

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO
DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM SOLVENTES INDUSTRIAIS**

Sabrina Poliana de França Rodrigues*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientadora: Prof. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

***Técnico de R&I (Rhodia - Grupo Solvay)**

São Carlos – SP

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Sabrina Poliana de França, realizada em 21/09/2023.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira (EMBRAPA)

Profa. Dra. Cristina Maria Schuch (Rhodia)

Prof. Dr. Gilberto Batista de Souza (SouzaGB)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

*“E tudo quanto fizerdes, fazei-o de todo o coração,
como para o Senhor e não para homens”*

Colossenses 3:23

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de viver essa experiência acadêmica, pessoal e profissional. Sem a graça de Deus nada seria possível, então agradeço pelo fôlego de vida.

Agradeço ao Jonatas coordenador de laboratório no início deste trabalho, que foi a primeira pessoa a me incentivar e mostrar a possibilidade de realizar um mestrado aplicado no meu dia a dia. Aos meus colegas e parceiros de laboratório que me apoiaram e sempre celebraram comigo em cada etapa concluída, muito obrigada! Agradeço a toda a equipe de química analítica da R&I.

Agradeço pela empresa Rhodia – Grupo Solvay que me deu suporte e apoio no desenvolvimento do projeto, além da confiança ao disponibilizar tempo e recursos para contribuir com a minha formação.

Agradeço o programa de pós-graduação em química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade de desenvolvimento de um projeto aplicado ao meu trabalho. Agradeço por oferecerem a modalidade de pós-graduação em mestrado profissional que representa uma oportunidade de crescimento e desenvolvimento profissional e pessoal. Aproveito para agradecer aos professores que compartilharam seus conhecimentos e experiências.

Agradeço as secretárias do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos por todo suporte administrativo ao longo desses anos.

Tenho muito a agradecer aos meus pais por todo apoio, carinho e incentivo que me dão ao longo da vida e em especial durante o desenvolvimento do projeto. Ao Maurício e Sirlene, minha eterna gratidão e dedicação de todo sucesso pessoal e profissional que vivo e ainda viverei.

Ao meu irmão, Mateus, e minha cunhada Nathalia agradeço por todo o incentivo e descontração nos momentos difíceis que foram além do desenvolvimento do projeto. Aproveito para agradecer por ter me concedido o privilégio de ser tia em meio a este grande desafio acadêmico. Heloísa você é um presente.

Agradeço a minha orientadora, Ana Rita, que desde o início acreditou no projeto que eu estava propondo e me ajudou a continuar até o fim! A senhora me animou, me desafiou a estudar mais, me incentivou a pensar de formas diferentes das que eu estava

acostumada e me deu apoio durante todas as fases do andamento do projeto. Aproveito para agradecer por ter trazido a Raquel para contribuir e acrescentou muito para que o projeto tivesse bom êxito. Raquel, obrigada!

Também gostaria de registrar a minha gratidão ao meu marido, Matusalém, por todo apoio, carinho e principalmente pela compreensão e paciência ao longo dos últimos dois anos. Obrigada pela parceria e amizade.

LISTA DE ABREVIACÕES

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
(Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)

LOD – Limite de detecção (Limit of detection)

LOQ – Limite de quantificação (Limit of quantification)

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1.</i> Aplicações selecionadas de trabalhos com ácido nítrico diluído.....	12
<i>Tabela 2.</i> Reagentes utilizados para o procedimento de preparo de amostra e método de calibração.....	23
<i>Tabela 3.</i> Programa de aquecimento – Digestão assistida por radiação de micro-ondas.....	25
<i>Tabela 4.</i> Reagentes utilizados nos procedimentos de preparo de amostra e método de calibração.....	26
<i>Tabela 5.</i> Programa de aquecimento – Digestão assistida por radiação de micro-ondas.....	28
<i>Tabela 6.</i> Condições Operacionais para Análise de impurezas inorgânicas em Acetato experimental I.....	29
<i>Tabela 7.</i> Condições Operacionais para determinação de impurezas inorgânicas.....	32
<i>Tabela 8.</i> Linha espectral para cada analito na determinação de impurezas inorgânicas em amostra de isopropanol.....	33
<i>Tabela 9.</i> Condições operacionais para determinação de carbono residual em amostra de isopropanol diluída e digerida por radiação de micro-ondas.....	33
<i>Tabela 10.</i> Recuperação (%) para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados.....	34
<i>Tabela 11.</i> Recuperação (%) para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados.....	35
<i>Tabela 12.</i> Recuperação (%) para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados.....	36

<i>Tabela 13.</i> Recuperação (%) para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados.....	37
<i>Tabela 14.</i> Recuperação (%) para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados.....	38
<i>Tabela 15.</i> Recuperação (%) para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados.....	39
<i>Tabela 16.</i> Recuperação (%) para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados.....	40
<i>Tabela 17.</i> Resultados de Recuperação (%) para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados.....	41
<i>Tabela 18.</i> Resultados de Recuperação (%) para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados.....	42
<i>Tabela 19.</i> Resultados de Recuperação (%) para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados.....	43
<i>Tabela 20.</i> Resultados de Recuperação (%) para o procedimento de digestão assistida por radiação de micro-ondas.....	43
<i>Tabela 21.</i> Resultados do teste F e teste t para avaliação da seletividade através da comparação entre uma curva analítica de calibração em meio aquoso e outra curva em meio da matriz.....	44
<i>Tabela 22.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do arsênio na curva analítica de calibração em meio aquoso.....	46
<i>Tabela 23.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cádmio na curva analítica de calibração em meio aquoso.....	48
<i>Tabela 24.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cobalto na curva analítica de calibração em meio aquoso.....	48
<i>Tabela 25.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cromo na curva analítica de calibração em meio aquoso.....	49
<i>Tabela 26.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cobre na curva analítica de calibração em meio aquoso.....	50

<i>Tabela 27.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do ferro na curva analítica de calibração em meio aquoso.....	50
<i>Tabela 28.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do mercúrio na curva analítica de calibração em meio aquoso.....	52
<i>Tabela 29.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do níquel na curva analítica de calibração em meio aquoso.....	53
<i>Tabela 30.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do chumbo na curva analítica de calibração em meio aquoso.....	53
<i>Tabela 31.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do arsênio no método de calibração de compatibilização de matriz.....	55
<i>Tabela 32.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cádmio no método de calibração de compatibilização de matriz.....	55
<i>Tabela 33.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cobalto no método de calibração de compatibilização de matriz.....	56
<i>Tabela 34.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cromo no método de calibração de compatibilização de matriz.....	56
<i>Tabela 35.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cobre no método de calibração de compatibilização de matriz.....	57
<i>Tabela 36.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do ferro no método de calibração de compatibilização de matriz.....	57
<i>Tabela 37.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do mercúrio no método de calibração de compatibilização de matriz.....	58
<i>Tabela 38.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do níquel no método de calibração de compatibilização de matriz.....	58
<i>Tabela 39.</i> Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do chumbo no método de calibração de compatibilização de matriz.....	59
<i>Tabela 40.</i> Equações da reta e seus respectivos coeficientes obtidos a partir de uma curva analítica em meio aquoso.....	60

<i>Tabela 41.</i> Equações da reta e seus respectivos coeficientes obtidos a partir de uma curva analítica com compatibilização de matriz.....	61
<i>Tabela 42.</i> Resultados dos cálculos do limite de detecção e quantificação para as determinações por ICP OES para curva analítica em meio aquoso.....	61
<i>Tabela 43.</i> Resultados dos cálculos do limite de detecção e quantificação para as determinações por ICP OES para curva analítica com compatibilização de matriz.....	62
<i>Tabela 44.</i> Recuperação nas soluções da amostra fortificadas a partir da curva analítica em meio aquoso.....	63
<i>Tabela 45.</i> Recuperação nas soluções da amostra fortificadas a partir da curva analítica com compatibilização de matriz.....	64
<i>Tabela 46.</i> Desvio padrão relativo para a avaliação da repetibilidade para curva analítica em meio aquoso.....	65
<i>Tabela 47.</i> Desvio padrão relativo para a avaliação da repetibilidade para curva analítica com compatibilização de matriz.....	65
<i>Tabela 58.</i> Testes estatísticos para a linearidade da determinação de carbono por ICP OES.....	66
<i>Tabela 49.</i> Teor de carbono determinado por ICP OES nas soluções da amostra de isopropanol experimental.....	67
<i>Tabela 50.</i> Resultados da determinação de impurezas inorgânicas por método compatibilização de matriz e diluição da amostra.....	67
<i>Tabela 51.</i> Resultados da determinação de impurezas inorgânicas através de curva analítica em meio aquoso e digestão da amostra assistida por radiação de micro-ondas.....	68

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Solvente oxigenado “ <i>Acetato de butila</i> ”. Adaptação Site Oficial do grupo Solvay.....	1
<i>Figura 2.</i> Solvente oxigenado “ <i>Isopropanol</i> ”. Adaptação Site Oficial do grupo Solvay.....	3
<i>Figura 3.</i> Sistema de digestão por micro-ondas Anton Paar®.....	11
<i>Figura 4.</i> Representação de uma tocha de ICP OES.....	14
<i>Figura 5.</i> Representação do sistema de introdução de amostra.....	15
<i>Figura 6.</i> Representação ICP OES Agilent 5110.....	16
<i>Figura 7.</i> Tocha desmontável 0,8mm para análise de orgânicos.....	18
<i>Figura 8.</i> IsoMist peltier ®.....	19
<i>Figura 9.</i> Exemplo de uma curva analítica com identificação dos parâmetros de desempenho.....	20
<i>Figura 10.</i> Representação da equação da reta que relaciona o sinal medido com a concentração do analito.....	21
<i>Figura 11.</i> Representação do cálculo para obtenção do LD e LQ de uma curva analítica.....	21
<i>Figura 12.</i> Representação do cálculo de recuperação para avaliação da exatidão dos resultados a partir de uma curva analítica.....	22
<i>Figura 13.</i> Representação do critério de aceitação para a recuperação.....	22
<i>Figura 14.</i> Cálculo desvio padrão relativo.....	23
<i>Figura 15.</i> Representação do critério de aceitação para a repetibilidade.....	23
<i>Figura 16.</i> Scan obtido para a avaliação de interferentes no comprimento de onda 238,204nm para o Ferro.....	30
<i>Figura 17.</i> Scan obtido para a avaliação de interferentes no comprimento de onda 267,716 para o Cromo.....	30

<i>Figura 18.</i> Scan obtido para a avaliação de interferentes no comprimento de onda 231,604 para o Níquel.....	31
<i>Figura 19.</i> Comparação entre os diferentes métodos de calibração.....	34
<i>Figura 20.</i> Comparação entre os diferentes métodos de calibração.....	35
<i>Figura 21.</i> Comparação entre os diferentes métodos de calibração.....	36
<i>Figura 22.</i> Comparação entre os diferentes métodos de calibração.....	37
<i>Figura 23.</i> Comparação entre os diferentes métodos de calibração.....	38
<i>Figura 24.</i> Comparação entre os diferentes métodos de calibração.....	39
<i>Figura 25.</i> Comparação entre os diferentes métodos de calibração.....	40
<i>Figura 26.</i> Comparação entre os diferentes métodos de calibração.....	41
<i>Figura 27.</i> Comparação entre os diferentes métodos de calibração.....	42
<i>Figura 28.</i> Comparação entre os diferentes métodos de calibração.....	43

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE CONSTITUENTES INORGÂNICOS EM SOLVENTES INDUSTRIAIS. O controle do teor de constituintes inorgânicos em solventes provenientes de processos industriais se faz necessário para o acompanhamento do processo e atendimento a especificação do produto final. Desta forma, o procedimento de calcinação e digestão assistida por radiação micro-ondas se mostraram adequados para a determinação de Fe, Cr e Ni em acetato de butila (etanoato de butila – CAS 123-86-4) por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Recentemente, o Grupo Solvay encontrou uma oportunidade de entrar no mercado farmacêutico oferecendo o álcool isopropílico (propano-2-ol – CAS 67-63-0), produzido na planta de Paulínia, como insumo para este segmento. Para atender esta demanda, a ficha do produto deveria conter uma série de análises baseadas nos métodos da Farmacopeia Americana (USP, United States Pharmacopeia), incluindo potenciais contaminantes inorgânicos. Diante do exposto, foi desenvolvido e validado um procedimento para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni e Pb, que são alguns dos analitos que devem ser monitorados na amostra de álcool isopropílico (propano-2-ol – CAS 67-63-0). Para tanto, foram avaliadas alternativas para o preparo da amostra e as condições operacionais para determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A diluição da amostra em meio aquoso acidificado e a digestão assistida por radiação micro-ondas foram avaliadas como procedimentos de preparo da amostra. Em relação aos métodos de calibração avaliou-se a calibração externa a partir de uma curva analítica em meio aquoso acidificado e método de compatibilização de matriz. Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente em relação à seletividade, linearidade, exatidão e precisão. Os métodos analíticos desenvolvidos apresentaram linearidade adequada através dos valores de r e r^2 , da avaliação dos resíduos e da homocedasticidade obtida para a maioria das impurezas inorgânicas em ambos métodos propostos. O limite de detecção e quantificação da curva atende ao critério estabelecido pelo solicitante ($LOD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$; $LQ < 1,0 \text{ mg L}^{-1}$).

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF INORGANIC CONSTITUENTS IN INDUSTRIAL SOLVENTS. Controlling the content of inorganic constituents in solvents from industrial processes is necessary to monitor the process and meet the final product forecast. In this way, the calcination and digestion procedure assisted by microwave radiation was adequately offered for the determination of Fe, Cr and Ni in butyl acetate (butyl ethanoate – CAS 123-86-4) by plasma optical emission spectrometry. Inductively coupled (ICP OES). Recently, the Solvay Group found an opportunity to enter the pharmaceutical market by offering isopropyl alcohol (propan-2-ol – CAS 67-63-0), produced at the Paulínia plant, as an input for this segment. To meet this demand, a product sheet should contain a series of analyzes based on the methods of the American Pharmacopeia (USP, United States Pharmacopeia), including potential inorganic contaminants. In view of the above, a procedure was developed and validated for the determination of As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni and Pb, which are some of the analytes that must be monitored in the isopropyl alcohol (propane-2) sample. -ol – CAS 67-63-0). To this end, alternatives for sample preparation and operational conditions for inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) determination were evaluated. Sample dilution in acidified aqueous medium and radiation microwave-assisted digestion were evaluated as sample preparation procedures. Regarding reliability methods, external reliability was evaluated based on an analytical curve in an acidified aqueous medium and the matrix compatibility method. The results obtained were statistically evaluated in relation to selectivity, linearity, accuracy and precision. The analytical methods presented included adequate linearity through the values of r and r^2 , the evaluation of residues and the homoscedasticity obtained for the majority of inorganic impurities in both proposed methods. The limit of detection and quantification of the curve meets the planned request ($LOD < 0.1 \text{ mg L}^{-1}$; $LQ < 1.0 \text{ mg L}^{-1}$).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	
1.1 Rhodia Brasil (Grupo Solvay).....	18
1.1.1. Linha Solventes aromáticos free.....	19
1.1.2. Isopropanol.....	20
1.2 Objetivos.....	21
1.3.1. Objetivo geral.....	21
1.3.2. Objetivos específicos.....	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1. Aplicação de solvente oxigenado: acetato de butila.....	21
2.2. Aplicação do solvente isopropanol.....	22
2.2.1. Análise impurezas.....	22
2.2.1.1. Toxicidade, classes e limites.....	23
2.3. Procedimentos de preparo de amostra.....	24
2.3.1. Calcinação.....	24
2.3.2. Diluição.....	25
2.3.3. Digestão assistida por radiação micro-ondas.....	26
2.4. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	29
2.4.1. Acessórios para determinação de impurezas inorgânicas em matriz orgânica por ICP OES.....	34
2.5. Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008. Revisão 09 – JUN/2020.....	36
2.5.1. Seletividade.....	36
2.5.2. Linearidade e faixa de trabalho.....	37
2.5.3. Limite de detecção e quantificação.....	38
2.5.4. Exatidão.....	38
2.5.5. Precisão.....	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1. Reagentes.....	40
3.2. Amostra.....	41
3.2.1. Acetato de butila.....	41
3.2.1.1. Procedimento de preparo da amostra.....	41
3.2.1.1.1. Calcinação.....	41
3.2.1.1.2. Diluição.....	41
3.2.1.1.3. Digestão assistida por radiação de micro-ondas.....	41
3.2.1.2. Avaliação de interferentes.....	42
3.2.2. Isopropanol.....	42
3.2.2.1. Método de calibração e procedimento de preparo da amostra.....	43
3.2.2.1.1. Método de adição de padrão e diluição da amostra.....	43
3.2.2.1.2. Método de compatibilização de matriz e diluição da amostra.....	44

3.2.2.1.3. Método de calibração e preparo por adição de padrão interno.....	44
3.2.2.1.4. Método de calibração em meio aquoso e preparo por digestão assistida por radiação de micro-ondas.....	45
3.2.2.2.Procedimento de preparo – Carbono residual.....	45

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.Acetato de butila.....	46
4.1.1. Avaliação dos parâmetros operacionais e seleção do comprimento de onda.....	46
4.1.2. Avaliação do procedimento de preparo de amostra.....	48
4.1.2.1.Calcinação.....	48
4.1.2.2.Diluição.....	48
4.1.2.3.Digestão assistida por radiação de micro-ondas.....	48
4.2.Isopropanol.....	49
4.2.1. Avaliação do procedimento de preparo.....	49
4.3.Validação do método.....	61
4.3.1. Seletividade.....	61
4.3.2. Linearidade e faixa de trabalho.....	62
4.3.3. Limite de detecção e quantificação.....	75
4.3.4. Extidão.....	76
4.3.5. Precisão.....	79
4.4.Resultados da determinação de carbono residual.....	80
4.5.Resultados da determinação de impurezas inorgânicas.....	81

5. CONCLUSÕES

6. REFERÊNCIAS

1. INTRODUÇÃO

1.1. Rhodia Brasil – Grupo Solvay

A empresa Rhodia Brasil iniciou sua história na sede do Consulado do Brasil na França (Paris) em 1919 e então foi fundada a “*Companhia Química Rhodia Brasileira*”, a filial brasileira da “*Société Chimique des Usines du Rhône*”. Em janeiro de 1920, alguns dos engenheiros franceses desembarcaram no Brasil e iniciaram as operações fabris em Santo André, que na época pertencia a São Bernardo, junto a uma equipe composta por outros 80 trabalhadores. No ano seguinte, teve início a produção de ácido sulfúrico, ácido muriático, éter, sulfito de soda, sulfato de cálcio e cloreto de etila que serviam de insumos para produção de lança-perfume que depois passaram a ser matérias-primas para o desenvolvimento da rota alcoolquímica no país¹.

Ao longo dos anos, a empresa produziu diferentes tecnologias de fabricação de fios têxteis e gerou o desenvolvimento na rota alcoolquímica para suprir a demanda de álcool que abastecia a produção de derivados acéticos em sua unidade fabril. Em 1942, comprou a Fazenda São Francisco que se estendia pelos municípios de Paulínia, Sumaré e Campinas, local depois transformado em um dos maiores complexos industriais da empresa em todo o mundo. Nos anos 50, além da produção de álcool a partir da cana de açúcar, a unidade fabril criada em Paulínia passou a produzir outros solventes como acetato de vinila, álcool butílico e acetato de butila (etanoato de butila – CAS 123-86-4), transformando o complexo em uma plataforma industrial. Além da produção de solventes, foi inaugurada em 1970 a fábrica de fenol e após 8 anos a planta industrial de sílicas passou a ser parte do portfólio da empresa. Em 1975 foi criado o Centro de Pesquisas de Paulínia, que faz parte do polo global de pesquisa do grupo Solvay. O Centro conta com laboratórios corporativos e compartilhados, além de laboratórios de desenvolvimento dedicados às Unidades de Negócios da empresa¹.

Ao longo dos anos a empresa criou mercados e novos hábitos de consumo, inventou novas formas de se relacionar com clientes, consumidores e comunidade e desenvolveu práticas de gestão da qualidade e sustentabilidade que se tornaram referência².

1.1.1. Linha de solventes aromáticos free

A Rhodia, empresa do Grupo Solvay, na linha de frente da inovação, lançou a campanha Aromáticos Free para assegurar ao segmento de tintas de impressão de embalagens flexíveis uma cadeia produtiva de acetatos livre de aromáticos, tais como tolueno, xileno e benzeno. Esta estratégia de atuação está alinhada com a preocupação da empresa com a sustentabilidade, saúde e bem estar das pessoas, sendo este um segmento que visa expandir o mercado tais como os de alimentos e de cosméticos ³.

Atualmente a empresa é a principal fornecedora de solventes oxigenados utilizados na formulação de tintas de impressão de embalagens flexíveis, compreendendo os processos de flexografia e rotogravura, e atendendo aos segmentos de banda larga e banda estreita. Dispõe de um portfólio completo para o segmento, que inclui o acetato de etila, acetato de n-propila e acetato de butila que são os produtos abrangidos pela campanha Aromáticos Free ³.

O acetato de butila (etanoato de butila) – Figura 1 – é um entre os solventes oxigenados produzidos na unidade fabril localizada na cidade de Paulínia. O Grupo Solvay é líder na América Latina na produção de solventes oxigenados, atóxicos e de desempenho superior, atendendo diversos mercados, como tintas, adesivos, tintas e vernizes, tintas industriais e produtos de limpeza doméstica em toda a América Latina, Europa, Ásia e EUA ⁴.

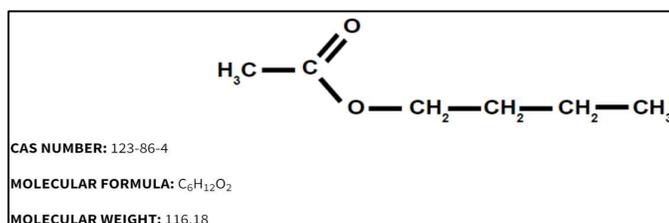


Figura 1. Solvente oxigenado “Acetato de butila (etanoato de butila)”. Adaptação Site Oficial do grupo Solvay ⁵.

O site industrial de Paulínia também é reconhecido pelo pioneirismo em práticas de sustentabilidade, com processo de abatimento de 96% de suas emissões de gases de efeito estufa e certificado pelo Wildlife Habitat Council (WHC) por ser modelo de preservação da biodiversidade da fauna e da flora brasileira. Neste cenário de inovação e sustentabilidade, o acetato de butila é obtido através da reação entre o ácido acético e o álcool butílico ⁴.

O acetato de butila (etanoato de butila), assim como os demais acetatos produzidos, é submetido a uma série de análises de especificação para comprovação da qualidade do produto final. Algumas análises para a quantificação de elementos químicos, por exemplo, são feitas durante o processo produtivo, visando acompanhar o andamento da produção.

A determinação de impurezas inorgânicas em amostras de processo é realizada através da quantificação de ferro, cromo e níquel que são os analitos de interesse interno. O problema nesta quantificação é a baixa solubilidade do produto em meio aquoso (0,7% em água % v/v)³ não sendo possível a análise direta, por exemplo, em uma solução diluída deste produto.

1.1.2. Isopropanol

O isopropanol (propano-2-ol - Figura 2) é um álcool com média taxa de evaporação e boa solubilidade nas principais resinas do mercado. Apresenta excelente poder solubilizante em diversos princípios ativos utilizados em formulações de agroquímicos. Também é utilizado em formulações e diluentes para diversas aplicações em tintas de impressão (rotogravura e flexografia). Devido ao seu alto grau de pureza, é aplicado como solvente de limpeza na indústria eletrônica, garantindo a remoção eficiente de impurezas sem deixar resíduos⁶.

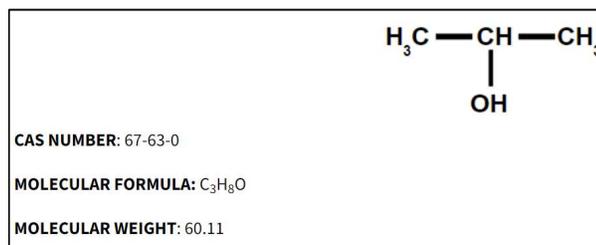


Figura 2. Solvente oxigenado “Isopropanol (propano-2-ol)”. Adaptação Site Oficial do grupo Solvay⁶.

“Álcool isopropílico” e “2- propanol” são sinônimos do isopropanol (propano-2-ol) e este solvente é totalmente solúvel em água, além de apresentar alta pureza⁶.

O isopropanol (propano-2-ol) é utilizado como material de partida em diversos segmentos. Para atender uma demanda de mercado, visando oportunidade de negócio, a análise quantitativa de impurezas inorgânicas é necessária como parte da certificação de pureza deste produto.

1.2. Objetivos

Objetivo geral

Desenvolver métodos analíticos para a determinação elementar em amostras de solventes industriais.

Objetivos específicos

- Desenvolver um procedimento de preparo de acetato de butila (etanoato de butila), visando a determinação de ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni) por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES);
- Definir um protocolo completo contendo o preparo de amostra e condição operacional para a determinação de ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni) em amostra de acetato de butila (etanoato de butila);
- Desenvolver e validar método analítico para a determinação de impurezas inorgânicas em amostra de isopropanol (propano-2-ol), visando especificações do mercado farmacêutico.
- Desenvolver um procedimento de preparo de amostra para quantificar arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e chumbo (Pb) em isopropanol (propano-2-ol);
- Validar o método de determinação das impurezas inorgânicas conforme os requisitos do INMETRO DOQ-CGCRE-008. Revisão 09 – JUN/2020;
- Definir um protocolo completo contendo o preparo de amostra e condição operacional para a determinação de arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e chumbo (Pb) em isopropanol (propano-2-ol).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aplicação do solvente oxigenado: acetato de butila

O acetato de butila (etanoato de butila – CAS 123-86-4) é um solvente orgânico oxigenado que pode ser aplicado em diversos mercados, sendo utilizado como matéria-prima para produção de diferentes produtos finais. Este solvente pode ser aplicado no mercado automotivo através de tintas automotivas, em tintas de revestimento para madeiras no mercado de construção civil, adesivos, tintas de impressão em embalagens de produtos alimentícios e embalagens de produtos farmacêuticos, por exemplo ⁵.

O acetato de butila (etanoato de butila) também é aplicado no segmento de *personal care* quando utilizado como matéria-prima na fabricação de esmaltes, removedores e recuperadores de esmaltes ⁷.

2.2. Aplicação do solvente isopropanol

O isopropanol (propano-2-ol) é um solvente orgânico oxigenado que pode ser aplicado em diversos mercados, sendo utilizado como matéria prima para produção de diferentes produtos finais. Este solvente também pode ser utilizado em tintas de revestimento automotivo, limpadores domésticos, em formulações e removedores de esmaltes e tintas de impressão em embalagens de produtos alimentícios e produtos farmacêuticos, por exemplo ¹.

O isopropanol (propano-2-ol) é utilizado como agente solubilizante (matéria prima) e sanitizante no mercado farmacêutico devido a sua alta pureza, e este é obtido a partir da acetona ¹.

2.2.1. Análise de impurezas

O “*Guia Q3D(R1) do ICH*” é um documento desenvolvido pelo Grupo de Trabalho Especializado do ICH (Conselho Internacional para Harmonização de Requisitos Técnicos para Medicamentos de Uso Humano) base ⁸ para a avaliação da toxicidade e para o estabelecimento de uma Exposição Diária Permitida (EDP) para cada elemento que suscita apreensão de natureza toxicológica; e a aplicação de uma abordagem com base no risco para controlar as impurezas elementares em produtos medicinais ⁹.

As impurezas elementares em produtos medicinais podem surgir de diversas fontes; podem ser catalisadores residuais que foram adicionados intencionalmente na

síntese, ou podem estar presentes como impurezas (por exemplo, por meio de interações com equipamento de processamento ou sistemas de fecho dos recipientes, ou por estar presentes em componentes do produto medicinal). Devido ao fato de que as impurezas elementares não oferecem qualquer benefício terapêutico ao paciente, seus níveis no produto medicinal devem ser controlados dentro dos limites aceitáveis. Considera-se que a EDP estabelecida neste guia protege a saúde pública para todas as populações de pacientes. Em alguns casos, podem ser garantidos níveis mais baixos de impurezas elementares quando os níveis abaixo dos limiares de toxicidade mostraram impactar em outros atributos de qualidade do produto medicinal (por exemplo, degradação catalisada do elemento de substâncias medicinais). Além disso, para elementos com EDP elevada, outros limites podem ter que ser considerados, a partir de uma perspectiva de qualidade farmacêutica, e outros guias devem ser consultados (por exemplo, o Q3A do ICH) ⁹.

2.2.1.1. Toxicidade, Classes e Limites

A presença de algumas impurezas orgânicas e elementares em insumos, excipientes e amostras farmacêuticas são perigosos, inerentemente tóxicos ao corpo humano, e sua presença pode prejudicar a estabilidade dos medicamentos. Além da possibilidade de causar alguns efeitos colaterais indesejados a quem os consumir quando submetidos a uma exposição maior que a permitida pelos órgãos reguladores ¹⁰.

Em 1908 a USP introduziu a análise referente à identificação de impurezas elementares em produtos farmacêuticos com a publicação do capítulo “ Heavy Metals” (Metais Pesados). O teste se baseava na precipitação de 10 elementos: prata (Ag), arsênio (As), bismuto (Bi), cádmio (Cd), cobre (Cu), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), chumbo (Pb), estanho (Sn) e antimônio (Sb). O resultado obtido com a precipitação de cátions dos elementos presentes na amostra na forma de sais de sulfeto em solução aquosa era comparado visualmente com uma solução padrão de Pb (II) para determinar o cumprimento do limite na determinação de contaminantes inorgânicos. Pelo mesmo, foram estabelecidos os limites de conformidade de elementos como arsênio, bismuto, cádmio, cobre, estanho, mercúrio e molibdênio. Com exceções de arsênio (As) e chumbo (Pb), todos os demais elementos conhecidos como catalisadores metálicos são denominados metais de transição, que por sua vez são largamente utilizados na indústria farmacêutica e seus fornecedores⁹.

O “*Guia Q3D(R1) do ICH*” apresenta o esquema de classificação que tem por foco a avaliação do risco quanto aos elementos que são os mais tóxicos ⁸. A classificação de toxicidade dos elementos está representada no Quadro 1.

Quadro 1. Classificação do Elemento segundo o “Guia Q3D(R1) do ICH”.

Classe	Elementos	Características
1	As, Cd, Hg e Pb	Alta toxicidade para humanos; tem pouca ou nenhuma utilidade na fabricação de produtos farmacêuticos. Quando encontrados, em insumos e produtos farmacêuticos geralmente é oriunda de contaminações dos excipientes ou de sua rota produtiva. Estes elementos são onipresentes na natureza e devem ser avaliados em todas as avaliações de risco.
2	2 A	Conhecidos por serem tóxicos ao ser humano e possuem uma alta probabilidade de estarem presentes nos medicamentos, pois são encontrados em materiais como aço inoxidável e outros materiais utilizados no processo de fabricação. Com isso devem ser avaliados em todas as avaliações de risco.
	2 B	Conhecidos por serem tóxicos ao ser humano e possuem probabilidade reduzida de ocorrência em medicamentos. Normalmente são encontrados em baixa abundância na natureza e tem baixo potencial para ser co-isolado com outros materiais. Estes podem ser excluídos da análise de risco, exceto quando os mesmo sejam intencionalmente adicionados.
3	Ba, Cr, Cu, Li, Mo, Sb e Sn	Estes elementos possuem toxicidade relativamente baixa quando administrados por via oral, porém são considerados tóxicos em outras rotas de administração. Com isso, deve-se exigir serem considerados na análise de risco para medicamentos de administração por vias inalatórias e parentais quando. Já para rotas orais devem ser considerados apenas em casos de adição intencional.
Outros elementos	Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, W e Zn	Algumas impurezas elementares nas quais os PDE's não tenham sido estabelecidos devido às baixas toxicidades conhecidas. Importante ressaltar que apesar de terem baixa toxicidade, estes elementos podem comprometer funções importantes do organismo como.

Fonte: adaptado de THOMAS, 2018 ⁹.

2.3.Procedimentos de preparo de amostra

2.3.1. Calcinação

A análise térmica compreende um conjunto de técnicas que medem a variação em uma propriedade física de uma amostra submetida a uma programação controlada de temperatura, como foi definido por MacKenzie. Dentre as técnicas de análise térmica a mais usadas é a termogravimetria (TG), a qual acompanha a variação da propriedade

física massa, enquanto a amostra é aquecida. O tempo de queima das amostras em mufla pode ser drasticamente reduzido devido a exposição da amostra ao oxigênio do ar ¹⁰.

A perda de massa pode ser relacionada com muitos fenômenos, como desidratação, sublimação, decomposição, entre outros, que podem servir para diferentes aplicações, resumidas por Ionashiro et al, 2005 ¹¹. Os procedimentos didáticos sugerem a decomposição das amostras pela queima da matéria orgânica em mufla por longas horas a 800 °C ao ar ¹⁰.

Os procedimentos de preparo da amostra realizados por calcinação resultam em uma quantidade menor de resíduos da matriz nas soluções, diminuindo as interferências nas determinações ¹². Uma amostra quando submetida a calcinação em mufla sofre diminuição de sua massa inicial devido a decomposição da matéria orgânica, resultando no teor de cinzas/inorgânicos que podem ser solubilizados em meio ácido e quantificados.

Na literatura é possível encontrar métodos de decomposição por via seca para diferentes tipos de matriz de amostras. Esses procedimentos também são chamados de combustão e recomendados para decomposição de amostras orgânicas, pois devido à alta temperatura empregada ocorre a oxidação completa dos compostos orgânicos. O carbono presente na amostra converte-se em CO₂, o hidrogênio em H₂O e o nitrogênio em óxidos de nitrogênio ou N₂, enquanto que os demais elementos presentes podem ser transformados em diferentes compostos inorgânicos (óxidos e sais) ¹². Embora o procedimento de calcinação resulte em uma matriz livre de compostos orgânicos, o aquecimento pode causar a volatilização de alguns analitos como o chumbo (Pb) e arsênio (As), por exemplo, diminuindo a recuperação.

Um teste de metodologia realizado para uma amostra que apresentava matéria orgânica como composto majoritário, utilizou a calcinação em mufla conforme a “ASTM UOP Method 391-09” ¹² para quantificar alguns elementos químicos como o ferro (Fe), níquel (Ni) e cromo (Cr) por ICP MS. No trabalho citado, o tempo necessário para a decomposição foi longo e o procedimento adotado resultou em uma solução límpida, pois o resíduo obtido no cadinho foi completamente solúvel em ácido nítrico diluído ¹².

Em outro trabalho foi determinado o teor de cromo (Cr), ferro (Fe) e níquel (Ni) em óleos comestíveis comparando a extração por ultrassom, digestão por via seca e extração em meio de emulsão, que foi considerado rápido, simples e que produziu boas recuperações ¹³.

2.3.2. Diluição

A concentração de um analito é determinada por métodos seletivos e quantitativos. Quando uma solução é diluída, seu volume é aumentado e a concentração conseqüentemente é diminuída, porém a quantidade total do soluto/analito permanece constante. Duas soluções de concentrações diferentes, mas com a mesma quantidade de soluto, devem estar relacionadas ¹⁴. Logo, diluir uma amostra significa diminuir sua concentração. A diluição é usualmente utilizada em métodos quantitativos quando há uma faixa de trabalho definida e a concentração na amostra está fora desta faixa, sendo necessário diminuir o teor do analito na solução analisada.

A diluição também é utilizada com o objetivo de diminuir a interferência da matriz nos casos de análise direta nos equipamentos, por exemplo. Uma amostra majoritariamente orgânica pode ser diluída a fim de diminuir a concentração destes compostos orgânicos na solução final da amostra.

A solubilidade dos acetatos de butila (etanoato de butila) e de etila (etanoato de etila – CAS 141-78-6) em água pura e várias soluções aquosas de baixa viscosidade foi investigada em um estudo do efeito da temperatura e da adição de açúcares na solubilidade destes acetatos em meio aquoso ¹⁵. Com base neste trabalho, é possível observar que, seguindo os dados da literatura, a solubilidade de ambos os acetatos de maneira geral diminui com o aumento da temperatura da solução. Portanto, a elevação da temperatura afeta negativamente a solubilidade dos ésteres. Apenas alguns dados de solubilidade dos acetatos em estudo são passíveis de comparação com a literatura e para acetato de butila (etanoato de butila) foram encontrados dados apenas a 25°C¹⁵.

Em outro trabalho, utilizou-se dois tipos plantas (espécies vegetais – *Erica andevalensis* e *Cistus ladanifer*) para remoção de metais em águas residuais e um dos objetivos era utilizar os compostos destas plantas em solventes orgânicos de forma a testar a sua eficácia para remoção/recuperação de metais pela técnica de extração por solvente (extração líquido-líquido). O acetato de butila (etanoato de butila) foi utilizado como um dos solventes de extração e a conclusão obtida pelo autor foi que a adição de compostos fenólicos transferidos para outros solventes orgânicos menos solúveis em água que o acetato de etilo (butirato de etilo, acetato de butilo, decanol e octanol) não apresenta seletividade e baixas eficiências de remoção de zinco e ferro ¹⁶. Uma possível justificativa para baixa eficiência no processo de remoção dos metais, pode ser a baixa solubilidade

do solvente orgânico em meio aquoso, além da possível incompatibilidade química entre o solvente orgânico e os componentes inorgânicos ¹⁶.

2.3.2. Digestão assistida por radiação micro-ondas

A digestão se refere a um processo mais complexo quando comparado ao processo de dissolução e se baseia na remoção da matéria orgânica e na solubilização dos analitos através da aplicação de altas temperaturas e/ou maior pressão. A amostra é oxidada através do emprego de ácidos inorgânicos e com alto poder oxidante, gerando espécies solúveis em água. Pelo fato da radiação micro-ondas ser transferida de forma direta e ter uma distribuição homogênea para as moléculas da solução contida nos frascos que são mantidos em um sistema de alta pressão e temperatura, a digestão assistida por radiação micro-ondas é muito utilizada para o preparo de amostras. Isso implica em um processo de digestão mais rápido quando comparado a métodos que se baseiam no aquecimento por condução, tais como chama e bloco digestor. A digestão assistida por radiação micro-ondas pode ser realizada em frasco aberto ou fechado, sendo o frasco fechado utilizado principalmente para amostras que apresentam maior quantidade de compostos orgânicos e quando se pretende determinar analitos voláteis ¹⁷.

Geralmente, as técnicas espectroscópicas atômicas funcionam melhor quando o analito é apresentado como uma espécie iônica inorgânica dissolvida em um ácido mineral diluído. Por esta razão, as técnicas de preparação de amostras para espectroscopia atômica visam preparar soluções ácidas uniformes dos mais diversos tipos de amostras ¹⁸. Procedimentos de digestão assistidos por radiação micro-ondas têm sido implementados em laboratórios de preparo de amostras como uma alternativa rápida e segura aos procedimentos convencionais de digestão ¹⁹.

A tecnologia atual pode ser dividida em sistemas com cavidade, que geralmente são operados sob altas pressão e temperatura²⁰. Sistemas com radiação focalizada, que envolviam operação à pressão atmosférica foram descontinuados pelos fabricantes. Atualmente está no mercado sistema com radiação focalizada para sínteses (Discover, CEM Corporation).

De uma maneira geral, pode-se afirmar que aquecimentos por radiação micro-ondas proporcionam digestões mais rápidas e seguras do que aqueles baseados em aquecimento "convencional", quando realizados em equipamentos adequados para este fim. As relações teóricas, que regem a interação da radiação micro-ondas com a amostra e com

os reagentes utilizados para a digestão são basicamente aquelas que, de uma forma geral, regulam a interação entre matéria e energia. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas e, como tal, são portadoras de energia. Cobrem uma faixa de frequências do espectro eletromagnético que varia de 300 a 300.000 MHz²⁰.

A migração iônica consiste no movimento eletroforético dos íons dissolvidos de um lugar para outro no interior da solução da amostra. O movimento dos íons é causado pela interação entre as espécies iônicas e o campo magnético oscilante das micro-ondas. O uso de recipientes fechados para digestões com micro-ondas, tem sido inevitavelmente recomendado nos casos em que é preciso aproveitar o efeito de altas temperaturas para dissolver amostras de "difícil" decomposição, nas quais se pretende determinar componentes voláteis²⁰.

O sistema de digestão por micro-ondas utilizado para a realização dos testes de preparo das amostras, é um equipamento da Anton Paar® (Figura 3) modelo Multiwave 5000 rotor 20SVT capaz de operar com 20 frascos de 50 mL composto por PTFE-TFM, resistente a ácido fluorídrico e com sistema de controle de temperatura individual por cada frasco através de um sensor de infravermelho²¹.



Figura 3. Sistema de digestão por micro-ondas Anton Paar®²¹.

Neste sistema de digestão por micro-ondas (Figura 3) é possível preparar amostras com reatividade variável em um único ciclo, visto que o sistema de controle de temperatura é individualizado e o equipamento conta com uma tecnologia “SmartVent” para liberação confiável de sobrepressão²¹.

Na literatura, encontram-se trabalhos que discutem estratégias analíticas para a determinação de elementos químicos por espectrometria de emissão óptica com plasma

indutivamente acoplado (ICP OES), após preparo da amostra por digestão assistida por radiação de micro-ondas. A radiação micro-ondas propicia maior o número de colisões entre as moléculas, tanto pelo efeito eletroforético quanto pela rotação do dipolo, favorecendo o aquecimento dos ácidos/misturas oxidantes no meio reacional e propiciando a digestão de amostras de matrizes complexas²². Este procedimento de submeter amostras orgânicas à digestão assistida por radiação micro-ondas resulta em uma matriz com menores teores de carbono, que poderia vir a causar interferências na análise elementar por ICP OES.

O método de preparo de amostras para análise elementar assistido por radiação micro-ondas é amplamente utilizado em diversas matrizes²³ e algumas aplicações estão apresentadas na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Aplicações selecionadas de trabalhos com ácido nítrico diluído²³.

Amostra	Reagentes	Analitos	Deteção
Plantas usadas como forrageiras	250 mg de amostra; 2 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 1 mL de H ₂ O ₂ (30%)	Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S e Zn	ICP OES
Café em pó	250 mg de amostra; 7 mL de solução 3,5 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 1 mL de H ₂ O ₂ (30%)	Ba, Cu e P	ICP OES
Grão de soja; sangue bovino; músculo bovino e víscera bovina	200 mg de amostra; 2 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 1 mL de H ₂ O ₂ (30%)	Ca, Fe, K, Mg, P e Zn	ICP OES
Fígado e músculo bovino	500 mg de amostra; 6 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 5 bar de O ₂	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn	ICP OES
Leite em pó integral; leite em pó desnatado; proteína de leite	500 mg de amostra; 6 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 5 bar de O ₂	Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Pb e Zn Hg	ICP OES ICP-MS
Folhas de macieira, folhas de pessegueiro, acícula de pinho, folhas de oliveira e orégano	500 mg de amostra; 6 mL de solução 3 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 7,5 bar de O ₂	Al, Ca, Fe, K, Mg e Na	ICP OES
Graxas lubrificantes	0,1-1,0 g/4 mL de HNO ₃ , HCl ou outro ácido inorgânico apropriado	Sistema fechado com frascos de PTFE, TFM ou PFA com sistema de alívio de pressão (pressão de 30 bar); 125 W por 15 min e 190 W por 15 min	Al, Ba, Ca, Fe, Li, Mg, Mo, Na, P, S, Sb, Si e Zn

2.4. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A quantificação de constituintes inorgânicos pode ser determinada por técnicas de absorção e emissão atômica/iônica. Para determinação de baixas concentrações é necessária a utilização de técnicas que apresente boa sensibilidade, realize medições precisas e exatas ²⁴. A capacidade multielementar do ICP OES é uma das mais importantes características desta técnica ²⁵.

A técnica é utilizada no Brasil desde a década de setenta quando foram instalados os primeiros equipamentos de ICP OES ²⁴. Desde então seus componentes ópticos e sistemas de detecção vem sendo aprimorados, a fim de se obter resultados mais exatos e precisos.

A amostra é introduzida no plasma sob a forma de solução nebulizada através da utilização de um sistema de introdução constituído de bomba peristáltica, nebulizador e câmara de nebulização. Inicialmente um átomo de um elemento químico no estado fundamental (elétrons encontram-se nos orbitais mais próximos ao núcleo, em níveis energéticos mais baixos ²⁴) e na forma gasosa recebe uma quantidade de energia que é capaz de torna-lo excitado. Este átomo absorve radiação de um determinado comprimento de onda e o elétron mais externo é promovido para uma configuração menos estável. Como o estado excitado é instável, o átomo após absorver a radiação retorna ao estado de energia mais estável, liberando a energia adquirida sob forma de radiação (luz), com comprimento de onda diretamente relacionado com a transição eletrônica que ocorreu. Este processo é denominado emissão óptica e, assim sendo, a espectrometria de emissão baseia-se na propriedade dos átomos neutros ou íons em estado gasoso de emitir, quando excitados termicamente ou eletricamente, radiações com comprimentos de onda característicos nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. A radiação emitida em cada comprimento de onda permite identificar o elemento emissor, sendo que a medida da intensidade da radiação permite a determinação da concentração do elemento presente na amostra ²⁴.

Cada elemento possui sua identidade espectral, isso significa que cada átomo neutro ou íon no estado gasoso irá excitar e voltar ao estado fundamental de forma diferente. O espectro de emissão de um elemento é o conjunto das radiações emitidas por uma espécie presente na amostra ²⁴. A presença de muitas linhas iônicas e atômicas no espectro de emissão do ICP OES torna a coincidência de linhas um problema de interferência espectral, resultando em erros nas medições quando outras espécies

presentes na amostra apresentam linhas espectrais próximas ao analito ²⁴. A maioria das linhas de emissão usadas analiticamente em ICP OES encontram-se na região entre 190 a 450 nm do espectro eletromagnético, sendo os espectrômetros otimizados para operar nessa região ²⁶.

O plasma é um gás parcialmente ionizado, produzido a partir de uma descarga em uma corrente de gás inerte (argônio), mediante aquecimento por indução em um conjunto concêntrico de tubos de quartzo (tocha) localizado entre uma bobina de indução ligada a um gerador de radiofrequência, operando com frequência e potência apropriadas ²⁴.

Em torno da tocha encontra-se a bobina de indução (Figura 4) a qual é refrigerada internamente por gás ou água. A bobina de indução é responsável por manter o plasma devido ao acoplamento da radiofrequência, cuja frequência usada em plasma de argônio é 27 ou 40 MHz, enquanto que a potência pode variar de 800 a 1500 W. Um campo eletromagnético oscilante é gerado quando é aplicada uma corrente elétrica na bobina de indução. Por esse campo eletromagnético passa o argônio que gera o plasma, o qual é iniciado pelo auxílio de uma bobina de Tesla que libera uma descarga elétrica na região de entrada do argônio na tocha, fazendo com que uma fração deste seja ionizada, tornando o mesmo condutivo, antes que este alcance o campo magnético. Ao atingir o campo magnético, os elétrons e íons no gás condutivo são forçados a seguir percursos anulares e aleatórios dentro da tocha (na região circundada pela bobina de indução), havendo um grande número de choques e aquecimento por colisões entre as espécies existentes. Os átomos de argônio neutros que são continuamente introduzidos no plasma sofrem colisões com as partículas carregadas que se movem no plasma, aumentando as suas temperaturas. Ocorre também transferência de energia entre as espécies presentes, ionizando o argônio e assegurando assim a continuidade do plasma. O aquecimento gerado nessas colisões pode elevar a temperatura do plasma a 10.000 K, o que garante a completa atomização e/ou ionização da maioria dos elementos presentes ²⁴.

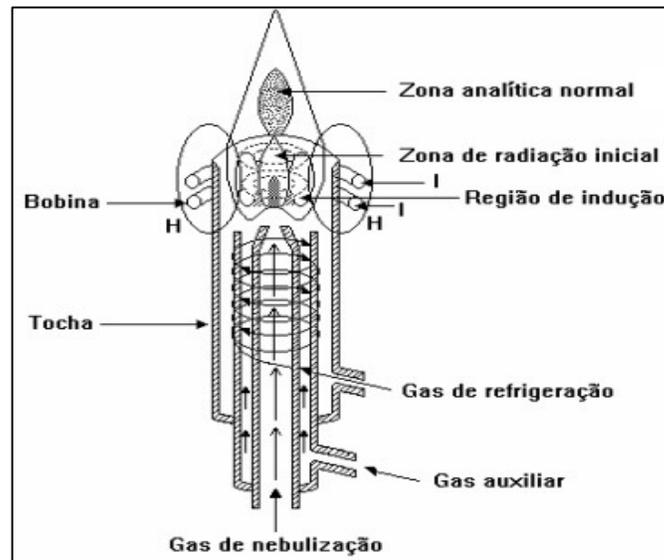


Figura 4. Representação de uma tocha de ICP OES ²⁷.

NOTA: H representa o campo magnético induzido e I a bobina de indução.

Na Figura 5 é mostrada uma representação esquemática da introdução da amostra no plasma em ICP OES. Inicialmente, a solução da amostra é bombeada para o nebulizador por uma bomba peristáltica através de um tubo capilar (flexível), cuja vazão pode ser variada ²⁴. A fase de introdução da amostra é considerada uma das principais etapas da análise, pois afeta a precisão e também a exatidão dos resultados a serem gerados na análise ²⁸.

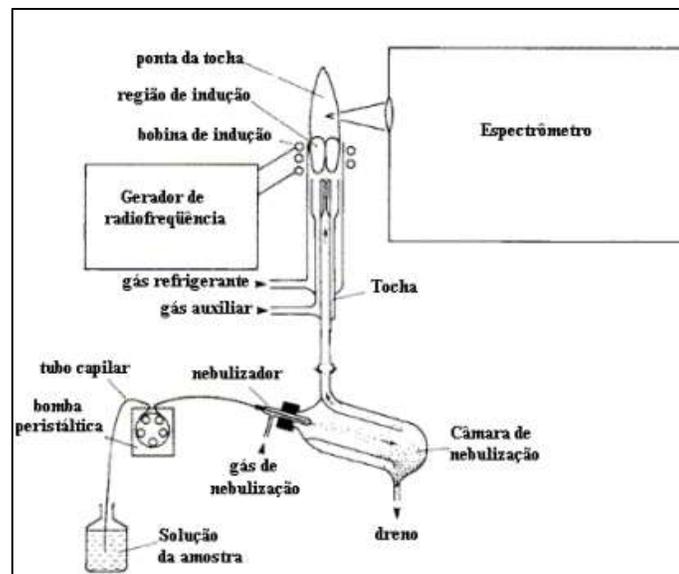


Figura 5. Representação do sistema de introdução de amostra ²⁴.

Após a inserção da amostra através do sistema de introdução, o nebulizador converte a amostra líquida em gotículas dispersas em gás (aerossol) e as partículas são separadas/homogeneizadas por uma câmara de nebulização, ou seja, apenas uma fração da amostra é efetivamente introduzida no plasma ²⁵. Gotículas do aerossol de tamanhos uniformes são dessolvatadas no plasma à alta temperatura, removendo o solvente da amostra resultando em partículas de sais microscópicas ²⁴.

No plasma os átomos e íons vão sofrer as transições eletrônicas e os sinais resultantes das mudanças serão medidos por um detector que converterá o sinal elétrico em concentração através do software do equipamento (Figura 3). A radiação emitida é direcionada para o sistema óptico do espectrômetro, constituído de uma fenda de entrada que seleciona a radiação que preenche a fenda, a qual deve estar alinhada para focalizar a região do plasma onde a emissão do analito é maior e a intensidade do sinal de fundo menor. Um espelho colimador é necessário para produzir um feixe paralelo que atinge o elemento dispersivo (grade, rede ou prisma) que separa as radiações por comprimentos de onda ²⁶.

O plasma possui a vista radial ou axial. Quando a vista do plasma é radial apenas um pequeno ângulo da radiação é focalizado, o qual está disposto de maneira perpendicular em relação ao canal central do plasma na zona analítica normal (Figura 3). Na vista axial, o plasma é visto ao longo do seu canal central ²⁶. Alguns instrumentos apresentam a configuração com ambas vistas: axial (a radiação emitida é focalizada pelo sistema óptico ao longo do canal central do plasma – menor limite de detecção e efeito de matriz mais acentuado devido a detecção de toda a radiação emitida pela amostra/matriz) e radial (apenas uma pequena parte da radiação é focalizada – efeito de matriz diminuído, visto que parte da emissão proveniente da matriz não é vista) ²². A radiação eletromagnética é coletada e separada com a ajuda de ótica difrativa e a intensidade da luz emitida é medida por um detector de resposta rápida do tipo CCD (dispositivo de carga acoplada) ou CID (dispositivo de injeção de carga) que tem a função de converter a energia luminosa (fótons) a partir de emissões de analitos geradas no plasma em um sinal elétrico que pode ser quantificado. Os comprimentos de onda são usados para a identificação dos elementos, enquanto que a intensidade da radiação é proporcional a concentração do analito de interesse presente na amostra analisada ²⁶. A intensidade de uma linha de emissão em ICP OES depende do número de átomos ou íons emitindo sob as condições experimentais escolhidas para serem usadas durante a análise ²⁸.

No desenvolvimento de um método para a determinação de impurezas inorgânicas, os principais parâmetros a considerar no equipamento no momento dos ajustes a avaliação de desempenho do mesmo são: a sensibilidade, o limite de detecção, a precisão, a exatidão, a estabilidade da linha de base (drift), a interferências espectrais incluindo nestes as características do espectrômetro, como a resolução e a faixa analítica utilizada para análise ²⁵. A Figura 6 representa o instrumento ICP OEs “Agilent 5110®” utilizado para o desenvolvimento desta dissertação.



Figura 6. Representação ICP OES Agilent 5110 ²³.

A introdução direta de solventes orgânicos contendo carbono pode resultar em interferentes na análise, devido a combustão incompleta da matéria orgânica ²⁹.

Os solventes orgânicos podem ser consideravelmente mais voláteis do que soluções aquosas e a alta pressão de vapor de alguns solventes, mesmo à temperatura ambiente, pode perturbar ou mesmo extinguir o plasma. Em análises de rotina de tais solventes, é essencial que a pressão de vapor seja controlada pelo resfriamento da câmara de pulverização, onde a amostra de aerossol é gerada. Isto pode ser controlado por meio de um dispositivo Peltier que controla a câmara de pulverização para uma temperatura selecionada, geralmente entre 0 e - 5°C. Um dispositivo Peltier é usado porque tem eficiência de transferência de calor superior em comparação com uma camisa de água, permitindo rápido resfriamento e operação estável em temperaturas tão baixas quanto -5 °C. Nessas baixas temperaturas a pressão de vapor até mesmo do solvente mais volátil (como a acetona) é suficientemente reduzida para permitir a operação estável do plasma ³⁰.

A estabilidade do plasma e a sensibilidade, para a análise de amostras de solventes orgânicos pode ser otimizada aumentando a potência de radiofrequência para 1,5 a 2 kW.

Estudos mostraram que a estabilidade do plasma na presença de solventes orgânicos depende dos fenômenos de transporte, gradientes de temperatura no plasma e da eficiência de nebulização, sendo assim, é possível prever as condições operacionais para o tipo de solvente escolhido ³⁰.

O plasma na análise por ICP OES é sensível à presença de altas concentrações de compostos orgânicos (compostos majoritariamente constituídos por carbono), devido a interferência espectral causada por este elemento. Moléculas de C poderão sofrer oscilações quando solventes orgânicos são introduzidos no plasma e as moléculas de NO, OH e N₂ realizam movimentos rotacionais, produzindo bandas de emissão e ocasionando interferência na linha analítica. Essa interferência é facilmente reconhecida e pode ser corrigida pelo fato das intensidades de emissão das espécies envolvidas serem praticamente constante. No entanto, a presença de bandas de emissão e alto sinal de fundo prejudicam o LD ³¹.

A introdução de grandes quantidades de compostos orgânicos não decompostos pode causar entupimento do sistema, instabilidade do plasma e intensificação da emissão de fundo quando técnicas baseadas em ICP são usadas. A literatura indica que valores de teor de carbono residual (CCR) de até 12 – 13% (p/p) não causam interferência na recuperação dos elementos ³².

2.4.1. Acessórios para determinação de impurezas inorgânicas em matriz orgânica por ICP OES

Com o desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas analíticas, novos acessórios foram projetados para diferentes aplicações em diferentes matrizes. O fabricante do equipamento utilizado ICP OES Agilent 5110 ® fornece diferentes kits para a determinação de compostos inorgânicos em amostras de solventes voláteis.

O Kit de introdução de amostras orgânicas voláteis para Agilent série 5000 RV ICP OES inclui nebulizador Conikal®, vidro, série U, tocha totalmente desmontável com conjunto de tubos externos orgânicos e injetor de diâmetro interno de 0,8 mm (Figura 7) e tubos de amostras e resíduos resistentes a solventes ³³.



Figura 7. Tocha desmontável 0,8mm para análise de orgânicos.

Quando solventes orgânicos são analisados, o carbono presente no aerossol da amostra pode se depositar no cone de amostragem, causando instabilidade e desvio de sinal. Para evitar a deposição de carbono durante a análise de solventes como o isopropanol, o oxigênio pode adicionado ao gás carreador (argônio, por exemplo) para oxidar o carbono no plasma ³⁴.

Os solventes orgânicos também causam uma pressão de vapor de solvente muito alta na câmara de pulverização, levando à instabilidade do plasma. Reduzir pressão de vapor do solvente e garantir ignição de plasma confiável e operação, a temperatura da câmara de nebulização pode reduzida para abaixo zero graus ³⁴. O IsoMist peltier ® (Figura 8) é um acessório que pode ser acoplado a câmara de nebulização e tem a função de mantê-la refrigerada, controlando com precisão a temperatura do sistema de introdução da amostra. Isso proporciona excelente estabilidade a longo prazo até mesmo para as matrizes mais difíceis, incluindo solventes orgânicos voláteis e amostras de óleo viscoso. A temperatura programada é controlada usando um dispositivo peltier que fornece a capacidade de aquecer ou resfriar o sistema de introdução da amostra e manter uma temperatura estável ³⁵.



Figura 8. IsoMist peltier ®.

2.5.Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008.

Revisão 09 – JUN/2020

Segundo o documento “*DOQ-CGCRE-008*”, um método criado/desenvolvido pelo próprio laboratório deve ser validado com o objetivo de confirmar que o procedimento operacional é apropriado para o uso pretendido. A validação deve ser suficientemente abrangente para atender às necessidades de uma determinada aplicação ou área de aplicação. O processo de validação de um método deve estar descrito em um relatório de validação, e os estudos para determinar os parâmetros de validação devem ser realizados com equipamentos e instrumentos dentro das especificações, funcionando corretamente e calibrados. Do mesmo modo, o responsável pela realização dos estudos deve ser competente na área e precisa ter conhecimento suficiente sobre o trabalho, sendo capaz de tomar as decisões apropriadas durante a realização do mesmo ³⁶.

2.5.1. Seletividade

A matriz da amostra pode conter componentes que interferem no desempenho da medição. Esses interferentes podem aumentar ou reduzir o sinal, comprometendo o resultado. Adicionalmente, a magnitude desse efeito também pode depender da concentração. Logo, no estudo de seletividade é necessário verificar a existência de efeito de matriz e uma forma de avaliar este efeito é preparar dois grupos de amostra de teste,

um com a matriz e o outro sem, ambos com a mesma concentração do analito em cada nível ³⁶.

Um método que produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito de outros é chamado seletivo e a partir da medição deve-se comparar estatisticamente os resultados com os testes F e *t*. Se o teste F (Snedecor) não for significativo, a matriz não causa efeito sobre a precisão (comparação entre a variância) por nível de concentração e se o teste *t* (Student) – comparação entre as médias - não for significativo, a matriz não causa efeito sobre o resultado, por nível de concentração ³⁶. Se o p-valor obtido no teste F for maior do que 0,05 (95% de confiança) o valor de H₀ não deve ser rejeitado e significa que as variâncias são supostamente iguais. Ao calcular o p-valor no teste *t* se o valor obtido for maior que 0,05 significa que existe uma diferença significativa entre as médias dos métodos de calibração.

2.5.2. Linearidade e faixa de trabalho

A linearidade de um procedimento analítico é a sua habilidade (dentro de uma dada faixa) em obter resultados os quais diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra ³⁶.

A faixa de trabalho de um procedimento analítico é o intervalo entre a menor concentração e a maior concentração de analito na amostra para a qual se demonstrou que o procedimento analítico tem um nível aceitável de precisão, exatidão e linearidade ³⁶.

A faixa linear de trabalho é por inferência a faixa de concentração do analito em que os resultados do método são proporcionais à concentração do analito, enquanto a sensibilidade analítica é a mudança na resposta do instrumento que corresponde a uma mudança na quantidade medida, sendo a inclinação da curva analítica. Já no limite inferior da faixa de concentração o fator limitante é o limite de quantificação ³⁶.

Os parâmetros de desempenho “faixa de trabalho”, “faixa linear de trabalho”, “sensibilidade”, “LD” e “LQ” estão demonstrados na Figura 9 a seguir.

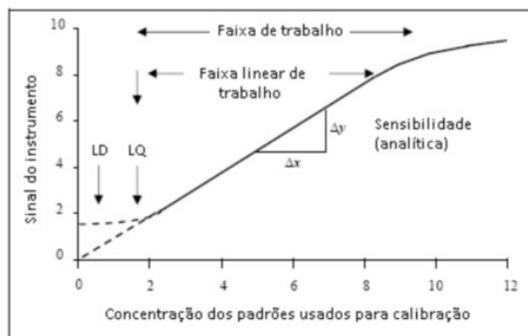


Figura 9. Exemplo de uma curva analítica com identificação dos parâmetros de desempenho ³⁶.

A quantificação requer que se conheça a relação entre a resposta medida e a concentração do analito, e uma curva de calibração analítica normalmente pode ser obtida pelo método dos mínimos quadrados (MMQ), no entanto isso depende da homocedasticidade do qual pode ser entendido como a variância constante dos erros experimentais. Com isso a curva pode ser descrita conforme a equação representada na Figura 10 a seguir.

$$y = ax + b$$

Onde: y é o sinal do instrumento
a é o coeficiente linear
x é a concentração dos padrões utilizados
b é o coeficiente angular da reta

Figura 10. Representação da equação da reta que relaciona o sinal medido com a concentração do analito.

2.5.3. Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) de um procedimento analítico individual é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições estabelecidas para o ensaio ³⁶. Assim, o limite de quantificação (LQ) pode ser definido como a menor concentração quantificada com precisão e exatidão adequadas. Uma forma de calcular o LDO e o LQO está representada na Figura 11.

$$LOD = 3,3 s/b$$

$$LOQ = 10 s/b$$

Onde: s é o desvio padrão da resposta do branco
b é o coeficiente angular da reta

Figura 11. Representação do cálculo para obtenção do LD e LQ de uma curva analítica.

Este método simplificado de estimativa do LOD e do LOQ possibilita a verificação se é possível a realização da determinação a níveis traço. Quando o branco não gera sinal, pode-se adotar para o valor de “s” o desvio padrão do menor nível da curva ³⁶.

2.5.4. Exatidão

A exatidão pode ser entendida como sendo um parâmetro que demonstra um grau de concordância entre um valor medido, ou seja, o resultado experimental e o valor tido como referência da medida. Tendo isso em vista a exatidão não é uma grandeza mensurável, então normalmente é estudado através de cálculos de recuperação ³⁶.

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo (spike). As amostras podem ser fortificadas com o analito em pelo menos três diferentes concentrações (baixa, média e alta – avaliando a abrangência da exatidão) da faixa de uso do método ³⁷. O cálculo da recuperação está representado na Figura 12 a seguir e o critério de aceitação está atrelado ao nível de concentração conforme a Figura 13.

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

Onde:
C1: concentração do analito na amostra fortificada.
C2: concentração do analito na amostra não fortificada.
C3: concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

Figura 12. Representação do cálculo de recuperação para avaliação da exatidão dos resultados a partir de uma curva analítica ³⁶.

Analito, %	Fração Mássica (C)	Unidade	Recuperação média, %
100	1	100%	98 – 102
10	10 ⁻¹	10%	98 – 102
1	10 ⁻²	1%	97 – 103
0,1	10 ⁻³	0,1%	95 – 105
0,01	10 ⁻⁴	100 ppm (mg/kg)	90 – 107
0,001	10 ⁻⁵	10 ppm (mg/kg)	80 – 110
0,0001	10 ⁻⁶	1 ppm (mg/kg)	80 – 110
0,00001	10 ⁻⁷	100 ppb (µg/kg)	80 – 110
0,000001	10 ⁻⁸	10 ppb (µg/kg)	60 – 115
0,0000001	10 ⁻⁹	1 ppb (µg/kg)	40 – 120

Figura 13. Representação do critério de aceitação para a recuperação ³⁶.

Com base na Figura 13, pode-se observar que quanto menor a concentração do analito, menor é o critério de aceitação para a recuperação, visto que concentrações mais baixas podem apresentar maiores erros analíticos.

2.5.5. Precisão

A precisão não é um parâmetro mensurado e baseia-se na proximidade entre os valores obtidos para as medidas de réplicas de preparo. Normalmente a repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade são utilizadas para expressar a precisão, sendo usualmente expressas pelo desvio padrão e coeficiente de variação. O coeficiente de variação (CV), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), é calculado conforme a Figura 14 a seguir.

<p style="text-align: right;">$CV = DPR = (DP / CMD) \times 100$</p> <p>Sendo:</p> <p style="padding-left: 40px;">DP é o desvio padrão; CMD é a concentração média determinada.</p>
--

Figura 14. Cálculo do desvio padrão relativo ³⁶.

A condição de repetibilidade de medição é a condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares em um curto período de tempo. As repetições devem ser independentes incluindo todas as etapas de preparo da amostra e curva analítica ³⁶. O critério de aceitação para a repetibilidade está representado na Figura 15 a seguir.

Analito %	Fração Mássica (C)	Unidade	DPR, %
100	1	100%	1,3
10	10 ⁻¹	10%	1,9
1	10 ⁻²	1%	2,7
0,1	10 ⁻³	0,1%	3,7
0,01	10 ⁻⁴	100 ppm (mg/kg)	5,3
0,001	10 ⁻⁵	10 ppm (mg/kg)	7,3
0,0001	10 ⁻⁶	1 ppm (mg/kg)	11
0,00001	10 ⁻⁷	100 ppb (µg/kg)	15
0,000001	10 ⁻⁸	10 ppb (µg/kg)	21
0.0000001	10 ⁻⁹	1 ppb (µg/kg)	30

Figura 15. Representação do critério de aceitação para a repetibilidade ³⁶.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Para os procedimentos de preparos das amostras, foram utilizados reagentes de alto grau de pureza. Os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados para o procedimento de preparo e calibração das amostras.

Reagente
Ácido clorídrico PA 37% (Merck®) CAS 7647-01-0
Ácido nítrico PA 65% (suprapur – Merck®) CAS 7697-37-2
Solução padrão para ICP de cromo 1000 mg/L (Specsol®)
Solução padrão para ICP de ferro 1000 mg/L (Specsol®)
Solução padrão para ICP de níquel 1000 mg/L (Specsol®)
Água ultra pura (resistividade é maior que 18,2 MΩ)

Para os diferentes testes de preparo foram utilizadas diferentes soluções partindo dos padrões e reagentes acima listados.

3.2. Amostras

As amostras de solventes orgânicos foram retiradas de tanques de armazenamentos por operadores treinados para o exercício dessa atividade. As amostras utilizadas para o desenvolvimento do projeto eram representativas e marcadas por lotes.

3.2.1. Acetato de Butila

Os procedimentos de preparo da amostra acetato de butila (etanoato de butila) foram desenvolvidos a partir da amostra obtida na planta industrial.

3.2.1.1. Procedimento de preparo de amostra

O preparo da amostra foi realizado de acordo com os diferentes procedimentos experimentais, conforme descrito a seguir.

3.2.1.1.1. Calcinação

Cerca de 5 g de amostra foram submetidas a evaporação no irradiador para evaporação dos compostos voláteis até 200°C. Após a concentração da amostra, a mesma foi submetida a calcinação em mufla até 550°C com uma rampa de aquecimento (Quadro 2). Ao resíduo de calcinação foram adicionados 10 mL de HCl 37% e a mistura foi mantida em chapa de aquecimento a 105°C até evaporação parcial do ácido.

Quadro 2. Programação de aquecimento – calcinação.

Tempo (h)	Temperatura (°C)
1	230
2	280
2	310
1	350
2	550

Após a solubilização do resíduo, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL e o volume completado com água, sendo a solução final analisada por ICP OES para a quantificação de ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni).

3.2.1.1.2. Diluição da amostra

Foram avaliadas diferentes diluições da amostra em meio aquoso acidificado. Foram avaliadas as diluições a 1%, 5% e 10% da amostra, seguida da adição de 2 ml, 5

ml e 10 ml de HNO₃ concentrado (65% suprapur). O volume final foi ajustado com água deionizada para 100 ml.

NOTA: Foram obtidas misturas heterogêneas, portanto as misturas não foram utilizadas para a determinação dos constituintes inorgânicos, pois implicaria afetar a repetibilidade.

3.2.1.1.3. Digestão assistida por radiação micro-ondas

Cerca de 2,5 g de amostra foram transferidas diretamente para os frascos de digestão do micro-ondas. Foram adicionados 5 ml de HNO₃ concentrado e 17,5mL de água deionizada, e então o frasco foi fechado.

As soluções foram digeridas conforme programa de aquecimento representado na Tabela 3.

Tabela 3. Programa de aquecimento – Digestão assistida por radiação micro-ondas.

Temperatura (°C)	Tempo (Min.)
50	10*
50	20**
100	10*
100	20**

**tempo de aquecimento até a temperatura definida.*

*** tempo de permanência na temperatura definida.*

Após o procedimento de digestão e resfriamento das soluções, uma alíquota foi retirada e analisada por ICP OES para quantificação de ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni).

3.2.1.2. Avaliação de interferentes

Na análise de ICP OES, os comprimentos de onda são usados para a identificação dos elementos²⁵ e um teste visual foi realizado no branco de análise (água + ácido), na solução do padrão mais baixo, na solução do padrão intermediário da curva de calibração e na solução da amostra, a fim de observar sinais próximos as linhas espectrais dos analitos.

3.2.2. Isopropanol

O isopropanol (propano-2-ol) apresenta aproximadamente 60% de carbono em sua composição (com base em cálculos estequiométricos), portanto, a análise direta deste

solvente acarretaria problemas analíticos devido a interferências espectrais, de transporte e por alterações nas características do plasma ³⁸ causada pela concentração elevada de carbono.

Uma forma de avaliar a eficiência do processo de mineralização da fração orgânica nas amostras é a determinação do teor de carbono residual (CCR). O CCR é definido como a porcentagem (em massa) de carbono remanescente na amostra após o processo de decomposição, em relação ao conteúdo original de carbono na amostra antes do procedimento de digestão ³².

O procedimento de calcinação é comumente utilizado no preparo de amostras para a determinação de impurezas inorgânicas em matérias orgânicas, porém na literatura é possível encontrar estudos que discutem sobre a volatilidade de alguns elementos químicos. Em um trabalho de análise em diversas matrizes, observou-se a perda de aproximadamente 30% (em massa) de arsênio quando uma amostra foi submetida a calcinação em 550°C na mufla. Outros elementos também foram avaliados e as perdas foram de 2% (em massa) para o cádmio, 81% (em massa) para o mercúrio na temperatura de 110°C e 26% (em massa) para o cobalto ³⁹.

Para o preparo das amostras foram utilizados reagentes de alto grau de pureza. Os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Reagentes utilizados nos procedimentos de preparo e calibração de isopropanol.

Reagente
Ácido nítrico PA suprapur 65% (Merck®) CAS 7647-01-0
Água ultra pura (resistividade é maior que 18,2 MΩ)
Hidrogenoftalato/biftalato de potássio PA CAS 877-24-7
Isopropanol PA (Merck®) CAS 67-63-0
Solução padrão para ICP de arsênio 1000 mg/L (Specsol®)
Solução padrão para ICP de cádmio 1000 mg/L (Specsol®)
Solução padrão para ICP de cobalto 1000 mg/L (Specsol®)
Solução padrão para ICP de cromo 1000 mg/L (Specsol®)
Solução padrão para ICP de cobre 1000 mg/L (Specsol®)
Solução padrão para ICP de ferro 1000 mg/L (Specsol®)
Solução padrão para ICP de mercúrio 1000 mg/L (Specsol®)
Solução padrão para ICP de níquel 1000 mg/L (Specsol®)
Solução padrão para ICP de chumbo 1000 mg/L (Specsol®)
Solução padrão para ICP de paládio 1000mg/L (Specsol®)

Para os diferentes testes de preparo da amostra, foram utilizadas diferentes soluções partindo dos padrões e reagentes apresentados na Tabela 4. Os experimentos foram realizados a partir de uma amostra isopropanol obtida no processo de fabricação da planta industrial localizada na cidade de Paulínia –SP.

3.2.2.1. Método de calibração e preparo da amostra

O preparo das amostras foi realizado de acordo com diferentes procedimentos experimentais, conforme descrito a seguir.

3.2.2.1.1. Método de adição de padrão e diluição da amostra

A curva de calibração foi preparada adicionando alíquotas dos padrões dos analitos conforme a concentração teórica esperada, sob uma matriz de 5% da amostra em meio aquoso acidificado.

Uma alíquota de 5 ml de amostra de “*Isopropanol experimental*” foi transferida para um balão volumétrico de 100 ml. Neste balão foram adicionados 2 ml de HNO₃ e a solução foi avolumada com água.

3.2.2.1.2. Método de compatibilização de matriz e diluição da amostra

A curva de calibração foi preparada adicionando alíquotas dos padrões dos analitos conforme a concentração teórica esperada em uma matriz de 10% de *isopropanol PA* em meio aquoso acidificado.

Uma alíquota de 10 ml da amostra de isopropanol experimental foi transferida para um balão volumétrico de 100 ml. Neste balão foram adicionados 2 ml de HNO₃ e a solução foi avolumada com água.

3.2.2.1.3. Método de calibração e preparo por adição de padrão interno

A curva de calibração foi preparada adicionando alíquotas dos padrões dos analitos, conforme a concentração teórica esperada e 25 µL de paládio 1000 mg L⁻¹ em uma solução contendo 10% de isopropanol experimental em meio aquoso acidificado.

Uma alíquota de 10 ml da amostra de isopropanol foi transferida para um balão volumétrico de 100 ml. Neste balão foram adicionados 2ml de HNO₃ concentrado (65%) e a o volume foi completado com água.

3.2.2.1.4. Método de calibração em meio aquoso e preparo por digestão assistida por radiação de micro-ondas

A curva de calibração foi preparada diluindo os padrões dos analitos, conforme a concentração teórica esperada, em meio aquoso acidificado.

Alíquota de 10 ml de isopropanol foi transferida para balão volumétrico de 100 ml. Ao balão foram adicionados 2 ml de HNO₃ e a solução foi avolumada com água. A solução foi homogeneizada e uma alíquota de 15 ml foi transferida para o tubo reacional do forno de micro-ondas. A seguir foram adicionados 5 ml de HNO₃ e o frasco foi fechado e submetido a digestão micro-ondas conforme programa de aquecimento apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Programa de aquecimento – Digestão assistida por radiação micro-ondas.

Temperatura (°C)	Tempo (Min.)
50	10*
50	20**
100	10*
100	20**

*tempo de aquecimento até a temperatura definida.

** tempo de permanência na temperatura definida.

Após procedimento de digestão e resfriamento das soluções, uma alíquota foi retirada e analisada por ICP OES para quantificação dos analitos e carbono residual.

3.2.2.2. Procedimento de preparo – Carbono Residual

A curva de calibração foi preparada a partir do biftalato de potássio (204,22 g/mol) PA. Uma solução inicial de 10000 mg L⁻¹ foi preparada e esta foi diluída em meio aquoso acidificado de acordo com a faixa de trabalho definida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Acetato de Butila

4.1.1. Avaliação dos parâmetros operacionais e seleção do comprimento de onda

A definição da condição operacional a ser utilizada no ICP OES para a determinação de ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni) nas soluções obtidas através dos diferentes preparos da amostra acetato de butila (etanoato de butila) foi obtida através da alteração da vazão de gás no nebulizador, vazão de gás auxiliar, potência do plasma, tempo de estabilização e a vista (axial ou radial), avaliando a resolução e o sinal de fundo em diferentes comprimentos de onda para cada analito.

Na Tabela 6 é apresentada a condição ideal definida para a determinação de ferro, cromo e níquel na amostra de acetato experimental I com base nos testes realizados por ICP OES.

Tabela 6. Condições Operacionais para determinação de impurezas inorgânicas em Acetato de Butila (etanoato de butila).

Descrição	Condição
Potência da rádio frequência	1.20 (KW)
Tempo de estabilização	15 (s)
Vista	Radial
Vazão de gás no plasma	12,0 (L/min)
Vazão de gás auxiliar	0,8 (L/min)
Vazão de gás no nebulizador	0,8 (L/min)

Após a definição da condição operacional, definiu-se a linha espectral 267,716 nm para o cromo (Cr), 238,204 nm para o ferro (Fe) e 231,604 nm para o níquel (Ni).

A linearidade pode ser definida como sendo a capacidade do método de gerar resultados que são linearmente proporcionais à concentração do analito²⁷. Com base nos resultados obtidos, o coeficiente linear para todos os analitos apresentou-se acima de 0,9990. Para todos os analitos quantificados, a faixa de trabalho foi de 0,1 a 10,0 mg L⁻¹ considerando 4 níveis de concentração para construção da curva de calibração, construída

a partir da diluição da solução padrão de 1000 mg L⁻¹ de cada analito quantificado para a concentração de 0,1 / 0,5 / 1,0 / 10,0 mg L⁻¹ em meio 2% de HNO₃.

As observações visuais obtidas para a avaliação de interferentes em cada linha espectral utilizada estão representadas na Figura 16 a 18.

O teste foi realizado no branco de análise (água + ácido), na solução do padrão mais baixo, na solução do padrão intermediário da curva de calibração e na solução da amostra.

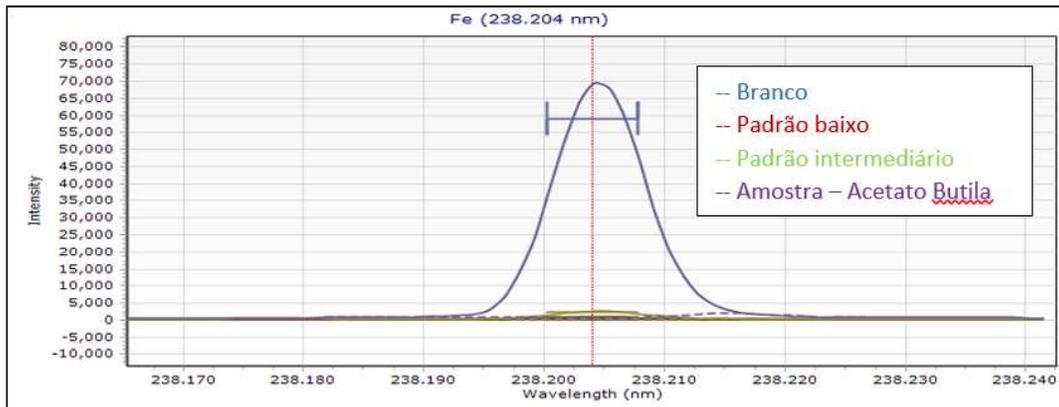


Figura 16. Scan obtido para a avaliação de interferentes no comprimento de onda 238,204 nm para o ferro (Fe).

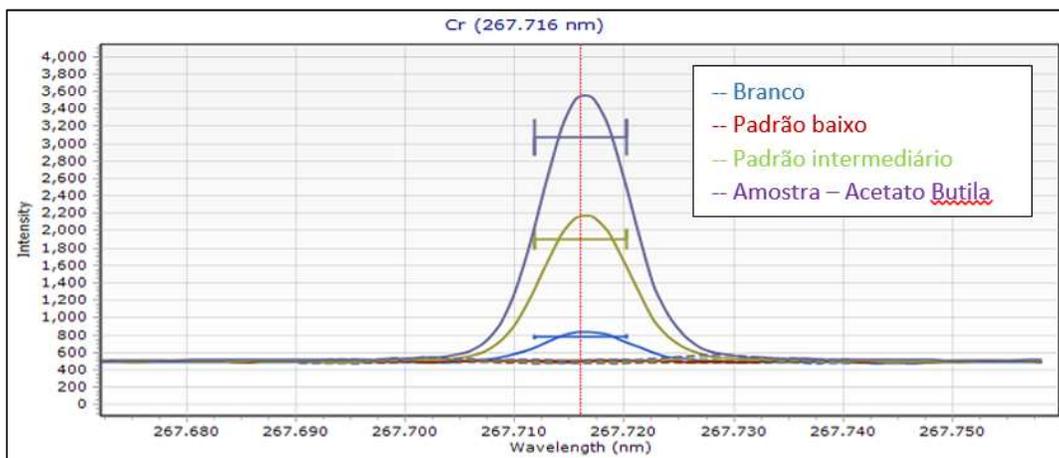


Figura 17. Scan obtido para a avaliação de interferentes no comprimento de onda 267,716 nm para o cromo (Cr).

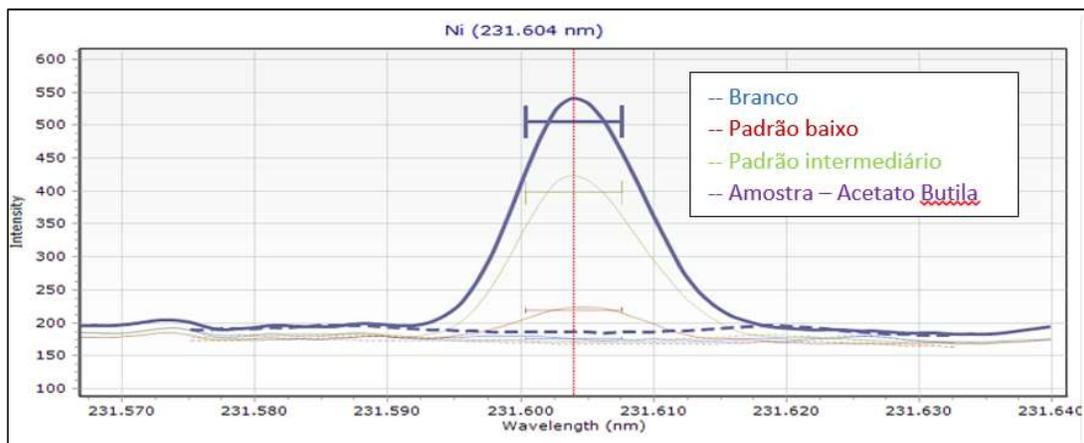


Figura 18. Scan obtido para a avaliação de interferentes no comprimento de onda 231,604 nm para o níquel (Ni).

Os desvios padrão relativos obtidos para três níveis de concentração dos analitos, na faixa de trabalho, estão $< 5\%$ para o ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni).

4.1.2. Avaliação do procedimento de preparo de amostra

4.1.2.1. Calcinação

O procedimento de calcinação e tratamento do resíduo em meio acidificado resultou na concentração de $1264,2 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro (Fe), $27,9 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo (Cr) e $15,6 \text{ mg L}^{-1}$ de níquel (Ni) na amostra de acetato de butila avaliada.

Com base nos resultados obtidos, pode-se observar que a amostra analisada apresenta o ferro como elemento majoritário entre os analitos quantificados. Esta amostra foi usada para a comparação entre os resultados obtidos por calcinação e digestão assistida por radiação micro-ondas.

4.1.2.2. Diluição

Devido à baixa solubilidade do acetato de butila (etanoato de butila) não foi possível a análise da amostra diluída em meio aquoso acidificado. As soluções e amostras heterogêneas não oferecem resultados quantitativos representativos, uma vez que não há garantia que os analitos estão disponíveis no meio analisado.

4.1.2.3. Digestão assistida por radiação micro-ondas

O procedimento de digestão assistida por radiação micro-ondas apresentou 1299,2 mg L⁻¹ de ferro (Fe), 33,6 mg L⁻¹ de cromo (Cr) e 17,8 mg L⁻¹ de níquel (Ni) na amostra de acetato de butila avaliada.

Pode-se observar que os procedimentos de preparo foram adequados para a amostra avaliada, apresentando resultados comparáveis. No entanto, maiores estudos devem ser realizados, com amostras distintas e repetições, para que seja possível uma avaliação estatística dos resultados.

4.2. Isopropanol

4.2.1. Avaliação do procedimento de preparo

A definição da condição operacional a ser utilizada no ICP OES para a determinação dos analitos nas soluções obtidas através dos diferentes preparos da amostra isopropanol experimental, foi obtida através da alteração da vazão de gás no nebulizador, vazão de gás auxiliar, potência do plasma, tempo de estabilização e a vista, avaliando a resolução e background em diferentes comprimentos de onda para cada analito.

A Tabela 7, a seguir, apresenta a condição ideal definida para a determinação de impurezas inorgânicas na amostra de isopropanol experimental com base nos testes realizados no equipamento ICP OES Agilent 5110®.

Tabela 7. Condições Operacionais para determinação de impurezas inorgânicas.

Descrição	Condição
Potência da rádio frequência	1.30 (kW)
Tempo de estabilização	20 (s)
Vista	Radial
Vazão do plasma	12,0 (L/min)
Vazão do gás auxiliar	1,0 (L/min)
Vazão do nebulizador	0,8 (L/min)

Após a definição da condição operacional, definiu-se o comprimento de onda utilizado para cada analito e estes estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Linhas espectrais empregadas para a determinação de impurezas inorgânicas em amostra de isopropanol.

Impureza Inorgânica	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb
Comprimento de onda (nm)	228,812	214,439	237,863	284,325	324,754	234,350	253,652	230,299	283,305

Na Tabela 9 são apresentadas as condições empregadas para a determinação de carbono residual após digestão assistida por radiação micro-ondas para a amostra de isopropanol.

Tabela 9. Condições operacionais para determinação de carbono residual em amostra de isopropanol digerida por radiação micro-ondas.

Descrição	Condição
Potência da rádio frequência	1.0 (kW)
Tempo de estabilização	20 (s)
Vista	Radial
Vazão do plasma	15,0 (L/min)
Vazão do gás auxiliar	1,5 (L/min)
Vazão do nebulizador	0,9 (L/min)
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica

Após a definição da condição operacional, definiu-se que a melhor linha espectral para a determinação de carbono residual, nas condições avaliadas, é 193,027 nm.

Os diferentes métodos de calibração foram avaliados em relação a linearidade e a recuperação para a determinação de arsênio, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, mercúrio, níquel, chumbo e antimônio. As curvas de calibração obtidas estão apresentadas nas Figuras 19 a 28.

A faixa de trabalho avaliada variou de 0,1 a 1,0 mg L⁻¹ de cada analito no meio da matriz avaliada. As figuras apresentam o valor do coeficiente linear e as Tabelas 14 a 26 apresentam os valores de recuperação para o ensaio realizado a partir do acréscimo de padrão sob a amostra, em cada condição de preparo, em três níveis diferentes de concentração dentro da faixa de trabalho definida.

A Figura 19 representa as diferentes curvas analíticas de calibração obtidas em diferentes métodos de calibração para a determinação de As.

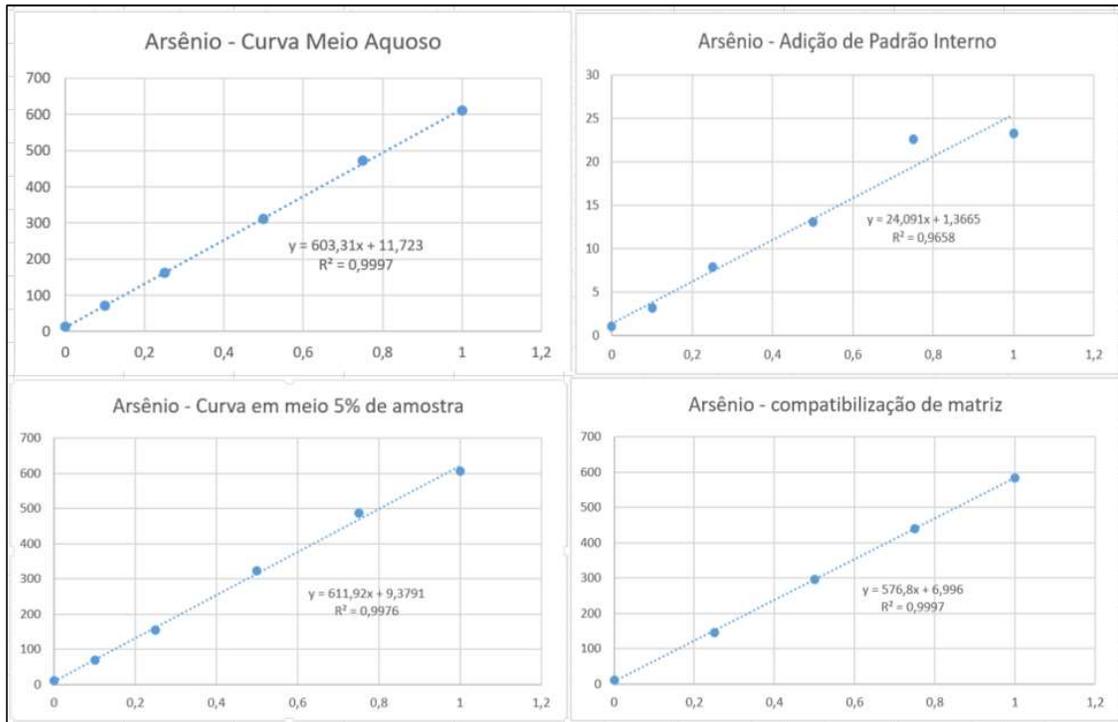


Figura 19. Comparação entre os diferentes métodos de calibração.

Para o ensaio de recuperação do As, foram obtidos os resultados apresentados no Tabela 10.

Tabela 10. Recuperação (%) para As nos diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados

As (mg L ⁻¹)	Curva meio aquoso	Curva Adição de PI	Curva 5% de amostra	Curva compatibilização de matriz
0,2	70,0	115	95,0	105
0,6	71,7	132	98,3	98,3
0,8	73,8	135	97,5	98,8

A Figura 20 representa as diferentes curvas analíticas de calibração obtidas em diferentes métodos de calibração para a determinação de Cd.

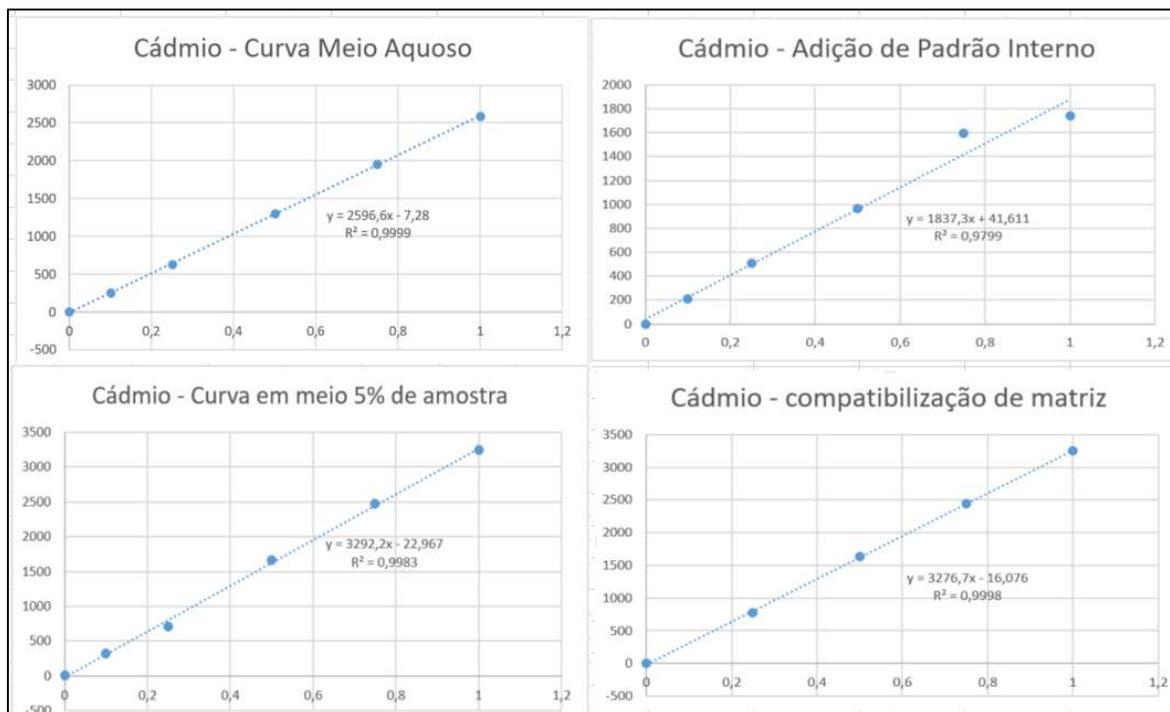


Figura 20. Comparação entre os diferentes métodos de calibração.

Os valores de recuperação do Cd com o emprego das diferentes estratégias de calibração estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Recuperação (%) de Cd para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados

Cd g L ⁻¹	Curva meio aquoso	Curva Adição de PI	Curva 5% de amostra	Curva compatibilização de matriz
0,2	85,0	90,0	70,0	95,0
0,6	86,7	95,0	71,7	98,3
0,8	88,8	95,0	67,5	100

A Figura 21 representa as diferentes curvas analíticas de calibração obtidas em diferentes métodos de calibração para a determinação de Co.

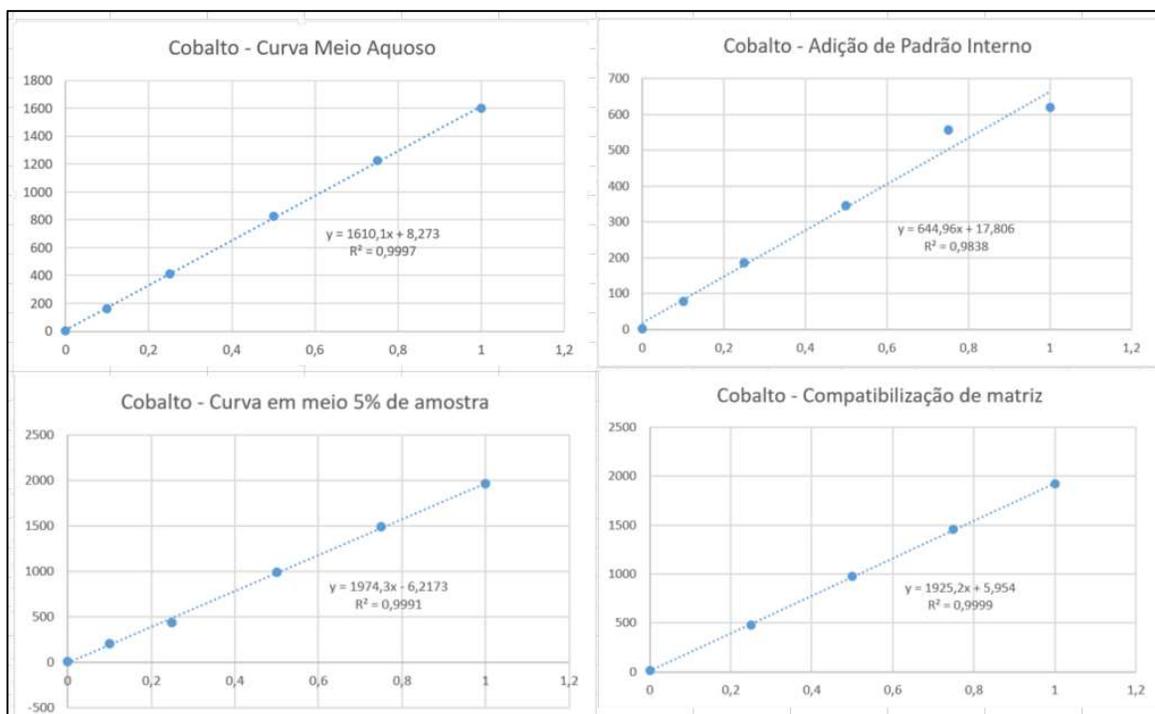


Figura 21. Comparação entre os diferentes métodos de calibração.

Os valores de recuperação do Co com o emprego das diferentes estratégias de calibração estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Recuperação (%) de Co para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados

Co g L ⁻¹	Curva meio aquoso	Curva Adição de PI	Curva 5% de amostra	Curva compatibilização de matriz
0,2	105	110	95,0	95,0
0,6	105	112	103	98,3
0,8	108	111	100	98,8

A Figura 22 representa as diferentes curvas analíticas de calibração obtidas em diferentes métodos de calibração para a determinação de Cr.

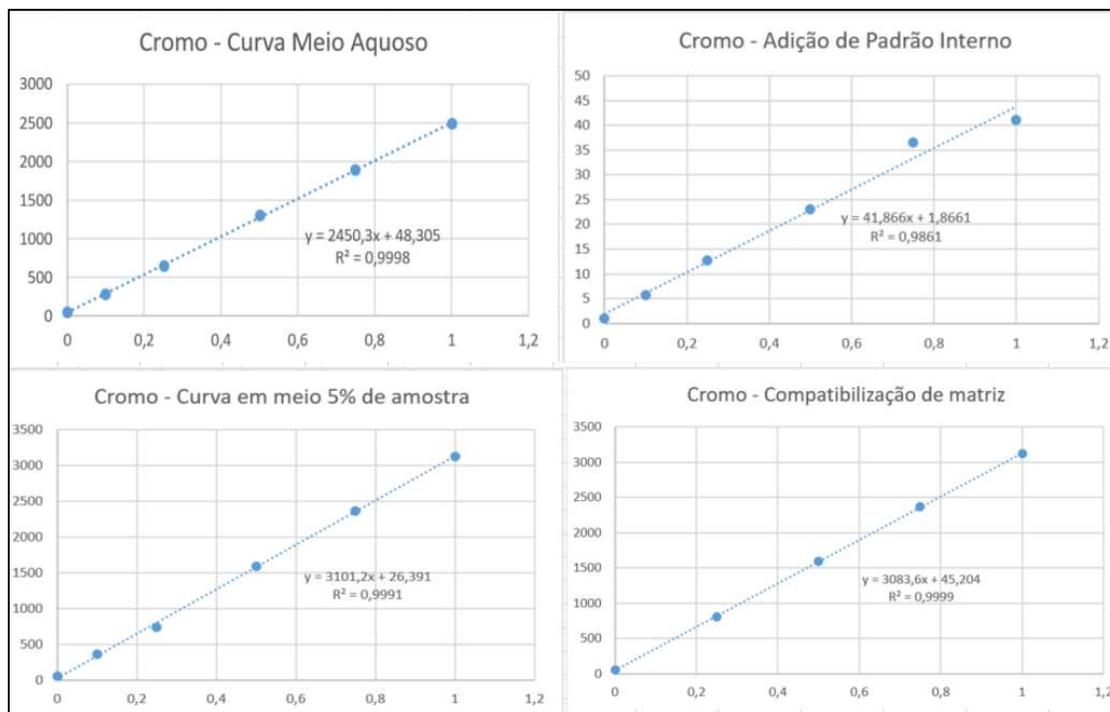


Figura 22. Comparação entre os diferentes métodos de calibração.

Os valores de recuperação do Cr com o emprego das diferentes estratégias de calibração estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Recuperação (%) de Cr para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados

Cr mg L ⁻¹	Curva meio aquoso	Curva Adição de PI	Curva 5% de amostra	Curva compatibilização de matriz
0,2	115	115	90,0	95,0
0,6	115	120	91,7	98,3
0,8	116	120	88,8	101

A Figura 23 representa as diferentes curvas analíticas de calibração obtidas em diferentes métodos de calibração para a determinação de Cu.

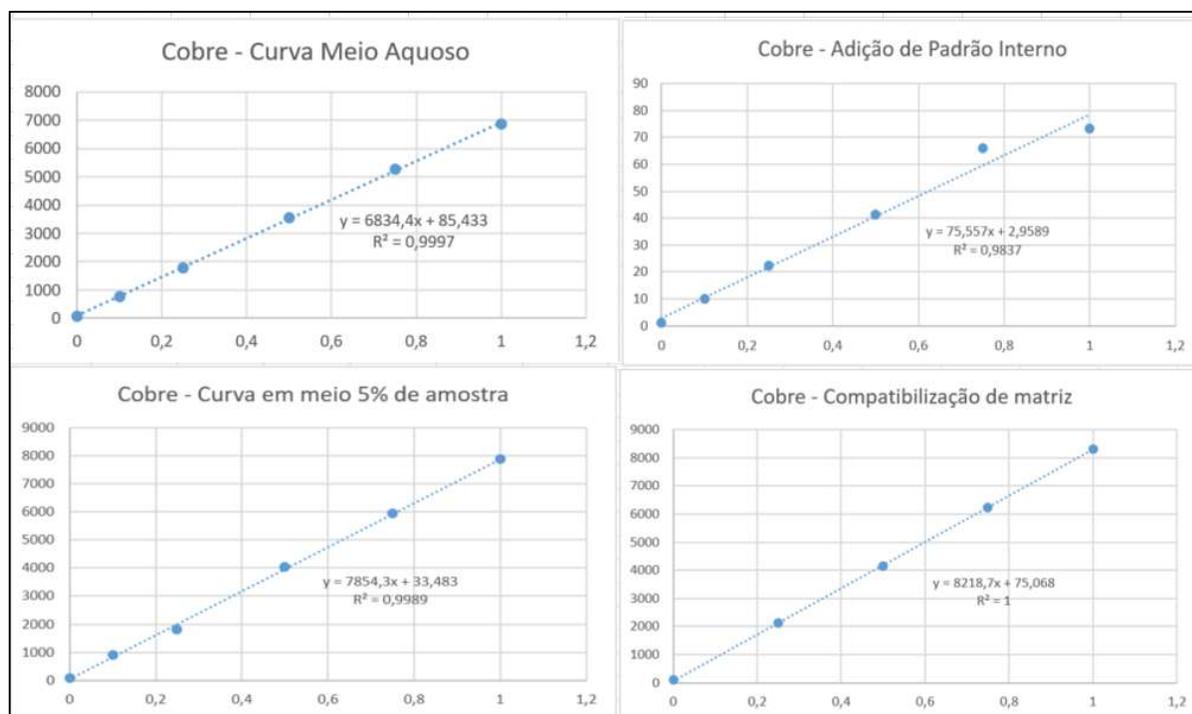


Figura 23. Comparação entre os diferentes métodos de calibração.

Os valores de recuperação do Cu com o emprego das diferentes estratégias de calibração estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Recuperação (%) de Cu para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados

Cu mg L ⁻¹	Curva meio aquoso	Curva Adição de PI	Curva 5% de amostra	Curva compatibilização de matriz
0,2	115	115	105	100
0,6	113	115	103	100
0,8	114	115	101	101

A Figura 24 representa as diferentes curvas analíticas de calibração obtidas em diferentes métodos de calibração para a determinação de Fe.

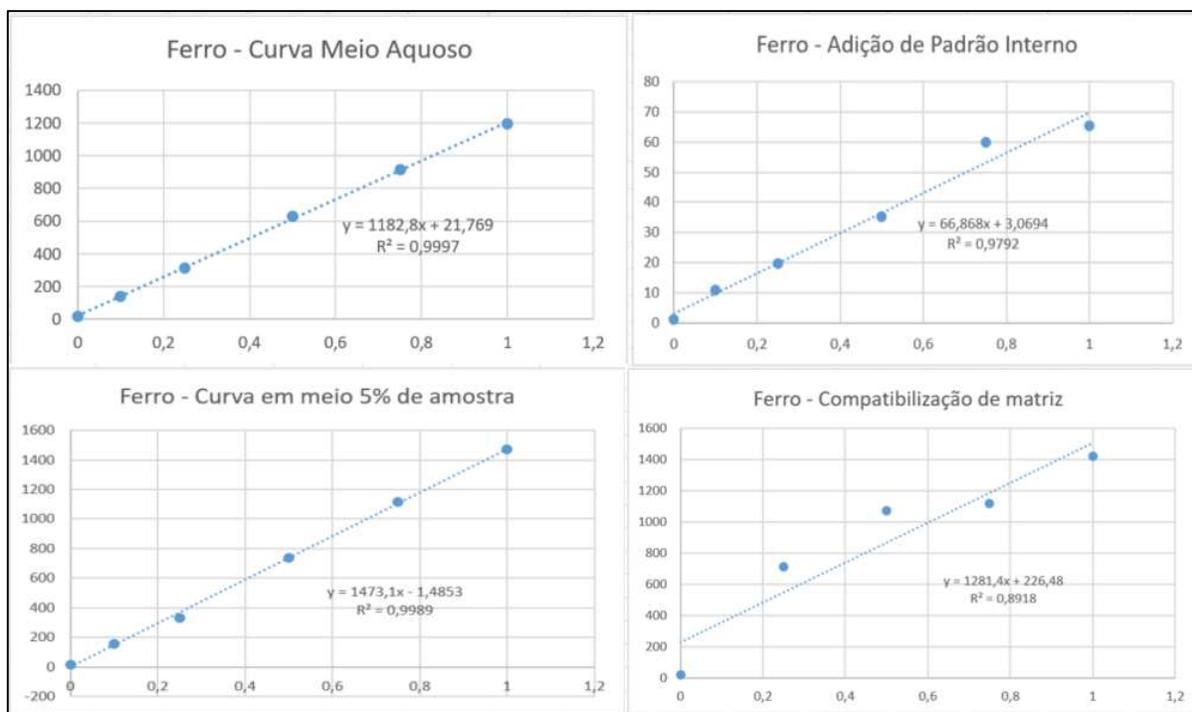


Figura 24. Comparação entre os diferentes métodos de calibração.

Os valores de recuperação do Fe com o emprego das diferentes estratégias de calibração estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Recuperação (%) de Fe para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados

Fe mg L ⁻¹	Curva meio aquoso	Curva Adição de PI	Curva 5% de amostra	Curva compatibilização de matriz
0,2	95,0	90,0	85,0	100
0,6	102	100	85,0	102
0,8	103	100	82,5	101

A Figura 25 representa as diferentes curvas analíticas de calibração obtidas em diferentes métodos de calibração para a determinação de Hg.

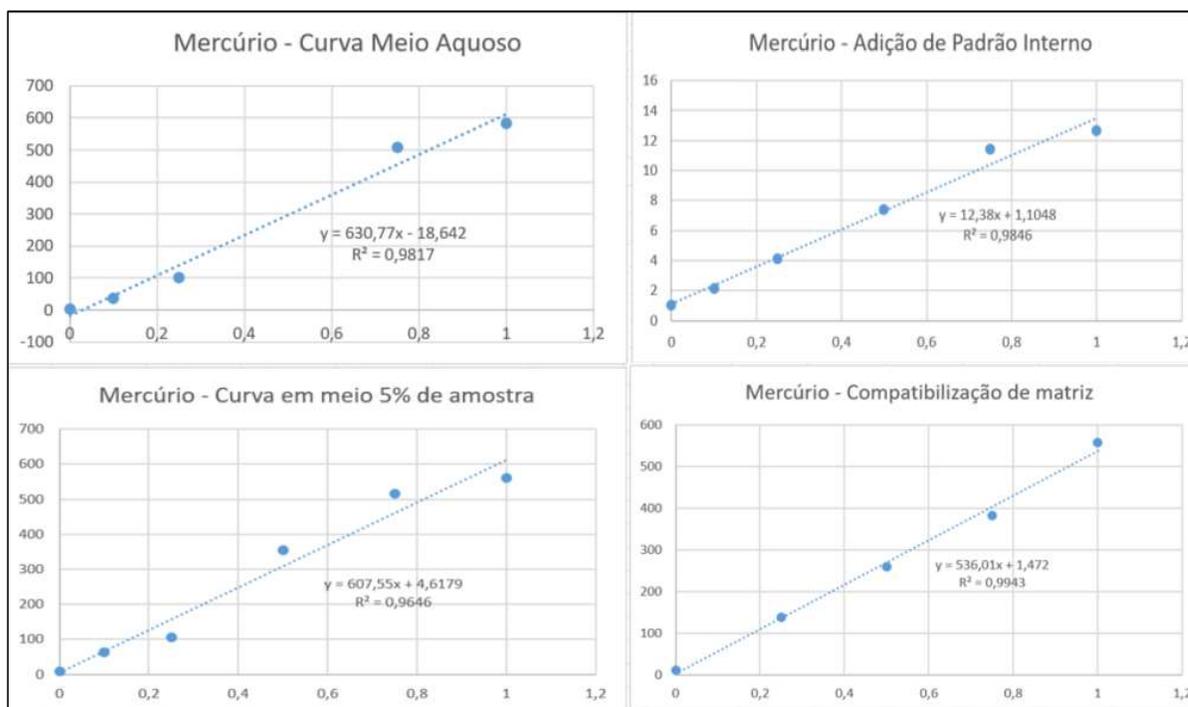


Figura 25. Comparação entre os diferentes métodos de calibração.

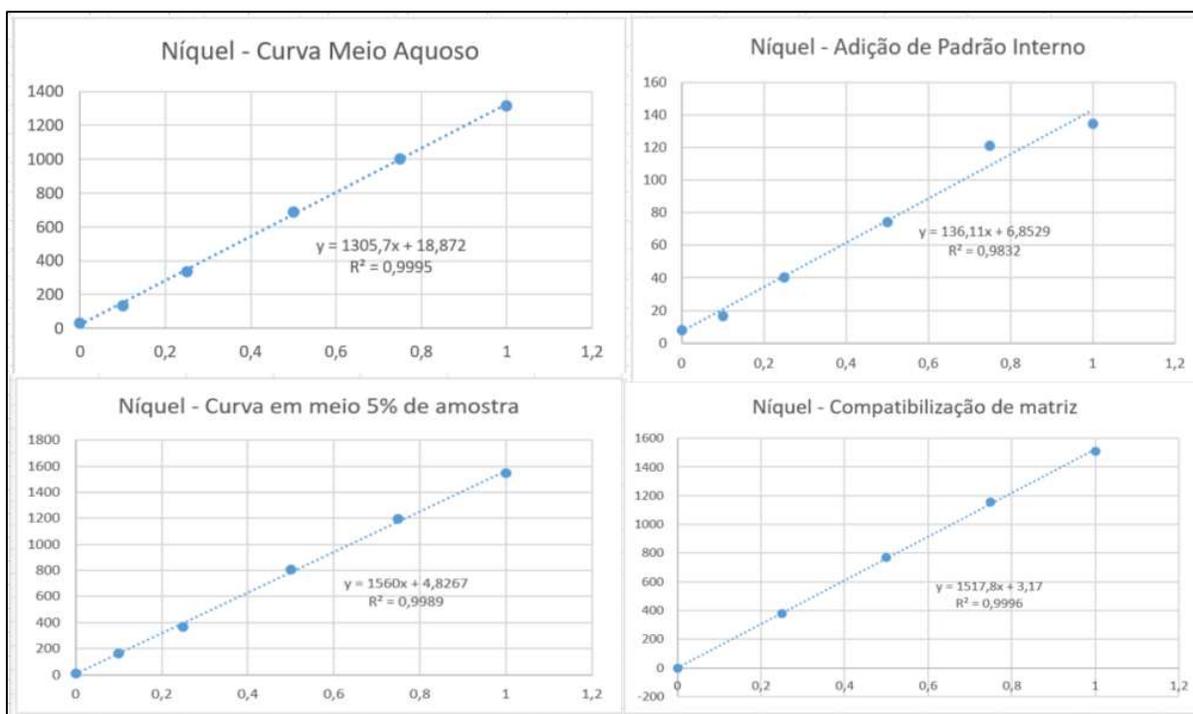
Os valores de recuperação do HgCu com o emprego das diferentes estratégias de calibração estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Recuperação (%) de Hg para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados

Hg mg L ⁻¹	Curva meio aquoso	Curva Adição de PI	Curva 5% de amostra	Curva compatibilização de matriz
0,2	110	105	80,0	105
0,6	108	127	86,7	100
0,8	106	125	83,8	104

A Figura 26 representa as diferentes curvas analíticas de calibração obtidas em diferentes métodos de calibração para a determinação de Ni.

Figura 26. Comparação entre os diferentes métodos de calibração.



Os valores de recuperação do Ni com o emprego das diferentes estratégias de calibração estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Recuperação (%) do Ni para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados

Ni mg kg ⁻¹	Curva meio aquoso	Curva Adição de PI	Curva 5% de amostra	Curva compatibilização de matriz
0,2	95,0	100	80,0	95,0
0,6	98,3	105	80,0	98,3
0,8	100	106	77,5	100

A Figura 27 representa as diferentes curvas analíticas de calibração obtidas em diferentes métodos de calibração para a determinação de Pb.

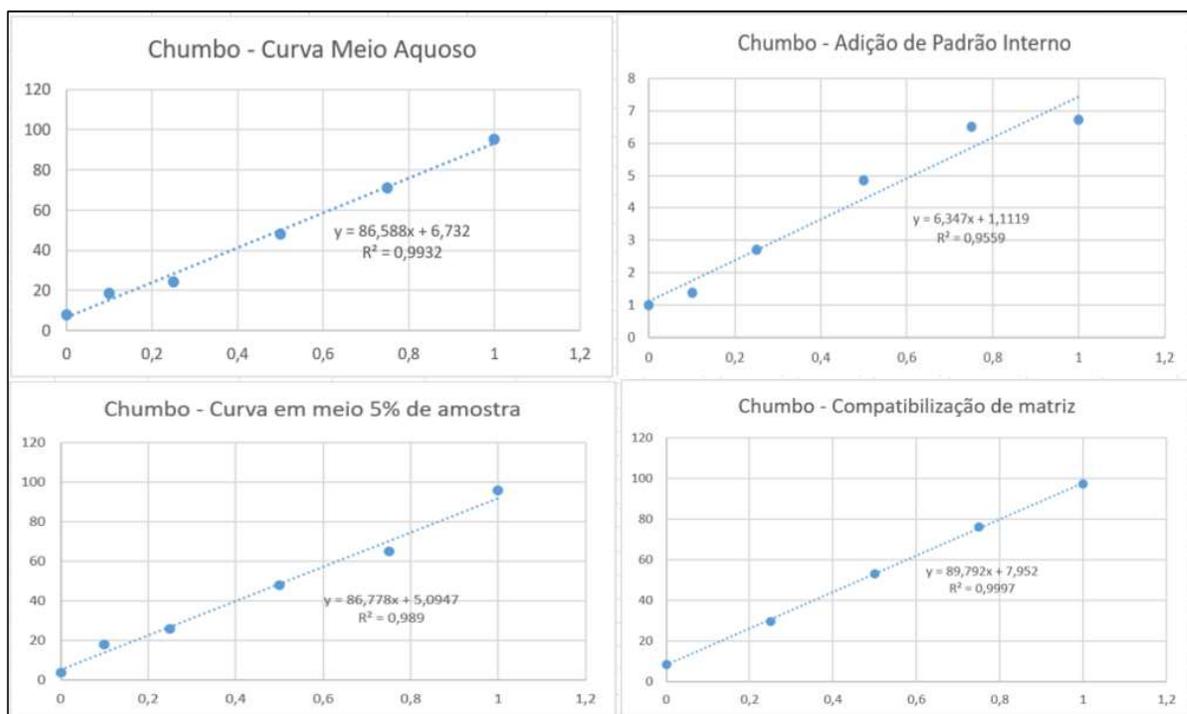


Figura 27. Comparação entre os diferentes métodos de calibração.

Os valores de recuperação do Pb com o emprego das diferentes estratégias de calibração estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Resultados de Recuperação (%) para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados

Pb g L ⁻¹	Curva meio aquoso	Curva Adição de PI	Curva 5% de amostra	Curva compatibilização de matriz
0,2	130	65,0	100	90,0
0,6	96,7	93,3	96,7	113
0,8	100	91,3	86,3	100

A Figura 28 representa as diferentes curvas analíticas de calibração obtidas em diferentes métodos de calibração para a determinação de Sb.

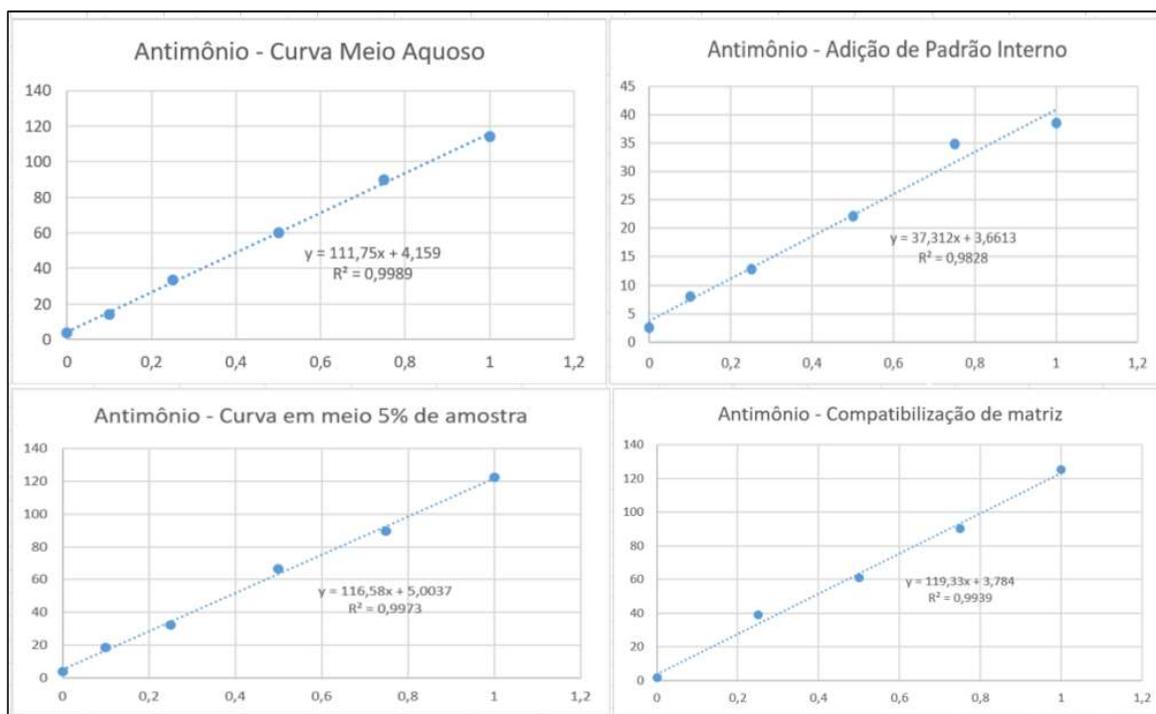


Figura 28. Comparação entre os diferentes métodos de calibração.

Os valores de recuperação do Sb com o emprego das diferentes estratégias de calibração estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Resultados de Recuperação (%) para os diferentes procedimentos de preparo de amostra avaliados

Sb mg L ⁻¹	Curva meio aquoso	Curva Adição de PI	Curva 5% de amostra	Curva compatibilização de matriz
0,2	70,0	80,0	75,0	125
0,6	85,0	91,7	81,7	108
0,8	78,8	90,0	77,5	106

Para o ensaio de recuperação na amostra “*Isopropanol experimental*” a partir da digestão assistida por radiação de micro-ondas, foram obtidos os resultados que estão apresentados no Tabela 20.

Tabela 20. Recuperação (%) dos analitos avaliados para o procedimento de digestão assistida por radiação micro-ondas (teste de adição e recuperação)

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb
Álcool isopropílico + 0,2*	105	115	100	100	90,0	105	110	110	100	75,0
Álcool isopropílico + 0,6	96,7	113	98,3	100	93,3	113	102	107	91,7	100
Álcool isopropílico + 0,8	97,5	110	98,8	97,5	93,8	101	101	103	95,0	96,3

*mg L⁻¹

Com base nos resultados, observa-se que o método de calibração de compatibilização de matriz e determinação das impurezas inorgânicas na amostra diluída, assim como o método de calibração de curva analítica em meio aquoso e o procedimento de preparo da amostra por digestão assistida por radiação micro-ondas, apresentaram valores de recuperação próximo a 100% (+/-5) para a maioria dos analitos.

O método de compatibilização de matriz tem como vantagem a redução do tempo total da análise, visto que o tempo para o preparo da curva de calibração em meio isopropanol PA e diluição da amostra é menor se comparado com a adição de mais uma etapa no processo para a digestão da amostra. O preparo por digestão, por sua vez, apresenta como vantagem a possibilidade de analisar diferentes produtos em um mesmo programa de aquecimento. Deve ser observado que diferentes solventes não podem ser digeridos em uma mesma corrida, por motivos de segurança.

Tendo em vista os resultados obtidos, os métodos de compatibilização de matriz e digestão foram escolhidos para a realização da validação.

4.3. Validação do método

Com o objetivo de confirmar que o procedimento operacional é apropriado para o uso pretendido, foram realizados testes de validação de metodologia segundo o documento “DOQ-CGCRE-008” do INMETRO³⁶.

4.3.1. Seletividade

No estudo de seletividade avaliou-se o efeito de matriz, sendo o teste realizado a partir de uma curva analítica de calibração em meio aquoso e outra curva em meio a matriz, contendo cinco níveis de concentração e três réplicas de preparo. As curvas foram

preparadas a partir da diluição de padrões a 1000 mg L^{-1} dos analitos e os resultados foram avaliados estatisticamente através dos testes F (*Snedecor*) e teste *t* (*Student*). Calculou-se o p-valor no teste F e teste *t* a partir da comparação entre as médias das três réplicas de preparo em cada nível de concentração. O p-valor obtido para o teste F foi maior que 0,05, portanto, não rejeitou-se o H_0 . Para o teste *t* considerou-se uma distribuição unicaudal e tipo homocedástico (determinado a partir da avaliação da variância).

Os resultados obtidos para a avaliação da seletividade estão apresentados na Tabela 21. A partir dos testes F e *t* realizados na curva de calibração em meio aquoso e curva em meio a matriz da amostra, observa-se que o p-valor calculado no teste F é menor que o tabelado, portanto a matriz não causa efeito em relação a precisão nem sobre o resultado na determinação do analito. Observa-se também que o p-valor obtido no teste *t* significa que há diferença significativa entre as médias em cada nível de concentração nos dois métodos de calibração (curva em meio aquoso e curva em meio da matriz), exceto para o chumbo em que observa-se que não há diferença entre as médias do último nível de concentração entre as duas curvas de calibração.

Tabela 21. p-valor dos testes F e *t* para avaliação da seletividade através da comparação entre uma curva analítica de calibração em meio aquoso e outra curva em meio da matriz.

Teste	Nível*	As	Hg	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ní	Pb
Teste F	1	0,262	0,780	0,032	0,448	0,891	0,802	0,259	0,909	0,397
	2	0,682	0,410	0,372	0,887	0,318	0,591	0,050	0,902	0,140
	3	0,073	0,290	0,034	0,195	0,169	0,111	0,476	0,557	0,192
	4	0,432	0,668	0,997	0,109	0,299	0,412	0,230	0,546	0,363
	5	0,046	0,580	0,036	0,006	0,566	0,752	0,583	0,417	0,032
Teste <i>t</i>	1	5,5E ⁻⁹	5,9E ⁻⁶	3,2E ⁻⁵	8,5E ⁻⁵	1,6E ⁻⁸	4,9E ⁻⁹	1,0E ⁻³	1,7E ⁻⁴	0,02
	2	1,8E ⁻⁹	9,7E ⁻⁸	5,2E ⁻⁹	3,1E ⁻⁷	1,4E ⁻⁹	7,5E ⁻⁹	8,3E ⁻⁸	1,6E ⁻⁷	0,01
	3	6,4E ⁻⁸	4,1E ⁻⁸	6,4E ⁻⁷	1,3E ⁻⁷	2,0E ⁻⁹	5,5E ⁻¹⁰	4,6E ⁻⁷	3,5E ⁻⁷	5,1E ⁻⁴
	4	2,3E ⁻¹⁰	8,8E ⁻⁹	8,0E ⁻⁸	7,0E ⁻⁶	2,0E ⁻¹¹	1,4E ⁻⁹	8,0E ⁻⁸	2,2E ⁻⁸	7,5E ⁻³
	5	2,9E ⁻⁹	3,9E ⁻⁸	5,2E ⁻⁷	1,2E ⁻⁵	1,1E ⁻¹⁰	1,5E ⁻⁹	1,5E ⁻⁶	7,9E ⁻⁸	0,112

4.3.2. Linearidade e faixa de trabalho

A linearidade de um procedimento analítico é a sua habilidade (dentro de uma dada faixa) em obter resultados os quais diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra ³⁶. Duas faixas de trabalho foram definidas: uma para o método de

calibração em meio aquoso e outra faixa para o método de compatibilização de matriz, considerando o limite de quantificado ($1,00 \text{ mg L}^{-1}$) desejado para a determinação de constituintes inorgânicos em amostra de isopropanol (propano-2-ol).

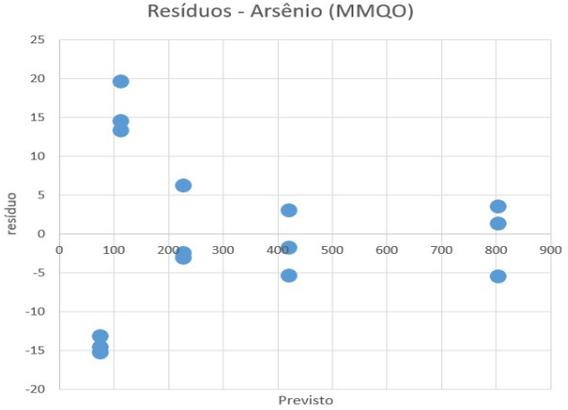
A linearidade do método foi obtida por padronização externa a partir de cinco níveis de concentração e três réplicas de preparo. A homogeneidade da variância dos resíduos foi avaliada pelo teste de Cochran. A regressão linear simples foi determinada a partir do método dos mínimos quadrados ordinários não ponderados. Também foram avaliados os resíduos para observar a normalidade para resíduos (Teste Shapiro-Wilk).

O teste F (também conhecido como “F-Snedecor”) ³⁶ foi utilizado para avaliar a linearidade para cada analito a partir da variância (ANOVA) da regressão com 1 grau de liberdade e 95% de confiança.

Na Tabela 22 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o arsênio (As) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Tabela 22. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do arsênio (As) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

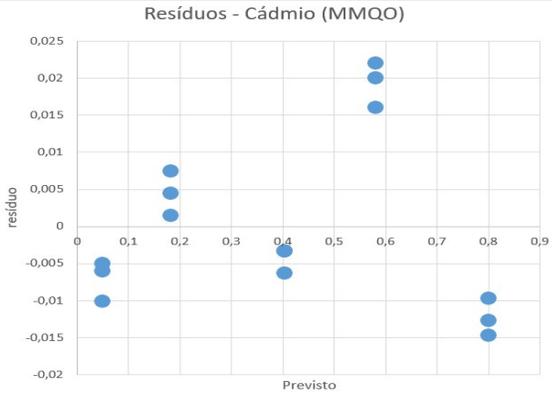
Teste	Descrição	As
Cochran	C calculado	0,343
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,957
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	9038
	F tabelado	4,667



Na Tabela 23 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o cádmio (Cd) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Tabela 23. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cádmio (Cd) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

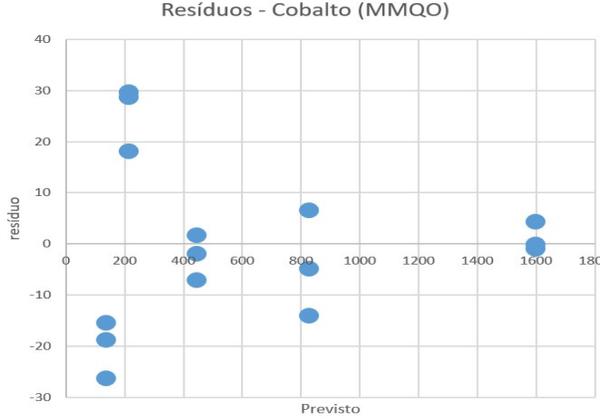
Teste	Descrição	Cd
Cochran	C calculado	0,653
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,905
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	15733
	F tabelado	4,667



Na Tabela 24 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o cobalto (Co) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Tabela 24. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cobalto (Co) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Teste	Descrição	Co
Cochran	C calculado	0,517
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,951
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	15279
	F tabelado	4,667



Na Tabela 25 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o cromo (Cr) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Tabela 25. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cromo (Cr) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Teste	Descrição	Cr
Cochran	C calculado	0,340
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,871
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	11018
	F tabelado	4,667

Na Tabela 26 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o cobre (Cu) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Tabela 26. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cobre (Cu) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Teste	Descrição	Cu
Cochran	C calculado	0,488
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,907
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	97214
	F tabelado	4,667

Na Tabela 27 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o ferro (Fe) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Tabela 27. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do ferro (Fe) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Teste	Descrição	Fe
Cochran	C calculado	0,602
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,910
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	23598
	F tabelado	4,667

Na Tabela 28 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o mercúrio (Hg) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Tabela 28. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do mercúrio (Hg) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Teste	Descrição	Hg
Cochran	C calculado	0,506
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,968
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	21
	F tabelado	4,667

Na Tabela 29 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o níquel (Ni) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Tabela 29. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do níquel (Ni) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Teste	Descrição	Ni
Cochran	C calculado	0,518
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,969
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	11846
	F tabelado	4,667

Na Tabela 30 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o chumbo (Pb) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Tabela 30. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do chumbo (Pb) na curva analítica de calibração em meio aquoso.

Teste	Descrição	Pb
Cochran	C calculado	0,557
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,966
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	288
	F tabelado	4,667

A partir dos resultados obtidos para os testes estatísticos observa-se que o método de calibração a partir de uma curva analítica em meio aquoso, na faixa de trabalho de 0,05 a 1,0 mg L⁻¹ é homocedástico, pois o C calculado é menor do que o C tabelado para todos os analitos. Os resíduos apresentam distribuição normal, pois o W calculado é maior do que o W tabelado, exceto para o cromo (Cr) que não apresenta distribuição normal dos

resíduos. A partir da tabela ANOVA, observa-se que o F calculado é maior que o F tabelado, portanto o modelo consegue explicar a variação dos dados experimentais com o nível de significância de 95%.

Para a avaliação da linearidade no método de calibração com compatibilização de matriz, seguiu-se o mesmo método de cálculo utilizado para a avaliação da calibração em meio aquoso. Na Tabela 31 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o arsênio (As) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Tabela 31. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do arsênio (As) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Teste	Descrição	As
Cochran	C calculado	0,535
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,919
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	248
	F tabelado	4,667

Na Tabela 32 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o cádmio (Cd) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Tabela 32. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cádmio (Cd) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Teste	Descrição	Cd
Cochran	C calculado	0,775
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,838
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	315
	F tabelado	4,667

Na Tabela 33 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o cobalto (Co) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Tabela 33. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cobalto (Co) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Teste	Descrição	Co
Cochran	C calculado	0,534
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,961
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	1066
	F tabelado	4,667

Na Tabela 34 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o cromo (Cr) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Tabela 34. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cromo (Cr) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Teste	Descrição	Cr
Cochran	C calculado	0,582
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,919
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	248
	F tabelado	4,667

Na Tabela 35 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o cobre (Cu) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Tabela 35. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do cobre (Cu) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Teste	Descrição	Cu
Cochran	C calculado	0,473
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,907
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	3125
	F tabelado	4,667

Na Tabela 36 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o ferro (Fe) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Tabela 36. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do ferro (Fe) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Teste	Descrição	Fe
Cochran	C calculado	0,516
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,935
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	650
	F tabelado	4,667

Na Tabela 37 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o mercúrio (Hg) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Tabela 37. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do mercúrio (Hg) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Teste	Descrição	Hg
Cochran	C calculado	0,299
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,879
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	452
	F tabelado	4,667

Na Tabela 38 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o níquel (Ni) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Tabela 38. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do níquel (Ni) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Teste	Descrição	Ni
Cochran	C calculado	0,422
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,920
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	371
	F tabelado	4,667

Na Tabela 39 estão apresentados os resultados dos testes estatísticos para avaliação da linearidade para o chumbo (Pb) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Tabela 39. Resultados dos testes estatísticos para a linearidade do chumbo (Pb) no método de calibração de compatibilização de matriz.

Teste	Descrição	Pb
Cochran	C calculado	0,663
	C tabelado	0,684
Shapiro Wilk	W calculado	0,915
	W tabelado	0,881
ANOVA	F calculado	883
	F tabelado	4,667

A partir dos resultados obtidos para os testes estatísticos, observa-se que o método de calibração a partir de uma curva analítica com compatibilização de matriz, na faixa de trabalho de 0,10 a 1,0 mg L⁻¹, é homocedástico, pois o C calculado é menor do que o C tabelado para todos os analitos. Os resíduos apresentam distribuição normal para todos

os analitos, exceto para o cádmio (Cd) e mercúrio (Hg), visto que W calculado é maior do que o W tabelado. A partir da tabela ANOVA, observa-se que o F calculado é maior que o F tabelado, portanto o modelo consegue explicar a variação dos dados experimentais com o nível de significância de 95%.

A linearidade pode ser avaliada através do coeficiente de correlação (r) e o coeficiente de determinação (R^2)¹¹, e estes foram obtidos a partir das curvas analíticas de cinco níveis de concentração e três réplicas de preparo.

As equações das retas e seus respectivos coeficientes, obtidos a partir de uma curva analítica em meio aquoso, estão apresentados na Tabela 40 a seguir.

Tabela 40. Equações da reta e seus respectivos coeficientes obtidos a partir de uma curva analítica em meio aquoso.

Analito	Equação da reta	R	R ²
Arsênio	$y = 766,64x + 36,970$	0,9993	0,9986
Cádmio	$y = 2333,78x + 96,424$	0,9995	0,9990
Cobalto	$y = 1536,74x + 59,726$	0,9995	0,9990
Cromo	$y = 2544,82x + 77,926$	0,9994	0,9988
Cobre	$y = 7077,71x + 231,530$	0,9999	0,9998
Ferro	$y = 1154,43x + 46,666$	0,9997	0,9994
Mercúrio	$y = 13,847x + 7,469$	0,7856	0,6172
Níquel	$y = 1102,61x + 16,671$	0,9994	0,9988
Chumbo	$y = 82,262x + 13,229$	0,9781	0,9567

As equações das retas e seus respectivos coeficientes, obtidos a partir de uma curva analítica com compatibilização de matriz, estão apresentados na Tabela 41 a seguir.

Tabela 41. Equações da reta e seus respectivos coeficientes obtidos para uma curva analítica com compatibilização de matriz.

Analito	Equação da reta	R	R ²
Arsênio	$y = 3830,63x - 228,182$	0,9747	0,9500
Cádmio	$y = 4612,58x - 371,253$	0,9654	0,9320
Cobalto	$y = 2194,96x - 50,617$	0,9939	0,9878
Cromo	$y = 3830,63x - 228,180$	0,9747	0,9500
Cobre	$y = 8193,60x + 289,590$	0,9979	0,9958
Ferro	$y = 1653,72x - 35,997$	0,9901	0,9803
Mercúrio	$y = 409,84x - 73,171$	0,9859	0,9720
Níquel	$y = 1648,73x - 76,125$	0,9829	0,9661
Chumbo	$y = 92,04x + 10,704$	0,9927	0,9855
Antimônio	$y = 153,564x - 0,132$	0,9865	0,9732

4.3.3. Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação foram determinados a partir de amostras de branco das curvas analíticas de calibração em meio aquoso e compatibilização de matriz. Os resultados obtidos para os cálculos de LOD e LOQ para o método de calibração a partir de uma curva analítica de calibração em meio aquoso estão demonstrados na Tabela 42.

Tabela 42. Limites de detecção e quantificação para as determinações por ICP OES para curva analítica em meio aquoso.

Descrição mg L ⁻¹	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb
LOD	0,035	0,002	0,006	0,002	0,004	0,012	0,588	0,008	0,036
LOQ	0,105	0,005	0,018	0,005	0,011	0,037	1,783	0,025	0,110
LOD*	0,04	0,02	0,06	0,02	0,04	0,12	5,88	0,08	0,36
LOQ*	1,05	0,50	0,18	0,05	0,11	0,37	17,83	0,25	1,10

*LOD e LOQ para a amostra considerando a diluição realizada.

Com base nos resultados obtidos, pode-se observar que o limite de quantificação para o método de calibração de curva analítica em meio aquoso é próximo de 0,1 mg L⁻¹ para todos os analitos, exceto para o mercúrio. O limite de quantificação na amostra, considerando a diluição realizada, varia entre 0,05 e 18 mg L⁻¹.

Os resultados obtidos para os cálculos de LOD e LOQ para o método de calibração a partir de uma curva analítica de calibração com compatibilização de matriz estão apresentados na Tabela 43.

Tabela 43. Limites de detecção e quantificação para as determinações por ICP OES para curva analítica com compatibilização de matriz.

Descrição mg L ⁻¹	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb
LOD	0,007	0,001	0,004	0,001	0,003	0,009	0,020	0,005	0,032
LOQ	0,021	0,003	0,013	0,003	0,010	0,026	0,061	0,016	0,098
LOD*	0,07	0,01	0,04	0,01	0,03	0,09	0,20	0,05	0,32
LOQ*	0,21	0,03	0,13	0,03	0,30	0,90	2,00	0,50	3,20

*LOD e LOQ para a amostra considerando a diluição realizada.

Com base nos resultados obtidos, pode-se observar que o limite de quantificação para o método de calibração de curva analítica em meio aquoso é próximo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para todos os analitos. O limite de quantificação na amostra, considerando a diluição realizada, varia entre $0,03$ e $3,20 \text{ mg L}^{-1}$.

4.3.4. Exatidão

A exatidão foi avaliada a partir de soluções da amostra fortificada com três níveis de concentração dos analitos. A recuperação nos três diferentes níveis de concentração para cada analito, no método de calibração a partir de curva analítica em meio aquoso, está apresentada na Tabela 44 a seguir. As amostras fortificadas foram submetidas a digestão assistida por radiação de micro-ondas.

O critério de aceitação para exatidão está atrelado a concentração e neste estudo avalia-se a concentração de 1 mg L^{-1} , portanto a recuperação média aceitável varia de 80 a 110%, segundo o INMETRO ³⁶.

Tabela 44. Recuperação nas soluções da amostra fortificadas a partir da curva analítica em meio aquoso.

Analito	Concentração teórica (mg L^{-1})	Concentração Real (mg L^{-1})	Recuperação (%)
Arsênio	0,20	0,11	56
	0,60	0,39	65
	0,80	0,54	67
Cádmio	0,20	0,17	86
	0,60	0,61	101
	0,80	0,79	98
Cobalto	0,20	0,19	96
	0,60	0,64	107
	0,80	0,83	104
Cromo	0,20	0,21	104
	0,60	0,67	111
	0,80	0,88	110
Cobre	0,20	0,23	113
	0,60	0,68	113
	0,80	0,91	114
Ferro	0,20	0,19	95
	0,60	0,62	103
	0,80	0,81	101
Níquel	0,20	0,19	96
	0,60	0,61	101
	0,80	0,78	97
Chumbo	0,20	0,15	73
	0,60	0,49	83
	0,80	0,69	82

Com base nos resultados, pode-se observar que a recuperação apresentou-se na faixa de 80 a 110%, exceto o arsênio que apresentou baixa recuperação para os três níveis de concentração avaliados. O cobre apresentou recuperação acima da faixa anteriormente citada para os três níveis.

A exatidão foi avaliada a partir de soluções da amostra fortificada com três níveis de concentração dos analitos. A recuperação nos três diferentes níveis de concentração para cada analito, no método de calibração a partir de curva analítica com compatibilização de matriz, está apresentada na Tabela 45. A amostra fortificada foi diluída em meio aquoso acidificado, assim como as amostras sem adição de padrão.

Tabela 45. Recuperação nas soluções da amostra fortificadas a partir da curva analítica com compatibilização de matriz.

Analito	Concentração teórica (mg L ⁻¹) ¹⁾	Concentração Real (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
Arsênio	0,20	0,19	95
	0,60	0,59	87
	0,80	0,78	98
Cádmio	0,20	0,17	85
	0,60	0,52	87
	0,80	0,71	89
Cobalto	0,20	0,19	95
	0,60	0,62	103
	0,80	0,80	100
Cromo	0,20	0,19	95
	0,60	0,61	98
	0,80	0,81	101
Cobre	0,60	0,21	105
	0,80	0,62	103
	0,80	0,81	101
Ferro	0,20	0,19	95
	0,60	0,61	102
	0,80	0,81	101
Mercúrio	0,20	0,21	105
	0,60	0,60	100
	0,80	0,83	104
Níquel	0,20	0,19	95
	0,60	0,59	98
	0,80	0,80	100
Chumbo	0,20	0,20	100
	0,60	0,58	97
	0,80	0,80	100

Com base nos resultados, pode-se observar que a recuperação apresentou-se na faixa de 80 a 110%.

4.3.5. Precisão

A repetibilidade é uma das maneiras de avaliar a precisão, esta pode ser expressa quantitativamente em termos da característica da dispersão dos resultados³⁷. Neste estudo a repetibilidade foi determinada a partir da adição de padrão de concentração conhecida sob a matriz da amostra em seis réplicas autênticas no nível baixo, intermediário e alto para cada curva analítica construída. O critério de aceitação para repetibilidade está atrelado a concentração e neste estudo avalia-se a concentração de 0,1 a 1 mg L⁻¹, portanto o desvio padrão relativo aceitável pode variar de 11 a 15%, segundo o INMETRO³⁶.

Os resultados do coeficiente de variação, também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), estão apresentados na Tabela 46 para a curva analítica em meio aquoso.

Tabela 46. Desvio padrão relativo para a avaliação da repetibilidade para curva analítica em meio aquoso.

Concentração (mg L ⁻¹)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ní	Pb
	DPR (%) de 6 réplicas de preparo							
0,05	9	1	4	4	3	11	10	21
0,25	2	1	1	2	1	2	1	20
1,00	2	2	1	1	1	1	1	8

Com base nos resultados, observa-se que o desvio padrão relativo obtido sob condição de repetibilidade é adequado para todos os analitos em concentração acima de 1 mg L⁻¹, exceto para o mercúrio que apresentou desvio acima do aceitável segundo os critérios estabelecidos para a faixa de trabalho definida.

Os resultados do coeficiente de variação, também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), estão apresentados na Tabela 47, a seguir, para a curva analítica com compatibilização de matriz.

Tabela 47. Desvio padrão relativo para a avaliação da repetibilidade para curva analítica com compatibilização de matriz.

Concentração (mg L ⁻¹)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Ní	Pb
	DPR (%) de 6 réplicas de preparo								
0,10	2	3	4	2	1	5	8	6	23
0,50	1	2	1	1	1	2	7	1	8
1,00	1	1	2	2	2	1	3	2	3

Com base nos resultados, observa-se que o desvio padrão relativo obtido sob condição de repetibilidade é adequado para todos os analitos em concentração acima de 0,5 mg L⁻¹.

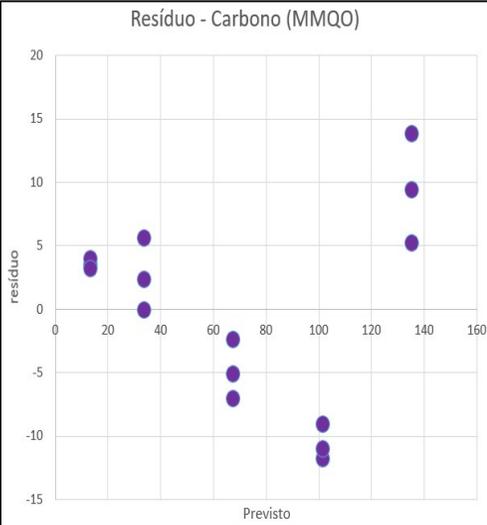
4.4. Resultados da determinação de carbono residual

As soluções resultantes do procedimento de diluição da amostra e digestão assistida por radiação de micro-ondas foram analisadas por ICP OES para a determinação do teor de carbono.

A linearidade foi avaliada estatisticamente a partir de três réplicas de cada um dos cinco níveis de concentração da faixa de trabalho. Os testes estatísticos estão apresentados na Tabela 48 a seguir.

Tabela 48. Testes estatísticos para a linearidade da determinação de carbono por ICP OES.

Descrição	Equação da reta	R	R ²
	$y = 52,013x + 258,41$	0,9994	0,9988
<i>Avaliação da Homocedasticidade (Teste Cochran)</i>			
C calculado	0,428	C tabelado	0,684
<i>Teste da Normalidade dos resíduos (Teste Shapiro Wilk)</i>			
W calculado	0,959	W tabelado	0,881
<i>Teste ANOVA</i>			
F calculado	474	F tabelado	4,667



The scatter plot shows the relationship between predicted values (Previsto) on the x-axis and residuals (resíduo) on the y-axis. The x-axis ranges from 0 to 160, and the y-axis ranges from -15 to 20. There are 15 data points plotted, showing a clear downward trend as predicted values increase, which indicates a non-normal distribution of residuals.

Com base nos resultados obtidos, pode-se observar que o método de determinação de carbono é homocedástico e não apresenta uma distribuição normal de resíduos na regressão linear, visto que o valor de W calculado é maior do que o W tabelado.

A variação entre as seis réplicas de preparo para cada um dos cinco níveis de concentração de carbono foi avaliada estatisticamente. O critério de aceitação para a repetibilidade na faixa de 1000 a 100 mg L⁻¹ varia de 5,3 a 3,7%.

O desvio padrão relativo obtido para todos os cinco níveis de concentração da faixa de trabalho estão dentro da faixa aceita para a repetibilidade, em que no nível de 100 mg L⁻¹ o desvio padrão relativo é igual a 2,8%, enquanto no nível de 1000 mg L⁻¹ é igual a 0,2%.

Os resultados de concentração determinados para o teor de carbono nas soluções da amostra estão apresentados na Tabela 49.

Tabela 49. Teor de carbono determinado por ICP OES nas soluções da amostra de isopropanol experimental.

Descrição	Carbono (g/100g)
Isopropanol diluição + acréscimo de 0,2 mg L ⁻¹ de impurezas inorgânicas	52,63
Isopropanol diluição + acréscimo de 0,6 mg L ⁻¹ de impurezas inorgânicas	52,67
Isopropanol diluição + acréscimo de 0,8 mg L ⁻¹ de impurezas inorgânicas	53,40
Isopropanol digestão MW + acréscimo de 0,2 mg L ⁻¹ de impurezas inorgânicas	0,54
Isopropanol digestão MW + acréscimo de 0,2 mg L ⁻¹ de impurezas inorgânicas	0,51
Isopropanol digestão MW + acréscimo de 0,2 mg L ⁻¹ de impurezas inorgânicas	0,48

A partir dos resultados, pode-se observar que, como esperado, o procedimento de digestão assistida por radiação de micro-ondas resultou no teor de carbono residual 100 vezes menor do que a concentração na mesma solução que não foi submetida a este procedimento de preparo.

4.5. Resultados da determinação de impurezas inorgânicas

Após o desenvolvimento e validação do procedimento analítico para determinação de impurezas inorgânicas e quantificação de carbono residual, a amostra de isopropanol foi analisada de acordo com o método proposto.

Os resultados obtidos para o método de calibração com compatibilização de matriz e diluição da amostra, estão apresentados na Tabela 50.

5. CONCLUSÕES

O procedimento de preparo da amostra de acetato de etila – etanoato de butila - (calcinação e digestão assistida por radiação de micro-ondas) não interfere no resultado obtido na determinação de ferro, cromo e níquel, estando adequados para a determinação pretendida. As variações observadas devem ser consideradas devido a possibilidade de variação de amostragem e o erro analítico inerente a técnica utilizada.

O procedimento de preparo da amostra através da digestão assistida por radiação micro-ondas apresenta a otimização do tempo total do preparo como vantagem sobre a calcinação, visto que o processo de combustão da amostra orgânica deve ser lento (baixa taxa de aquecimento), aumentando o período em que a amostra é mantida na mufla.

O desenvolvimento do procedimento de calcinação e digestão assistida por radiação micro-ondas foi adequado para a determinação de ferro (Fe), níquel (Ni) e cromo (Cr) na amostra de acetato de butila (etanoato de butila). A comparação entre os resultados obtidos para os dois procedimentos apresentou variação aceitável, visto que os teores dos constituintes inorgânicos apresentaram-se na mesma ordem de grandeza em ambos métodos.

O desenvolvimento e validação do método de calibração de curva analítica em meio aquoso acidificado, para a determinação de arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e chumbo (Pb) em isopropanol (propano-2-ol), a partir do preparo da amostra por digestão assistida por radiação micro-ondas resultou em um método homocedástico para todos os analitos. Os resíduos apresentam distribuição normal para todos os analitos, exceto o cromo. O coeficiente linear acima de 0,9500 para todos os analitos, exceto o mercúrio. Para o ensaio de exatidão cumpriu o critério, salvo o arsênio e chumbo. A repetibilidade é adequada para todos os analitos em concentração acima de 1 mg L^{-1} , exceto para o mercúrio que apresentou desvio acima do aceitável segundo os critérios estabelecidos para a concentração 1 mg L^{-1} .

O desenvolvimento e validação do método de calibração compatibilização de matriz, para a determinação de arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e chumbo (Pb), em isopropanol (propano-2-ol) resultante da diluição da amostra, apresentou um método homocedástico para todos os analitos. Os resíduos apresentam distribuição normal para todos os analitos, exceto o

mercúrio e cádmio. O coeficiente linear acima de 0,9500 para todos os analitos, exceto o cádmio. Para o ensaio de exatidão cumpriu o critério. A repetibilidade é adequada para todos os analitos em concentração a partir de 0,50 mg L⁻¹.

Pode-se concluir a viabilidade do uso de solventes orgânicos para as aplicações, em especial o isopropanol (propano-2-ol) que apresenta-se adequado para ser fornecido à indústria farmacêutica, visto que os constituintes inorgânicos estão presentes em níveis inferiores aos limites de quantificação estabelecidos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – BERTRAMS, Kenneth. *A company in history Solvay*”. 2013.
- 2 – *100 anos – Rhodia Brasil*. Disponível em: <https://www.rhodia.com.br/rhodia-no-brasil/100-anos/anos-2010>
- 3 – *Tinta de impressão de embalagens flexíveis é alvo do projeto Aromáticos Free da Rhodia*. SOLVAY, 2016. Disponível em <https://www.rhodia.com.br/comunicado-de-imprensa/tinta-de-impresao-de-embalagens-flexiveis-e-alvo-do-projeto-aromaticos-free>. Acessado em 23 de julho de 2023.
- 4 – *Sustainable processes that result in high-performance solutions*. Disponível em <https://www.solvay.com/en/chemical-categories/oxygenated-solvents>. Acessado em 23 de julho de 2023.
- 5 – *N-Butyl Acetate*. Disponível em <https://www.solvay.com/en/brands/n-butyl-acetate>. Acessado em 23 de julho de 2023.
- 6- *Isopropanol*. Solvay 2023. Disponível em <https://www.solvay.com/en/brands/isopropanol>. Acessado em 23 de julho de 2023.
- 7 – *Solvay lança novos produtos para formulações de Personal Care na FCE 2019*. Sinproquim, 2019. Disponível em <https://sinproquim.org.br/solvay-lanca-novos-produtos-para-formulacoes-de-personal-care-na-fce-2019/>. Acessado em 23 de julho de 2023.
- 8 - DO ICH, GUIA HARMONIZADO. GUIA PARA IMPUREZAS ELEMENTARES
- 9 - FIEBIG, Leticia Cristina. Aspectos históricos e técnicos da aplicação das técnicas de espectrometria atômica na análise de impurezas inorgânicas elementares em insumos e produtos da indústria farmacêutica. 2019.
- 10 – PEREIRA, Júnia G. et al. *Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos*. Química Nova, v. 32, p. 1661-1666, 2009.
- 11 - Ionashiro, M.; Giolito: *Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Dimufferencial*, Giz Editorial: São Paulo, 2005.

- 12 - POLETTI, Jucelaine. Desenvolvimento de metodologia para quantificação de elementos-traço em petróleo usando espectrômetro de massa de duplo foco com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS de duplo foco). 2014.
- 13 - BAKIRCIOGLU, Dilek; KURTULUS, Yasemin Bakircioglu; YURTSEVER, Selcuk. Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES. *Food chemistry*, v. 138, n. 2-3, p. 770-775, 2013.
- 14 - FREIRE, Rosa Maria Mendes et al. Preparo de soluções. 2000.
- 15 - SILVA, Flávio Caldeira et al. Efeitos da temperatura e da adição de açúcares na solubilidade dos acetatos de butila e etila em solução aquosa. 2014.
- 16 - RODRIGUES, Joana Isabel da Silva. Recuperação de metais de águas contaminadas por processos baseados na utilização de extratos das plantas *Cistus ladanifer* e *Erica andevalensis*. 2019. Tese de Doutorado.
- 17 - DIAS, Ellen Aguilar. Determinação de Si e Y em amostras agrônômicas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas. 2021.
- 18 - MICHAELIS, Markus. STANDLER, Alexander. A chemist's guide to sample preparation. 2021.
- 19 - Kingston, H. M.; Haswell, S. J., eds.; *Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, American Chemical Society: Washington, 1997.
- 20 - NOGUEIRA, AR de A. et al. Digestão de amostras assistida por microondas. 2001.
- 21 - *Plataforme de digestão por micro-ondas: Multiwave 500*. Anton Paar ®. Disponível em <https://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/multiwave-5000/>. Acessado em 23 de julho de 2023.
- 22 - SILVA, Izabel Kaline Vicente da. Avaliação de metodologia de preparo de amostra de petróleo por digestão ácida auxiliada por microondas para determinação de metais por ICP-OES. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- 23 - KRUG, Francisco José; ROCHA, FR Piovezani. Métodos de preparo de amostras para análise elementar. EditSBQ, Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 572p, 2016.

- 24 - PETRY, Cristiane Franchi. Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES. 2005.
- 25 – NOLTE, J. *ICP Emission Spectrometry, A practical Guide*; Willey-VCH: Weinheim, 203, 267 p.
- 26 - Boss. C.; Fredeen, K.; *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*; PerkinElmer: USA, 1997.
- 27 – JARVIS, K.E.; GRAY, A.L.; HOUK, R.S.; *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie & Son Ltd.: Nova Iorque, 1992.
- 28 - FIEBIG, Leticia Cristina. *Aspectos históricos e técnicos da aplicação das técnicas de espectrometria atômica na análise de impurezas inorgânicas elementares em insumos e produtos da indústria farmacêutica*. 2019.
- 29 – TORMEN, Luciano et al. Utilização do nebulizador microconcêntrico para a introdução de solventes orgânicos em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado: determinação de metais traço em álcool combustível. 2012.
- 30 - MCCURDY, Ed; POTTER, Don. Techniques for the analysis of organic chemicals by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Agilent Technologies. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. URL: <https://www.chem.agilent.com/Library/applications/5988-6190EN.pdf> (дата обращения: 20.04. 2014), 2002.
- 31- Jarvis, I.; Jarvis, K.; Chem. Geology 1992, 95, 1.
- 32 - DA SILVA, Iago JS et al. Microwave-assisted digestion employing diluted nitric acid for mineral determination in rice by ICP OES. Food Chemistry, v. 319, p. 126435, 2020.
- 33 - BECKER, Johanna Sabine. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 57, n. 12, p. 1805-1820, 2002.
- 34 - MIZOBUCHI, Katsuo; SAKAI, Kazuhiro. “Automated Analysis of Ultratrace Elemental Impurities in Isopropyl Alcohol”. Agilent, 2022.

- 35 - *Isomist Spray Chamber Supplies for ICP OES*. Agilent. Disponível em <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-spray-chambers-accessories/isomist-spray-chamber-supplies-for-icp-oes>. Acessado em 28 de julho de 2023.
- 36 - *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. INMETRO, 2020. Disponível em http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_08.pdf. Acessado em 28 de julho de 2023.
- 37 - DIAS, Ellen Aguilar. Determinação de Si e Y em amostras agrônômicas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas. 2021.
- 38 - Pohl, P., Bielawska-Pohl, A., Dzimitrowicz, A., Jamroz, P., Welna, M. Impact and practicability of recently introduced requirements on elemental impurities, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 101 (2018) 43-55.
- 39 - MAGALHÃES, C. E. C. et al. Decomposição de materiais orgânicos por combustão. Métodos de Preparo de Amostras, Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, Piracicaba. Copiadora Luiz de Queiroz, p. 184-207, 2008.
- 40 - Molinero A. L., Castillo J. R., Chamorro P., Moniozguren J. M.; Multivariate statistical characterization of the tolerance of argon inductively coupled plasmas to organic solvents. *Spectrochimica Acta Part B*, 52 (1), 103-112, 1997
- 41 - CALIXTO, Jair. *Fluxo para Avaliação de Impurezas Elementares em Medicamentos*. Volume 32. Sindusfarma, 2019. Disponível em: https://sindusfarma.org.br/uploads/Publicacoes/VOL32_Avaliacao_Impurezas.pdf
- 42 - *Application Kits for ICP OES*. Agilent. Disponível em https://www.agilent.com/store/productDetail.jsp?catalogId=G8010-68005&catId=SubCat2ECS_1048985. Acessado em 28 de julho de 2023.
- 43 - BRESSANI, Flavia A. et al. Digestão de óleo lubrificante encapsulado em forno de microondas com radiação focalizada por adição de amostra ao reagente pré-aquecido. *Química Nova*, v. 29, p. 1210-1214, 2006.
- 44 - SILVA, F.V.; TREVISAN, L.C; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A.R.A; NÓBREGA, J.A.; *Spectrochim. Acta B*. 2002, 57, 1905.

- 45 - Giné, M.F.; Espectrometria de Emissão Atômica Plasma Acoplado Indutivamente ICP-AES; CENA: Piracicaba, SP, 1998, 143 p.
- 46 - Pozebon, D.; Martins, P.; At. Spectrosc. 2002, 23, 111.
- 47 - MANNING, T. J. & GROW, W. R., Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry. The chemical Educator, Vol.2, pp. 1-19, 1997.
- 48 - BERMAN, S.S.; MCLAREN, H.W. Establishment of compromise conditions for multielement analysis by inductively coupled plasma emission spectrometry. A preliminary report. Applied Spectroscopy, v. 32, n. 4, p. 372-377, 1978.
- 49 - BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. DE A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia de discussão. Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, 2003, p. 129-146.
- 50 - CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D.; *Análise Instrumental; Interciência*: Rio de Janeiro, 2000, 606 p
- 51 - Ivaldi, J.C.; Tyson, J.F.; Spectrochim. Acta B 1995, 50, 1207.
- 52 - OLESIK, John W. Elemental analysis using icp-oes and icp/ms. Analytical Chemistry, v. 63, n. 1, p. 12A-21A, 1991.

ANEXO I – Protocolo para determinação de Fe, Cr e Ni em amostra de acetato

1. Procedimento de preparo da amostra por calcinação

- Pesar cerca de 5 g de amostra em cápsula de Pt ou porcelada;
- Evaporar em irradiador ou chapa de aquecimento até concentração da amostra;
- Calcinar com rampa de aquecimento até 550°C por 2h;
- Tratar o resíduo de calcinação com 5mL de HCl 37%;
- Manter em chapa de aquecimento por 10 minutos;
- Avolumar com água deionizada para 25mL.

1. Procedimento de preparo da amostra por digestão assistida por radiação de micro-ondas

- Pesar cerca de 2,5 gramas de amostra no frasco do digestor;
- Adicionar 5mL de HNO₃ 65% suprapur;
- Adicionar 17,5mL de água deionizada;
- Realizar processo de digestão igual Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Programa de aquecimento – Digestão assistida por radiação de micro-ondas

Temperatura (°C)	Tempo (Min.)
50	10
50	20
100	10
100	20

- Após digestão, retirar uma alíquota e analisar por ICP OES.

2. Condição operacional

Tabela 2. Condições operacionais para determinação de impurezas inorgânicas em acetato a partir de curva analítica de calibração em meio aquoso acidificado.

Descrição	Condição
Potência da rádio frequência	1.20 (KW)
Tempo de estabilização	15 (s)
Vista	Radial
Vazão de gás no plasma	12,0 (L/min)
Vazão de gás auxiliar	0,8 (L/min)
Vazaão de gás no nebulizador	0,8 (L/min)
Fe (nm)	238,204
Ni (nm)	231,604
Cr (nm)	267,716

ANEXO II – Protocolo para determinação de impurezas inorgânicas em amostra de isopropanol

1. Procedimento de preparo da amostra diluição

- Transferir uma alíquota de 10mL da amostra para um balão de 100mL;
- Adicionar 2ml de HNO₃ no balão contendo a amostra;
- Ajustar o volume final com água deionizada até 100mL.

2. Procedimento de preparo da amostra por digestão assistida por radiação de micro-ondas

- Pesar cerca de 2,5 gramas de amostra no frasco do digestor;
- Adicionar 5mL de HNO₃ 65% suprapur;
- Adicionar 17,5mL de água deionizada;
- Realizar processo de digestão igual Tabela 2 a seguir.

Tabela 2. Programa de aquecimento – Digestão assistida por radiação de micro-ondas

Temperatura (°C)	Tempo (Min.)
50	10
50	20
100	10
100	20

- Após digestão, retirar uma alíquota e analisar por ICP OES.

3. Condição operacional

Tabela 3. Condições operacionais para determinação de impurezas inorgânicas em isopropanol a partir de curva analítica de calibração com compatibilização de matriz.

Descrição	Condição
Potência da rádio frequência	1.20 (KW)
Tempo de estabilização	15 (s)
Vista	Radial
Vazão de gás no plasma	12,0 (L/min)
Vazão de gás auxiliar	0,8 (L/min)
Vazaão de gás no nebulizador	0,8 (L/min)

Tabela 4. Linhas espectrais para determinação de impurezas inorgânicas em isopropanol a partir de curva analítica de calibração com compatibilização de matriz.

Impureza Inorgânica	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Ní	Pb	Sb
Comprimento de onda (nm)	228,812	214,439	237,863	284,325	324,754	234,350	253,652	230,299	283,305	217,582