o de normalização, padrão externo, adição de padrão e padrão interno.

Neste estudo foi adotado o método de adição de padrão devido o forte efeito de matriz presente.

O método desenvolvido foi aplicado nas amostras de água de produção petrolífera. As concentrações obtidas para os n-alcenos de C8-C20 estão detalhadas na tabela 25. As amostras foram analisadas com as seguintes condições fixas: Temperatura de 45°C, tempo de extração de 30 minutos, 20 ml de volume de amostra no vial, agitação de 1000rpm.

Tabela 25 - Dados das concentrações dos compostos de interesse detectados nas amostras de água de produção.

n-alcenos	Amostra 1(μgL^{-1})	Amostra 2 (μgL^{-1})
C8	<LD	<LD
C9	<LD	<LD
C10	2,26	8,21
C12	<LD	13,17
C14	3,83	0,94
C16	0,34	<LD
C18	<LD	<LD
C20	<LD	<LD
Somatório	6,43	22,32

Fonte: Autora,2015.

Analisando os valores de concentração para as duas amostras de água de produção, constata-se que alguns dos n-alcenos não foram detectados ou se encontravam com valores abaixo do limite de detecção do método.

A amostra 1 apresentou maior concentração do composto C14, seguida pelo C10 e C16. A maior concentração de n-alcenos encontrado, foi para o composto C12 presente na amostra 2 ($13,17\mu\text{g L}^{-1}$).

C8, C9, C18 e C20 não foram detectados nas duas amostras analisadas nesse estudo. C12 não foi detectado na amostra 1, mas apresentou quantidades suficientes para quantificação na amostra 2 e C16 não foi detectado na amostra 2, mais foi detectado na amostra 1. Os teores totais dos 08 n-alcenos nas amostras 1 e 2 foram 6,43 e 22,32 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Os valores totais de concentração dos n-alcenos reportados por GABARDO 2007, na água de produção, estão entre 1,45 e 2,38 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Os valores de concentração citados por EIA (2005) em análises de águas de produção petrolífera na plataforma Curimã (estado do Ceará) para C16, C18 e C20 variam de 100 a 1220 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Esta comparação reflete que a distribuição dos n-alcenos na água de produção petrolífera não é uniforme e extremamente dependente do campo produtor. Algumas amostras possuem o predomínio de n-alcenos mais leves, outro predomínio de n-alcenos mais pesados (PLATTE, 2002). Por isso muitos trabalhos são representados na literatura pelo somatório dos n-alcenos. IHARA (2008) também detectou a presença de n-alcenos na água de produção, com um somatório de 150,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para uma faixa n-alcenos de C12-C36.

7 CONCLUSÃO

O desenvolvimento da metodologia analítica para a identificação e quantificação dos n-alcenos na faixa de C8-C20 em águas de produção petrolífera, utilizando a técnica de microextração em fase sólida no modo headspace e cromatografia gasosa de alta eficiência acoplada ao detector de ionização em chama foi realizada com êxito.

O método foi considerado validado, uma vez que os resultados das figuras de mérito, linearidade, precisão, LD, LQ, recuperação (como estimativa da exatidão) foram satisfatórios, quando comparado com valores estimados na literatura.

Apesar da elevada complexidade da matriz das águas de produção a MEFS mostrou-se uma técnica eficiente, rápida e de baixo custo e promissora para este fim.

Os dados obtidos no planejamento fatorial implicam que todos os fatores estudados influenciam significativamente na quantidade de n-alcenos extraída. A temperatura e salinidade foi o fator mais determinante para todos os compostos.

O método também se mostrou preciso e exato, nas análises intra-corrída obedecendo aos limites máximos permitidos pela recomendação adotada. Os coeficientes de variação abaixo de 15% mostram que o método é confiável.

O método da adição de padrão escolhido, após avaliação do efeito matriz, foi eficiente na determinação dos n-alcenos estudados (C8-C20). A técnica permitiu extrair uma boa quantidade de analitos no modo headspace, mesmo com a forte presença do efeito matriz.

REFERÊNCIAS

- ABNT NBR 14029, Agrotóxicos e afins – Validação de métodos analíticos, 2005
- ALBANO, F. M.; RODRIGUEZ, M. T. **Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais – Guia Prático. Redemetrologia – RS**, Porto Alegre, 2009.
- AMINI, S; MOWLA, D.; GOLKAR, M; EMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil water separation (Downs). **Chemical Engineering Research and Design**, [S.I.], v.90, p.2186-2195, 2012.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, **Guia para Validação de métodos Analíticos e Bioanalíticos**, RDC - 899 de 29 de maio de 2003.
- ARIZA, C. O. J; PLAZAS T. L.; MACIEL, M.R.; FILHO, M.R.; BATISTELLA, C.B; MEDINA, L.C. Overview and Computational Approach for Studying the Physicochemical. Characterization of High - Boiling-Point Petroleum Fractions Oil & Gas **Science and Technology**, [S.I.], v. 67, p. 477-481, 2012.
- ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN J.; Solid-phase microextraction with thermal desorption using silica optical fibers. **Analytica Chemical**, [S.I.], p. 2145–2148, 1990.
- ATSDR, 1999 Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 4770 Buford Hwy NE, **Atlanta**, GA 3034
- BARKER, A. & JONES, C. A critique of the performance of EIA within the offshore oil and gas sector. **Environmental Impact Assessment**, [S.I.], Review, 43: p. 31-39, 2013.
- BARROS, N. B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4.^a ed., Ed. Unicamp, 2010.
- BINET, M.T.; STAUBER, J.L.; WINTON, T. The effect of storage conditions on produced water chemistry and toxicity. Cap. 7 In: Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies. Lee, K. & Neff, J. (eds.). **Springer Science**, p.608, 2011.
- BOUGHT, J.; Gas Chromatography: A Practical Approach. v. **IRL Press at Oxford University**, 1993.
- BRETAS, E. Avaliação toxicológica da água produzida de uma plataforma offshore de gás natural. **Revista Ceciliana**, 3 (1): pp. 50-53, 2011.

BREUER, E., STEVENSON, A.G., HOWE, J.A., CARROL, J., SCHIMMIELD, G.B. **Drill cutting accumulations in the Northern and Central North Sea: a review of environmental interactions and chemical fate.** *Marine Pollution Bulletin*, [S.I], V.48, p. 12-25, 2004.

BROOKS, S.; HARMAN, C.; ZALDIBAR, B.; IZAGIRRE, U.; GLETTE, T.; MARIGÓMEZ, I. Integrated biomarker assessment of the effects exerted by produced water from an onshore natural gas processing plant in the North Sea on the mussel *Mytilus edulis*. *Marine Pollution Bulletin*, [S.I], 62: pp. 327-339, 2011.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. *Química Nova*, São Paulo, v. 34, p. 1604-1617, 2011.

CALDAS, S.S.; GONÇALVES, F.F.; PRIMEL, E.G.; PRESTES, O.D.; MARTINS, M.L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. *Química Nova*, São Paulo, v.34, p.1604-1617, 2011.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. F. S. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acopladas à espectrometria de massas na análise de alimentos. *Química Nova*, São Paulo, v.31, p. 623-636, 2008.

CLARK, C.A. & VEIL, J.A. Produced water volumes and management practices in the United States. Argonne National Laboratory – **Environmental Science Division**, [S.I], Report ANL/EVS/R-09/1, 64p, 2009.

CODAY, B.D.; XU, P.; BEAUDRY, E.G.; HERRON, J.; LAMPI, K.; HANCOCK, N.T.; CATH, T.Y. The sweet spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater and other complex and difficult liquid streams. *Desalination*, [S.I], p. 23-35, 2014.

COIMBRA, M. **Avaliação dos resultados analíticos dos hidrocarbonetos saturados como instrumento jurídico em caso de derrames de petróleo: Mangue de Bertoga**, Tese de doutorado - São Paulo, 2006.

COLLINS, C. H.; **Princípios Básicos de Cromatografia**. Ed. Unicamp: Campinas, p.452, 2006.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 9, p. 23-33, 2008.

DÓREA, H.S.A.; GAUJAC, A.; NAVICKIENE, S.; Microextração em fase sólida: aspectos termodinâmicos e cinéticos. **Scientia plena**, v.4, 2008.

E&P FORUM. **Monitoring Oil in Produced Water Discharged into the sea: A review of current & emerging practices**. Report. P.278-285, 1999.

ELKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. Management of produced water on offshore oil installations: A comparative assessment using flow analysis. Policy Studies Institute (PSI) **Working Paper**, London, p. 89p, 2005.

FAKHRU'L-RAZI, A.; ALIREZA, P.; LUQMAN, C.A.; DAYANG, R.A.B; SAYED, S.M.; ZURINA, Z.A. Review of Technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p. 530-551, 2009.

FARAJZADEH, M.; HATAMI, M. Analysis of n-Alkanes at sub microgram per litle level after Direct solid phase Microextraction from aqueous samples. **Analytical Sciences**, Dean, v.18, 2002

FIDLER, C. & NOBLE, B. Advancing strategic environmental assessment in the offshore oil and gas sector: Lessons from Norway, Canada and the United Kingdom. **Environmental Assessment Impact**, [S.I], Review, v.34 p.12-21, 2012.

FIGUEREDO, K.S.L.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; TEIXEIRA, A.B.R.; PINHO, A.L.S.; VIVACQUA, C.A.; SILVA, D.R. Study of produced water using hydrochemistry and multivariate statistics in different productions zones of mature fields in the Potiguar Basin. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Brasil, v.116: p. 109-114, 2014.

FREIRE, P.C.M.; FILHO, J.M.; FERREIRA, T.A.P.C.; Major physical and chemical changes in oils and fats used for deep frying: regulation and effects on health, **Revista de Nutrição**, Campinas, p.353-368, 2013.

GABARDO, I. T., 2007. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. Tese de D.Sc., UFRN, Natal, RN, Brasil.

GOMES, A.P.P.; Gestão Ambiental da Água Produzida na Indústria de Petróleo: Melhores Práticas e Experiências Internacionais, **Tese (doutorado em planejamento energético)** - Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, 2014.

Hajslová, J. Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticide residues. **Journal of Chromatography A**, Kansas, v. 800, p. 283-295, 1998.

Hajslová, J.; Zrostlíková, J. Matrix effects in (ultra) trace analyses of pesticides residues in food and biotic matrices. **Journal of Chromatography A**, Kansas, v. 1000, p. 181 -197, 2003.

Harris, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Ed. LTC, 7ª Ed, Rio de Janeiro, 2008.

Holdway, D. The acute and chronic effects of wastes associated with offshore oil and gas production on temperate and tropical marine ecological processes. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, 185-203, 2002.

Ihara, P.M. Aplicação dos ensaios toxicológicos com diferentes organismos-teste na determinação da toxicidade da água produzida. **Dissertação de mestrado**, 2008.

IUPAC, [HTTP: //sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index2.htm](http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index2.htm) acessado em maio 2014.

LANÇAS, F. M. **Validação de Métodos Cromatográficos de Análise**. São Carlos: Rima 2004.

LANÇAS, F. M.; **Cromatografia em fase gasosa**. Ed. Acta, 254p, 1993.

LANÇAS, F. M.; **Extração em fase sólida-SPE**; São Carlos, Ed. Rima, p.57 -74, 2004.

Ligiero, C. B. P.; Reis, L. A.; Parrilha, G. L.; Filho, M. B.; Canela, M. C. Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: Um experimento para cursos de química. **Química Nova**, v. 32, p. 1338-1341, n. 5, 2009

Lundstedt, T.; Seifert, E.; Abramo, L.; Thelin, B.; Nyström, A.; Pettersen, J.; Bergman, R. Experimental design and optimization. **Chemom. Intell. Laboratory Systems**. v. 42, p 3-40, 1998.

MAJORS, R. E. **Sample preparation fundamentals for chromatography**, Wilmington-DE: Agilent technologies, 2014.

Marotta, E.; Aquino, F.R.; Azevedo, D A.; Separação e determinação quantitativa dos alcanos lineares e dos cíclicos/ramificados em petróleos brasileiros por aduto de ureia e cromatografia gasosa: um estudo de caso revisitado. **Química Nova**, 2014.

MARTINS, C.R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J.B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, v.36, No. 8, p 1248-1255, 2013.

MATISOVÁ, E.; MEDVED'OVÁ, M.; VRANIAKOVÁ, J; SIMON, P.; **Journal of Chromatography A**. 865 p 159-160, 2002.

MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M. **Basic gas chromatography**, New York: John Wiley & Sons, 1998.

MIKAILOVA,A.;ABBADO,D.;KELLY,S.D.;PEDENTCHOUK,N.The impactof of environmental factors on molecular and stable isotope compositions of n-alkanes in Mediterranean extra virgin oliveoils **Food Chemistry**,vol. 173,p.114-121,20015.

MOREAU, R. L. M.; SIQUEIRA, M. E. P. B. **Toxicologia Analítica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2011.

MOTTA, R.P.A.; BORGES, C.P.; ESQUERRE.K.P.; KIPERSTOK, A.; Araújo, P.M; BRANCO, L.P.N.; Water Treatment For Oil Removal by Membrane Separation Processes: review. Produced, **Scielo Brasil** v.18, p.123-132, 2013.

NARAGUI, Z.G; YAGHMAEI, N. S.; MARDANPOUR, M.M.; HASANY, M. Produced Water Treatment for oil Simultaneous Bioenergy Production Using Novel Bioelectrochemical Systems. **Electrochimica Acta**, v. 180 p. 535-544, 2015.

NEFF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E.M. Produced Water: Overview of composition, fates and effects. Cap 1 In: Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies. **Springer Science**, v.63 p.680-691, 2011.

NEFF, J.M. Effects of contaminants from oil well produced water. **Elsevier**, 1° ed. London, p. 452-457, 2002.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; JORDÃO, E. Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. **Química Nova**. v. 25, p. 327-329, 2002.

NSC. The prevention of pollution from offshore installations. Capítulo 8: Progress report to the 5th North Sea **Conference, Bergen**. V? p. 160-171, 2002.

NUNES, S.K.S.; **Remoção Conjugada de Metais e Óleo de Água Produzida**, Dissertação de mestrado; UFRN, 2009.

OGP, 2005. The International Association of Oil & Gas Producers. Fate and Effects of Naturally Occurring Substances in Produced Water on Marine. **Environment Report**, v.45 p. 364.368, 2005.

PATIN, Stanislav, **Environmental Impact of the Offshore Oil and Gas Industry**, Ed 1. New York, 1999.

PAWLISZYN, J. Theory of Solid-Phase Microextraction. **Chromatographic Science**, v. 38: p. 270-278, 2000.

PAWLISZYN, J.; **Solid Phase Microextraction: Theory and Practice**. Wiley-VCH, 1997.

PENTEADO, J.C.P.; **Desenvolvimento e aplicação do método analítico para determinação de LAB em detergentes por SPME-GC/MS**, Instituto de Química- SP; Tese de Doutorado-2005

PETROBRÁS, 2005; **Estudo de impacto ambiental-EIA para atividade de produção e escoamento de petróleo e gás no campo de Siri-Bacia Potiguar**- Fonte Petrobrás, p.1-74, 2005.

PINHO G.P, Neves A.A, QUEIROZ Mel, SILVERIO FO. Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. **Química Nova**. v. 32, p. 987-995, 2009.

PLATTE, E.B.; Mauro, C.A.; VEIGA, L.F; MARTINELLI, M.R., 2002. **Considerações sobre a ecotoxicidade da água de produção**. CT BIO 25/2002.

REIS, J.C.; Environmental control in petroleum Engineering. Houston: **Ed. Gulf publishing company**. Texas, 1996.

Relatório Técnico **CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras**. Caracterização do Efluente da Plataforma Curimã (PCR-1), 2005.

RIBANI, M. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

SANTOS, J.S. Estratégias analíticas para determinação de Urânio em amostras de águas e efluentes industriais. **Tese (doutorado em Química Analítica)**–Universidade Federal da Bahia-UFBA, 2011.

SARAULLO, A.; MARTOS, P. A.; PAWLISZYN, J.; Water analysis by SPME. **Analytica Chemistry**.v31 p. 69-70, 1992.

SILVA, T.F; Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil 2008.

SOARES, L. C.; NETO, S.; JOSÉ, A.; FILHO, M. B.; Protetores de analitos e cromatografia em GC. **Scientia Chromatographia**, v. 4, p. 139-152, n. 2, 2012.

SIMONEIT, B.R.T., Organic matter of the troposphere. III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. **Atmospheric Environment**v.18, p.51–67, 1984.

SOLOMONS, T.W.G.; FRUHLE, C.B.; **Fundamentos de Química Orgânica**, v.1, 7^o edição. Ed. LTC, 2002.

SOYLAK, M.; NARIN, I.; BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C. **Factorial design in the optimization of preconcentration procedure for lead determination by FAAS**. **Talanta**. v. 65, p. 895-899, 2005.

STEINHAUER, M. S.; BOEHM P. D.; The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. **Marine Environmental Research**, v.33, p. 223-253, 1992.

TANKIEWCIZ, M.; MORRISON, C.; BIZUK, M. Application and optimization of headspace Solid-Phase Microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-flame –ionization detector (CG-FID) to determine products of the petroleum industry in aqueous samples. **Microchemical Journal**,v.37 p.117-123, 2013.

TAVARES, M., et al., Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. **Atmospheric Environment**, 38(30): p. 5039-5044, 2004.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**. v. 29, p. 338-350, 2006.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C.; **Química Nova**, v. 29, p. 338-350,2006.

TIBBETTS, P.J.C., BUCHANAN, I.T., GAWEL L.J; LARGE, R; A comprehensive determination of produced water composition In: Produced Water: Technological Environmental Issues and solutions. Eds., **Plenum Press**. v. 25 p.97-112, 1992.

VALENTE, A. L.P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida, **Química Nova**, v.23, 1999.

VASCONCELLOS, P.C. **Um estudo sobre a caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados e hidrocarbonetos alifáticos saturados em material particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos, suburbano e florestais**. Tese de doutorado. São Paulo, 1996.

VASCONCELOS, P.H.M. **Validação de metodologia de determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em águas de produção por Microextração em fase sólida**. Tese Doutorado em Química - Universidade Federal do Ceará, UFC, 2013.

VEIL, J.A.; PUDER, M.V.; ELCOCK, D.; REDWEIK Jr., R.J. A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas and coal bed methane. **Argonne National Laboratory/US Department of Energy**, p. 87, 2004.

VÉLEZ, C.; KHAYET, M.; ZÁRATE, J.M.O. Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes: n-Hexadecane, n-octadecane and n-eicosane. **Applied Energy**, v.17 p. 383-394, 2015.

VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, G.D.; BAVOR, H.J.Jr.; Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of Total Environment**. v. 112, p.203-219, 2009.

WANG X.; GOUAL L.; COLBERG P.J.S. Characterization and treatment of dissolved organic matter from Oilfield produced waters. **Journal of Hazardous Materials**, v.217-218: p. 164-170, 2012.

WANG, L.Y.; GAO, C. X.; MBADINGA, S.M.; ZHOU, L.; LIU, J.F.; GU, J.D.; MU, B.Z. Characterization of an alkane-degrading methanogenic enrichment culture from production water of an oil reservoir after 274 days of incubation. **International Biodeterioration e biodegradation**, vol. 65, p.444-445, 2011.

WOOD, R. How to validate analytical methods. **Trends Analytical Chemistry**, v. 18, p. 624-632, 1999.

YU, H.; XU, L.; WANG, P. Solida phase Microextraction for analysis of alkanes and aromatic hydrocarbons in human breath. **Journal of Chromatography B**, v. 826, p. 69-74, 2005.

ZHAO, L.; CHEN, Z.; LEE, K. A risk assessment model for produced water discharge from offshore petroleum platforms-development and validation. **Marine Pollution Bulletin**, v.v.56 . 1890-1897, 2008.

ZROSTLÍKOVÁ, J. *et al.* Performance of programmed temperature vaporizer, pulsed splitless and on-column injection techniques in analysis of pesticide residues in plant matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 937, n. 1 -2, p. 73-86, 2001.