

Experimento 2 - Cromatografia Gasosa (GC)
Determinação da concentração de Metanol e/ou Etanol em amostras de Biodiesel

OBS: trazer luvas e máscara para essa aula prática

1. Introdução

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. Esta prática tem como objetivo a familiarização dos alunos com o equipamento assim como a determinação de parâmetros cromatográficos e a quantificação de metanol e/ou etanol em biodiesel.

O biodiesel, combustível renovável e biodegradável, constituído de uma mistura de ésteres, é produzido a partir da reação de transesterificação de um triglicerídeo, óleo vegetal, com um álcool de cadeia curta, normalmente, metanol ou etanol. A presença de metanol ou etanol no produto final, em concentrações superiores ao especificado pela legislação vigente, interfere no ponto de fulgor, propriedade importante dos combustíveis, e que está relacionada com o transporte dos mesmos. Pela resolução ANP n.7 de 19/03/ 2008, o teor máximo permitido para álcool (metanol ou etanol), no biodiesel, é de 0,20% m/m.

2. Objetivo

Determinação da concentração de metanol e/ou etanol em amostra de biodiesel utilizando-se à técnica de padronização interna por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução.

3. Equipamento

- Cromatógrafo a gás: GC-2010 Shimadzu.
- Coluna: coluna de sílica fundida OV-1 30m x 0.32mm x 3.0 µm – Marca: OHIO Valley.

4. Materiais e reagentes:

- Microseringa de 10 µL
- Frasco de 1,5 mL (6)
- Micropipeta (5-50 µL)
- Micropipeta (100-1000 µL)

- Micropipeta (200 μ L)
- Ponteiras para micropipeta
- Padrões: Metanol e Etanol (HPLC)
- Padrão Interno: terc-butanol (99%)
- Solvente: 1-butanol anidro (99,8%)
- Solução estoque: 1% dos padrões de metanol e 1% etanol (m/v) utilizando o 1-butanol anidro (99,8%) como solvente (Preparado pelos técnicos)
- Solução estoque: 1% (m/v) de terc-butanol (Padrão Interno) utilizando o 1-butanol anidro (99,8%) como solvente (Preparado pelos técnicos)

5. Procedimento:

5.1. Condições cromatográficas:

- Programação de temperatura da coluna: Temperatura inicial de 50 °C durante 4 min, aquecendo a rampa de 50°C/min até 100°C. Manter nesta temperatura por 2 min.
- Temperatura do injetor: 175°C
- Temperatura do detector (FID): 260°C
- Gás de arraste: nitrogênio
- Vazão de hidrogênio: 30 mL/min
- Vazão de nitrogênio + Make up: 40 mL/min
- Vazão de ar sintético: 400 mL/min
- Volume injeção da amostra de 0,5 μ L (Split de 50)

5.2. Preparação da Curva Analítica

Partindo da solução estoque da **mistura de 1% de metanol e 1% etanol** (m/v), efetuar as diluições nas concentrações de 0,05; 0,10; 0,20, 0,40 e 0,50 % (m/v) em um frasco de 1,5 mL, conforme indica a Tabela 1 abaixo.

A cada solução diluída dos padrões (metanol e etanol), adicionar um volume fixo de 200 μ L da solução padrão 1,0 % do Padrão Interno (terc-butanol).

Tabela 1. Preparar diluições para volume final de 1 mL de 1-Butanol

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Padrão % (m/v) | 0,05% | 0,1% | 0,2% | 0,4% | 0,5% |
| Metanol e Etanol | 50 µL | 100 µL | 200 µL | 400 µL | 500 µL |
| Terc-butanol (PI) | 200 µL | 200 µL | 200 µL | 200 µL | 200 µL |
| 1-butanol (solvente) | 750 µL | 700 µL | 600 µL | 400 µL | 300 µL |
| Volume Total | 1000 µL | 1000 µL | 1000 µL | 1000 µL | 1000 µL |

Agitar as soluções vigorosamente. Injetar 0,5 µL cada solução padrão diluída no GC-FID. Identificar os picos de etanol ou metanol, terc-butanol e seus respectivos tempos de retenção. Obter as áreas dos picos de metanol e/ou etanol e terc-butanol (Padrão Interno). Calcular a razão das áreas utilizando a equação a seguir:

$$R_x = \frac{\text{Área } x}{\text{Área PI}}$$

Onde: Rx é a razão de área do componente x

Área x é a área obtida do componente x

Área PI é a área obtida do padrão interno (1-butanol)

Traçar as curvas analíticas (uma para o metanol e outra para o etanol), colocando no eixo das abcissas as concentrações dos analitos nas soluções padrões e no eixo das ordenadas (y), os valores das razões de áreas (Rx).

5.3. Preparação da amostra

Em um frasco de 1,5 mL, previamente tarado, pesar **100 µL** da amostra de biodiesel, acrescentar **200 µL** da solução estoque terc-butanol (PI) e **700 µL** de solvente 1-butanol (Volume Total 1000 µL). (**CAUIDADO PARA NÃO DEIXAR CAIR BIODIESEL NA BALANÇA**). Injetar 0,5 µL da amostra de biodiesel com o padrão interno no GC-FID.

6. Cálculos e resultados

Aplicar os valores obtidos para cada injeção da amostra na equação da curva analítica. Obter os valores de concentração dos componentes de interesse para cada injeção.

7. Questões

- 1) Calcular o fator de retenção, resolução cromatográfica, números de pratos teóricos, altura equivalente a um prato teórico e retenção relativa (α) dos analitos.
- 2) Discutir a resolução cromatográfica em relação à variação da temperatura da coluna, no modo isotérmico e empregando a temperatura programada.
- 3) A escolha do padrão interno empregado nesta análise foi adequada? Discutir.
- 4) Descrever os princípios teóricos do detector de ionização de chama (FID).