

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

INSTITUTO DE QUÍMICA

FERNANDA LIMA REI RAMOS E SILVA

**LEVANTAMENTO E PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO  
DOS PRODUTOS DE GLICEROL E ETANOL**

Natal/RN

2017

FERNANDA LIMA REI RAMOS E SILVA

**LEVANTAMENTO E PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO  
DOS PRODUTOS DE GLICEROL E ETANOL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
junto ao Curso de Química do Petróleo da  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
como requisito à obtenção do título de Bacharel.

Orientação: Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho

Co-orientação: Ms. Rusceli Diego de Araujo

Natal/RN

2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN  
Sistema de Bibliotecas – SISBI  
Catalogação da Publicação na Fonte - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Fernanda Lima Rei Ramos e.

Levantamento e proposta de metodologia para identificação dos produtos de glicerol e etanol / Fernanda Lima Rei Ramos e Silva. - 2017.  
47 f. : il.

Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química. Curso de Química do Petróleo. Natal, RN, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho.

Coorientador: Rusceli Diego de Araújo.

1. Glicerina - Monografia. 2. Eterificação - Monografia. 3. Cromatografia - Monografia. I. Vitor Sobrinho, Eledir. II. Araújo, Rusceli Diego de. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 661.188.8

FERNANDA LIMA REI RAMOS E SILVA

LEVANTAMENTO E PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS  
PRODUTOS DE GLICEROL E ETANOL

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
junto ao Curso de Química do Petróleo da  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
como requisito à obtenção do título de Bacharel.

Aprovado em 05/07/2017

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho

Orientador – UFRN



Ms. Rusceli Diego de Araujo

Co-orientador – UFRN



Ms. Elânia Maria Fernandes Silva

Membro interno – UFRN

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho pela idealização, orientação, sugestões e aprendizado durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Mestre Rusceli Diego de Araujo pela co-orientação, conselhos, disponibilidade, aprendizado e correções durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Mestre Elânia Maria Fernandes Silva por auxiliar na utilização dos equipamentos de cromatografia e por aceitar o convite de fazer parte da banca.

A todos os professores com quem pude compartilhar conhecimento ao longo da minha graduação.

Aos meus amigos da graduação, em especial a Victor, Bruna, Bruno, Jonilson, Afonso e Arthur pelo companheirismo, conselhos, aprendizados e amizade ao longo dessa trajetória.

Aos meus amigos, em especial a Amanda, Bianca, Maria Clara, Victor e Victória por tornarem os dias mais leves, por todo o apoio, carinho, risadas e pela amizade que levarei comigo pelo resto da vida.

Aos meus pais, Fátima e Wladymyr, pela educação, carinho e apoio que me proporcionaram.

Aos meus irmãos, Letícia e Rafael, pelas brincadeiras e momentos compartilhados.

À Lola, por me esperar todos os dias na porta de casa, pelo carinho e companheirismo.

E, por fim, a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para meu crescimento pessoal, profissional e para a execução deste trabalho.

*“Em algum lugar, algo incrível está esperando para ser descoberto”*

*(Carl Sagan)*

# SILVA, FERNANDA LIMA REI RAMOS E - LEVANTAMENTO E PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE GLICEROL E ETANOL

## RESUMO

O glicerol é um co-produto do processo de produção do biodiesel a partir da transesterificação de triglicerídeos com álcoois, como metanol ou etanol. Com a crescente demanda de biodiesel em escala mundial, a oferta de glicerina vem se tornando cada vez maior, inevitavelmente acompanhada por alterações no preço desse poliálcool. Visando otimizar o processo de produção de biodiesel, tornando-o mais verde e mais rentável, novos processos que utilizam o glicerol como insumo vêm sendo desenvolvidos. Dentre eles, a esterificação do glicerol vem se mostrando promissora, visto que resulta em produtos de alto valor agregado, como os mono-álquil-glicerol-ésteres (MAGEs). Visando manter a rota de obtenção dos MAGEs dentro dos princípios da química verde, o etanol se mostra como um bom candidato para ser utilizado na reação de esterificação, visto que pode ser obtido a partir da biomassa e, portanto, se classifica como matéria-prima renovável. Contudo, para que possa haver um aprimoramento deste método, principalmente no que diz respeito aos rendimentos, é necessário solucionar o problema de identificação dos componentes envolvidos, tanto dos produtos como dos reagentes em questão. Este trabalho visa realizar um levantamento das possíveis técnicas de identificação tanto dos produtos como dos reagentes da reação de esterificação entre o glicerol e o etanol. Para isso, foram realizadas análises cromatográficas com padrões de glicerol e de 1-etoxipropano, já que o mono-etoxipropanodiol se encontrava indisponível no mercado brasileiro. A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, que utiliza um detector de arranjo de fotodiodos (DAD), foi capaz de identificar ambos os compostos com o método aplicado. Entretanto, não seria possível quantificar o rendimento da reação de esterificação do glicerol, visto que o tempo de retenção de ambas as amostras foi de aproximadamente 3 minutos e, assim, a separação não seria possível. Já o método proposto com a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foi capaz de identificar apenas o glicerol. Entretanto, devido a uma maior proximidade entre o ponto de ebulição do glicerol e do mono-etoxipropanodiol (290°C e 222°C, respectivamente), que não pode ser analisado, é possível que esse método fosse suficiente para separar esses compostos. Assim, o método de CG-EM seria o mais adequado para quantificar o rendimento da reação de esterificação do glicerol com etanol.

**Palavras-chave:** glicerina; etanol; esterificação; cromatografia

**SILVA, FERNANDA LIMA REI RAMOS E – PROPOSAL OF METHODOLOGY FOR IDENTIFYING SPECIES FORMED FROM GLYCEROL AND ETHANOL**

**ABSTRACT**

Glycerol is a by-product in the manufacture of biodiesel by transesterification of triglycerides with alcohols, such as methanol or ethanol. The rapid expansion of biodiesel demand worldwide is creating a significant increase in the glycerine market offer, unavoidably accompanied by an alteration of the cost of this polyol. Aiming for the optimization of the biodiesel production process, improving its economics and environmental benefits, new processes based on the use of glycerol as a starting material were recently developed. Among them, etherification of glycerol has been seen to be promising, since it converts glycerol into more value-added material, such as monoalkyl glyceryl ethers (MAGEs). Keeping in mind a route as green as possible, ethanol is a good candidate to be used as the alcohol for the etherification reaction, because of its possible production from biomass fermentation. However, in order to improve this process, especially concerning the reaction yield, it is necessary to overcome the identification problem regarding both reagents and products in question. Thus, this paper aims to propose a methodology for identifying both the products and reagents of the etherification reaction between glycerol and ethanol. To accomplish this, chromatographic analysis of glycerol and 1-ethoxypropane standards were performed. 1-ethoxypropane was used due to the unavailability of mono-ethoxypropanediol in the Brazilian market. The High Performance Liquid Chromatography technique, which uses a Diode Array Detector (DAD), was able to identify both compounds with the applied method. However, it would not be possible to quantify the yield of the etherification reaction, since both samples showed a retention time of about 3 minutes and, therefore, separation would not occur. In the meantime, the applied method for the gas chromatography-mass spectrometry technique was able to identify glycerol only. Nonetheless, the greater proximity between the boiling points of glycerol and mono-ethoxypropanediol (290°C e 222°C, respectively), which could not be analysed, it is possible that this method would be able to separate these species. Thus, the GC-MS method would be suitable to quantify the yield of the etherification reaction between glycerol and ethanol.

**Keywords:** glycerine; ethanol; etherification; chromatography

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação de um triglicerídeo.....	15
Figura 2. Estrutura do glicerol.....	17
Figura 3. Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno.....	17
Figura 4. Distribuição percentual do mercado do glicerol.....	18
Figura 5. Eterificação do glicerol com etanol catalisada por sólidos ácidos.....	20
Figura 6. Cadeia de reações para a produção de dioxolanos a partir do glicerol.....	22
Figura 7. Esquema do funcionamento de um espectrômetro de massas genérico.....	25
Figura 8. As quatro etapas básicas na análise por Espectrometria de Massas.....	25
Figura 9. Princípio de funcionamento de um DAD.....	30
Figura 10. Estrutura do 1-etoxipropano.....	33
Figura 11. Espectrômetro UV-Vis utilizado para análise das amostras.....	34
Figura 12. Cromatógrafo a gás FOCUS GC utilizado para análise das amostras.....	36
Figura 13. Cromatógrafo líquido da marca Shimadzu utilizado para análise das amostras.....	37
Figura 14. Espectro UV-Vis da glicerina pura.....	38
Figura 15. Espectro UV-Vis do 1-etoxipropano.....	38
Figura 16. Cromatograma CG da glicerina pura.....	39
Figura 17. Espectro de massas da glicerina pura.....	40
Figura 18. Proposta de fragmentação da glicerina pura.....	40
Figura 19. Estrutura dos isômeros do mono-etoxipropanodiol sendo (a) 3-etoxi-1,2-propanodiol e (b) 2-etoxi-1,3-propanodiol.....	41
Figura 20. Cromatograma obtido para o glicerol no método de bombeamento por gradiente (a) e isocrático (b).....	42

## LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

CGAR – Cromatografia gasosa de alta resolução;

CG-EM – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas;

CGL – Cromatografia por partição líquido-gás;

CI – Chemical Ionization (Ionização Química);

CLAE – Cromatografia Líquida de alta eficiência;

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética;

DAD – Diode Array Detector (Arranjo de fotodiodos);

DCE – Detector de captura de elétrons;

DCT – Detector de condutividade térmica;

DIC – Detector por ionização de chama;

EI – Electronic impact (Impacto eletrônico);

MAGEs – Mono-alquil-glicerol-éteres;

PA – Para Análise

USP – United State Pharmacopeial;

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

v/v – Volume em volume

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	14
2.1 Biodiesel.....	14
2.2 Glicerina .....	16
2.3 Eterificação do glicerol .....	19
2.4 Aditivos oxigenados para combustíveis.....	21
2.5 Técnicas cromatográficas.....	22
2.5.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) ..	22
2.5.1.1 Detector de Espectrometria de Massas .....	24
2.5.1.2 Parâmetros que influenciam na análise cromatográfica .....	26
2.5.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) .....	27
2.5.2.1 Detector de absorvância no UV-Visível .....	29
2.5.2.2 Parâmetros que influenciam na análise cromatográfica .....	31
3. METODOLOGIA.....	33
3.1 Levantamento bibliográfico.....	33
3.2 Instrumentação e procedimento experimental.....	33
3.2.1 Preparação das amostras .....	33
3.2.2 Caracterização dos compostos por espectrometria ultravioleta-visível (UV-Vis) .....	34
3.2.3 Caracterização dos compostos por CG/MS.....	35
3.2.4 Caracterização dos compostos por CLAE .....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
4.1 Caracterização dos compostos por espectrometria UV-Vis .....	38
4.2 Caracterização dos compostos por CG-EM .....	39
4.3 Caracterização dos compostos por CLAE.....	41
5. CONCLUSÃO .....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	45

## 1. INTRODUÇÃO

Desde meados do século XX, a sociedade tem se tornado cada vez mais dependente do petróleo, seja na forma de combustíveis ou de materiais derivados de uso diário, como os plásticos (MOTA, 2006). Entretanto, o uso contínuo desse insumo não renovável vem causando danos ambientais irreversíveis: desde as chuvas ácidas ocasionadas pela emissão de poluentes como os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ), até alterações climáticas causadas pelas emissões de dióxido de carbono oriundas da queima de combustíveis fósseis.

Esses danos ambientais, aliados com o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração e com a crescente demanda por fontes de energia, tem incentivado a busca de insumos renováveis que venham a substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis de origem fóssil. Nesse contexto, uma das alternativas que vem se mostrando promissora é o uso de biocombustíveis. Por serem de origem vegetal, os biocombustíveis contribuem para o ciclo do carbono, uma vez que todo o  $\text{CO}_2$  emitido durante a sua queima foi previamente absorvido pelas plantas utilizadas em sua produção. Além disso, pelo fato de não possuírem enxofre em sua composição, evitam a emissão de poluentes responsáveis pelas chuvas ácidas (MOTA et al., 2009).

No Brasil, os biocombustíveis já vêm ganhando força desde a década de 1970, quando se começou a utilizar o álcool etílico oriundo da fermentação da cana-de-açúcar. Mais recentemente, o biodiesel surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável, devido às condições climáticas favoráveis para o cultivo das oleaginosas que são utilizadas em sua produção.

O biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, e sua principal rota de obtenção se dá pela transesterificação de óleos vegetais com metanol ou etanol, utilizando catálise básica (SUAREZ et al., 2007). Há diversas fontes para esses óleos vegetais, sendo o óleo de soja o mais utilizado no Brasil. Entretanto, o cultivo de outras oleaginosas, como girassol, amendoim e mamona, pode vir a ser economicamente viável em um futuro próximo (PINTO et al., 2005).

Esses óleos vegetais utilizados como matéria-prima na produção do biodiesel são compostos de triglicerídeos que, na presença de metanol ou etanol e sob ação de um catalisador básico, sofrem uma reação de transesterificação. A estequiometria da reação demanda três mol do álcool para cada mol de triglicerídeo, para formar três mol dos ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos (que constituem o biodiesel) e um mol de glicerol ou glicerina.

Portanto, esse crescente desenvolvimento da produção de biodiesel a partir de óleos vegetais tem como consequência um aumento significativo na oferta de glicerina, que se apresenta como coproduto da reação (PARIENTE et al. 2009). Estima-se que, para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzido por transesterificação, são gerados 10 m<sup>3</sup> de glicerina. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química, foram geradas cerca de 350 mil toneladas de glicerina na produção de biodiesel em todo o país, no ano de 2013, contra uma demanda de 40 mil toneladas no mesmo ano. Sendo assim, surge a necessidade de se encontrar utilizações industriais para a glicerina, para que o processo químico de conversão de óleos em biodiesel se apresente cada vez mais rentável.

Atualmente, as principais aplicações dadas à glicerina estão na indústria de cosméticos, saboaria e fármacos, onde ela atua predominantemente como umectante. Já em termos de transformação química, as aplicações são mais limitadas, se concentrando na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquílicas (MOTA, 2006). Este último segmento, no entanto, tem um grande potencial de otimização para o uso da glicerina, visto que pode ser explorado de diversas maneiras.

Uma das transformações químicas possíveis para a glicerina é a reação de eterificação, que forma produtos com menor polaridade e viscosidade e, conseqüentemente, com maior volatilidade. Isso ocorre pois as hidroxilas da função álcool do glicerol são substituídas por grupos (-OR) da função éter, e, conseqüentemente, perde-se a capacidade de interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio. Por esses motivos, os éteres de glicerol são fortes candidatos para serem utilizados como aditivos para combustíveis e solventes (MOTA et al., 2009). Atualmente, o método de eterificação do glicerol mais utilizado é a reação com alquenos catalisada por ácidos. Entretanto, outro método que vem se

mostrando promissor, apesar de pouco estudado na literatura, é a eterificação com álcoois primários e secundários. O etanol, particularmente, é um ótimo candidato para essa função, visto que é uma matéria-prima renovável e, assim, mantém a rota de produção dentro dos princípios da química verde.

Apesar de pouco abordada na literatura, a reação de eterificação do glicerol com etanol vem sendo estudada visando uma maior seletividade do monoéter. Contudo, para que possa haver um aprimoramento deste método, principalmente no que diz respeito aos rendimentos, é necessário solucionar o problema de identificação dos componentes envolvidos, tanto dos produtos como dos reagentes em questão.

Assim, o objetivo deste trabalho é realizar um levantamento das possíveis técnicas de identificação tanto dos produtos como dos reagentes da reação de eterificação entre o glicerol e o etanol através de técnicas cromatográficas como a cromatografia líquida de alta eficiência e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Visa-se encontrar o melhor método para cada uma das técnicas a partir da alteração das condições analíticas.

## 2. ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1 Biodiesel

A utilização de óleos vegetais como combustível vem sido reconhecida desde 1911, quando Rudolph Diesel apresentou o motor à combustão interna que leva seu nome, utilizando em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Devido ao baixo custo e alta disponibilidade da época, o petróleo passou a ser o combustível mais usado nesses motores. Entretanto, tanto o motor quanto os combustíveis vem sendo aprimorados com o objetivo de se alcançar uma maior eficiência com um menor custo, de forma que não é mais possível a utilização do petróleo ou de óleos vegetais em seu estado natural (SUAREZ et al., 2007).

Contudo, os danos ambientais causados pela exploração do petróleo, bem como a utilização de seus derivados como combustíveis vêm abrindo espaço para que haja um desenvolvimento em termos de alternativas energéticas que possam substituir os combustíveis fósseis. Nesse contexto, foram estudados processos como a transesterificação, a esterificação e o craqueamento de triglicerídeos e ácidos graxos, visando a transformação desses compostos em combustíveis líquidos com propriedades próximas às dos combustíveis fósseis.

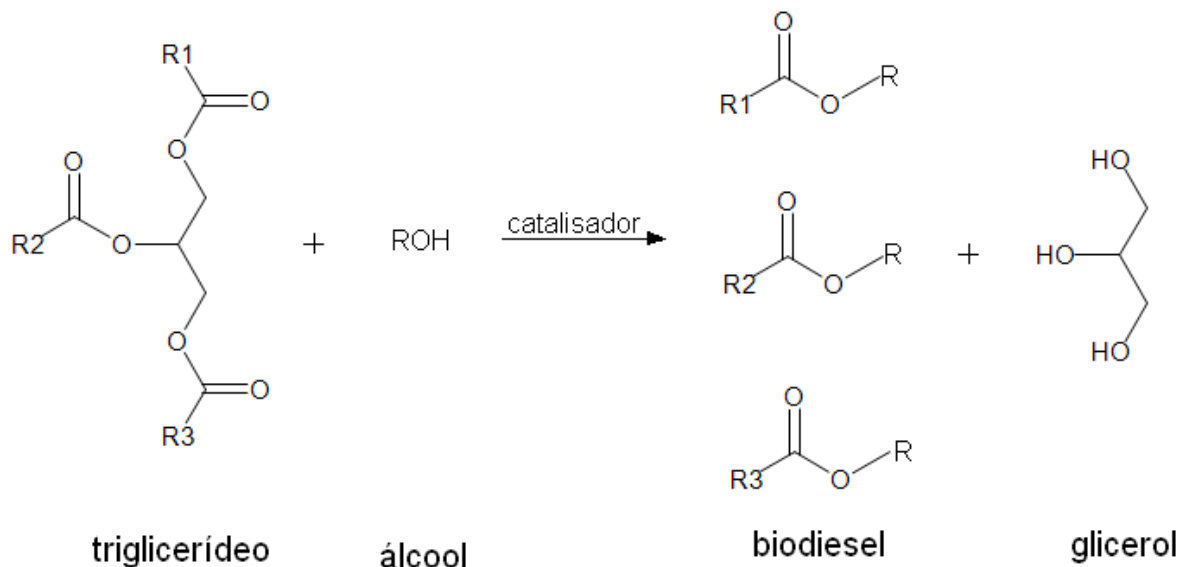
Atualmente, o biodiesel se apresenta como uma solução viável em termos de combustível alternativo. Ele pode ser definido como ésteres alquílicos de ácidos graxos, obtidos por transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois primários de cadeia curta, como o metanol e o etanol. O álcool mais utilizado mundialmente é o metanol, pois este permite melhores condições operacionais e apresenta um preço mais baixo que o etanol. Em contrapartida, o etanol é obtido a partir de fontes renováveis, sendo assim o mais utilizado pelo Brasil.

Há uma grande diversidade de fontes de óleos vegetais que podem ser matéria-prima na produção de biodiesel. No Brasil, o óleo de soja é o mais utilizado, mas fontes como o óleo de girassol, de amendoim, de coco, de mamona e de babaçu também ganham destaque e podem vir a ser utilizadas em escala comercial em um futuro próximo (PINTO et al., 2005). Esses óleos apresentam diferentes propriedades, como viscosidade e miscibilidade em álcool. O óleo de mamona, por

exemplo, é mais viscoso e miscível em álcool absoluto que os outros óleos, por apresentar um maior teor de ácido hidroxiricinoléico em sua composição. De um modo geral, entretanto, os óleos vegetais apresentam uma viscosidade muito superior ao óleo diesel comum, sendo assim necessário transformá-los em biodiesel através da reação de transesterificação (TEIXEIRA, 2005).

Quimicamente, esses óleos vegetais são compostos de triacilglicerídeos, que reagem com o álcool sob ação de um catalisador básico, resultando na produção dos mono-ésteres de ácidos graxos, que constituem o biodiesel, e na glicerina como coproduto (Figura 1).

Figura 1. Reação de transesterificação de um triglicerídeo.



Fonte: PINTO et al., 2005 (adaptado)

Do ponto de vista ambiental, o biodiesel é vantajoso, pois reduz emissões de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , e  $\text{CO}$ . O ciclo de carbono do biodiesel é dinâmico, de forma que a quantidade de  $\text{CO}_2$  absorvida pelas plantas utilizadas como matéria prima na sua produção é maior que a quantidade de  $\text{CO}_2$  emitida durante sua combustão. Já a emissão de  $\text{SO}_2$  é significativamente reduzida devido ao baixo teor de enxofre no biodiesel. Consequentemente, a utilização de biodiesel reduz as chuvas ácidas, que representam uma ameaça tanto para o meio-ambiente quanto para a infraestrutura humana. Além disso, a emissão de  $\text{CO}$  e de matéria particulada é evitada como consequência da presença de oxigênio nas moléculas de éster que compõem o biodiesel, o que promove uma combustão limpa (HUANG et al., 2012).

A produção de biodiesel no cenário global vem se consolidando gradualmente, com um aumento de 6.5% anuais entre o ano de 2010 e 2015. Os Estados Unidos são o país com maior produção mundial, seguido pelo Brasil, Alemanha e Argentina. Tanto nesses países quanto em vários outros ao redor do mundo, políticas regulatórias e de incentivo vêm sendo aplicadas para estimular o uso de combustíveis renováveis, como a obrigatoriedade de misturas de biodiesel no diesel comum e a isenção de impostos sobre o biodiesel (REN21, 2016). Na Europa, a utilização do biodiesel em sua forma pura, designada por B100, tem sido viabilizada. A Alemanha ganha destaque com políticas de incentivo, reduzindo o preço do biodiesel em até 12% comparado ao diesel comum (SWCHARTZ et al., 2005).

Já no Brasil, o governo federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel em dezembro de 2004, com o objetivo de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira a partir de sua mistura com o diesel fóssil. Em 2008, passou a ser obrigatória a utilização da mistura de 3% de biodiesel (B3) no diesel comum em todo o território nacional. Esse percentual foi ampliado gradualmente pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), até o valor atual de 7% (B7), que entrou em vigor em 2014. As metas atuais consistem em aumentá-lo ainda mais até 2019, ano em que está prevista a introdução do B10, segundo o cronograma determinado pela Lei nº 13.263/2016.

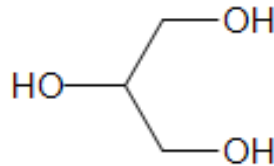
Este cenário crescente de produção de biodiesel no mundo tem como consequência a oferta cada vez maior da glicerina, que se apresenta como coproduto da reação. Por este motivo, se faz necessário que novos métodos de utilização dessa glicerina como matéria-prima sejam desenvolvidos, para que assim a cadeia produtiva do biodiesel se torne cada vez mais vantajosa.

## **2.2 Glicerina**

Em termos químicos, o glicerol, ou 1,2,3-propanotriol, é um tri-álcool composto por três átomos de carbono (Figura 2). Em temperatura ambiente (25°C),

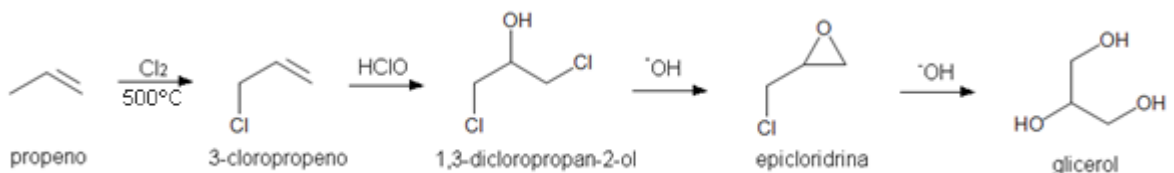
é um líquido incolor, inodoro, muito viscoso e possui um sabor adocicado (BEATRIZ et al., 2011).

Figura 2. Estrutura do glicerol.



O glicerol foi descoberto em 1779 através do aquecimento de óleo de oliva com óxido de chumbo, realizado por Carl W. Scheele, que o denominou de “princípio doce das gorduras”. Porém foi somente em 1948 que o glicerol passou a ser produzido sinteticamente a partir de matérias-primas petroquímicas, na chamada síntese do propeno (Figura 3), que representa grande parte da capacidade de produção mundial (MOTA et al., 2009). Contudo, com a oferta excedente de glicerol oriunda da produção do biodiesel no cenário atual, diversas plantas de produção de glicerol estão sendo fechadas, enquanto plantas que o utilizam como matéria-prima estão sendo abertas.

Figura 3. Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno.



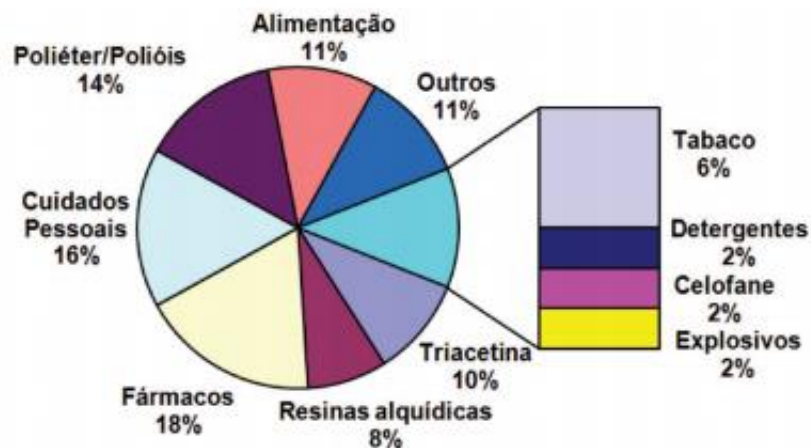
Fonte: BEATRIZ et al., 2011 (adaptado)

A glicerina é o termo que se dá ao glicerol comercialmente, existindo assim vários níveis de glicerina que diferem principalmente em grau de pureza, porém também em características como cor, odor e impurezas. A chamada glicerina loira, proveniente do processo de produção do biodiesel, apresenta cerca de 20% de impurezas, sendo as principais delas álcool, sais e água (MOTA et al., 2009). Esta glicerina passa então por um processo de purificação, que pode ser realizado tanto por destilação por pressão reduzida ou ainda, se apresentando como uma solução mais econômica, por uma combinação de eletrodialise e nanofiltros, ambos

resultando em um líquido transparente com baixo teor de sais (PAGLIARO et al., 2008).

A glicerina purificada (grau USP ou glicerina farmacêutica) é aplicada em vários setores da indústria, sendo os principais deles os setores de cosméticos, fármacos e alimentos, onde ela é utilizada em sua forma bruta como umectante. Em termos de transformação química, entretanto, suas aplicações ainda são muito limitadas, se concentrando principalmente na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquídicas (MOTA et al., 2009). A figura 4 mostra o percentual das aplicações da glicerina no mercado atual.

Figura 4. Distribuição percentual do mercado do glicerol.



Fonte: BEATRIZ et al., 2011

Apesar de ainda serem modestas, as aplicações que envolvem transformação química podem ser a chave para solucionar o problema do grande excedente de glicerol oriundo do processo de produção do biodiesel. A eterificação do glicerol, particularmente, se apresenta como uma boa saída, visto que produz compostos capazes de ocupar diversas funções, sobretudo como aditivos para combustíveis e solventes.

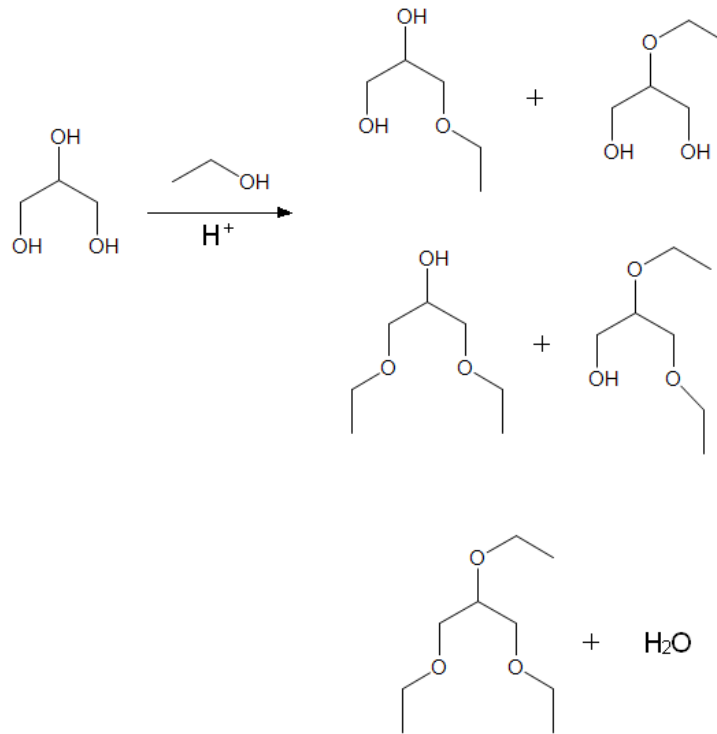
### 2.3 Eterificação do glicerol

Para que a produção de biodiesel se torne mais economicamente viável, é necessário que se descubra novos processos de conversão da glicerina em produtos de maior valor agregado. Estudos recentes sobre a química do glicerol apontam dificuldades no desenvolvimento de processos de conversão seletivos, devido a fatores como (i) a presença de três grupos hidroxila que apresentam valores de pKa muito similares, (ii) sua alta hidrofiliabilidade e (iii) sua alta viscosidade. Entretanto, foi descoberto recentemente que catalisadores ácidos heterogêneos podem ser eficazes nas transformações do glicerol, resultando em reações com alto rendimento. Particularmente, esses catalisadores podem ser utilizados na transformação seletiva do glicerol em mono-álquil-glicerol éteres (MAGEs) (GU et al., 2007).

Os MAGEs, produzidos a partir da reação de eterificação do glicerol com álcoois alquílicos, são intermediários de alto valor agregado, visto que, devido a serem compostos de menor polaridade e viscosidade, podem ser utilizados para diversas aplicações. Dentre elas, está a utilização no preparo de dioxolanos, que por sua vez possuem um grande potencial para serem aplicados como co-combustíveis na fração do diesel (PARIENTE et al., 2009).

Visando manter a rota de obtenção dos MAGEs dentro dos princípios da química verde, o etanol se mostra como um bom candidato para ser utilizado na reação de eterificação, visto que se classifica como uma matéria-prima renovável. Do ponto de vista ambiental, uma das vantagens de se realizar a reação de eterificação do glicerol com o etanol (Figura 5) é que este pode ser obtido a partir da fermentação da biomassa, contribuindo assim para o ciclo do carbono; já do ponto de vista econômico, esse processo também é vantajoso pois a glicerina, que é um resíduo produzido em grande escala durante o processo de obtenção do biodiesel, é convertida em um produto de alto valor agregado.

Figura 5. Eterificação do glicerol com etanol catalisada por sólidos ácidos.



Fonte: MOTA et al., 2009 (adaptado)

Nesse contexto, Pariente et al. (2009) investigaram reações de eterificação de glicerol com etanol, catalisadas por uma série de sólidos ácidos (Amberlyst A15 e A35, Nafion NR50, zeólitas ácidas e sílica enxertada), visando a obtenção seletiva do mono-etil-glicerol éter. A razão molar etanol:glicerol utilizada em todas as reações foi de 9:1, com 0,3 g de catalisador. Sob essa estequiometria, foi constatado que a eterificação do etanol em éter dietílico ocorreu em grande escala, porém sua presença no meio não afetou a transformação do glicerol. Resinas sulfônicas ácidas de poliestireno da família Amberlyst e Zeólitas com teores intermediários de alumina foram os catalisadores que apresentaram melhores resultados. Com a resina Amberlyst, a conversão seletiva para o mono-etoxi-glicerol éter foi de 40%, na temperatura de 433 K. Já as zeólitas se revelaram um pouco menos seletivas e ativas somente a uma temperatura mais alta, de 473 K.

Srinivas, et al. (2009) desenvolveram um processo de preparação de um aditivo para biocombustíveis a partir da eterificação do glicerol com álcoois primários (metanol, etanol, butanol e octanol), utilizando catalisadores sólidos ácidos (alumina,

aluminossilicato, silicoaluminofosfato, ácido fosfórico sólido, óxido de zircônio sulfatado, sílica ácido sulfônico ou tiol-funcionalizada, resina de troca catiônica, zeólita beta, zeólita Y, modernite, Amberlyst-15). A razão molar álcool:glicerol variou de 3:1 à 9:1, a temperaturas que variaram de 333 K a 573 K. Foi constatado que os valores de conversão do glicerol se apresentaram entre 60-95%, com a zeólita beta apresentando os melhores resultados (valores de conversão acima de 90%).

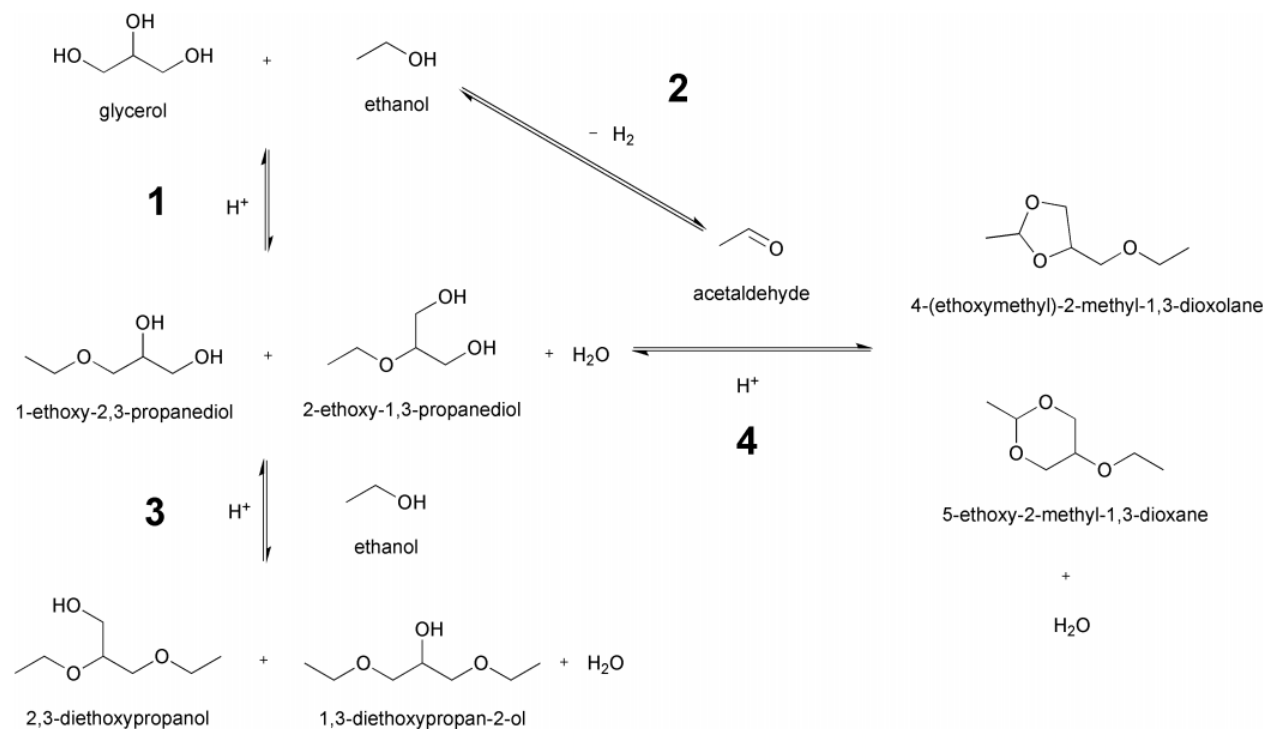
## 2.4 Aditivos oxigenados para combustíveis

Compostos oxigenados, quando adicionados ao diesel comum, ajudam a reduzir simultaneamente a emissão de matéria particulada e de NO<sub>x</sub>, sem haver necessidade de modificação no arranjo dos motores (REN et al., 2005). Com isso, o uso de oxigenados como aditivos para combustíveis tem despertado grande interesse, devido à necessidade de se promover a utilização da bioenergia (NORD et al., 2005).

Nesse contexto, os dioxanos e dioxolanos se apresentam como excelentes candidatos para serem usados como co-combustíveis na fração do diesel. Esses compostos podem ser produzidos a partir dos MAGEs provenientes da reação de eterificação do glicerol, constituindo assim um direcionamento importante para a gliceroquímica. Sobretudo, dioxolanos contendo de 6 a 8 átomos de carbono em suas estruturas obtiveram um melhor desempenho dentre os oxigenados investigados, se mostrando compatíveis com o diesel e apresentando um alto teor molar de oxigênio (PARIENTE et al., 2009).

Pariente et al. (2009) desenvolveram um estudo visando a investigação de rotas catalíticas para a produção de dioxolanos a partir do glicerol, utilizando processos compatíveis com os princípios da química verde (Figura 6). Para isso, o álcool selecionado para a etapa de eterificação foi o etanol, devido à segurança oferecida e à possibilidade de obtenção desse álcool a partir da fermentação da biomassa. Além disso, o etanol pode ser facilmente convertido em acetaldeído por desidrogenação (Figura 6, caminho 2), fornecendo assim o componente carbonila necessário na etapa final da produção do dioxolano (Figura 6, caminho 4).

Figura 6. Cadeia de reações para a produção de dioxolanos a partir do glicerol.



Fonte: PARIENTE et al., 2009.

## 2.5 Técnicas cromatográficas

A cromatografia é um método físico-químico de separação que se baseia na distribuição de componentes de uma mistura entre duas fases imiscíveis, uma das quais é a fase móvel e outra a fase estacionária, como consequência de diferentes interações entre elas. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica versátil, de ampla aplicação, que pode ser utilizada para identificação de compostos por comparação com padrões já existentes, para a purificação de compostos ou separação de componentes de uma mistura (DEGANI et al., 1998).

### 2.5.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

Na cromatografia gasosa, a separação dos componentes de uma mistura se dá através de uma fase móvel gasosa sobre um sorvente estacionário. Os analitos a

serem separados através dessa técnica devem ser volatilizáveis, apresentando uma pressão de vapor razoável na temperatura de separação (NETO et al., 2003).

Como fase estacionária, podem ser empregados sólidos de alta superfície, como alumina ou carvão ativo, ou um sólido de baixa superfície, como sílica-gel, vidro poroso ou teflon em pó, que são embebidos em um líquido pouco volátil, como fosfato de tricresila, óleo de silicone ou poliésteres. Denomina-se cromatografia por adsorção aquela que utiliza o primeiro tipo de fase estacionária, enquanto que no segundo tipo temos a cromatografia por partição líquido-gás (CGL) (CIOLA, 1973)

Como a maior parte das aplicações atuais utilizam-se da CGL, essa terminação foi abandonada e substituída apenas por cromatografia gasosa (CG). A partir de meados da década de 80, a CG vem sendo quase integralmente substituída pela cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), que se diferencia da convencional apenas por apresentar picos mais finos, devido ao aprimoramento da coluna cromatográfica em colunas capilares maiores em comprimento e menores em diâmetro (CIOLA, 1973).

Essas colunas capilares são tubos longos de metais como aço ou cobre, revestidos por uma fina camada do líquido que compõe a fase estacionária. Já os gases utilizados como fase móvel, chamados de gás de arraste, devem ser de alta pureza e quimicamente inertes em relação tanto à fase estacionária quanto aos componentes da mistura a ser analisada. Os gases mais utilizados são o hidrogênio, nitrogênio e hélio (DEGANI et al, 1998).

A instrumentação para a CG vem evoluindo continuamente desde a introdução da técnica em 1951, até chegar nos sistemas modernos de cromatografia. A maior parte desses sistemas funciona da seguinte maneira: primeiramente, o gás de arraste passa pelo injetor, que deve estar aquecido de modo a promover a vaporização da amostra, e chega à coluna arrastando consigo os analitos. Os componentes são então separados na coluna através da partição diferencial dos analitos entre a fase móvel e a fase estacionária, cujo ritmo e grau dependem da pressão de vapor do analito e de sua afinidade química pela fase estacionária. O gás de arraste, junto aos analitos, passa por um detector ao eluir da coluna, gerando um sinal eletrônico que é registrado na forma de um cromatograma.

O detector mencionado acima têm como função medir as pequenas quantidades dos componentes que são separados, presentes na corrente do gás de arraste que elui da coluna. Há uma grande variedade de detectores, cuja escolha irá depender de fatores como a natureza dos componentes e o nível da concentração a ser medido. Os detectores de maior aplicação são o detector por ionização de chama (DIC), o detector de condutividade térmica (DCT), detector de captura de elétrons (DCE). Pode-se ainda utilizar o recurso da espectrometria de massa (EM) como sistema de detecção (NETO et al., 2003).

#### 2.5.1.1 Detector de Espectrometria de Massas

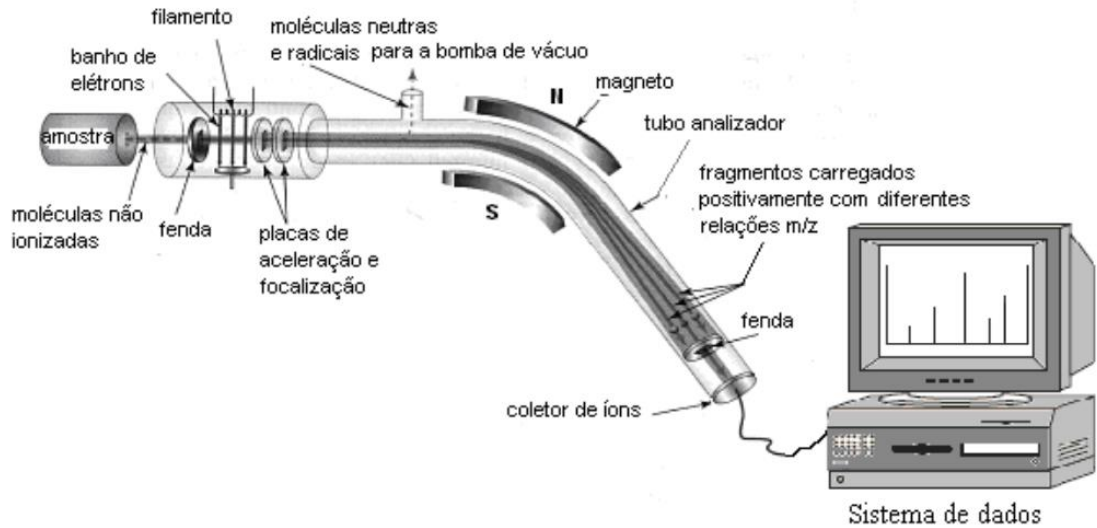
A Espectrometria de Massas é a arte de medir átomos e moléculas para determinar suas massas moleculares. Tal informação sobre a massa ou peso é muitas vezes suficiente, frequentemente necessária, e sempre útil na determinação da identidade de uma espécie. Para praticar esta arte, colocamos carga nas moléculas de interesse, isto é, os analitos, e então medimos como as trajetórias dos íons resultantes respondem, sob vácuo, a várias combinações de campos elétricos e magnéticos. Claramente, a condição “sine qua non” deste método é a conversão de moléculas neutras de um analito em íons (FENN, laureado com o Nobel de Química em 2002).

Dentre os detectores disponíveis para a técnica da cromatografia gasosa, o espectrômetro de massas apresenta a maior especificidade, sensibilidade e versatilidade. Seu princípio de funcionamento é baseado na fragmentação de compostos em partes menores, quando esses são submetidos a um bombardeamento de elétrons. Essa fragmentação ocorre de forma previsível, sendo assim possível se obter um padrão a partir da separação dos íons de acordo com sua razão massa/carga (BURGETT et al., 1977).

Os principais componentes de um espectrômetro de massas estão ilustrados na figura 7 e funcionam da seguinte maneira: primeiramente, a amostra é introduzida no equipamento por meio de um dispositivo “inlet”, e é então direcionada para a fonte de ionização, que irá converter as moléculas ou átomos da amostra em espécies iônicas numa fase gasosa. No caso da fonte de introdução ser um cromatógrafo gasoso, os picos cromatográficos gerados pela separação dos componentes da amostra são individualmente introduzidos na fonte de ionização do EM. Os íons são então fragmentados e separados em um analisador, para só então serem encaminhados para detecção. Os cálculos são efetuados por um software, que registra uma resposta na forma de um espectro de massas. Essas quatro

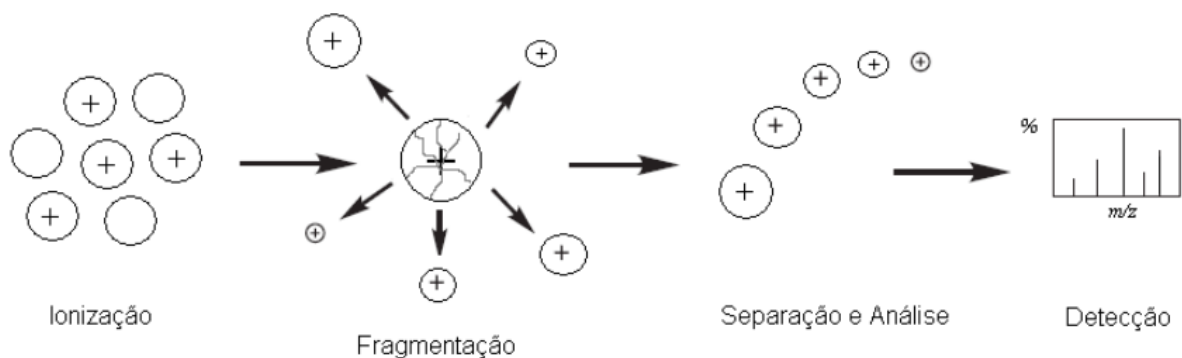
etapas básicas na análise por espectrometria de massas estão ilustradas na figura 8. No acoplamento CG-EM, as formas de ionização mais empregadas são o impacto eletrônico (EI) e a ionização química (CI), com ambas operando em baixas pressões (LANÇAS, 2009).

Figura 7. Esquema do funcionamento de um espectrômetro de massas genérico.



Fonte: PIZZOLATTI, 2006.

Figura 8. As quatro etapas básicas na análise por Espectrometria de Massas.



Fonte: PIZZOLATTI, 2006.

### 2.5.1.2 Parâmetros que influenciam na análise cromatográfica CG-EM

Na técnica de cromatografia gasosa, alguns parâmetros importantes devem ser levados em consideração durante a análise, visto que eles influenciam diretamente na separação. A seleção estratégica desses parâmetros otimiza a velocidade da análise e a resolução do cromatograma (ZEEUW, 2014).

- a) Escolha da fase estacionária: A seleção da fase estacionária irá definir a seletividade para certos componentes. Essa seletividade depende de interações entre o analito e a fase estacionária, através de forças de van der Waals, dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio ou interações estéricas. Quanto mais intensa for a interação com a fase estacionária, melhor será a separação e maior o tempo de retenção.
- b) Diâmetro interno da coluna: com a diminuição do diâmetro interno de uma coluna, o número de pratos teóricos aumenta, permitindo que colunas mais curtas sejam utilizadas e, conseqüentemente, diminuindo o tempo de análise.
- c) Comprimento da coluna: O número de pratos teóricos, que representa a eficiência da coluna, cresce linearmente com o comprimento da coluna. Entretanto, o tempo de retenção também será maior, além da possibilidade de alargamento do pico devido a um aumento da difusão longitudinal dentro da coluna.
- d) Espessura do filme: a retenção de uma coluna capilar é linearmente dependente da espessura do filme. Um aumento nessa espessura resulta em um tempo de retenção mais longo e em uma melhor separação.
- e) Temperatura do forno: a temperatura do forno influencia a resolução do cromatograma linearmente, de modo que quanto maior a temperatura, menor a resolução e, conseqüentemente, pior a separação. Isso acontece pois, em altas temperaturas, os componentes ficam majoritariamente na fase gasosa e não são capazes de interagir com a fase estacionária. As melhores separações são observadas para gradientes de temperatura.
- f) Seleção do gás de arraste e da velocidade linear: uma vez que o gás de arraste não influencia diretamente na separação, sua escolha é definida por fatores como disponibilidade, custo, pureza, velocidade de análise,

segurança, e sensibilidade. Os mais utilizados são hélio, hidrogênio e nitrogênio.

- g) Quantidade da amostra injetada: os picos cromatográficos devem, idealmente, seguir o padrão de uma curva gaussiana. A injeção de uma quantidade muito alta do analito pode resultar em picos que apresentam “caudas” e, conseqüentemente, em uma diminuição da qualidade da separação. Para evitar esse tipo de resíduo, os equipamentos da cromatografia gasosa são frequentemente operados no modo “Split”, que evita sobrecarga na coluna.

### 2.5.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida apresenta certas vantagens em relação à gasosa, pois não está limitada a amostras volatilizáveis e termicamente estáveis. Isso inclui uma série de compostos como sais inorgânicos e orgânicos, compostos iônicos, aminoácidos puros, compostos polares de alto peso molecular, alguns polímeros, compostos termicamente instáveis, entre outros (CIOLA, 1998)

A cromatografia líquida engloba uma grande diversidade de técnicas de separação que utilizam um líquido como fase móvel. Já a fase estacionária pode ser sólida, finamente dividida, ou um líquido retido em uma superfície sólida, e as substâncias são separadas por partição entre essas duas fases, conforme a afinidade química que esses compostos têm por cada uma delas.

A fase estacionária pode se encontrar na forma de uma camada fina depositada sobre uma barra, ou ainda preenchendo uma coluna de vidro posicionada na vertical. A mistura contendo os analitos é então colocada na extremidade da coluna para que o solvente possa escoar sobre essa amostra e através do sólido. A separação depende da competição entre a adsorção das moléculas na superfície do sólido e na dessorção pelo solvente, durante a etapa de eluição. Os sólidos mais utilizados por esta técnica, por apresentarem uma alta atividade de adsorção, são alumina e sílica-gel, enquanto que os solventes mais frequentemente usados são relativamente apolares, como hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos clorados. Quanto mais polar for o solvente, mais rapidamente ele irá deslocar os compostos para a fase líquida (NETO et al., 2003).

A cromatografia líquida clássica caracteriza-se pelo uso de colunas de vidro com diâmetros relativamente grandes e preenchidos pela fase estacionária, onde a passagem do solvente se dá pela ação da gravidade ou com pequena pressão de um gás inerte sobre o solvente. Esse processo é demorado e o exame das frações recuperadas é realizado de formas visual ou por análise química ou espectroscópica (CIOLA, 1998). No final da década de 1960, se deu início ao processo de desenvolvimento da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), que difere da clássica em aspectos como maior poder de resolução, maior velocidade de separação, monitoração contínua do efluente da coluna, medição quantitativa exata, análises repetitivas e reprodutivas com a mesma coluna e automação do procedimento analítico e do tratamento dos dados (NETO et al., 2003).

Na CLAE, são utilizadas partículas diminutas na fase estacionária, com diâmetros inferiores a 10  $\mu\text{m}$ , que são responsáveis pela alta eficiência. Essas partículas diminuem drasticamente a permeabilidade da coluna, o que torna necessário o uso de altas pressões para a eluição da fase móvel. Além disso, os solventes utilizados devem possuir um alto grau de pureza, estando livre de oxigênio e outros gases dissolvidos (DEGANI et al., 1998).

A instrumentação necessária para a cromatografia moderna vem sendo aprimorada desde seu desenvolvimento, e está descrita a seguir: o sistema de injeção da amostra consiste de uma válvula ou de uma seringa, que realizam a captação de uma alíquota de um sistema em fluxo contínuo. A fase móvel é então impulsionada para a coluna através de bombas de alta pressão, que controlam a pressão e a vazão na coluna. Essas colunas são geralmente feitas de aço inoxidável polido, com comprimentos que variam de 10 a 30 cm e diâmetros internos que podem ser menores do que 1 mm para colunas capilares, estar entre 2 e 6 mm para colunas analíticas recheadas ou ainda ter uma tamanho superior a 10 mm para colunas preparativas. À medida que a fase móvel vai eluindo da coluna, ela é monitorada por um detector, que é um dispositivo capaz de transformar as moléculas que chegam ao seu interior e em sinal elétrico. Os detectores podem ser espectrômetros de ultravioleta ou fluorescência, condutivímetros e refratômetros (NETO et al., 2003).

A resposta fornecida pelo detector é registrada na forma de uma série de picos, cada um deles representando um componente da mistura. A área do pico é proporcional à concentração de seu respectivo componente na mistura, e pode ser

calculada automaticamente pelo computador ligado ao detector (MALVIYA et al., 2010).

#### 2.5.2.1 Detector de absorvância no UV-Visível

Os espectrofotômetros UV-Visível são os detectores mais empregados na técnica de CLAE. Seu princípio de funcionamento baseia-se na absorção molecular na região ultravioleta e visível do espectro, geralmente consideradas nas faixas de 200 a 400 nm e 400 a 800 nm, respectivamente. As energias correspondentes a essas regiões estão na faixa de 150 a 72 k.cal.mol<sup>-1</sup> na região ultravioleta, e 72 a 36 k.cal.mol<sup>-1</sup> para a região visível, magnitude que corresponde à diferença entre estados eletrônicos das moléculas. O arranjo dos elétrons nas moléculas absorventes irá determinar a absorção nessa região e, conseqüentemente, os picos de absorção que se obtém como resposta podem ser correlacionados aos tipos de ligação que estão presentes no analito.

No espectrofotômetro, um feixe de luz na região do UV-Visível passa por uma célula de fluxo, na qual se encontra a amostra, e é parcialmente absorvido pelos compostos presentes nela. A luz absorvida pela amostra pode ser quantitativamente descrita pela Lei de Lambert-Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

Onde A= absorvância;  $\varepsilon$  = absortividade molar ou coeficiente de extinção; T = transmitância;  $I_0$  = intensidade da luz incidente; I = intensidade da luz uma vez tendo atravessado o meio; c= concentração; l= espessura da amostra da amostra através da qual a luz passa.

O detector calcula a razão entre I e  $I_0$ , denominada transmitância, que mede a quantidade de luz que passa pela célula de fluxo. O negativo do logaritmo decimal da transmitância corresponde à absorção, que é diretamente proporcional à concentração, ao comprimento da célula e ao coeficiente de extinção molar.

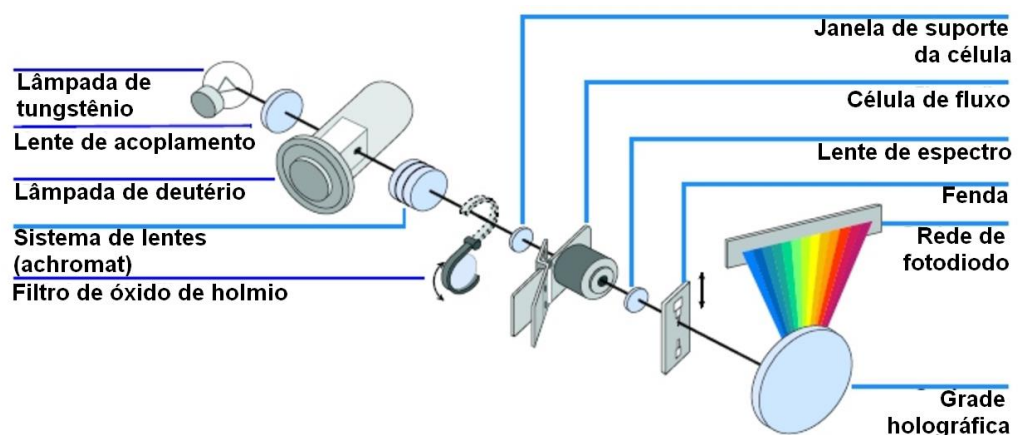
Embora a teoria diga que a proporcionalidade entre concentração e absorvância exista para todas as concentrações, na prática se tem uma faixa

dinâmica linear de concentrações. Para concentrações muito baixas, o ruído influencia fortemente na absorção, enquanto que para concentrações muito altas, o elemento de detecção pode limitar o sinal. Nos detectores de UV-Visível, essa faixa dinâmica linear é ampla, podendo chegar a cinco ordens de grandeza.

O coeficiente de extinção mostrado na equação (1) é uma função do comprimento de onda  $\lambda$ , o que faz com o que a absorbância de um composto esteja relacionada ao comprimento de onda. Assim, pode-se construir um gráfico da absorbância em função do comprimento de onda, denominado espectro de absorção. Esse espectro é característico de cada substância e, assim, é possível identificá-las a partir dele.

Para que o espectro seja gerado, há diversos tipos de elemento de detecção, como fotomultiplicadores e fotodiodos, que convertem a luz em impulsos elétricos. Um dos detectores com melhor desempenho e funcionalidade é o DAD (Diode Array Detector), que utiliza como elemento de detecção uma rede de fotodiodos. O princípio de funcionamento do DAD está descrito a seguir e ilustrado pela figura 9: uma lâmpada de tungstênio emite luz na região do visível, que segue para uma lâmpada de deutério, para que esta última adicione luz na região do ultravioleta e do visível ao feixe. Então, esse feixe policromático passa pela célula de fluxo, na qual está contida a amostra, e uma grade holográfica dispersa-o em radiação monocromática com diferentes comprimentos de onda, cujas intensidades são medidas por uma rede de diodos (AGILENT TECHNOLOGIES, 2011).

Figura 9. Princípio de funcionamento de um DAD.



Fonte: AGILENT TECHNOLOGIES, 2011.

Diferentemente de espectrofotômetros com banco de fotomultiplicadores ou redes de difração móvel, o espectrofotômetro de rede de diodos emprega um sistema de ótica reversa, onde a rede de difração é colocada entre a amostra e o elemento de detecção, ao invés de entre a fonte de radiação e a amostra. Isso significa que a radiação policromática é dispersa somente depois de ser parcialmente absorvida pela amostra, permitindo que os diferentes comprimentos de onda sejam medidos simultaneamente pelos diferentes diodos presentes na rede (PASQUINI et al., 1996).

#### 2.5.2.2 Parâmetros que influenciam na análise cromatográfica CLAE

Para que haja uma análise precisa de um determinado composto, existem parâmetros que são padronizados para esse composto. Isso significa que se houver uma alteração em um deles, os resultados da análise são diretamente afetados (MALVIYA et al., 2010).

- a) Diâmetro interno: o diâmetro interno de uma coluna de CLAE determina a quantidade de analito que pode ser colocado na coluna, influenciando também na sensibilidade do método. Quanto menor o diâmetro interno, maior a sensibilidade e menor o consumo de solvente.
- b) Tamanho da partícula: A maior parte dos métodos de CLAE trabalha com a fase estacionária adsorvida em pequenas partículas de sílica. Quanto menor for o tamanho dessas partículas, maior será a área superficial, resultando em uma melhor separação.
- c) Tamanho do poro: Algumas fases estacionárias são porosas, visando aumentar a área superficial. Poros pequenos resultam em uma maior área superficial, contudo, poros maiores promovem uma melhor cinética para compostos maiores. O tamanho do poro irá determinar a capacidade das moléculas do analito de adentrar as partículas que compõe a fase estacionária e interagir com sua superfície interna.
- d) Pressão da bomba: o desempenho de uma bomba de pressão é medido por sua capacidade de fornecer uma vazão constante e reprodutível. Sistemas modernos de CLAE trabalham com pressões muito altas, o que

permite que o tamanho das partículas da fase estacionária seja muito pequeno, inferior a 2  $\mu\text{m}$ .

### 3. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais, reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho, bem como os procedimentos práticos.

#### 3.1 Levantamento bibliográfico

O presente trabalho foi realizado através do levantamento de dados na bibliografia, presentes em livros, artigos e dissertações que abordam a reação de eterificação do glicerol com etanol, visando propor o método de identificação mais adequado para os produtos dessa reação.

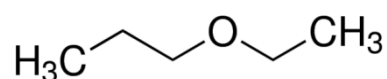
#### 3.2 Instrumentação e procedimento experimental

Reagentes utilizados:

- Glicerol 99% (Sigma-Aldrich)
- 1-etoxipropano (Sigma-Aldrich)
- Sulfato de sódio anidro P.A. (Nuclear)
- Metanol para HPLC 99.8% (Vetec)
- Acetonitrila para HPLC (J. T. Baker)

Devido à indisponibilidade do mono-etoxipropanodiol no mercado brasileiro, esse composto foi substituído pelo 1-etoxipropano (figura 10) para a realização das análises, por ser um composto com características químicas similares.

Figura 10. Estrutura do 1-etoxipropano.



##### 3.2.1 Preparação das amostras

Para a realização das análises de espectrometria no UV/Visível, foram preparadas soluções padrão do glicerol e do 1-etoxipropano em metanol de grau

HPLC, com concentração de 400 ppm (v/v) e 800 ppm (v/v), respectivamente. Para a análise em CLAE, diluiu-se uma alíquota de 0.1 mL dessas amostras em 0.9mL de metanol HPLC, resultando em amostras com concentrações de 40 ppm e 80 ppm para o glicerol e o 1-etoxipropano, respectivamente.

Já para a realização das análises em CG-EM, foram preparadas soluções padrão do glicerol e do 1-etoxipropano, diluindo-se 100µL de cada padrão em 25mL de metanol grau HPLC, resultando em uma concentração de 4000 ppm (v/v) e 4000 ppm (v/v) para o glicerol e o 1-etoxipropano, respectivamente. Ambas as soluções foram secadas utilizando sulfato de sódio anidro e transferidas para vials de 2mL, para só então serem injetadas nos cromatógrafos.

### 3.2.2 Caracterização dos compostos por espectrometria ultravioleta-visível (UV-Vis)

Essa análise foi realizada com o objetivo de verificar se as amostras absorviam na região do UV-Vis, para que então o detector DAD pudesse ser utilizado durante as análises de CLAE, que será descrita no item 3.2.4. Utilizou-se um espectrômetro da marca Ocean Optics, modelo USB-650 Red Tide (Figura 11), que apresenta um caminho ótico de 1 cm.

Figura 11. Espectrômetro UV-Vis utilizado para análise das amostras



Fonte: própria.

Primeiramente, realizou-se uma varredura no equipamento com uma amostra denominada “branco”, a qual consiste apenas no solvente puro, para que a linha de base pudesse ser obtida. Então, as amostras foram preparadas conforme está descrito no item 3.2.1 e colocadas em cubetas de quartzo, as quais foram inseridas no caminho ótico do espectrômetro. Os espectros UV-Vis de ambas as amostras foram então registrados pelo software SpectraSuite para depois serem analisados.

### 3.2.3 Caracterização dos compostos por CG-EM

Apesar de a glicerina sofrer decomposição em temperaturas superiores a 290°C, que equivale a sua temperatura de ebulição, à pressão de 1 atm, injeções realizadas em alta pressão em uma atmosfera inerte de hélio permitem que a glicerina seja analisada via CG, sem a necessidade de derivatização (REZENDE et al., 2006).

As análises de CG-EM foram realizadas em cromatógrafo a gás da marca Thermo Scientific (Figura 12) modelo FOCUS GC versão para espectrometria de massas (CG-EM), acoplado a um espectrômetro de massas da mesma marca, modelo ISQ II, com injetor Split/Splitless. A temperatura de injeção utilizada foi de 300°C, o gás de arraste foi o hélio, com fluxo constante de 1 mL/min. A coluna utilizada foi VF-5ms (60m x 0,25 mm x 0,25 µm). O volume de injeção foi de 0.5 µL, com split de 30:1, e a amostra foi injetada manualmente. A corrida iniciou-se a 100°C, onde se manteve por 3 minutos e, depois, aumentou-se a temperatura a uma velocidade de 10°C/min até 200°C, onde se manteve por 5 minutos e, por fim, aumentou-se a temperatura a uma velocidade de 10°C/min até a temperatura final de 250°C, na qual se manteve por 20 minutos. A identificação dos compostos foi realizada através de comparação dos espectros de massas obtidos com aqueles existentes no banco de dados do aparelho, NIST08s.LIB.

Figura 12. Cromatógrafo a gás FOCUS GC utilizado para análise das amostras.



Fonte: própria.

#### 3.2.4 Caracterização dos compostos por CLAE

As análises de HPLC foram realizadas em cromatógrafo líquido da marca Shimadzu, modelo UFLC – DAD (Figura 13), com sistema de bombas Prominence LC-20AD, utilizando detector de arranjo de fotodiodos (DAD) modelo SPD-M20A. O sistema analítico incluiu uma coluna da marca NUCLEODUR, modelo 100-5 C<sub>18</sub> ec, com tamanho de partícula de 5 µm, tamanho de poro de 300 Å, comprimento de 250 mm e diâmetro interno 4,6 mm. As análises foram realizadas a temperatura ambiente (26.8°C) com fluxo de fase móvel de 1 mL/min. Foi injetado o volume de 50 µL das soluções de glicerol e 1-etoxipropano, ambas em metanol HPLC. Para eluição das amostras, utilizou-se um programa de bombeamento por gradiente, com a composição da fase móvel alterando de 80% acetonitrila e 20% água deionizada

até 100% de água deionizada. Utilizou-se o tempo de retenção obtido para calcular a composição da fase móvel naquele tempo, e então foram realizadas eluições isocráticas com essa composição, que foi de 26% de água e 74% de acetonitrila, com o objetivo de separar possíveis picos sobrepostos e, assim, verificar a reprodutibilidade do método.

Os espectros de absorvância foram tirados entre 180 e 240nm e os cromatogramas foram registrados a 200nm, comprimento de onda no qual apresentaram melhor resolução.

Figura 13. Cromatógrafo líquido da marca Shimadzu utilizado para análise das amostras.



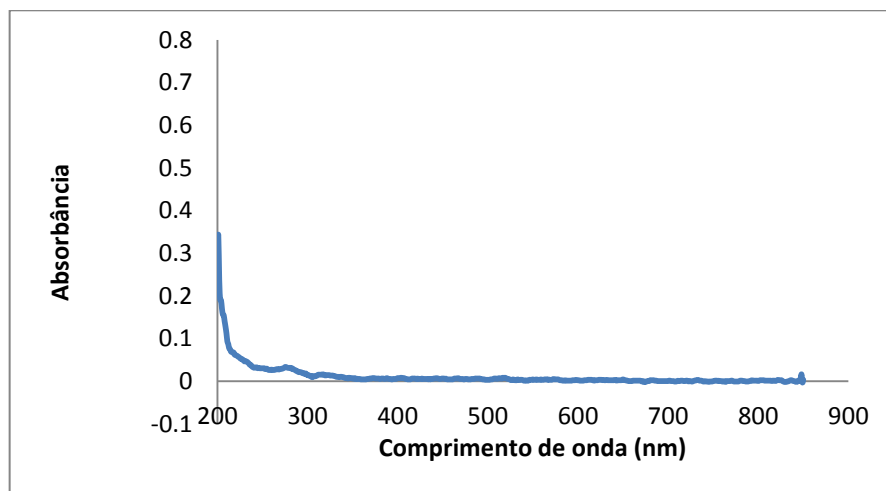
Fonte: própria.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos compostos por espectrometria UV-Vis

Para a caracterização da molécula de glicerina pura, preparou-se a amostra de acordo com o que está descrito no item 3.2.1, e o espectro UV-Vis obtido pode ser visualizado na figura 14.

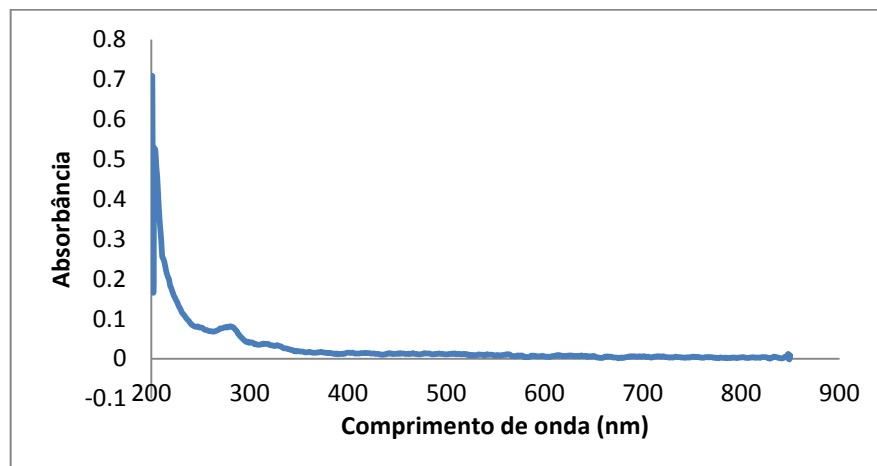
Figura 14. Espectro UV-Vis da glicerina pura.



Fonte: própria.

O mesmo procedimento foi realizado para a amostra de 1-etoxipropano, cujo espectro UV-Vis obtido pode ser visualizado na Figura 15.

Figura 15. Espectro UV-Vis do 1-etoxipropano.



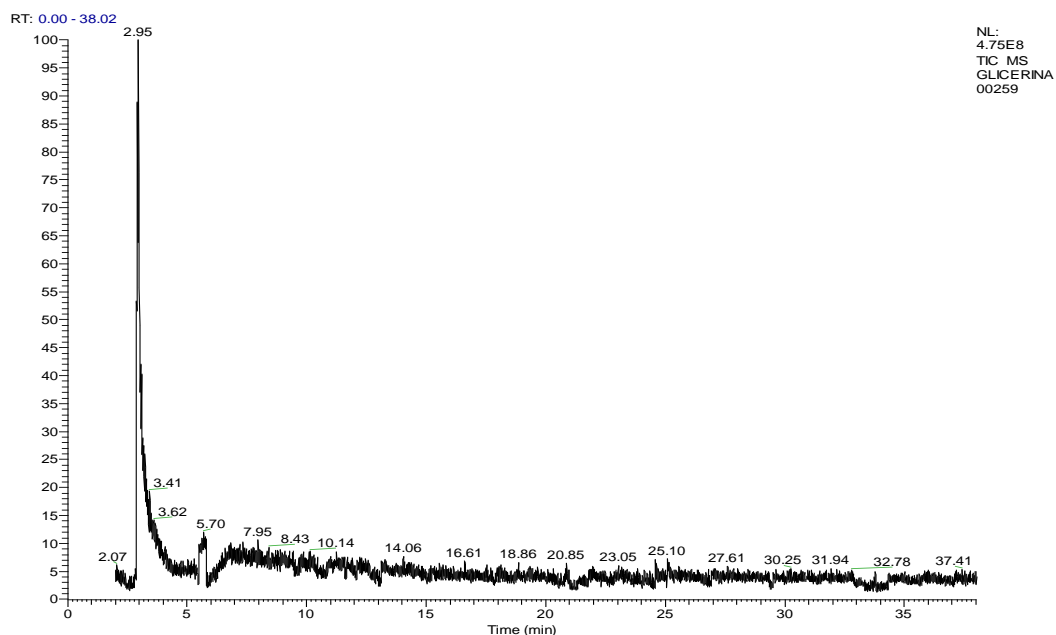
Fonte: própria.

Observa-se que ambos os compostos apresentaram um pico de absorvância em um comprimento de onda de aproximadamente 200nm, o qual provavelmente se estenderia a um comprimento de onda menor, que não pode ser registrado devido às limitações do equipamento. Entretanto, o detector DAD utilizado na análise de CLAE registra comprimentos de onda a partir de 180nm, sendo assim um detector adequado para a análise dos compostos em estudo.

## 4.2 Caracterização dos compostos por CG-EM

Para a caracterização da molécula de glicerina pura, aplicou-se diversos métodos que variavam em suas condições analíticas, como a rampa de temperatura, e foram preparadas amostras com diferentes concentrações em diferentes solventes (metanol e diclorometano). Entretanto, o método que apresentou melhor resolução foi aquele que está descrito no item 3.2.3, que utilizou uma amostra preparada de acordo com o que está descrito no item 3.2.1, e o cromatograma obtido pode ser visualizado na figura 16, onde se observa que o tempo de retenção da amostra foi de 2,95 minutos.

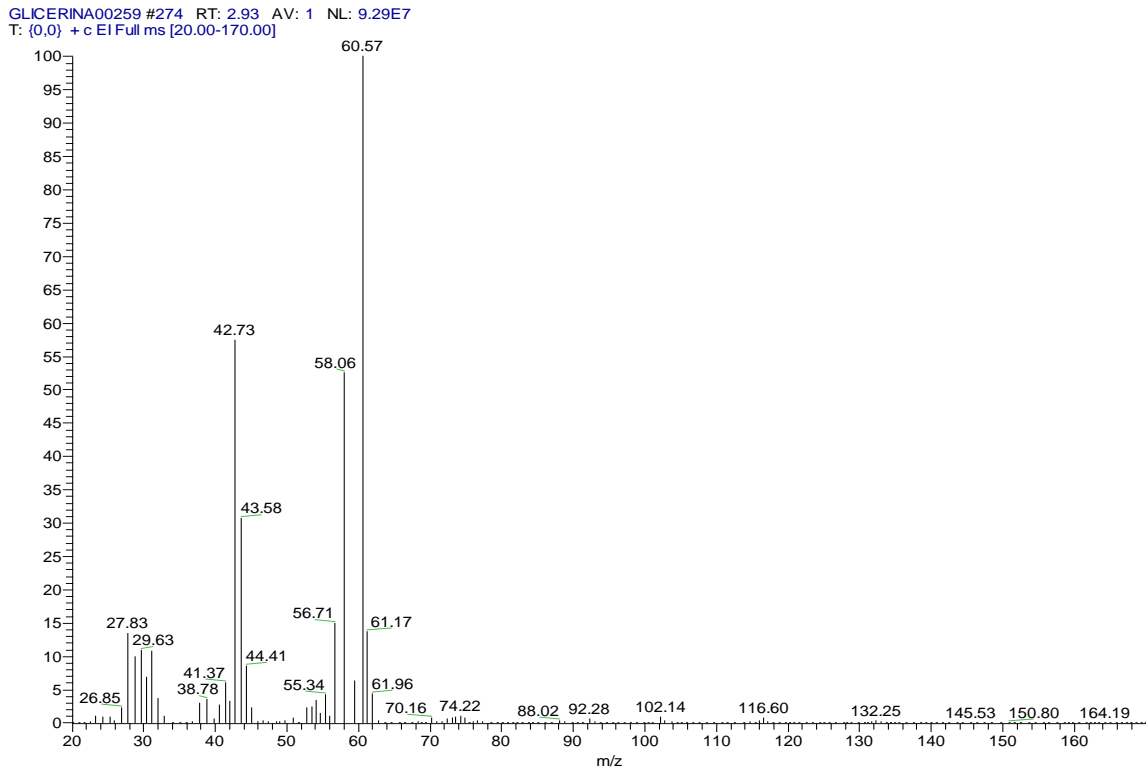
Figura 16. Cromatograma CG da glicerina pura.



Fonte: própria.

Obteve-se também o espectro de massas da glicerina pura, que pode ser visualizado na figura 17. Observa-se um pico de muito intenso em  $m/z$  42.73, característico da glicerina.

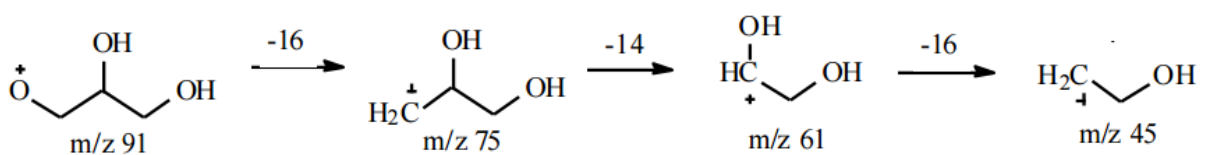
Figura 17. Espectro de massas da glicerina pura.



Fonte: própria.

A proposta de fragmentação para a glicerina pura está descrita na figura 18, onde se observa que o mecanismo de fragmentação envolve, primeiramente, a perda do íon  $O^+$ , seguido da fragmentação de um grupo metileno ( $CH_2$ ) e, por fim, da perda do oxigênio da função álcool, dando origem a um radical metila.

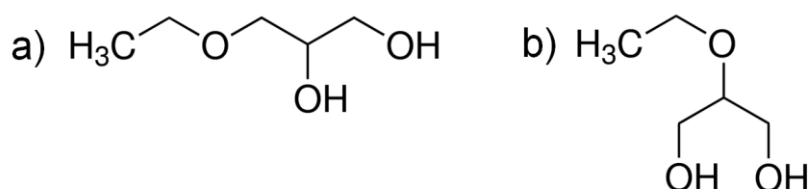
Figura 18. Proposta de fragmentação da glicerina pura.



Fonte: ALVARENGA, 2011

Utilizando o mesmo método para o 1-etoxipropano, o cromatógrafo não foi capaz de registrar uma resposta, possivelmente devido ao seu baixo ponto de ebulição (64°C). Entretanto, o composto mono-etoxipropanodiol (Figura 19) tem uma estrutura e um ponto de ebulição (222°C) mais próximos do glicerol do que o 1-etoxipropano. Assim, é possível que a metodologia aplicada seja suficiente para que haja a separação desses compostos, tornando a técnica de CG-EM adequada para quantificar o rendimento da reação de eterificação do glicerol com etanol.

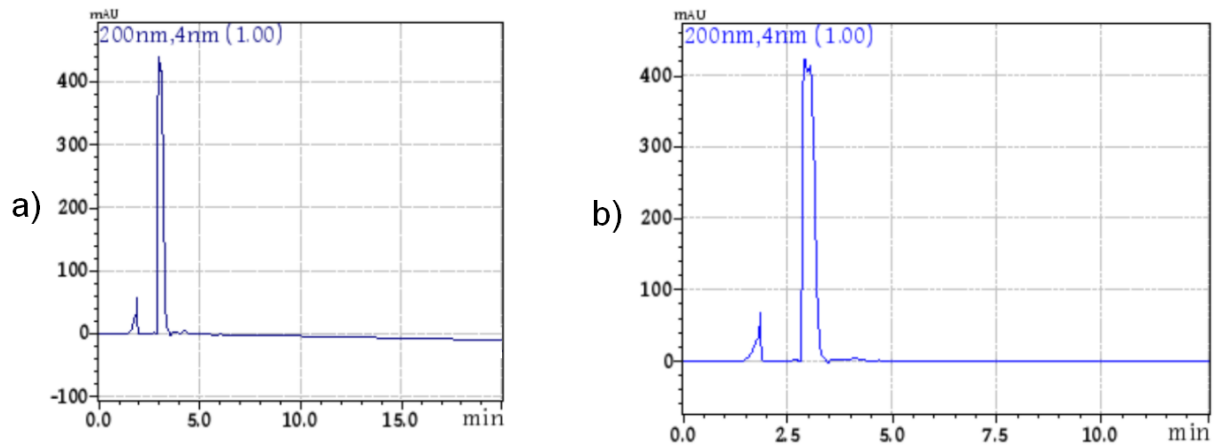
Figura 19. Estrutura dos isômeros do mono-etoxipropanodiol sendo (a) 3-etoxi-1,2-propanodiol e (b) 2-etoxi-1,3-propanodiol.



### 4.3 Caracterização dos compostos por CLAE

Para a caracterização da glicerina pura foi realizado, primeiramente, um bombeamento por gradiente, no qual a composição da fase móvel foi alterada de 80% de acetonitrila e 20% de água deionizada até 100% de água deionizada. Nessa etapa, obteve-se cromatogramas dessa amostra em diferentes comprimentos de onda, porém o que apresentou uma melhor resolução foi aquele registrado em 200 nm, que pode ser visualizado na figura 20 (a), e observa-se que o tempo de retenção foi de aproximadamente 3 minutos. Visto que a composição da fase móvel alterava 2% por minuto, calcula-se que, no tempo de saída, essa composição era de 26% de água e 74% de acetonitrila. Então, aplicou-se um método de bombeamento isocrático com essa composição, cujo cromatograma obtido pode ser visualizado na figura 20 (b). O tempo de retenção observado tanto para o método de bombeamento por gradiente quanto para o isocrático foi o mesmo, o que confirma a pureza do material.

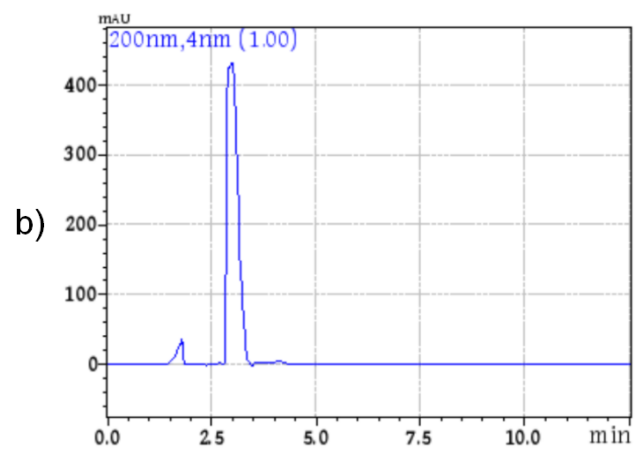
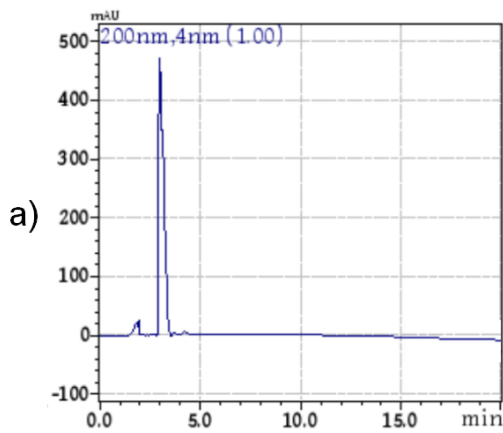
Figura 20. Cromatograma obtido para o glicerol no método de bombeamento por gradiente (a) e isocrático (b).



Fonte: própria.

Para a caracterização do 1-etoxipropano, foi aplicado o mesmo método de bombeamento por gradiente, resultando no cromatograma apresentado na figura 21 (a), que também foi aquele registrado no comprimento de onda de 200 nm. Como se pode observar, o tempo de retenção dessa amostra também foi de aproximadamente 3 minutos. Logo, foi aplicado um método de bombeamento isocrático com a mesma composição de fase móvel, 26% de água deionizada e 74% de acetonitrila, o que resultou no cromatograma apresentado na figura 21 (b), que também registrou um tempo de retenção de aproximadamente 3 minutos. Como os tempos de retenção observados tanto no método de bombeamento por gradiente quanto no isocrático foram o mesmo, conclui-se que o material apresentava alto grau de pureza.

Cromatograma obtido para o 1-etoxipropano no método de bombeamento por gradiente (a) e isocrático (b)



Fonte: própria.

Em todos os cromatogramas, observa-se um pico menor no tempo de aproximadamente 2 minutos, que foi atribuído ao solvente (metanol). Apesar de ser possível identificar ambos os compostos pelo método de CLAE, ele seria ineficiente na separação desses compostos em uma mistura, já que ambos apresentaram um tempo de retenção muito semelhante. Logo, esse método não seria apropriado para quantificar o rendimento da reação de eterificação do glicerol com etanol.

## 5. CONCLUSÃO

A partir das análises cromatográficas realizadas, conclui-se que o método de CLAE proposto neste trabalho é eficiente para identificação dos compostos analisados, porém não seria capaz de separá-los devido ao tempo de retenção muito próximo que eles apresentaram. Como o mono-etoxipropanodiol possui uma estrutura mais parecida com a do glicerol, é provável que este também apresentaria um tempo de retenção similar com o método proposto, tornando-o inadequado para quantificar o rendimento da reação de esterificação do glicerol com etanol. Já a CG-EM foi capaz de identificar apenas o glicerol com o método proposto. Entretanto, devido ao fato de que o mono-etoxipropanodiol possui estrutura e ponto de ebulição mais próximos do glicerol, seria possível identificá-lo a partir do mesmo método aplicado ao glicerol. Sendo assim, a metodologia de CG-EM proposta neste trabalho se apresenta como a mais eficiente para quantificação do rendimento da reação de esterificação do glicerol com etanol.

Por fim, propõe-se que se desenvolva uma metodologia de síntese do mono-etoxipropanodiol ou ainda que se providencie a importação desse composto, para que se possa aplicar os métodos de identificação propostos neste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Relatório do SDI –Sistema Dinâmico de Informações Estatísticas**. São Paulo, 2014.
- AGILENT TECHNOLOGIES. **The DAD and MWD principle**. 2011.
- ALVARENGA, S. T. **Síntese de acetatos de glicerina utilizando sais de bismuto**. IQ/UFBA, 2011.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. **Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas**. *Quim. Nova*, 2011, 34, 306.
- BURGETT, C.; GREEN, L.; BONELLI, E. **Chromatographic Methods in Gas Analysis**. Hewlett Packard, 1977.
- CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a líquido de alto desempenho: HPLC**. Edgard Blucher, 1998.
- DEGANI, A.; CASS, Q.; VIEIRA, P. **Cromatografia: um breve ensaio**. *Química Nova na Escola*, n. 7, p. 21-25, 1998
- GU, Y.; AZZOUZI, A.; POUILLOUX, Y.; JÉRÔME, F.; BARRAULT, J. **Heterogeneously catalysed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals**. *Green Chemistry (Communication)* 2008, 10, 165-167.
- HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. **Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel**. *Energy Procedia* 16, 2012, 1874-1885.
- LANÇAS, F. **A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”?** *Scientia Chromatographica*, v.1, n.2, p. 35-61, 2009
- MALVIYA, R.; BANSAL, V.; PAL, O. P.; SHARMA, P. K. **High performance liquid chromatography: a short review**. *Journal of Global Pharma Technology*, n. 5, p. 22-26, 2010.
- MOTA, C. J. A. **Gliceroquímica: A petroquímica renovável**. *Tchê Química* 2006, 3, 26.

MOTA, C. J.; SILVA, C.; GONÇALVES, V. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**. Quím. Nova, v.32, n.3, 2009.

NETO, F.; NUNES, D. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Editora Interciência, 2003.

NORD, K. E.; HAUPT, D. **Reducing the emission of particles from a diesel engine by adding an oxygenate to the fuel**. Environ. Sci. Technol. v. 39, p. 6260-6265, 2005.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M.; **The Future of Glycerol - New Usages for a Versatile Raw Material**. RSC Publishing: Cambridge, 2008.

PARIENTE, S.; TANCHOUX, N.; FAJULA, F. **Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts**. Green Chem., 2008, 11, 1256-1261.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. N.; RESENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A D.; ANDRADE, J. B. **Biodiesel: An overview**. J. Braz. Chem. Soc., 2005, 16, 1313.

PIZZOLATTI, M.; **Textos curriculares de Análise Orgânica - ESPECTROMETRIA DE MASSAS**; Departamento de Química –UFSC, 2006.

RAIMUNDO, I. M.; PASQUINI, C. **Espectrofotometria multicanal e arranjos de fotodiodos**. Quim. Nova, 1997.

REN21. **Renewables 2016 Global Status Report**. (Paris: REN21 Secretariat), 2016

REN, Y.; HUANG, Z. H.; JIANG, D. M.; LIU, L. X.; ZENG, K.; LIU, B.; WANG, X. B. **Engine performance and emission characteristics of a compression ignition engine fuelled with diesel/dimethoxymethane blends**. Proc. IMechE, v. 219, 2005.

REZENDE, D. R.; ALVES, M. I. R.; ANTONIOSI FILHO, N. R. **Resumos do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, Brasília, Brasil, 2006.

SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P.; SAIKIA, L. **A process for the preparation of primary alkyl glycerol ethers useful as biofuel additive from glycerol.** WO 2009/113079 A1.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. **70º aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil.** Quim. Nova, 2007, 30, 2068.

SWCHARTZ, D.; NORRGARD, L.; CHRISTENSEN, M.; HEARLE, S. **Biodiesel engine testing.** Columbia: University of British Columbia, 2005. 23 p.

TEIXEIRA, L. C. **Produção de biodiesel.** Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 79-86, 2005.

ZEEUW, J. **Impact of GC parameters on the separation.** Separation Science, v. 6, n.1, p. 14-19, 2014.