

UFSCar – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CCET – CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DQ – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Trabalho de Conclusão de Curso

Isabela Pereira dos Santos

Otimização e Validação de Métodos por Cromatografia Gasosa com Detector de
Ionização por Chama (GC-FID) para Determinação de Alcanos: Uma Revisão
Bibliográfica

São Carlos - SP

2026

Isabela Pereira dos Santos

Otimização e Validação de Métodos por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama (GC-FID) para Determinação de Alcanos: Uma Revisão Bibliográfica

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Bacharel em Química

Orientador(a): Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini

Coorientador(a): Dr. Natalí da Silva Schio

São Carlos – SP

2026



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA (DQ)**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905
Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 5/2026/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação

FOLHA DE APROVAÇÃO

ISABELA PEREIRA DOS SANTOS

OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR CHAMA (GC-FID) PARA DETERMINAÇÃO DE ALCANOS: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 16 de junho de 2026

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini
Membro da Banca 1	Dra. Dayana Moscardi dos Santos
Membro da Banca 2	Msc. Thais Rodrigues



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 22/06/2026, às 08:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **2325132** e o código CRC **69DF7535**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 2325132

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, por me conceder força, discernimento e resiliência para suportar os desafios desta trajetória, porque sem Ele nada disso teria acontecido.

Aos meus pais, Ivone e Alcir, e ao meu companheiro Carlos Eduardo, pelo apoio, incentivo e compreensão ao longo de toda graduação. Sem vocês, esta conquista não seria possível.

À minha amiga Claudia, por todo o companheirismo, apoio e carinho, tornando esta caminhada mais leve e especial.

Ao meu orientador Prof. Dr. Pedro Sergio e coorientadora Dra. Natalí, pela orientação paciência, disponibilidade e pelos conhecimentos compartilhados, os quais foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental – LBGqA, pela colaboração, troca de experiências e ensinamentos que foram essenciais para meu crescimento acadêmico e profissional.

Aos professores que contribuíram para minha formação acadêmica e pessoal ao longo desses anos.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho e para a conclusão desta importante etapa da minha vida.

RESUMO

Os alcanos constituem uma importante classe de hidrocarbonetos amplamente utilizada em estudos ambientais, petroquímicos e de monitoramento de contaminação por derivados de petróleo. Nesse contexto, a cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC-FID) destaca-se como uma das principais técnicas empregadas para a determinação desses compostos devido à sua elevada seletividade, sensibilidade e reprodutibilidade. O presente trabalho teve como objetivo realizar uma revisão da literatura sobre a otimização e a validação de métodos analíticos por GC-FID aplicados à determinação de alcanos em diferentes matrizes. Para isso, foram analisados estudos publicados na literatura científica que abordaram parâmetros relacionados ao preparo de amostras, condições cromatográficas e critérios de validação analítica. Os resultados demonstraram que a otimização de fatores como temperatura do forno, fluxo do gás de arraste, além das condições de extração, ou seja, preparo de amostras, influencia diretamente o desempenho analítico do método, contribuindo para melhorias na separação cromatográfica, sensibilidade, redução do tempo de análise e redução nos efeitos da matriz e, como consequência, favorecendo a quantificação dos analitos. Os estudos revisados também evidenciaram a importância da utilização de ferramentas estatísticas de otimização, que permitiram avaliar simultaneamente múltiplas variáveis experimentais e suas interações. Observou-se também a aplicabilidade da determinação de alcanos em diferentes matrizes, incluindo amostras ambientais e alimentícias, destacando seu potencial na caracterização de hidrocarbonetos em amostras de água, solo e sedimento, no monitoramento de contaminações por derivados de petróleo e na autenticação de produtos como óleos vegetais. Além disso, os estudos revisados apresentaram resultados satisfatórios para parâmetros de validação, como a linearidade, limites de detecção e quantificação, evidenciando a confiabilidade da técnica. Conclui-se que a GC-FID é uma ferramenta analítica eficiente para a determinação de alcanos, sendo a validação do método fundamental para garantir a qualidade e a confiabilidade dos resultados obtidos.

Palavras chaves: Alcanos, Cromatografia gasosa, Validação analítica, GC-FID.

ABSTRACT

Alkanes constitute an important class of hydrocarbons widely used in environmental, petrochemical, and petroleum contamination monitoring studies. In this context, gas chromatography coupled with a flame ionization detector (GC-FID) stands out as one of the main techniques employed for the determination of these compounds due to its high selectivity, sensitivity, and reproducibility. The present study aimed to conduct a literature review on the optimization and validation of analytical methods using GC-FID for the determination of alkanes in different matrices. To achieve this, studies published in the scientific literature addressing parameters related to sample preparation, chromatographic conditions, and analytical validation criteria were analyzed. The results demonstrated that the optimization of factors such as oven temperature, carrier gas flow rate, and extraction conditions, that is, sample preparation procedures, directly influences the analytical performance of the method, contributing to improvements in chromatographic separation, sensitivity, reduction of analysis time, and minimization of matrix effects, thereby enhancing analyte quantification. The reviewed studies also highlighted the importance of employing statistical optimization tools, which enabled the simultaneous evaluation of multiple experimental variables and their interactions. Furthermore, the applicability of alkane determination in different matrices was observed, including environmental and food samples, highlighting its potential for hydrocarbon characterization in water, soil, and sediment samples, petroleum contamination monitoring, and authentication of products such as vegetable oils. In addition, the reviewed studies presented satisfactory results for validation parameters, including linearity, limits of detection, and limits of quantification, demonstrating the reliability of the technique. It can be concluded that GC-FID is an efficient analytical tool for the determination of alkanes, and that method validation is essential to ensure the quality and reliability of the obtained results.

Keywords: Alkanes; Gas Chromatography; Analytical Validation; GC-FID.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Hibridização sp^3 do carbono (b) Geometria tetraédrica (c) Conformação espacial.....	12
Figura 2 - Estrutura molecular dos principais hidrocarbonetos constituintes do gás natural..	15
Figura 3 - Sistema cromatográfico representativo.....	18
Figura 4 - Detector de ionização por chama.....	19

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Íons e elétrons gerados pelo detector de ionização por chama.....	19
Equação 2 - Cálculo do limite de detecção.....	24
Equação 3 - Cálculo do limite de quantificação.....	25
Equação 4 - Desvio padrão absoluto.....	26
Equação 5 - Intervalo de confiança da média.....	26
Equação 6 - Desvio padrão relativo ou coeficiente de variação.....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de alcanos e suas respectivas propriedades físico-químicas.....	13
Tabela 2 - Estudos na literatura relacionados à determinação de hidrocarbonetos alifáticos em diferentes matrizes envolvendo GC-FID.....	29

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACES

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CGL	Cromatografia Gás-luido
CGS	Cromatografia Gás-sido
C1	Metano
CH ₄	Metano
C ₃ H ₈	Propano
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CRM	Materiais de Referência Certificados (<i>Certified Reference Materials</i>)
CV	Coeficiente de Variao
ECD	Detector por Captura de Elétrons (<i>Electron Capture Detector</i>)
FID	Detector de Ionizao por Chama (<i>Flame Ionization Detector</i>)
GC	Cromatografia Gasosa (<i>Gas Chromatography</i>)
GLP	Gases Liquefeitos de Petróleo
H ₂	Hidrognio
H ₂ O	Vapor D'gua
H ₂ S	Gás Sulfídrico
ICH	<i>International Council for Harmonisation</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

LGC	<i>Laboratory of the Government Chemist</i>
LLE	Extração Líquido-Líquido (<i>Liquid-Liquid Extraction</i>)
LOD	Limite de Detecção (<i>Limit of Detection</i>)
LOQ	Limite de Quantificação (<i>Limit of Quantification</i>)
MS	Espectrometria de Massas (<i>Mass Spectrometry</i>)
MSPD	Dispersão da Matriz em Fase Sólida (<i>Matrix Solid-Phase Dispersion</i>)
NIST	National Institute of Standards and Technology
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
pH	Potencial de hidrogênio
PLE	Extração com Fluidos Pressurizados (<i>Pressurized Fluid Extraction</i>)
QuEChERS	Rápido, Fácil, Barato, Eficaz, Robusto e Seguro (<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i>)
RSD	Desvio Padrão Relativo (<i>Relative Standard Deviation</i>)
R ²	Coefficiente de Determinação
SO ₂	Dióxido de Enxofre
SPE	Extração em Fase Sólida (<i>Solid-Phase Extraction</i>)
SPME	Microextração em Fase Sólida (<i>Solid-Phase Microextraction</i>)
TCD	Detector por Condutividade Térmica (<i>Thermal Conductivity Detector</i>)
UAE	Extração assistida por ultrassom (<i>ultrasound-assisted extraction</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1 Alcanos	12
2.1.1 Estrutura Química	12
2.1.2 Propriedades Físico-Químicas	13
2.1.3 Fontes Naturais de Alcanos	14
2.1.4 Impacto Ambiental	15
2.2 Cromatografia Gasosa Aplicada a Hidrocarbonetos	17
2.2.1 Cromatografia Gasosa (GC)	17
2.2.2 Detector de Ionização de Chama (FID)	18
2.2.3 Preparo de Amostra	20
2.3 Otimização Analítica	21
2.4 Parâmetros de Validação	22
2.4.1 Seletividade	22
2.4.2 Linearidade	23
2.4.3 Faixa de Aplicação	24
2.4.4 Limite de Detecção (LOD)	24
2.4.5 Limite de Quantificação (LOQ)	25
2.4.6 Precisão	25
2.4.7 Exatidão	27
2.4.8 Robustez	28
3. ANÁLISE COMPARATIVA DE ESTUDOS REPORTADOS NA LITERATURA	29
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

Os alcanos são hidrocarbonetos que apresentam apenas ligações simples e cadeias abertas (PATERLINI; ROCHA-FILHO, 2021). Esses compostos também são chamados de hidrocarbonetos parafínicos ou parafinas. Dentre as diferentes classes de compostos orgânicos, os alcanos destacam-se pôr a sua grande relevância industrial, ambiental e na economia, devido à predominância na composição química do petróleo e do gás natural (HASSANSHAHIAN, AMIRINEJAD E BEHZADI, 2020 PANJA; WOOD, 2022).

Alguns exemplos de aplicações dos alcanos consiste na produção de combustíveis, como a gasolina, querosene, diesel e gases liquefeitos de petróleo (GLP), porque boa parte deles tem um bom potencial energético. Também são usados na confecção de lubrificantes, óleos, além de muitos polímeros plásticos serem obtidos por meio desses hidrocarbonetos (HSU e ROBINSON, 2019; TEIXEIRA et al., 2023).

Devido à ampla aplicação dos alcanos em setores industriais e energéticos, a determinação desses compostos torna-se fundamental para o controle de qualidade, monitoramento e avaliação da composição química em diferentes matrizes. Porém, a análises desses hidrocarbonetos pode representar um grande desafio analítico, principalmente em amostras complexas, como combustíveis, biocombustíveis e solos contaminados por petróleo e seus derivados, nas quais estruturas químicas semelhantes podem estar presentes simultaneamente, exigindo técnicas com elevada capacidade de separação e detecção.

Nesse contexto, torna-se necessária a utilização de métodos analíticos capazes de promover a separação, identificação e quantificação desses compostos com confiabilidade. A cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC-FID) é uma técnica amplamente empregada na análise de compostos voláteis e semivoláteis, como os alcanos. Sua ampla aplicação na determinação de hidrocarbonetos deve-se à elevada sensibilidade, especificidade e reprodutibilidade (SKOOG et al., 2023; ZÚAS et al., 2016; PARKER et al., 2017; ROMANELLO, 2025). Entretanto, para que os resultados obtidos sejam confiáveis e adequados à finalidade pretendida, é indispensável a validação do método analítico, uma vez que esse processo permite demonstrar que o método atende aos critérios de desempenho estabelecidos para parâmetros de validação analítica, tais como seletividade, linearidade, precisão, exatidão e limites de detecção e quantificação (BRITO et al., 2003; INMETRO, 2020).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Alcanos

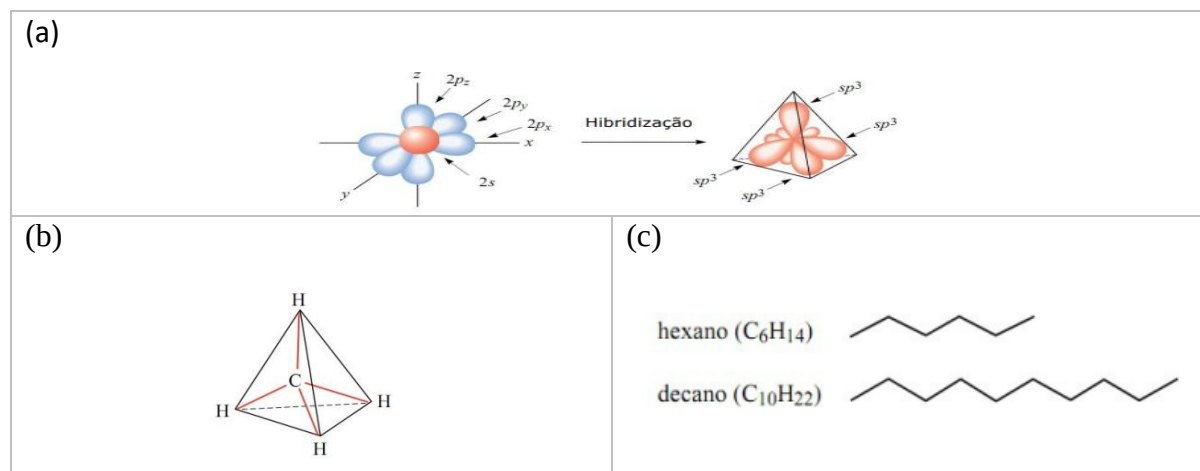
2.1.1 Estrutura Química

Os alcanos são compostos constituídos exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio unidos por ligações simples covalentes saturadas, apresentando cadeias abertas (acíclicas). Essas moléculas pertencem ao grupo dos hidrocarbonetos, no qual também se incluem os alcenos, alcinos, dienos, polienos, benzeno e seus derivados (BRUICE, 2006; BROWN, 2024).

Nos alcanos, os átomos de carbono apresentam hibridização sp^3 (Figura 1a), formando ligações com outros carbonos e com os orbitais $1s$ dos átomos de hidrogênio. Essa disposição confere às moléculas um ângulo de ligação H-C-H de aproximadamente $109,5^\circ$, característico da geometria tetraédrica (Figura 1b) (VARGAS, 2023; BRUICE, 2006; SOLOMONS, 2012).

Devido a geometria tetraédrica, as cadeias carbônicas dos alcanos apresentam sua conformação espacial em formato de zig-zag (Figura 1c) (VARGAS, 2023).

Figura 1 - (a) Hibridização sp^3 do carbono (b) Geometria tetraédrica (c) Conformação espacial



Fonte: Adaptado de Vargas (2023)

Os alcanos podem ser classificados em duas categorias: não ramificados (cadeia linear) e ramificados. Nos classificados como não ramificados, existe apenas uma cadeia contínua de carbonos, enquanto nos alcanos ramificados há uma cadeia principal ligada a uma ou mais ramificações (PATERLINI; ROCHA-FILHO, 2021; BRUICE, 2006).

2.1.2 Propriedades Físico-Químicas

As propriedades físico-químicas dos alcanos estão diretamente relacionadas à sua estrutura molecular e à natureza apolar de suas ligações. Como possuem apenas ligações simples entre os átomos de carbono e hidrogênio, estes compostos apresentam baixa reatividade química e interagem principalmente por força intermolecular do tipo força de dispersão. Estas características influenciam diretamente em propriedades físico-químicas dos compostos como: ponto de fusão, de ebulição, solubilidade, densidade e estado físico (BRUICE, 2006; BROWN, 2024; ABDEL-SHAIFY, 2016).

Quando comparados com compostos orgânicos de massa molecular semelhante, os alcanos apresentam pontos de fusão e de ebulição relativamente baixos. À medida que vai aumentando o tamanho da cadeia carbônica, aumentam também os pontos de fusão e de ebulição, devido ao fortalecimento das forças de dispersão (BRUICE, 2006; ABDEL-SHAIFY, 2016).

Por serem compostos apolares, os alcanos não são solúveis em água e, em geral, apresentam densidade menor que a da água ($<1,0 \text{ g/m}^3$), como visto na Tabela 1 (BRUICE, 2006).

Tabela 1 - Exemplos de alcanos e suas respectivas propriedades físico-químicas

Nº de Carbonos	Fórmula Molecular	Nome	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Densidade* (g/mL)
1	CH ₄	metano	-167,7	-182,5	-
2	C ₂ H ₆	etano	-88,6	-183,3	-
3	C ₃ H ₈	propano	-42,1	-187,7	-
4	C ₄ H ₁₀	butano	-0,5	-138,3	-
5	C ₅ H ₁₂	pentano	36,1	-129,8	0,5572
6	C ₆ H ₁₄	hexano	68,7	-95,3	0,6603
7	C ₇ H ₁₆	heptano	98,4	-90,6	0,6837
8	C ₈ H ₁₈	octano	127,7	-56,8	0,7026
9	C ₉ H ₂₀	nonano	150,8	-53,5	0,7177
10	C ₁₀ H ₂₂	decano	174,0	-29,7	0,7299
11	C ₁₁ H ₂₄	tridecano	195,8	-25,6	0,7402
12	C ₁₂ H ₂₆	dodecano	216,3	-9,6	0,7487
13	C ₁₃ H ₂₈	tridecano	235,4	-5,5	0,7546
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
20	C ₂₀ H ₄₂	eicosano	343,0	36,8	0,7886
21	C ₂₁ H ₄₄	uneicosano	356,5	40,5	0,7917
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
30	C ₃₀ H ₆₂	triacontano	449,7	65,8	0,8097

Fonte: Adaptado de BRUICE (2006)

Nota: "-" indica que o parâmetro não foi informado no estudo consultado; * densidade é dependente da temperatura. As densidades dadas são as determinadas a 20 °C.

Em condições normais de temperatura e pressão, o estado físico desses hidrocarbonetos varia de acordo com o número de átomos presentes. Alcanos com até 4 carbonos são gasosos, enquanto de 5 a 17 são líquidos e com 18 ou mais são encontrados na forma sólida (SARAIVA, 2010).

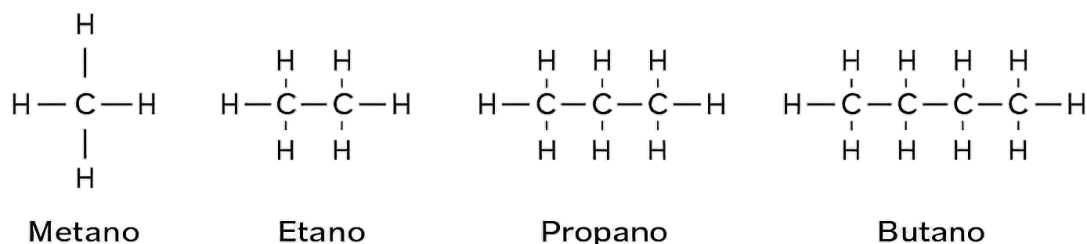
2.1.3 Fontes Naturais de Alcanos

Muitos alcanos ocorrem naturalmente em organismos vegetais e animais, porém sua principal fonte é o petróleo e o gás natural. O petróleo consiste em uma mistura complexa de hidrocarbonetos que podem variar de C1 (metano) a C40 ou mais, formada a partir da decomposição de matéria orgânica fóssil, principalmente de organismos marinhos que habitaram a Terra há milhões de anos. Ao longo do tempo, essa matéria orgânica foi soterrada por sucessivas camadas de sedimentos, originando rochas sedimentares por meio de um processo denominado diagênese. Nessas condições, especialmente em ambientes anóxicos e euxínicos, a degradação microbiana ocorre lentamente, favorecendo a preservação do querogênio, precursor do petróleo (SCULLION, 2006; SPEIGHT, 2014; WALTERS, 2020).

Em razão da elevada complexidade da composição do petróleo bruto, sua separação é realizada por destilação fracionada, processo que permite a obtenção de diferentes frações de hidrocarbonetos (COUTINHO et al., 2022). Dentre essas frações destacam-se produtos amplamente utilizados, como gasolina, querosene, óleo combustível e diesel, cuja composição é predominantemente formada por alcanos (KHAN et al., 2018).

O gás natural, por sua vez, é um combustível fóssil encontrado no subsolo, associado ou não às reservas petrolíferas, sendo constituído principalmente por hidrocarbonetos leves, como metano, etano, propano e butano (Figura 2), além de hidrocarbonetos mais pesados e alguns compostos orgânicos e inorgânicos em pequenas concentrações, como benzeno, xileno, tolueno, dióxido de carbono (CO₂), gás sulfídrico (H₂S), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) e gases nobres (PANJA; WOOD, 2022).

Figura 2 - Estrutura molecular dos principais hidrocarbonetos constituintes do gás natural



Fonte: Autoria própria (2026)

Em condições ambientes, o gás natural apresenta-se incolor e inodoro. A concentração de metano pode atingir cerca de 90% em volume, sendo este o principal constituinte do gás natural. Sua composição varia conforme as condições de produção, as alterações de pressão durante a extração e as características do reservatório (REIS et al., 2018; SPEIGHT, 2018; BARCELOS, 2023).

Em 2021, o gás natural foi responsável por cerca de 23% da geração mundial de energia, destacando-se pelo elevado poder calorífico e pelo custo relativamente reduzido (IEA, 2021; KIM et al., 2023). Assim como o petróleo, o gás natural também é originado da degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbias, sob temperatura e pressão elevadas, ao longo de milhões de anos, destacando a relevância desses recursos tanto do ponto de vista energético quanto industrial (WEIKERT, 2021).

2.1.4 Impacto Ambiental

Apesar da grande relevância econômica, os alcanos podem gerar impactos ambientais quando liberados no meio ambiente. Essas substâncias podem ser introduzidas em solos, sedimentos, corpos hídricos e na atmosfera por meio de derramamentos de petróleo, vazamentos de forma natural no fundo do oceano ou durante o transporte, atividades industriais relacionadas à exploração e refino de petróleo, além da combustão e do uso de combustíveis fósseis (FALIH et al., 2024; RAUCKYTE et al., 2010).

Alguns alcanos gasosos contribuem para as mudanças climáticas. O metano (CH₄), considerado o alcano mais simples, é um exemplo relevante, pois desempenha papel de destaque entre os gases responsáveis pela intensificação do efeito estufa. Apesar de permanecer cerca de 10 anos na atmosfera, esse gás apresenta elevado potencial de aquecimento global,

contribuindo significativamente para a retenção do calor proveniente da radiação solar. O aumento da concentração atmosférica de metano, principalmente devido às atividades antrópicas, amplia a capacidade da atmosfera de absorver e reter radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre, reduzindo a dissipação de calor para o espaço. Como consequência, ocorre a intensificação do efeito estufa natural, favorecendo o aquecimento global e as mudanças climáticas (UNEP, 2022; IPCC, 2023).

Outro exemplo é o propano (C_3H_8), descoberto em 1910 pelo químico americano Walter Snelling, é um hidrocarboneto pertencente à família dos Gases Liquefeitos de Petróleo (GLP) (PACHECO; GÓMEZ, 2022; PETROBRÁS, 2022). Trata-se de um gás inflamável amplamente utilizado em aplicações industriais e residenciais, principalmente como combustível devido ao seu elevado poder calorífico e facilidade de armazenamento e transporte (PETROBRÁS, 2022; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2022). No contexto ambiental, embora o propano não seja considerado altamente tóxico para a água ou para o solo, sua liberação na atmosfera pode contribuir para a formação de ozônio troposférico, um poluente secundário associado à degradação da qualidade do ar e a impactos na saúde humana. Além disso, estudos indicam que as emissões de GLP, incluindo o propano, podem intensificar problemas relacionados ao *smog* urbano e influenciar processos atmosféricos associados à degradação ambiental (EPA, 2020).

Segundo Lopes e Oliveira (2023), os n-alcanos podem ser utilizados como biomarcadores ambientais, na identificação da origem da matéria orgânica presente em sedimentos e na avaliação de influências antrópicas relacionadas à contaminação por derivados de petróleo. A distribuição desses compostos permite distinguir contribuições provenientes de vegetação terrestre, organismos aquáticos e fontes do petróleo (LOPES; OLIVEIRA, 2023).

A ampla aplicação dos n-alcanos em estudos ambientais, geoquímicos e petroquímicos demanda métodos analíticos capazes de determinar esses compostos com elevada confiabilidade. Dessa forma, técnicas cromatográficas têm sido amplamente utilizadas para a separação, identificação e quantificação de hidrocarbonetos, destacando-se a cromatografia gasosa devido à sua eficiência na análise de compostos voláteis e semivoláteis (SKOOG et al., 2023; MCNAIR; MILLER, 1997; ZÚAS et al., 2016; PARKER et al., 2017).

2.2 Cromatografia Gasosa Aplicada a Hidrocarbonetos

2.2.1 Cromatografia Gasosa (GC)

O termo cromatografia foi introduzido pelo cientista russo Mikhail Semenovich Tswett em 1901, durante experimentos nos quais realizou a separação dos pigmentos clorofilas e xantofilas utilizando uma coluna preenchida com carbonato de cálcio (TSWETT, 1906). No entanto, foi só na década de 50, com os trabalhos de Synger e Martin pela invenção da cromatografia de partição, que a cromatografia passou a ter destaque (JAIME; MARTIN, 1952).

A cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) é uma técnica analítica utilizada para identificar e separar compostos voláteis e semi voláteis presente em uma mistura. A classificação gasosa se deve a fase móvel que é um gás inerte, também conhecida como gás de arraste, responsável pelo transporte dos analitos ao longo da coluna cromatográfica. (NASCIMENTO et al., 2018).

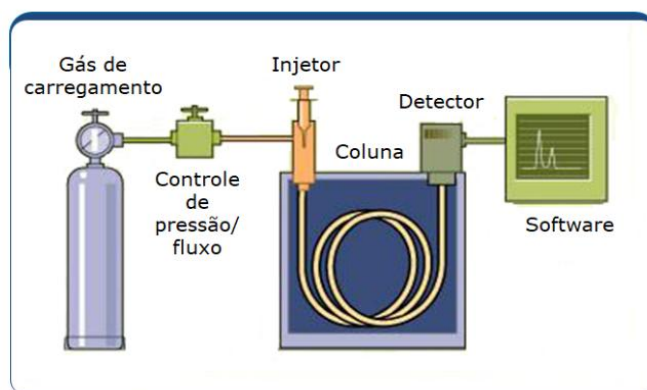
Na cromatografia gasosa, a separação dos compostos ocorre principalmente devido às diferentes interações dos analitos com a fase estacionária presente na coluna, a qual consiste em um material imobilizado, sólido ou líquido, no interior da coluna cromatográfica responsável pela retenção diferencial dos analitos. Compostos com menor interação com a fase estacionária, ou que apresentam maior volatilidade, percorrem a coluna cromatográfica mais rapidamente. Em contrapartida, substâncias com maior afinidade pela fase estacionária permanecem retidas por mais tempo na coluna (SKOOG et al., 2023; ZHANG et al., 2021).

Como consequência, cada composto apresenta um tempo de retenção característico sob condições experimentais fixas, como temperatura da coluna, tipo de fase estacionária e fluxo do gás de arraste, possibilitando a separação das substâncias presentes na amostra. Assim, o tempo de retenção constitui um importante parâmetro na cromatografia gasosa, correspondendo ao intervalo necessário para que o analito percorra a coluna desde a injeção até sua detecção (SKOOG et al., 2023; ZHANG et al., 2021).

Após a separação cromatográfica, os compostos eluidos são conduzidos ao detector, responsável pela conversão da passagem dos analitos em sinais elétricos (SKOOG et al., 2023). Dentre os detectores utilizados na cromatografia gasosa, destacam-se o detector por ionização em chama (*Flame Ionization Detector* – FID), o detector por condutividade térmica (*Thermal Conductivity Detector* – TCD), o detector por captura de elétrons (*Electron Capture Detector*

– ECD) e a espectrometria de massas (*Mass Spectrometry* – MS) (NASCIMENTO et al., 2018). Entre eles, o FID é amplamente empregado na determinação de compostos orgânicos devido a sua elevada sensibilidade e ampla faixa linear de resposta (MCNAIR; MILLER, 1997; ZÚAS et al., 2016; PARKER et al., 2017; ROMANELLO, 2025). A Figura 3 apresenta um esquema representativo do funcionamento básico de um cromatógrafo gasoso e de seus principais componentes.

Figura 3 - Sistema cromatográfico representativo



Fonte: Adaptado de DCTech, 2015

A cromatografia gasosa pode ser dividida em dois principais tipos, de acordo com a natureza da fase estacionária, que pode ser líquida ou sólida: cromatografia gás-líquido (CGL) e cromatografia gás-sólido (CGS). A cromatografia gás-líquido é a modalidade mais amplamente utilizada nas diversas áreas da ciência, sendo frequentemente denominada apenas cromatografia gasosa (GC). Já a cromatografia gás-sólido utiliza uma fase estacionária sólida, na qual a retenção dos analitos ocorre por meio de processos de adsorção (COLLINS, 2006; SKOOG et al., 2023).

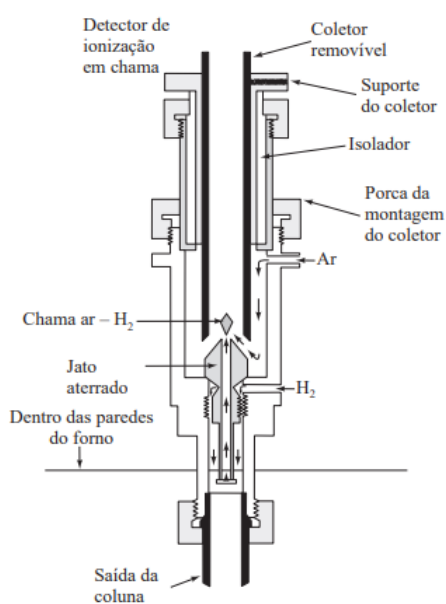
2.2.2 Detector de Ionização por Chama (FID)

O detector por ionização por chama (do inglês, *Flame Ionization Detector* – FID) promove a combustão dos analitos no estado gasoso, gerando íons e elétrons, conforme representado na Equação (1).



Esses íons são coletados por eletrodos e convertidos em um sinal analítico proporcional à quantidade de carbono presente na amostra. A chama utilizada no detector é normalmente formada pela mistura de hidrogênio e ar sintético (ou oxigênio), apresentada na Figura 4. (SKOOG et al., 2023; MCNAIR; MILLER, 1997; HARRIS, 2012).

Figura 4 - Detector de ionização por chama



Fonte: SKOOG (2023)

A maioria dos compostos orgânicos apresenta elevada capacidade de formação de íons quando exposta à chama de hidrogênio/ar, o que confere ao FID alta sensibilidade para compostos contendo carbono. Entretanto, substâncias que possuem grupos funcionais como carbonilas, álcoois, halogênios e aminas tendem a produzir poucos íons, resultando em menor resposta do detector. Além disso, o FID apresenta baixa ou nenhuma sensibilidade para gases como vapor d'água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), dióxido de enxofre (SO_2) e óxidos de nitrogênio (NO_x) (SKOOG et al., 2023; MCNAIR; MILLER, 1997; HARRIS, 2012).

Devido a sua alta sensibilidade que está associada a eficiência de separação na cromatografia, o FID é amplamente utilizado na análise de hidrocarbonetos de petróleo, biodiesel, ácidos graxos em alimentos e substâncias voláteis presentes em bebidas alcoólicas,

entre outros compostos orgânicos. Além disso, destaca-se por possuir um sistema robusto, de fácil operação e com boa estabilidade analítica. Entretanto, o FID é considerado um detector destrutivo, uma vez que a molécula analisada é destruída durante o processo de detecção (MCNAIR; MILLER, 1997; ZÚAS et al., 2016; PARKER et al., 2017; ROMANELLO, 2025). Como a resposta do FID é proporcional à quantidade de carbono presente na molécula, resulta em uma sequência praticamente uniforme para analitos da mesma classe, como os alcanos.

2.2.3 Preparo de Amostra

O preparo de amostras constitui a primeira etapa do processo analítico e desempenha um papel fundamental na obtenção de resultados confiáveis. Essa etapa envolve um conjunto de procedimentos destinados ao tratamento da amostra original, com o objetivo de transferir o analito de interesse para um meio químico mais adequado à análise, especialmente devido à complexidade de muitas matrizes. Em cromatografia gasosa, o preparo de amostras concentra-se principalmente na extração, pré-concentração dos analitos e remoção de interferentes, etapas fundamentais para garantir a qualidade dos resultados analíticos (NASCIMENTO et al., 2018).

A extração é responsável pela transferência dos analitos da matriz para um solvente adequado, enquanto a etapa de limpeza (*clean-up*) visa remover compostos que possam interferir na análise. A concentração, por sua vez, é empregada para aumentar os níveis dos analitos quando estes se encontram em baixas concentrações. Dependendo da complexidade da matriz e das características dos compostos de interesse, etapas adicionais, como derivatização e troca de solvente, também podem ser necessárias. Além disso, é importante considerar o efeito de matriz, que ocorre quando componentes presentes na amostra influenciam a resposta do detector. Esse efeito pode aumentar ou diminuir o sinal analítico, afetando a exatidão e a precisão dos resultados (SOARES; SANTOS-NETO, 2012).

Existem diversos métodos de preparo de amostras, dentre os quais podem ser citados a dispersão da matriz em fase sólida (MSPD, do inglês *Matrix Solid-Phase Dispersion*), a microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid-Phase Microextraction*), a extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid-Phase Extraction*), a extração com fluidos pressurizados (PLE, do inglês *Pressurized Fluid Extraction*), o método QuEChERS, um acrônimo para *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe, headspace*, extração assistida por ultrassom (UAE, do inglês *ultrasound-assisted extraction*), extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*) e entre outros (TU; CHEN, 2018; VIEJO et al., 2019; RAJAKOVIĆ

et al., 2013; HIRONDART et al., 2020; VEIGA-DEL-BAÑO et al., 2024; RUGGIERI et al., 2025; SILVA 2016).

Dessa forma, a escolha adequada do método de preparo de amostras influencia diretamente o desempenho analítico da cromatografia gasosa, pois interfere na remoção de componentes da matriz, na concentração dos analitos e na eficiência de extração. Um preparo inadequado pode ocasionar interferências cromatográficas, aumento do ruído de fundo e perdas de analitos, afetando parâmetros de validação como a seletividade, limites de detecção e quantificação, precisão e a exatidão (MAPA, 2011; CASSIANO et al, 2009; PINHO et al., 2009). Vale ressaltar que é importante otimizar os parâmetros experimentais antes da etapa de validação do método, pois assegura a eficiência da separação cromatográfica e a qualidade dos resultados obtidos.

2.3 Otimização Analítica

A otimização de métodos analíticos consiste no processo de avaliação e ajuste das condições experimentais com o objetivo de obter o melhor desempenho analítico possível. Tradicionalmente, a otimização pode ser realizada e desenvolvida por testes e resultados observados, nos quais um fator é avaliado de cada vez. Entretanto, essa abordagem tende a demandar maior tempo experimental e pode não representar adequadamente o comportamento real do sistema, uma vez que desconsidera possíveis interações entre as variáveis estudadas (HUBER; RODRIGUEZ-AMAYA; RODRIGUES, 2007).

Em contrapartida, métodos estatísticos de otimização como os planejamentos fatoriais e a metodologia de superfície de resposta, permitem avaliar simultaneamente múltiplas variáveis experimentais e suas interações. Diferentemente da abordagem univariada, em que um fator é alterado por vez mantendo os demais constantes, essas ferramentas possibilitam identificar quais variáveis exercem maior influência sobre a resposta analítica, bem como verificar se o efeito de uma variável depende dos níveis de outra. (HAALAND, 1989). Dessa forma, é possível identificar as condições experimentais mais adequadas de maneira mais eficiente, reduzindo o número de experimentos necessários e aumentando a confiabilidade dos resultados obtidos (HUBER; RODRIGUEZ-AMAYA; RODRIGUES, 2007). Na cromatografia gasosa, a otimização pode envolver parâmetros como temperatura do forno, fluxo do gás de arraste, volume de injeção, características da coluna cromatográfica e condições

de preparo da amostra, contribuindo para melhorar a separação, a sensibilidade e a precisão do método analítico.

2.4. Parâmetros de Validação

A validação de métodos analíticos consiste no processo de estabelecer requisitos analíticos e demonstrar que o método proposto apresenta desempenho adequado e consistente para a finalidade pretendida. Dessa forma, a validação representa um importante requisito técnico-científico em todas as atividades relacionadas à química analítica (EURACHEM, 1998). Conforme a definição da ABNT NBR ISO/IEC 17025, validação é a “confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos” (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005a).

Os principais parâmetros de desempenho avaliados durante a validação incluem especificidade, seletividade, linearidade, faixa de aplicação, limites de detecção e quantificação, precisão, exatidão e robustez (BRITO et al., 2003).

Desse modo, a utilização de métodos validados é essencial para que laboratórios analíticos demonstrem sua competência técnica e confiabilidade (TAVERNIERS; DE LOOSE; VAN BOCKSTAELE, 2004). Para isso, diferentes guias, como Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) e *International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use* (ICH) estabelecem recomendações para a validação de métodos analíticos (ANVISA, 2003; INMETRO 2020; ICH, 2023; ICH, 2005).

2.4.1 Seletividade

A seletividade é a capacidade que o método instrumental analítico tem em identificar os analitos alvos de interesse, na presença de interferentes na matriz da amostra, como impurezas, produtos de degradação ou excipientes (BRESSOLLE; BROMET-PETIT; AUDRAN, 1996; ICH, 2023; ICH, 2005; INMETRO, 2020).

A seletividade é um passo importante para o processo de validação e otimização de um método instrumental analítico de separação, sem esse parâmetro bem estabelecido e seguro, a linearidade, precisão e exatidão poderão apresentar dados errôneos.

Existe várias maneiras de se obter a seletividade. Dentre elas, a mais comum é realizar a comparação entre a matriz isenta do analito alvo e a matriz com a substância de interesse. Vale ressaltar que nenhum interferente deve eluir no tempo de retenção do analito e que este deve separar bem dos demais compostos. Outra forma de avaliar a seletividade é por meio de detectores como de arranjos de diodos e espectrômetro de massas. A partir dos espectros é possível comparar os picos obtidos na separação com o de um padrão, indicando a presença do composto puro (RIBANI et al., 2004; VALÉRIO et al., 2024).

Na literatura, os termos seletividade e especificidade são frequentemente utilizados como sinônimos, o que pode gerar ambiguidades na interpretação dos parâmetros de validação analítica. Entretanto, embora ambos estejam relacionados à capacidade de um método distinguir o analito de interesse dos demais componentes da amostra, existem diferenças conceituais entre eles. A especificidade refere-se à capacidade do método de fornecer resposta exclusivamente para uma única substância de interesse, enquanto a seletividade está associada à capacidade de determinar um analito na presença de outras substâncias potencialmente interferentes (HUBER, 1998; BRUCE et al., 1998).

2.4.2 Linearidade

A linearidade refere-se à capacidade do método analítico em gerar uma resposta proporcional à concentração do analito de interesse, através de uma curva de calibração e análise de regressão linear. Em resumo, é a correlação entre o sinal medido e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada (ICH, 2005; ICH, 2023; AMARANTE et al., 2001).

A partir da regressão linear, é possível obter a equação da reta ($y = ax + b$) e o coeficiente de determinação (R^2), indicando o grau de ajustes dos dados experimentais ao modelo linear. Embora diretrizes oficiais como ANVISA e INMETRO, não estabelecem um valor obrigatório de R^2 , um coeficiente de correlação maior que 0,99 é considerado indicativo de adequação a linearidade do método, evidenciando um ajuste ideal dos dados (INMETRO, 2020; ANVISA, 2003).

O guia ICH não estabelece números fixos, mas é amplamente adotado na avaliação da linearidade, cinco níveis de concentração, no mínimo, distribuídos ao longo da faixa de trabalho, para garantir confiabilidade entre resposta e concentração. Assim, a linearidade se faz importante para garantir a quantificação dos analitos em uma faixa de concentração específica (ICH, 2023; ICH, 2005).

Ainda, a literatura recomenda a realização de análise dos resíduos em conjunto com a inspeção visual da curva, para assegurar que o modelo é adequado. Em outras palavras, quando os resíduos apresentam distribuição aleatória em torno da linha zero e variância aproximadamente constante ao longo da faixa de trabalho, considera-se que o modelo linear descreve satisfatoriamente os dados experimentais (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1988; 1994).

2.4.3 Faixa de Aplicação

A faixa ou intervalo de aplicação refere-se as concentrações mínimas e máximas que o método analítico deve apresentar desempenho adequado de precisão, exatidão e relação entre resposta instrumental e a concentração. De acordo com ICH, essa faixa deve ser estabelecida com base nos dados experimentais (ICH, 2023; ICH, 2005).

Em guias de validação de métodos analíticos, a recomendação para fármacos e medicamentos, a faixa avaliada durante a validação corresponda a concentrações entre 80% e 120% da concentração teórica. Para a determinação de impurezas, a faixa deve alcançar até 120% do limite máximo especificado para a impureza em questão. Vale ressaltar que a faixa de aplicação não é fixa, podendo variar de acordo com o tipo de analito alvo, matriz e da finalidade da análise (RIBANI et al., 2004; ANVISA, 2003).

2.4.4 Limite de Detecção (LOD)

Toda técnica analítica possui limite de detecção (LOD, do inglês *Limit of Detection*). O limite de detecção é, por sua vez, a menor concentração do analito que pode ser detectada a um certo nível de confiança (CURRIE, 2019; ICH, 2023; ICH, 2005; INMETRO, 2020).

Existe diferentes métodos de determinar o LOD: visualmente, com base na curva de calibração e a relação sinal-ruído.

No método visual, a determinação é feita pela visualização da menor concentração detectável, diferenciando o sinal de ruído. Vale lembrar que a substância de interesse é adicionada utilizando a matriz e com concentração conhecida. Pela curva analítica, a avaliação do LD se deve a um cálculo matemático, expresso pela Equação (2) (BRITO, 2003; RIBANI, et al., 2004; AMARANTE et al., 2001; HUBER, 1998).

$$LOD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (2)$$

Onde s é a estimativa do desvio padrão, presente na equação da reta ou coeficiente linear enquanto S é a inclinação (representado por “*slope*”) ou coeficiente angular da curva analítica (ICH, 2023; ICH, 2005; AMARANTE et al., 2001; INMETRO et al., 2020).

A terceira maneira (sinal-ruído) só é possível se a técnica instrumental apresentar linha de base. Consiste em comparar o composto com concentração conhecida (a amostra deve estar em baixa concentração) utilizando uma matriz e outra matriz isenta da substância de interesse. A relação sinal-ruído pode ser de aproximadamente 3:1, permitindo detectar a concentração mínima do composto (RIBANI et al., 2004).

2.4.5 Limite de Quantificação (LOQ)

Assim como o limite de detecção, o limite de quantificação (LOQ, do inglês *Limit of Quantification*) está relacionado à sensibilidade do método; entretanto, exige um nível maior de confiabilidade na medição, correspondendo à menor concentração possível de analito que pode ser quantificada com precisão e exatidão (CURRIE, 2019; ICH, 2023; ICH, 2005; INMETRO, 2020).

Além disso, a avaliação do LOQ também pode ser feita visualmente, relação sinal-ruído (adotando-se como critério uma relação sinal-ruído de 10:1) ou por meio da curva analítica. No método baseado na curva analítica, o LOQ pode ser calculado por meio da Equação (3) (BRITO, 2003; ICH, 2023; ICH, 2005; RIBANI et al., 2004; AMARANTE et al., 2001).

$$LOQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (3)$$

2.4.6 Precisão

A precisão avalia a proximidade entre os resultados obtidos a partir de análises repetidas de uma mesma amostra, realizadas sob condições específicas. Esse parâmetro é determinado por meio de cálculos estatísticos, como o desvio padrão absoluto (s) e o intervalo de confiança da média, expressos pelas Equações (4) e (5), respectivamente (INMETRO, 2020; RIBANI et al., 2004).

$$S = \sqrt{\frac{\left(\sum X_i - \bar{X}\right)^2}{n - 1}} \quad (4)$$

Sendo:

$\bar{X}$ = Média aritmética das determinações;

X_i = Valor da medição individual;

n = Número das medições realizadas.

$$\bar{X} \pm t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

Onde: t é o valor crítico encontrado na tabela Student com $n-1$ graus de liberdade.

Além disso, a precisão também pode ser expressa pelo desvio padrão relativo (RSD, do inglês *Relative Standard Deviation*) ou pelo coeficiente de variação (CV), conforme apresentado na Equação (6) (INMETRO, 2020; BRITO, 2003).

$$RSD(\%) \text{ ou } CV(\%) = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (6)$$

A avaliação da precisão de um método analítico pode ser realizada em diferentes níveis, incluindo repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade.

A repetibilidade consiste na realização de análises sucessivas da mesma amostra sob as mesmas condições experimentais, envolvendo o mesmo analista, equipamento, procedimento e laboratório, em um curto intervalo de tempo. Esse parâmetro tem como objetivo verificar a variabilidade intrínseca do método analítico. A repetibilidade pode ser avaliada tanto em condições intra-dia, quando as repetições são realizadas no mesmo dia, quanto inter-dia, quando as análises são conduzidas em dias diferentes (INMETRO, 2020; CAUSON, 1997; HUBER, 1998).

A precisão intermediária também pode ser expressa por meio do cálculo do RSD, sendo considerada uma das formas mais representativas de avaliação da variabilidade do método. Seu principal objetivo é verificar se um mesmo laboratório é capaz de obter resultados consistentes

utilizando o mesmo método analítico, porém sob condições variadas, como diferentes dias de análise, analistas e equipamentos (INMETRO, 2020; CAUSON, 1997; HUBER, 1998).

Por fim, a reprodutibilidade avalia a concordância entre os resultados obtidos para uma mesma amostra quando o método analítico é aplicado em laboratórios distintos. Nesse caso, recomenda-se expressar os resultados utilizando parâmetros estatísticos como desvio padrão absoluto, desvio padrão relativo e intervalo de confiança da média (INMETRO, 2020; WILLIAM HORWITZ, 1980).

2.4.7 Exatidão

A exatidão avalia a concordância entre o valor obtido experimentalmente e o valor de referência, considerado como verdadeiro ou aceito. Existem diferentes procedimentos para avaliar a exatidão de um método analítico, entre eles: comparação de métodos, adição de padrão, uso de materiais de referência certificados (CRM, do inglês *Certified Reference Materials*) e ensaios de recuperação (INMETRO, 2020; ICH, 2023; ICH, 2005).

A comparação de métodos consiste em verificar a proximidade entre os resultados obtidos pelo método em desenvolvimento e aqueles fornecidos por um método de referência, geralmente realizados em triplicata para ambos os métodos. A exatidão é considerada satisfatória quando os resultados obtidos apresentam boa concordância entre si (RIBANI et al., 2004).

O método de adição padrão é frequentemente empregado para minimizar os efeitos de matriz, uma vez que a curva analítica é construída diretamente na própria amostra. Dessa forma, os padrões e o analito estão sujeitos às mesmas interferências da matriz, aumentando a confiabilidade da quantificação. Nesse procedimento, quantidades conhecidas da substância são adicionadas à amostra, que já contém concentrações desconhecidas do analito. Normalmente, adicionam-se níveis correspondentes a 25, 50 e 100% da concentração esperada da substância na matriz. A partir da análise da amostra sem adição e das amostras enriquecidas com o padrão, é possível estabelecer relações matemáticas e gráficas que permitem avaliar a exatidão do método (RIBANI et al., 2004).

Os CRM são acompanhados de certificados que informam os valores de concentração ou outras grandezas associadas aos parâmetros avaliados, bem como suas respectivas incertezas. Os resultados experimentais obtidos, expressos em média e desvio padrão de réplicas, devem ser comparados aos valores certificados do material de referência, possibilitando a verificação da exatidão do método. Esses materiais são fornecidos por organismos reconhecidos internacionalmente, como o LGC (do inglês, *Laboratory of the Government Chemist*) e o NIST (do inglês, *National Institute of Standards and Technology*) (GONZÁLEZ; HERRADOR; ASUERO, 1999).

A recuperação corresponde à proporção da quantidade da substância de interesse presente no material teste que é efetivamente extraída e detectada durante o procedimento analítico. Esse fator pode ser estimado utilizando CRM ou compostos substitutos. O substituto consiste em um composto ou elemento puro adicionado ao material teste, cujo comportamento seja representativo da substância de interesse em sua forma nativa. Como o substituto pode não estar no mesmo equilíbrio químico do analito presente naturalmente na amostra, sua recuperação é determinada para possibilitar a aplicação de uma “correção de recuperação” ao analito de interesse. Entre os exemplos de substitutos estão: padrões adicionados à matriz isenta da substância de interesse (fortificação, dopagem ou incorporação), versões isotopicamente modificadas da substância e compostos quimicamente diferentes, mas com comportamento analítico semelhante ao analito de interesse (RIBANI et al., 2004).

2.4.8 Robustez

A robustez está relacionada à capacidade de um método analítico de permanecer confiável mesmo diante de pequenas variações deliberadas em seus parâmetros experimentais. Dessa forma, um método é considerado robusto quando alterações nessas condições não provocam mudanças significativas nos resultados obtidos. Entre os parâmetros que podem ser avaliados estão o pH, a concentração do solvente orgânico, a natureza do gás de arraste, o programa de temperatura, entre outros (ICH, 2023; ICH, 2005; BRITO et al., 2003; RIBANI et al., 2004).

Para a avaliação da robustez, o INMETRO recomenda a aplicação do teste de Youden, também conhecido como teste de Youden e Steiner. Esse procedimento baseia-se em combinações fatoriais de efeitos, geralmente utilizando oito ensaios experimentais, permitindo

verificar a influência de pequenas variações individuais ou combinadas dos parâmetros sobre os resultados analíticos (INMETRO, 2020).

3. ANÁLISE COMPARATIVA DE ESTUDOS REPORTADOS NA LITERATURA

Com o objetivo de evidenciar a aplicabilidade do GC-FID na determinação de alcanos, em diferentes matrizes, foi realizada uma análise comparativa de estudos reportados na literatura, além de ressaltar a importância dos parâmetros de validação analítica na confiabilidade e reprodutibilidade dos métodos cromatográficos. A Tabela 2 apresenta uma síntese dos trabalhos selecionados, destacando as matrizes analisadas, os principais parâmetros de validação reportados e suas respectivas quantificações.

Tabela 2 – Estudos na literatura relacionados à determinação de hidrocarbonetos alifáticos em diferentes matrizes envolvendo GC-FID

Matriz	Analitos	R ²	LOD	LOQ	Quantificação	Referências
Água subterrânea	C5 a C11	0,998	0,040 µg mL ⁻¹	0,123 µg mL ⁻¹	1,95 mg L ⁻¹ para C5 0,10 mg L ⁻¹ para C6 0,10 mg L ⁻¹ para C7 0,12 mg L ⁻¹ para C9 0,06 mg L ⁻¹ para C11	RUGGIERI et al., 2025
Óleos vegetais	C23 a C35	0,999	0,18 mg Kg ⁻¹	0,55 mg Kg ⁻¹	Mínimo e Máximo: 0,04 mg Kg ⁻¹ para C23 232,86 mg Kg ⁻¹ para C29	SRBINOVSKA et al., 2023
Água de produção petrolífera	C8 a C20	0,992 a 0,999	0,0029 µg L ⁻¹ e 0,0767 µg L ⁻¹	0,0089 µg L ⁻¹ e 0,2326 µg L ⁻¹	Máximas: 13,17 µg L ⁻¹ para C10 8,34 µg L ⁻¹ para C12 3,83 µg L ⁻¹ para C14 0,34 µg L ⁻¹ para C16 < LD para C8, C9, C18 e C20	NOBRE, 2018
Água, solo e sedimento	C8 a C40	0,996	0,3 µg L ⁻¹ e 30 µg kg ⁻¹	1 µg L ⁻¹ e 100 µg kg ⁻¹	Extratos das amostras de Solo: 768,23 mg L ⁻¹ para C8 10,70 mg L ⁻¹ para C27 10,57 para mg L ⁻¹ C28 demais compostos < 2,1 mg L ⁻¹	SILVA, 2016
Solo contaminado por petróleo	C10 a C50	>0,99	-	-	ND (C10-C16) 667,05 µg mL ⁻¹ (C16-C34) 191,27 µg mL ⁻¹ (C34-C50)	ZUBAIR et al., 2015

Fonte: Autoria própria (2026).

Nota: "-" indica que o parâmetro não foi informado no estudo consultado; ND = não detectado; "<LD" indica concentração inferior ao limite de detecção do método.

Os estudos selecionados demonstram a grande aplicabilidade da cromatografia gasosa com detector por ionização de chama na determinação de n-alcanos em diferentes matrizes,

como água subterrânea, água petrolífera, óleos vegetais, sedimento e solos contaminados por petróleo. Essas diferenças entre as amostras analisadas, evidenciam a eficiência analítica da técnica, pois os trabalhos apresentaram uma boa linearidade, sensibilidade e demais parâmetros de validação, destacando a versatilidade da técnica em aplicações ambientais e de controle de qualidade.

Como mencionado no referencial teórico, o preparo da amostra é uma etapa fundamental para a validação do método. A influência da matriz na determinação dos alcanos é bastante significativa, especialmente em amostras complexas. Os óleos vegetais, por exemplo, apresentam elevada concentração de compostos lipídicos, o que dificulta a separação e a quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos. Nesse contexto, Srbinovska et al. (2023) destacam os desafios analíticos associados à determinação desses compostos nessa matriz. Nessa situação, a preparação da amostra por extração em fase sólida (SPE) mostrou-se fundamental para remoção de interferentes e, como consequência, melhoria da seletividade analítica. O método SPE-GC-FID offline validado apresentou resultado semelhante ao LC-GC-FID online, evidenciando que o desempenho analítico mais simples e com menos solvente também podem fornecer resultados confiáveis mesmo em matrizes altamente complexas. Além disso, o estudo demonstrou como o uso dos alcanos podem ser ferramenta para controle de qualidade e detecção na adulteração do azeite de oliva. Os autores verificaram que diferentes óleos vegetais apresentam perfis característicos de n-alcanos, funcionando como uma espécie de “impressão digital” química, ou seja, cada óleo vegetal possui proporções específicas de n-alcanos. Assim, a concentração de compostos como C23, C25 ou C29 pode variar entre azeite de oliva, óleo de girassol e outros óleos vegetais. Essas diferenças resultam em perfis cromatográficos distintos, que podem ser empregados para identificar adulterações e avaliar a autenticidade dos produtos. Dessa forma, alterações no perfil natural desses compostos podem indicar a adição de óleos mais baratos, prática frequentemente associada a fraudes econômicas no setor oleícola.

No estudo desenvolvido por Zubair et al. (2015), a otimização do método GC-FID foi conduzida por meio de uma abordagem multivariada, visando reduzir o tempo de análise de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) em solos contaminados sem comprometer a qualidade da separação cromatográfica. Inicialmente, foi aplicado um planejamento fatorial fracionário para avaliar simultaneamente seis variáveis experimentais: volume de injeção, temperatura do injetor, programação de temperatura do forno, temperatura do detector, fluxo do gás de arraste

e proporção dos solventes de extração. A partir dessa etapa, verificou-se que a programação de temperatura do forno e o fluxo do gás de arraste exerciam os efeitos mais significativos sobre o desempenho analítico. Posteriormente, esses fatores foram otimizados por metodologia de superfície de resposta, permitindo estabelecer condições experimentais que reduziram o tempo total da análise de aproximadamente 20 para 8 minutos, mantendo a eluição adequada de todas as frações de carbono avaliadas. Esse resultado demonstra que a otimização cromatográfica não está relacionada apenas à obtenção de maior sensibilidade, mas também ao aumento da produtividade analítica, redução do consumo de gases e melhoria da eficiência laboratorial.

Já em amostras de água subterrânea, Ruggieri et al. (2025) usaram o *headspace*, uma vez que o desafio está relacionado com o fato da baixa concentração dos compostos voláteis em fase aquosa. O trabalho demonstrou que as variáveis como temperatura, tempo de equilíbrio e volume de amostra influenciam diretamente a eficiência da extração e, como consequência, a resposta obtida no GC-FID. Além disso, o artigo também retrata o planejamento experimental que permitiu avaliar os efeitos individuais e combinados dessas variáveis, demonstrando a importância da otimização multivariada. Entre as variáveis avaliadas, o volume de amostra apresentou o maior efeito sobre a resposta analítica, evidenciando que menores volumes favorecem a partição dos analitos para a fase gasosa devido ao aumento da razão *headspace*/líquido. Esse comportamento está diretamente relacionado à Lei de Henry, segundo a qual compostos mais voláteis tendem a migrar para a fase gasosa quando as condições de equilíbrio são favoráveis. O aumento da temperatura favoreceu a volatilização dos hidrocarbonetos e elevou a concentração dos analitos no *headspace*, porém esse efeito mostrou-se dependente do tempo de equilíbrio e do volume de amostra utilizado. Os resultados indicaram que um tempo intermediário de equilíbrio proporcionou melhor desempenho analítico, permitindo que o sistema atingisse condições próximas ao equilíbrio termodinâmico sem ocasionar perdas de analitos ou redução da estabilidade da resposta cromatográfica.

Os resultados observados nos artigos analisados são corroborados por trabalhos acadêmicos desenvolvidos por Nobre (2018) e Silva (2016), que também enfatizam a influência do preparo de amostra no desempenho dos métodos cromatográficos para determinação de n-alcenos. Nobre (2018) validou um método baseado em microextração em fase sólida acoplada à cromatografia gasosa para determinação de n-alcenos em água de produção, demonstrando que a otimização das condições de extração é essencial para aumentar a recuperação dos analitos e minimizar os efeitos da matriz. Os resultados do planejamento fatorial 2^2 com ponto

central para avaliar a influência da temperatura e da salinidade sobre a eficiência da microextração em fase sólida indicaram que as melhores respostas analíticas foram obtidas na região do ponto central do planejamento, correspondente à temperatura de 45 °C e salinidade de 7,5% (m/v). Esses resultados demonstram que pequenas variações nas condições experimentais podem influenciar significativamente a eficiência da extração dos n-alcenos, impactando diretamente a sensibilidade e o desempenho do método.

De forma semelhante, Silva (2016) avaliou e otimizou a etapa de clean up para amostras de água, solo e sedimento. O n-alceno C8, por exemplo, apresentou concentração de 528,30 mg L⁻¹ na amostra de solo sem tratamento, enquanto após a purificação por sílica gel a concentração quantificada foi de 768,23 mg L⁻¹. Esse comportamento demonstra que componentes da matriz podem interferir na determinação cromatográfica, levando à subestimação da concentração dos analitos. Dessa forma, a etapa de clean up contribui para a redução dos efeitos de matriz e para o aumento da confiabilidade dos resultados obtidos.

Em relação aos parâmetros de validação, todos os estudos apresentaram elevada linearidade, com coeficientes de determinação (R²) próximos ou superiores a 0,99, indicando adequada resposta do detector FID para hidrocarbonetos. Os LOD e LOQ variaram entre os trabalhos, refletindo principalmente as diferenças entre as matrizes analisadas, as estratégias de preparo de amostra e as condições cromatográficas empregadas. Matrizes menos complexas, como água subterrânea, tenderam a apresentar maior sensibilidade analítica, enquanto solos e óleos vegetais demandaram etapas adicionais de extração e limpeza para minimizar interferências matriciais. Além disso, os resultados demonstram que a obtenção de baixos valores de LOD e LOQ não depende exclusivamente do desempenho instrumental, mas também da eficiência das etapas de preparo de amostra e da otimização das condições cromatográficas.

Além dos parâmetros de validação, os dados de quantificação reportados pelos estudos demonstram a aplicabilidade dos métodos desenvolvidos para diferentes matrizes. As diferenças observadas entre as concentrações quantificadas não estão necessariamente relacionadas ao desempenho analítico dos métodos, mas principalmente às características intrínsecas de cada matriz. A quantificação bem-sucedida dos alcenos em diferentes faixas de concentração evidencia a versatilidade do GC-FID e a adequação das estratégias de preparo de amostra adotadas. Mesmo em matrizes complexas, os métodos foram capazes de fornecer

resultados confiáveis, demonstrando que a otimização experimental e a validação adequada são fundamentais para garantir a qualidade analítica dos dados obtidos.

Assim, os resultados obtidos nos diferentes trabalhos evidenciam que a combinação entre preparo de amostra adequado, otimização cromatográfica e validação analítica são essenciais para garantir confiabilidade na determinação de alcanos por GC-FID. Os estudos reforçam o potencial da técnica para aplicações diversificadas, como o monitoramento ambiental, avaliação de contaminação por derivados de petróleo e controle de qualidade em produtos alimentícios.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve como objetivo revisar estudos relacionados à otimização e validação de métodos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama para determinação de alcanos.

A literatura demonstrou que o GC-FID tem grande aplicabilidade em diferentes matrizes. É notável que o preparo de amostra e as características das matrizes influenciam diretamente os parâmetros de validação, como a linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão do método. Dessa forma, a otimização e a validação analítica assumem um papel fundamental, para garantir confiabilidade nas análises, principalmente em monitoramento ambiental e controle de qualidade que necessita de resultados confiáveis para avaliação e tomada de decisão.

O critério de seleção dos trabalhos foi a priorização de estudos mais recentes. Embora, verificou-se uma quantidade limitada de trabalhos atuais relacionados à determinação de alcanos, o que evidencia uma lacuna na literatura sobre o tema. Adicionalmente, alguns trabalhos não reportaram todos os parâmetros de validação recomendados pelos guias normativos, dificultando a comparação direta entre os métodos propostos.

Considerando a relevância da determinação de alcanos evidenciada ao longo deste trabalho, sugere-se para estudos futuros:

- ❖ A realização de estudos voltados à determinação de alcanos em matrizes pouco exploradas, como em alimentos e amostras biológicas, visando ampliar o conhecimento sobre a distribuição desses compostos em diferentes sistemas.
- ❖ Desenvolvimento de novos métodos analíticos e ampliação de estudos na determinação de alcanos, visando gerar dados mais atualizados, considerando a limitada disponibilidade de referências atuais.
- ❖ Comparação do desempenho do método por GC-FID com outros tipos de técnicas mais seletivas, como a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), para identificação e quantificação de compostos em matrizes complexas.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAIFY HI e MANSOUR MSM, uma revisão sobre hidrocarbonetos aromáticos policíclicos: fonte, impacto ambiental, efeito na saúde humana e remediação, *Egyptian Journal of Petroleum*. (2016) 25, 107-123.
- AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA (IEA). *Maiores fontes de geração de eletricidade no mundo, 2021*. 2021. Disponível em: IEA – World Electricity. Acesso em: 15 maio 2026.
- AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL dos EUA (EPA). Relatório sobre Emissões de GLP, 2020.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003: anexo: guia para validação e métodos analíticos e bioanalíticos. Brasília, 2003.
- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Recommendations for the definition, estimation, and use of the detection limit. *Analyst*, v. 113, p. 1469–1471, 1988.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO/IEC 17025. Rio de Janeiro, 2005a.
- BARCELOS, Mariana Vieira. O gás natural como fonte geradora na diversificação da matriz elétrica brasileira. 2023. <https://doi.org/10.47456/bjpe.v10i4.45556>.
- BRESSOLLE, F.; BROMET-PETIT, M.; AUDRAN, M. Validation of liquid chromatographic and gas chromatographic methods: applications to pharmacokinetics. *J. Chromatogr. B*, v.686, p.3-10, 1996.
- BRITO, Natilene Mesquita et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 13, 2003. DOI: 10.5380/pes.v13i0.3173.
- BRUICE, Paula Yurkanis. *Química orgânica*. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v. 1.
- BROWN, Theodore L; MAY JUNIOR, H. Eugene Le; BURSTEN, Bruce E; MURPHY, Catherine J. *Química: a ciência central*. 15. ed. Porto Alegre: Bookman, 2024.
- CASSIANO, Neila et al. Validação em métodos cromatográficos para análises de pequenas moléculas em matrizes biológicas. *Química Nova*, v.32, n.4, 2009.
- CAUSON, R. Validation of chromatographic methods in biomedical analysis: viewpoint and discussion. *J. Chromatogr.B*, v. 689, 175-180, 1997.

- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos de Cromatografia*. Campinas: Editora Unicamp, 2006.
- COUTINHO, D. M.; FRANCA, D.; VANINI, G.; GOMES, A. O.; AZEVEDO, D. A. *Understanding the molecular composition of petroleum and its distillation cuts*. Fuel, v. 311, p. 122594, 2022.
- CURRIE, Lloyd A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. In: ASTM INTERNATIONAL. *ASTM STP 1618: Advances in Statistical Methods for the Analysis of Large Data-Sets*. West Conshohocken: ASTM International, 2019.
- DCtech LABORATORY TECHNOLOGIES. Entendendo o sistema de um Cromatógrafo Gasoso (CG): Entenda o que compõe um cromatógrafo gasoso, suas partes e funcionalidades. Itupeva: DCtech, 2015. Disponível em: <https://www.dctech.com.br/entendendo-um-sistemade-cromatografia-gasosa-cg/>. Acesso em: 25 abr. 2026.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Estudos prospectivos sobre oferta, demanda, investimentos e o abastecimento de GLP no Brasil. Brasília, nov. 2022.
- EURACHEM. The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics. 1998.
- FALIH, K. T., MOHD Razali, S. F., ABDUL Maulud, K. N., ABD Rahman, N., ABBA, S. I., & YASEEN, Z. M. (2024). Assessment of petroleum contamination in soil, water, and atmosphere: A comprehensive review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21, 8803–8832. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05622-8>.
- GONZÁLEZ, A. G.; HERRADOR, M. A.; ASUERO, A. G. Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays. *Talanta*, v. 48, p. 729-736, 1999.
- GROSS, J. H. *Mass Spectrometry: A Textbook*. 3. ed. Springer, 2022.
- HAALAND PO. Experimental design in biotechnology. New York: Marcel Dekker; 1989.
- HASSANSHAHIAN, M., AMIRINEJAD, N. e BEHZADI, M.A. (2020). Crude oil pollution and biodegradation at the Persian Gulf: A comprehensive and review study. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 18(2), 1415–1435.
- HARRIS, D. C. *Análise química quantitativa*. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- HIRONDART, M.; ROMBAUT, N.; FABIANO-TIXIER, A.; BILY, A.; CHEMAT, F. *Comparison between pressurized liquid extraction and conventional Soxhlet extraction for rosemary antioxidants, yield, composition, and environmental footprint*. Foods, v.584, 2020.
- HORWITZ, W.; KAMPS, L. R.; BOYER, K. W.; J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 1980, 63, 1344.

HUBER, Lísia S.; RODRIGUEZ-AMAYA, Delia B.; RODRIGUES, Maria I. Otimização e validação de metodologia analítica para determinação de flavonóis e flavonas por CLAE em hortaliças. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, São Paulo, v. 68, n. 2, p. 186-195, 2007.

HUBER, L. Validation of analytical methods: review and strategy. *LC/GC International*, Feb 1998, p. 96-105.

HSU, C.S. e ROBINSON, P.R. (2019). Natural Gas and Petroleum Products. In: *Petroleum Science and Technology*. Springer International Publishing, pp.301–342.

INMETRO. *Orientação sobre validação de métodos analíticos: documento de caráter orientativo – DOQ-CGCRE-008*. Revisão 09. Rio de Janeiro: Coordenação Geral de Acreditação, 2020. Disponível em: https://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_09.pdf. Acesso em: 5 maio 2026.

INTERNATIONAL COUNCIL FOR HARMONISATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE (ICH). ICH Q2(R1): Validation of Analytical Procedures – Text and Methodology. Geneva: ICH, 2005. Disponível em: <https://database.ich.org/sites/default/files/Q2%28R1%29%20Guideline.pdf>. Acesso em: 21 maio 2026.

INTERNATIONAL COUNCIL FOR HARMONISATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE (ICH). *Validation of Analytical Procedures Q2(R2)*. Final version. Geneva: ICH, 2023. Disponível em: https://database.ich.org/sites/default/files/ICH_Q2%28R2%29_Guideline_2023_1130.pdf. Acesso em: 21 maio 2026.

IPCC. *Climate Change 2023: Synthesis Report*. Geneva: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2023.

JAIME, A. T.; MARTIN, A. J. P. Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *Biochemistry Journal*, v. 50, n. 5, p. 679-690, mar. 1952.

KHAN, M. A. I.; BISWAS, B.; SMITH, E.; NAIDU, R.; MEGHARAJ, M. Toxicity assessment of fresh and weathered petroleum hydrocarbons in contaminated soil: a review. *Chemosphere*, v. 212, p. 755–767, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.094.

KIM, Y.; LEE, J.; CHO, H.; KIM, J. Novo processo criogênico de captura e armazenamento de dióxido de carbono utilizando a energia fria do GNL em uma usina de ciclo combinado a gás natural. *Chemical Engineering Journal*, v. 456, art. 140980, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140980.

- LOPES, Alcinei Pereira; OLIVEIRA, Tereza Cristina Souza de. *Alcanos e esteróis como indicadores da origem da matéria orgânica dos sedimentos do Sistema Lagunar de Jacarepaguá, Rio de Janeiro – RJ*. Revista Contribuciones a las Ciencias Sociales, v. 16, n. 8, 2023. DOI: 10.55905/revconv.16n.8-091.
- MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M. Basic gas chromatography: techniques in analytical chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Registro de produto autorizado Ametrina CCAB 500 SC. Brasília, 2011.
- NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. *Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos*. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2018.
- NOBRE, Crisiana de Andrade. Validação de um método cromatográfico: microextração em fase sólida (CG-MEFS) para determinação de n-alcanos em água de produção. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- PACHECO, D. S., & GÓMEZ, J. Al. (2022). Aplicación de Metodología Lean Six Sigma para incremento de productividad de proceso de envasado de GLP [Universidad Politécnica Salesiana]. <http://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/21952>.
- PANJA, Palash; WOOD, David A. Análise da curva de declínio da produção e previsão de reservas para reservatórios de gás convencionais e não convencionais. In: WOOD, David A.; PANJA, Palash (ed.). *Engenharia Sustentável de Reservatórios e Produção de Gás Natural: Volume 1 – Fundamentos e Avanços Sustentáveis na Ciência e Engenharia do Gás Natural*. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2022. p. 183-215. DOI: 10.1016/B978-0-12-824495-1.00003-6.
- PARKER, A. et al. *GC×GC–FID for routine analysis of total petroleum hydrocarbons*. LCGC International, 2017.
- PATERLINI, Roberto Ribeiro; ROCHA-FILHO, Romeu C. Os hidrocarbonetos e a teoria dos grafos. *Professor de Matemática Online*, v. 9, n. 4, 2021. DOI: 10.21711/2319023x2021/pmo943.
- PETROBRÁS. Gás liquefeito de Petróleo Informações Técnicas. Rio de Janeiro, fev. 2022.
- PINHO, G. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVÉRIO, F. O. Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 987–995, 2009.
- QIAN, M.; ZHANG, Y. Applications and fundamentals of GC–MS in chemical analysis. *Journal of Analytical Methods*, 2023.

- RAJAKOVIĆ, L. V. et al. Analytical methods for arsenic speciation analysis. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 78, n. 10, p. 1461–1479, 2013.
- RAUCKYTE, Teresa; ŽAK, Sławomir; PAWLAK, Zenon; OLOYEDE, Adekunle. Determination of oil and grease, total petroleum hydrocarbons and volatile aromatic compounds in soil and sediment samples. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, v. 18, n. 3, p. 163–169, 2010. DOI: 10.3846/jeelm.2010.19.
- REIS, Humberto LS et al. Gás natural. Recursos minerais de Minas Gerais. Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE), Belo Horizonte, p. 1-39, 2018.
- RIBANI, Marcelo et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.
- ROMANELLO, D. *GC-FID: Applications and considerations*, 2025.
- RUGGIERI, Fabrizio; CASALENA, Milena; ACCILI, Mariagiovanna; MATTEI, Elisa; STECCA, Fabrizio; LAMOLINARA, Mosè. Optimization of headspace extraction conditions for volatile hydrocarbons from aqueous matrices using experimental design approaches. *Analytical Methods*, v. 17, p. 8460–8467, 2025. DOI: 10.1039/D5AY01147G.
- SCULLION, John. Remediating polluted soils. *Naturwissenschaften*, Berlin, v. 93, n. 2, p. 51–65, 2006. DOI: 10.1007/s00114-005-0079-5.
- SILVA, Mariana Sosa Kanaan da. *Determinação e otimização do clean up de n-alcanos em água, solo e sedimento por cromatografia gasosa: validação de metodologia*. 2010. Monografia (Graduação em Química Industrial) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- SKOOG, Douglas A. et al. *Fundamentos de química analítica*. 10. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2023.
- SOARES, Lara Cristina Teixeira; SANTOS-NETO, Álvaro José dos. Protetores de analitos e efeito de matriz em GC. *Scientia Chromatographica*, v. 4, n. 2, p. 139–152, 2012. DOI: 10.4322/sc.2012.011.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química orgânica*. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. v. 1.
- SPEIGHT, James G. *Natural gas: a basic handbook*. Gulf Professional Publishing, 2018.
- SPEIGHT, J. G. (2014). *The chemistry and technology of petroleum* (5^a ed.). CRC Press.
- SRBINOVSKA, Aleksandra; LUCCI, Paola; CONCHIONE, Claudio; et al. Endogenous n-alkanes in vegetable oils: validation of a rapid offline SPE-GC-FID method, comparison with online LC-GC-FID and potential for olive oil quality control. *Molecules*, Basel, v. 28, n. 11, art. 4393, 2023. DOI: 10.3390/molecules28114393.

STECCA, Fabrizio; LAMOLINARA, Mosè. Optimization of headspace extraction conditions for volatile hydrocarbons from aqueous matrices using experimental design approaches. *Analytical Methods*, Cambridge, v. 17, n. 41, p. 8460–8467, 2025. DOI: 10.1039/D5AY01147G.

TAVERNIERS, I.; DE LOOSE, M.; VAN BOCKSTAELE, E. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 23, n. 8, p. 535-552, 2004. ISSN 01659936.

TEIXEIRA, S.C., GOMES, N.O., OLIVEIRA, T.V. de, FORTES-DA-SILVA, P., SOARES, N. de F.F. e RAYMUNDOPEREIRA, P.A. (2023). Review and perspectives of sustainable, biodegradable, eco-friendly and flexible electronic devices and (Bio)sensors. *Biosensors and Bioelectronics*. 14, 100371.

TRANCHIDA, P. Q. et al. Recent advances in gas chromatography–mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2024.

TSWETT, M. Physikalisch-chemische studien über das chlorophyll: die adsorptionen. *Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft*, v. 24, p. 316-323, 1906.

TU, X.; CHEN, W. Uma revisão sobre o progresso recente na dispersão da fase sólida da matriz. *Molecules*, v. 23, n. 11, pág. 2767, 2018.

UNEP. Emissions Gap Report 2022. Nairobi: United Nations Environment Programme, 2022.

VALÉRIO, P. P. et al. *Validation of Analytical Methodologies...* 2024.

VARGAS, Julian Andres Castillo. *Origem e conceitos básicos de hibridização em química orgânica com aplicações no processo de biohidrogenação ruminal*. SciELO Preprints, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1590/SciELOPreprints.5905>.

VIEJO, C. G. et al. *Chemical characterization of aromas in beer and their effect on consumers liking*. *Food Chemistry*, v. 293, n. April, p. 479–485, 2019.

VEIGA-DEL-BAÑO, José M.; ANDREO-MARTÍNEZ, Pedro; PÉREZ-LUCAS, Gabriel; NAVARRO, Simón. *Overview of the evolution and trends of the QuEChERS sample preparation procedure*. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 262, art. 22, 2024. DOI: 10.1007/S44169-024-00073-1.

WALTERS, C. (2020). Petroleum. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (pp. 1–29). Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1611141818152020.a01.pub3>.

WEIKERT, Clara Vilela. Simulação e avaliação do desempenho de um solvente verde - Eutético Profundo (DES) e de solventes convencionais para a remoção dos gases ácidos CO₂ e H₂S de correntes de gás natural. 2021. 1 recurso online (180 p.) Dissertação (mestrado) -

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. DOI: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/7933>.

ZHANG, Y. et al. *Advances in gas chromatography for environmental analysis*. 2021.

ZÚAS, O.; MULYANA, M. R.; BUDIMAN, H. *Analytical method validation of GC-FID for the measurement of hydrocarbons (C2–C4)*. Revista Colombiana de Química, 2016.

ZUBAIR, Abdulrazaq; PAPPOE, Michael; JAMES, Lesley A.; HAWBOLDT, Kelly. Development, optimization, validation and application of faster gas chromatography–flame ionization detector method for the analysis of total petroleum hydrocarbons in contaminated soils. *Journal of Chromatography A*, v. 1425, p. 240–248, 2015. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.10.003.