

Determinação de metanol em glicerina proveniente de usinas de biodiesel utilizando a técnica de CG com amostragem por *Headspace*.

Rodrigo Sequinel¹ (PG)*, Rafael R. Hatanaka¹ (PG), Carlos Eduardo Gualtieri¹ (PG), Jéssica R. Chiaradia¹ (IC), Leonardo Pezza (PQ)², José Eduardo de Oliveira¹ (PQ).

sequinel@iq.unesp.br

¹Instituto de Química, UNESP – Univ Estadual Paulista, Departamento de Química Orgânica/CEMPEQC.

²Instituto de Química, UNESP – Univ Estadual Paulista, Departamento de Química Orgânica.

Palavras Chave: metanol, glicerina bruta, ração animal, cromatografia gasosa, headspace.

Introdução

Estudos recentes mostram que a glicerina bruta, proveniente das usinas de biodiesel, pode ser uma fonte de energia eficiente nas dietas de aves e suínos.^{1,2}

O fator limitante para esta aplicação é o elevado teor de metanol que deve ser monitorado para não prejudicar a saúde do animal. Em outubro de 2010 o MAPA autorizou a incorporação do produto em rações animais estabelecendo um padrão mínimo de qualidade de 0,015% m/m para o metanol. Ainda não existe norma para este padrão de qualidade.^{1,2}

Resultados e Discussão

O método de análise de metanol em glicerina bruta foi desenvolvido por CG com amostragem por headspace (HS). As condições cromatográficas foram adaptadas da EN 14110 (determinação de metanol em biodiesel).³

- ✓ Coluna: Rtx-1 (30 m; 0,32 mm; 3 µm)
- ✓ Temperatura do injetor e detector: 150 °C
- ✓ Razão de split: 100
- ✓ Temperatura do forno e da coluna: 50 °C
- ✓ Gás de arraste: He (83,1 KPa; 40 cm seg⁻¹)

As condições utilizadas na amostragem por HS foram otimizadas utilizando ferramentas matemáticas de planejamento experimental (foi utilizado o programa MiniTab versão 16). A relação abaixo mostra as variáveis estudadas e seus valores ideais:

- ✓ Temperatura de incubação: 75 °C
- ✓ Tempo de incubação: 25 min
- ✓ Quantidade de amostra: 2 gramas
- ✓ Volume de amostragem: 500 µL

A Figura 1 apresenta um cromatograma de análise nas condições ideais estabelecidas na otimização.

O segundo passo foi estabelecer os valores das figuras de mérito da validação do método. A seletividade foi testada pela comparação entre a matriz isenta de metanol e a matriz com adição do padrão. Não foi verificada qualquer interferência.

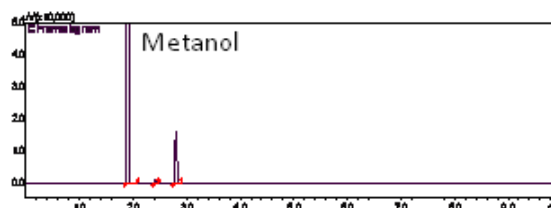


Figura 1. Cromatograma de uma amostra de glicerina bruta, analisada sob as condições otimizadas.

As demais figuras de mérito do método estão relacionadas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais figuras de mérito do método.

Figura de mérito	Resultado
Intervalo de medida (% m/m)	0,010 – 0,025
Coefficiente correlação (R ²)	0,99864
Limite detecção (% m/m)	0,005
Limite quantificação (% m/m)	0,009
Repetitividade (% DPR)	1,58
Precisão intermediária (% DPR)	2,78

* Precisão de medição verificada em dias diferentes.

A exatidão foi verificada pelo ensaio de adição de padrão, com os resultados variando entre 98,4 a 100,3 % m/m.

Conclusões

O método foi validado com sucesso e pode ser aplicado na quantificação de metanol em glicerina bruta a ser utilizadas em rações animais.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FUNDUNESP.

¹ www.sindicacoes.org.br/index.php?option=com_content&task=view&id=972&Itemid=1. Acessada em jan 2011.

² Henn, J. D.; Zanin, A. *Resumos 47^{SOBER}*, Porto Alegre, Brasil, 2009.

³ DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. EN 14110. Fatty acid methyl esters (FAME) – determination of methanol content. **European Committee for Normalization**, Brussels 2003.