

# VALIDAÇÃO ANALÍTICA DA DETERMINAÇÃO DE GLICERINA LIVRE EM BIODIESEL EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA NO VÍSEL .

Mônica A. Marassato<sup>1</sup> (IC)\*, Rebeca dos Santos Farias<sup>1</sup> (IC)\*, Alessandra Borin<sup>1</sup>(PQ).

[mo.marassato@hotmail.com](mailto:mo.marassato@hotmail.com)

<sup>1</sup> Faculdade de Química - Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologia (CEATEC) –

PUC-Campinas – Rodovia D. Pedro I, Km 136 – Parque das Universidades – Campinas – SP - Brasil

Palavras Chave: UV-Vis, biodiesel, validação.

## Introdução

O biodiesel é obtido através da transesterificação de ácidos graxos, tendo como sub-produto a glicerina. Esta quando em alto teor, compromete o funcionamento de motores<sup>1</sup>. Segundo a legislação brasileira, Resolução nº 42/2004 da (ANP), a quantidade máxima de glicerina livre permitida é de 0,02% m/m.<sup>1</sup> Este trabalho tem por objetivo realizar a validação do método de determinação de glicerina livre em biodiesel, utilizando a espectrofotometria no visível<sup>2</sup>, um método alternativo ao recomendado pela norma ASTM D6584, que emprega a cromatografia gasosa. E comparar os resultados dessa técnica com a cromatográfica.

## Metodologia

A análise espectrofotométrica foi empregada de forma alternativa ao método oficial (ASTM D6584). A seletividade não foi realizada, pois o comprimento de onda para a leitura das amostras era já pré-estabelecido, no valor de 410 nm que é o comprimento de onda de absorbância máxima do composto derivatizado (3,5 diacetil- 1,4 hidrolutidina). Para a sensibilidade foram lidas em 410nm sete amostras do branco e em triplicata. Para a linearidade foi construída uma curva analítica em triplicata, com sete pontos (9,0 x10<sup>-4</sup> mg/mL; 1,8 x10<sup>-3</sup> mg/mL; 2,7 x10<sup>-3</sup> mg/mL; 3,6 x10<sup>-3</sup> mg/mL; 4,5 x10<sup>-3</sup> mg/mL; 5,4 x10<sup>-3</sup> mg/mL e 6,3 x10<sup>-3</sup> mg/mL), foram adicionados 2 mL de cada um desses pontos em tubos de ensaios juntamente com 1,2 mL de metaperiodato de sódio com agitação manual por 30 s. Em seguida foram adicionados 1,2 mL de acetilacetona, e os tubos foram aquecidos a 70°C por 1 min. Em seguida foram esfriados a temperatura ambiente e lidos em 410 nm. Uma amostra de biodiesel foi analisada onde pesou-se 1 g de biodiesel em balão volumétrico de 10 mL juntamente com 4 mL de hexano e o volume completado com água:etanol, foi centrifugado e removida a parte superior. Terminada a extração, foram pipetados 0,5 mL do extrato, com 1,5 mL de água:etanol, prosseguindo a análise na mesma maneira da linearidade. Para a análise de exatidão, foram usados os pontos 1,8x10<sup>-3</sup> mg/ mL (50%); 3,6x10<sup>-3</sup> mg/ mL (100%) e 6,3x10<sup>-3</sup> mg/ mL (150%) e calculadas as taxas de recuperação. Para a análise da repetitividade, foi realizada a análise do biodiesel 7 vezes, e avaliada através do cálculo do

34<sup>ª</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

DPR. Da mesma maneira foi realizada a precisão intermediária, entretanto por um segundo analista. A precisão intermediária foi avaliada pela comparação dos DPRs entre diferentes analistas.

## Resultados e Discussão

A sensibilidade foi verificada pela inclinação da curva e pelos cálculos dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ). Estes limites foram calculados a partir do sinal do branco obtendo LD de 1,2.10<sup>-3</sup> mg/mL e LQ de 3,2. 10<sup>-3</sup> mg/mL. A verificação da linearidade do método foi avaliada pela distribuição dos pontos ao longo da curva analítica bem como pelo coeficiente de correlação próximo de 1,0 ( $r^2 = 0,993$ ). Com esta curva analítica foi analisada uma amostra de biodiesel, fornecida pela empresa Renobras (Campinas). A concentração da amostra foi de 8,85. 10<sup>-3</sup> mg/mL, ou seja, 0,078% m/m, estando superior ao limite estabelecido pela ANP que é de 0,02% m/m. A exatidão do método foi avaliada pelo cálculo da taxa de recuperação em três níveis de concentração (50, 100 e 150%) as quais obtiveram 100,2%, 90,2% e 91,8% de taxa de recuperação respectivamente. Estes valores são aceitáveis considerando a faixa estabelecida pelo INMETRO que é de 80 a 110% para a faixa de concentração da amostra analisada. Para a análise da precisão foram avaliadas a repetitividade e precisão intermediária entre dois analistas. É esperado que o desvio padrão relativo (%DPR) da repetitividade seja menor que o DPR da precisão intermediária, porém o DPR da repetitividade foi de 4,62% e da precisão intermediária de 2,02%. Mesmo se esperando que a precisão intermediária obtivesse um maior valor de desvio ambos os valores podem ser considerados aceitáveis (até 5%) uma vez que não há um limite de desvio estabelecido para esta análise.

## Conclusões

A partir desta validação parcial é possível concluir que o método alternativo proposto para a determinação de glicerina livre em biodiesel é seletivo, linear e com exatidão e precisão aceitáveis.

## Agradecimentos

À PUC-Campinas, a empresa Renobras e ao CNPq pela bolsa de Iniciação científica.

## Referências

- <sup>1</sup> RUPPEL, Timothy; HALL, Gerald. Glicerina Livre e Total em Biodiesel B100. Revista Analytica, São Paulo, n. 30, p.90-95, 01 ago. 2007.
- <sup>2</sup> BONDIOLI, Paolo et al. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. European Journal Of Lipid Science And Technology, Milano, Italy, v. 107, n. 3, p.153-157, 11 mar. 2005