

## Artigo

**Métodos Cromatográficos Qualitativos e Quantitativos para Análise dos Produtos da *tert*-Butilação da Glicerina**

Cavalcante, K. S. B.;\* de Souza, A. G.; Filho, N. R. A.; Soares, A. T.;  
Mendonça, S. de J. R.; Maciel, A. P.; Silva, F. C.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (2), 244-257. Data de publicação na Web: 8 de dezembro de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

**Qualitative and Quantitative Chromatographic Methods for Analysis of Glycerol *tert*-Butylation Reaction Product**

**Abstract:** This study examined the glycerol *tert*-butylation reaction products by chromatography. Qualitative analysis by TLC and GC-MS were effective, especially because di-*tert*-butylglycerols (DTBG) and tri-*tert*-butylglycerol (TTBG) are not available commercially. In all mass spectra, the GTBE showed ions at  $m/z$  57 and 117, relative to ions of groups *tert*-butyl  $[C_4H_9]^+$  and *tert*-butoxy-methyl  $[M-CH_3OC(CH_3)_3]^+$ , respectively. The GC-FID method was efficient in the separation of the compounds under study, and had good linearity ( $R^2 \geq 0.997$ ), throughout the interval of 0.60 to 15.0 mg.mL<sup>-1</sup>, 0.24 to 6.0 mg.mL<sup>-1</sup> and 0.03 to 1.0 mg.mL<sup>-1</sup> diisobutylene, glycerin and MTBE, respectively.

**Keywords:** Glycerol, GTBE, chromatography.

**Resumo**

Este trabalho avaliou os produtos da *tert*-butilação da glicerina por cromatografia. As análises qualitativas de CCF e CG-EM foram eficazes, sobretudo porque os padrões do di-*tert*-butilgliceróis (DTBG) e tri-*tert*-butilglicerol (TTBG) não são disponíveis no comércio. Em todos os espectros de massa, os GTBE apresentaram íons em  $m/z$  57 e 117, referentes aos íons dos grupos *tec*-butila  $[C_4H_9]^+$  e *tert*-butóxi-metil  $[M-CH_3OC(CH_3)_3]^+$ , respectivamente. O método CG-DIC foi eficiente na separação dos compostos em estudo, e apresentou boa linearidade ( $R^2 \geq 0,997$ ) ao longo do intervalo de 0,60-15,0 mg.mL<sup>-1</sup>, 0,24-6,0 mg.mL<sup>-1</sup> e 0,03-1,0 mg.mL<sup>-1</sup> de di-isobutileno, glicerina e MTBE, respectivamente.

**Palavras-chave:** Glicerina, GTBE, cromatografia.

\* Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Departamento de Química, Av. Getúlio Vargas, 04, Monte Castelo, CEP 65025-001, São Luís-MA, Brasil.

✉ [kianysirley@hotmail.com](mailto:kianysirley@hotmail.com)

DOI: [10.5935/1984-6835.20140018](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140018)

## Métodos Cromatográficos Qualitativos e Quantitativos para Análise dos Produtos da *terc*-Butilação da Glicerina

Kiany S. B. Cavalcante,<sup>a,\*</sup> Antonio G. de Souza,<sup>b</sup> Nelson R. A. Filho,<sup>c</sup> Aline T. Soares,<sup>c</sup> Sergiane J. R. Mendonça,<sup>d</sup> Adeilton P. Maciel,<sup>d</sup> Fernando C. Silva<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Departamento de Química, Av. Getúlio Vargas, 04, Monte Castelo, CEP 65025-001, São Luís-MA, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, CP 5093, CEP 58051-970, João Pessoa-PB, Brasil.

<sup>c</sup> Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, CP 131, Samambaia, CEP 74001-970, Goiânia-GO, Brasil.

<sup>d</sup> Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga, CEP 65080-805, São Luís-MA, Brasil.

\* [kianysirley@hotmail.com](mailto:kianysirley@hotmail.com)

*Recebido em 2 de fevereiro de 2013. Aceito para publicação em 8 de agosto de 2013*

### 1. Introdução

### 2. Metodologia

2.1. Obtenção dos éteres de glicerina

2.2. Análises cromatográficas

### 3. Resultados e discussão

3.1. CCF

3.2. CG/EM

3.3. CG/DIC

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

A *terc*-butilação da glicerina<sup>1</sup> consiste em um conjunto complexo de reações

consecutivas reversíveis, catalisadas por ácido, com a formação de mono-*terc*-butilgliceróis (MTBG), di-*terc*-butilgliceróis (DTBG) e tri-*terc*-butilglicerol (TTBG), conforme Figura 1.

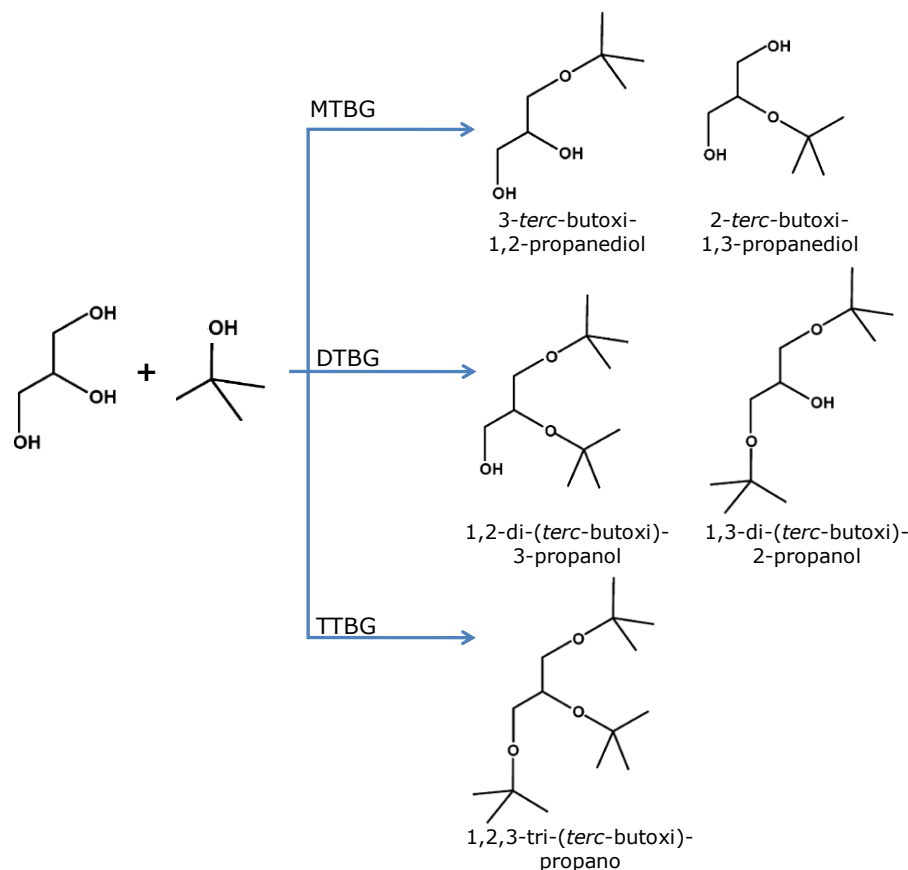


Figura 1. *tert*-Butilação da glicerina

Dependendo do grau de eterificação é possível formar até cinco isômeros: dois éteres mono-substituídos, os MTBG (3-*tert*-butoxi-propano-1,2-diol e 2-*tert*-butoxi-propano-1,3-diol), dois éteres di-substituídos, os DTBG (2,3-di-*tert*-butoxi-propan-1-ol e 1,3-di-*tert*-butoxi-propan-2-ol) e um éter tri-substituído, o TTBG (1,2,3-tri-*tert*-butoxi-propano), conhecidos como éteres de glicerina *tert*-butílicos, do inglês *glycerol tert-butyl ethers* (GTBE)<sup>2,3</sup>. Trata-se, em geral, de compostos apresentando na sua estrutura três carbonos oriundos da glicerina ligados ao oxigênio, onde os substituintes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> podem ser hidrogênio ou um grupo alquila.

Os GTBE são apontados, sobretudo como aditivos ao diesel, em função da baixa viscosidade compatível com a do combustível<sup>4</sup>. Essa característica aliada à diferença de polaridade dos éteres e a sua alta volatilidade foram preponderantes para a escolha das técnicas cromatográficas no monitoramento da reação de *tert*-butilação<sup>5</sup>.

Nesta técnica, os componentes do produto final da reação são separados com base nas diferenças de velocidade nas quais são transportados através de uma fase estacionária por uma fase móvel líquida ou gasosa<sup>6</sup>. A Cromatografia em Camada Fina (CCF) é uma técnica analítica qualitativa de adsorção líquido-sólido simples, econômica e rápida. Na Cromatografia em Fase Gasosa (CG) os processos que ocorrem são de partição ou adsorção gás-líquido, tornando-se mais eficazes na análise de substâncias químicas voláteis. A Espectrometria de Massas (EM) é bastante utilizada como método de identificação estrutural em cromatografia, pois permite identificar os analitos de acordo com a razão massa/carga dos fragmentos (*m/z*) e comparação automática na biblioteca de padrões e dados do espectro de massas<sup>6</sup>.

Nesta perspectiva, o presente trabalho analisou os produtos da reação de *tert*-butilação da glicerina usando alguns métodos

cromatográficos. Inicialmente foram analisados qualitativamente por Cromatografia em Camada Fina (CCF) e por Cromatografia em Fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM) e em seguida foi realizada uma análise quantitativa por Cromatografia em Fase Gasosa acoplada com Detector por Ionização de Chama (CG/DIC).

## 2. Metodologia

### 2.1 Obtenção dos éteres de glicerina

A eterificação consistiu na reação de 50g de glicerina (Cromoline Química Fina, 99,5%), razão molar 1:4 glicerina/álcool *terc*-butílico (Aldrich, 99,5%), 0,95 % de ácido sulfúrico (FMaia, 95-98%), temperatura de 80°C e taxa de aquecimento 15°C.min<sup>-1</sup>, por 90 minutos em um forno de microondas (faixa de frequência de 2.450 MHz) adaptado para reações químicas (*Hidrotermal de Microondas*)<sup>7</sup> a uma pressão autógena, ou seja, resultante apenas da pressão de vapor dos reagentes e produtos formados. O equipamento consiste basicamente em um forno de microondas doméstico adaptado com um reator e um copo coletor de teflon, que comporta a mistura reacional, manômetro para monitoramento da pressão e um controlador de temperatura.

### 2.2 Análises cromatográficas

#### CCF

Na análise de CCF, utilizou-se o método de cromatografia ascendente, que consistiu na aplicação dos produtos da *terc*-butilação da glicerina, sem nenhum tratamento prévio, a 1,5 cm de altura com auxílio de um tubo capilar nas cromatoplasmas *Macherey-Nagel Layer* (Aldrich) com 0,20 mm de sílica gel 60 suportada em alumina e eluída com éter de petróleo:acetato de etila 9:1. Após eluição, as placas foram secas a temperatura ambiente em capelas e reveladas com vapor de iodo.

#### CG/EM

O meio reacional solubilizado em 2-propanol, também foi analisado por CG-EM, conforme descrição na Tabela 1.

Embora a glicerina sofra decomposição em temperaturas superiores a 290 °C à pressão de 1 atm, as injeções foram realizadas em alta pressão e atmosfera inerte de Hélio, que permite a glicerina seja analisada via GC, até mesmo sem derivatização, conforme apontada Rezende e colaboradores<sup>8</sup>. Neste sentido, cabe esclarecer que a derivatização para a análise do glicerol normalmente é aplicada para melhorar a separação da glicerina a partir de outras substâncias, e não como forma de evitar a degradação térmica da mesma. Além disso, a injeção de padrão de referência de glicerina (Cromoline®, 99,5%), efetuada pelos autores, confirmou a identificação do glicerol no cromatograma, sem que houvesse a formação de picos resultantes de degradação da mesma.

**Tabela 1.** Método cromatográfico (CG/EM)

Parâmetros	Procedimento
Equipamento	Cromatógrafo a gás: GC-17A equipado com MS-QP5050 Marca: Shimadzu Técnica de ionização: Ionização Eletrônica Analisador Espectrômetro de Massa: triplo-quadrupolo QP-5050 Shimadzu Biblioteca: WILEY229 Coluna: DB-WAX (30m x 0,25mm x 0,25µm polietilenoglicol) Gás de arraste: Hélio Modo de controle de fluxo: Velocidade linear Modo de injeção: Split Razão de Split: 1:100 Velocidade linear: 25 cm.s <sup>-1</sup> Temperatura do injetor: 310 °C (a interface operou em 300 °C)
Condições cromatográficas	Programação de temperatura do forno de 50 °C a 180°C (10 °C.min <sup>-1</sup> ) e 180°C a 230 °C (4 °C.min <sup>-1</sup> ) Tempo de análise: 40 min
Volume de injeção	1µL

**CG/DIC**

Para a quantificação dos constituintes principais foi utilizada a análise por CG/DIC, usando o método de Calibração de Multicomponentes<sup>5</sup>, que se baseou em medições de calibração empregando os padrões cromatográficos comerciais 3-*terc*-butoxi-propano-1,2-diol (Fluka, 99,5%), di-isobuteno (Fluka, 99,5%) e glicerina (Cromoline, 99,5%), conforme a Tabela 2. Os compostos 1,3-di-*terc*-butoxi-propano-2-ol e 1,2,3-tri-*terc*-butoxi-propano foram quantificados pelo método de adição padrão, com o *n*-butanol, considerando o fator de resposta relativa 1, pois não existem estes

padrões na forma comercial.

A conversão da glicerina, em todas as reações, foi determinada através da curva analítica, que por sua vez, foi avaliada através do coeficiente de determinação e análise de variância (ANOVA). A programação de temperatura do forno foi otimizada, como descrito na Tabela 3 com os cinco métodos desenvolvidos para uma melhor separação e definição dos picos cromatográficos.

A avaliação do método de quantificação foi verificada por algumas figuras de mérito (seletividade, linearidade, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação) aplicadas às medidas obtidas nos ensaios cromatográficos<sup>9</sup>.

**Tabela 2.** Método cromatográfico (CG/DIC)

Parâmetros	Procedimento
Curva de Multicomponentes	Analitos/Concentrações (mg.mL <sup>-1</sup> ): <ul style="list-style-type: none"> <li>• glicerina 15,0 7,5 1,5 0,75 0,60</li> <li>• 3-<i>terc</i>-butoxi-propano-1,2-diol 6,0 3,0 0,6 0,30 0,24</li> <li>• di-isobutileno 1,0 0,5 0,1 0,06 0,03</li> </ul>
Padronização interna	Preparação do Padrão Interno Pesou-se 500 mg de <i>n</i> -butanol em um balão de 50 mL e completou-se com 2-propanol para obter solução de 10 mg.mL <sup>-1</sup> de concentração Preparação da Amostra Pesou-se 250 mg da amostra num frasco de 10 mL e adicionou-se 5 mL da solução padrão

Equipamento	Cromatógrafo a gás: GC-2010AF Marca: Shimadzu Injetor: split/splitless Injeção: manual Coluna: Rtx-wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm polietilenoglicol) Gás de arraste: Hélio Modo de controle de fluxo: Velocidade linear Modo de injeção: Split Razão de Split: 1:50 Velocidade linear: 45 cm.s <sup>-1</sup> Temperatura do injetor e detector: 250 °C Temperatura do forno: (ver Tabela 3) Taxa (frequência) de amostragem: 40 ms Constante de tempo do filtro: 200 ms
Volume de injeção	1 µL

**Tabela 3.** Otimização das condições cromatográficas (GC-DIC)

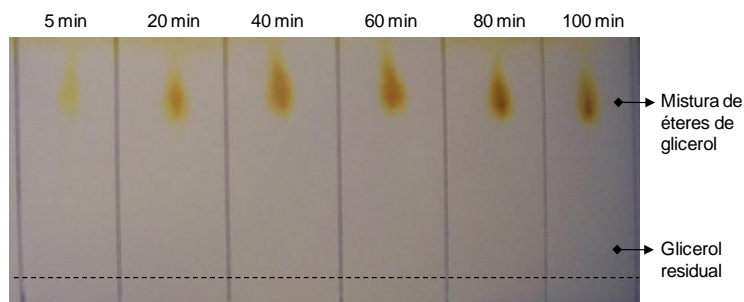
Método	Etapa	Taxa de aquecimento (°C.min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Corrida (min)
M1	Inicial	-	40	10	43,68
	1	4	115	3	
	2	14	230	3	
M2	Inicial	-	120	2	23,00
	1	10	180	3	
	2	5	230	2	
M3	Inicial	-	120	2	18,00
	1	10	180	3	
	2	10	230	2	
M4	Inicial	-	120	2	21,17
	1	15	180	3	
	2	20	230	2	
M5	Inicial	-	50	5	19,63
	1	16	180	2	
	2	20	230	2	

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. CCF

As cromatoplasmas de sílica, reveladas com iodo, demonstraram a conversão significativa da glicerina devido à presença de uma mancha amarela acentuada, possivelmente dos éteres formados, que apresentaram um

fator de retenção aproximado do padrão MTBE, e poucos vestígios do reagente de partida, a glicerina (Figura 2). O eluente éter de petróleo:acetato de etila 9:1 permitiu a separação dos componentes de forma efetiva, através do mecanismo de adsorção seletiva por ação de forças eletrostáticas e nas diferentes solubilidades que estes componentes têm na fase móvel<sup>10</sup>.



**Figura 2.** Cromatografia em camada fina dos produtos da *tert*-butilação da glicerina eluídas com éter de petróleo:acetato de etila 9:1

A separação pôde ser convenientemente expressa como fator de retenção ( $R_f$ ). A intensidade das manchas dos éteres foi aumentando ao longo do tempo, enquanto a presença da glicerina somente pôde ser detectada nos primeiros cinco minutos de reação. A Tabela 4 demonstra que os  $R_f$  dos éteres formados são semelhantes. Pequenas

discrepâncias podem ser atribuídas à composição das misturas, com variação da polaridade de acordo com a proporção de MTBG, DTBG e TTBG presentes. Porém, ressalta-se a simplicidade da técnica e sua eficácia na avaliação qualitativa do produto obtido, sendo necessária a sua confirmação por uma análise de CG/EM.

**Tabela 4.** Fator de retenção dos éteres de glicerina e glicerina na cromatoplaca

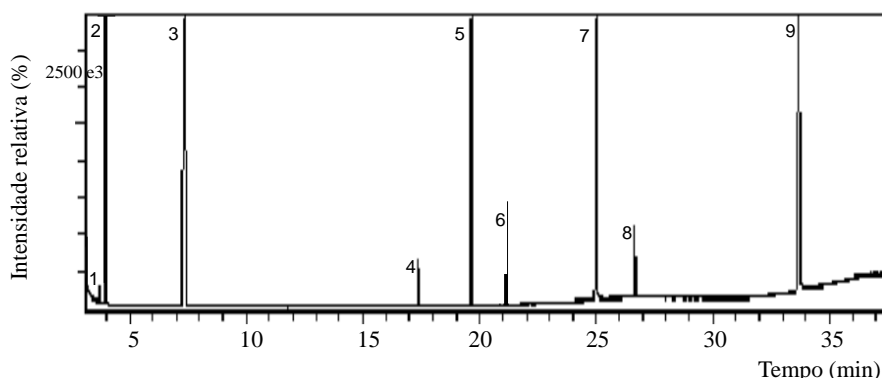
Compostos	Fator de Retenção em cada tempo de reação					
	5 min	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min
Éteres de Glicerina	0,67	0,69	0,70	0,70	0,68	0,67
Glicerina	0,11	nd*	nd*	nd*	nd*	nd*

\* nd = não determinado

### 3.2. CG/EM

A CG/EM possibilitou a determinação da composição química dos produtos de reação. A interpretação dos cromatogramas de íons

totais revelou a presença de nove compostos, dos quais estão identificados na Figura 3. Não houve sobreposição de picos com a programação de temperatura utilizada, no entanto, apresentou um tempo de análise prolongado, acima de 35 minutos.



**Figura 3.** Cromatograma de íons totais do produto da *tert*-butilação da glicerina, obtido por CG/EM. (1) butano; (2) 2-propanol; (3) *tert*-butanol; (4) supostamente o TTBG; (5) DTBG; (7) MTBG; (9) glicerina

Uma vez que a identificação de todos os compostos presentes é dispensável, esta etapa se limitou ao estudo do MTBG, DTBG e para o suposto TTBG, com tempos de retenção em média de 25,1; 19,8 e 17,4 min, respectivamente. A separação cromatográfica é compreendida a partir da relação entre as características físico-químicas e a polaridade dos analitos<sup>10</sup>. Assim, a retenção seletiva dos componentes da amostra pela fase estacionária resulta em migrações diferenciadas dos GTBE, devido à diferença de polaridade em função do número de hidroxilas nas suas estruturas. Deste modo, a presença de duas hidroxilas no MTBG promove uma forte retenção com a fase estacionária resultando uma menor interação na fase móvel e, conseqüentemente o MTBE é eluído no final da corrida.

Após a obtenção dos espectros de massas (Figura 4) dos GTBE e de posse das relações  $m/z$  dos seus íons, foram realizados monitoramento e pesquisa em bancos de dados para confirmar as estruturas dos íons desses éteres de glicerina.

Os fragmentos iônicos obtidos por EM foram caracterizados através da análise das fragmentações (Figura 5). Em todos os espectros foi detectado um pico base massa/carga ( $m/z$ ) 57, referente ao íon do grupo *tert*-butil  $[C_4H_9]^+$ . Porém, a avaliação dos espectros de massas pela técnica de EI, não possibilitou a identificação do íon molecular do DTBG e TTBG. A fragmentação dos éteres de glicerina são muito semelhantes entre si, fato este também comprovado pelos pesquisadores Jmróz *et al.*<sup>5</sup>. Os espectros de massas dos éteres de *tert*-butila de glicerina também não constam nas bibliotecas de EM.



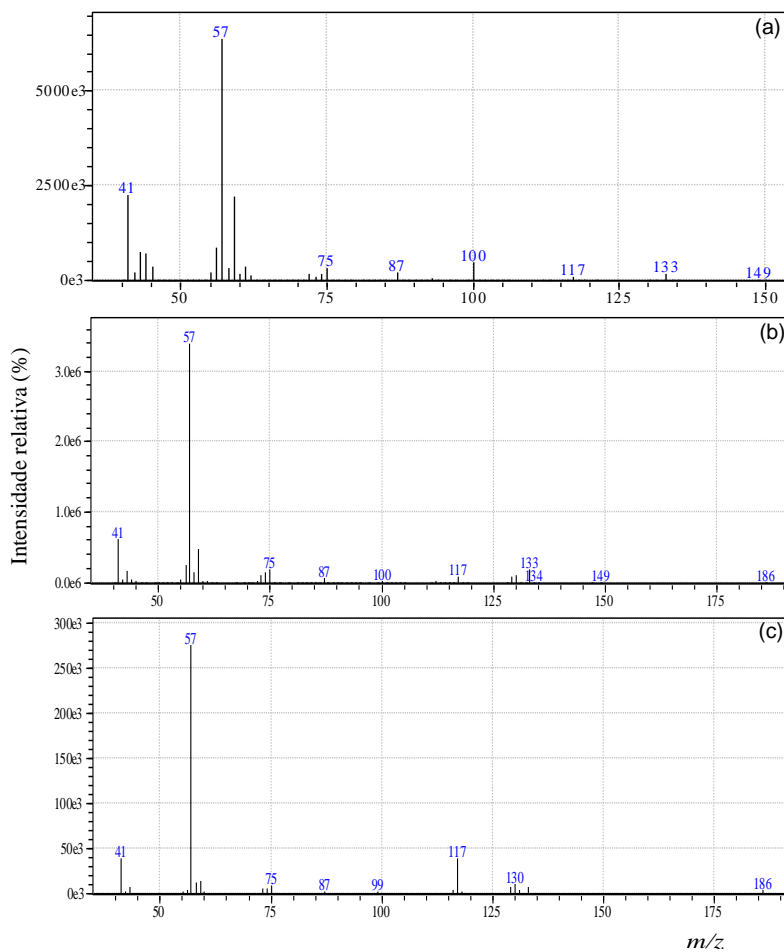


Figura 4. Espectros de massas do MTBG (a), DTBG (b) e suposto TTBG (c)

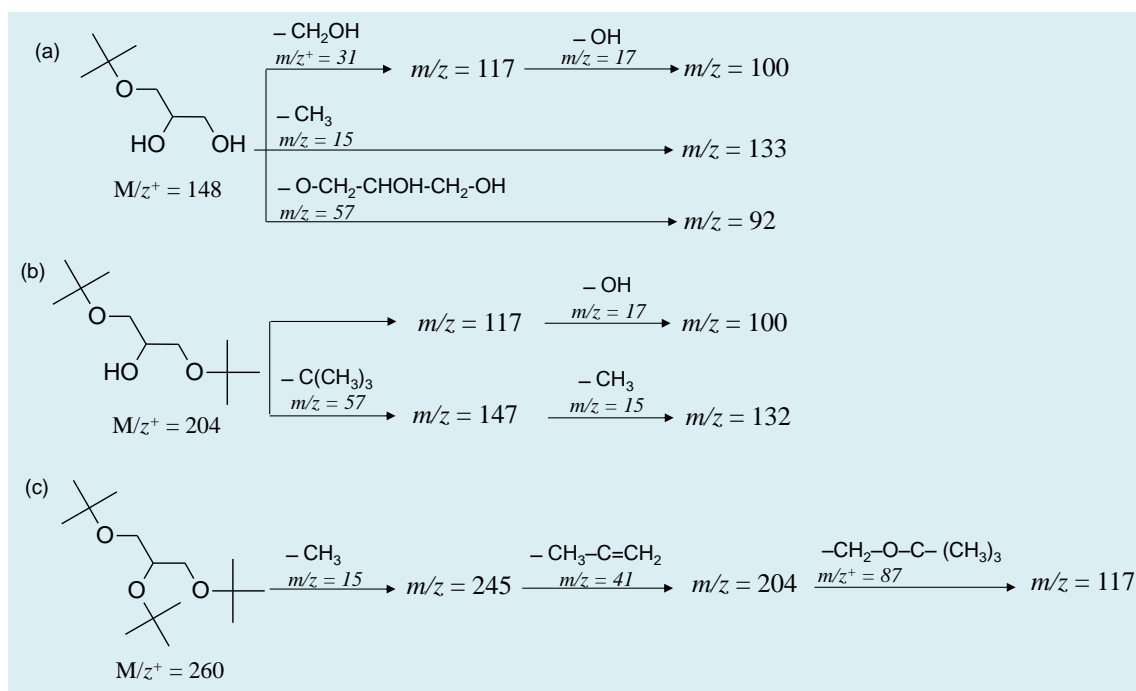


Figura 5. Proposta de fragmentação para MTBG(a), DTBG(b) e TTBG(c)

O espectro de massas do MTBG apresenta íons em  $m/z$  133 e  $m/z$  117 originados da eliminação dos grupos metil  $[M - CH_3]^+$  e hidroximetil  $[M - CH_2OH]^+$ , respectivamente, a partir do íon molecular  $[M]^{*+}$  e a sucessiva perda do grupo hidroxila observada através da fragmentação  $m/z$  100.

Para o espectro do DTBG, o íon observado em  $m/z$  117 é decorrente provavelmente da eliminação de um grupo *terc*-butoxi-metil  $[M - CH_3OC(CH_3)_3]^+$  a partir do íon molecular e em seguida também da eliminação da hidroxila obtendo-se o íon em  $m/z$  100. A perda inicial do grupo *terc*-butil ( $m/z$  57) e a sucessiva perda do grupo metil ( $m/z$  15) também foram observadas através da fragmentação  $m/z$  132.

No espectro do TTBG, a presença do pico em maior intensidade  $m/z$  117 corresponde à eliminação inicial do grupo metil a partir do íon molecular, em seguida do grupo alil ( $m/z$  41) e por fim do grupo *terc*-butoxi-metil ( $m/z$  87).

### 3.3. CG/DIC

A avaliação estatística do método foi realizada utilizando os seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão. A seletividade do método, também chamada de especificidade, foi avaliada pelos tempos de retenção dos picos.

Verifica-se, também, que o método foi capaz de distinguir o analito de outras espécies, ou seja, no cromatograma houve uma separação adequada entre esses analitos e algumas substâncias que estavam presentes em baixas concentrações, considerados contaminantes, neste caso os isômeros do butoxi-propano-diol e di-butoxi-propan-ol, novamente constado por Jamróz e colaboradores<sup>5</sup>.

Para determinar o intervalo de linearidade foram construídas três curvas analíticas para os analitos di-isobutileno, MTBG e glicerina, nos intervalos definidos de concentração.

Foram utilizados cinco pontos distintos de concentração, sendo cada ponto em triplicata. A equação de regressão foi determinada pelo Método dos Mínimos Quadrados<sup>9</sup>.

Embora uma análise inicial possa ser feita com base na inspeção do gráfico e determinação do valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , que mede a qualidade de confiança depositada na equação de regressão como instrumento de precisão, deve ser determinado pela Análise de Variância (ANOVA)<sup>11</sup> com um intervalo de confiança de 95%. O teste foi realizado através do cálculo da razão das médias quadráticas (Tabela 5).

A indicação de existência de relação linear entre as variáveis dependente  $y$  e independente  $x$  foi altamente significativa e confirmada com o valor de  $F$  calculado ( $F_{cal}$ ) que foi superior ao valor de  $F$  tabelado ( $F_{tab}$ ), para todos os três analitos. Os valores obtidos para o  $R^2$  confirmam a linearidade das curvas de calibração, ou seja, apresentaram um valor acima de 0,997 que corresponde a um bom ajuste linear<sup>9</sup>. Esse método foi usado para encontrar a melhor reta que passa pelos pontos determinados anteriormente, através da equação da reta.

A incerteza do instrumento, ou incerteza de injeção, foi determinada injetando uma mesma quantidade de uma mesma amostra no equipamento. Foi escolhida uma amostra aleatória dentre os experimentos realizados. Os resultados encontrados de repetitividade das análises, expressos em porcentagem de coeficiente de variação estão demonstrados na Tabela 6. Conforme Harris<sup>9</sup>, quanto menor for o coeficiente de variação mais preciso será o conjunto de medidas. Entretanto, observa-se que os resultados apresentaram coeficientes de variação relativamente alto, que podem ser justificados por meio da curva de *Horwitz*, pois à medida que a concentração do analito diminuiu o coeficiente de variação dos valores médios obtidos tendem a aumentar.

**Tabela 5.** Análise de variância para os dados da curva analítica

Efeitos	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Teste F	
				Calculado	Tabelado
<b>Diisobutileno</b>					
Regressão	$1,64 \times 10^{11}$	1	$1,64 \times 10^{11}$	2155,6	10,13
Resíduo	$2,28 \times 10^8$	3	$7,60 \times 10^7$		
Total	$1,64 \times 10^{11}$	4			
R <sup>2</sup>	0,997501				
Equação	$y = 275873x + 1879,6$				
<b>MTBG</b>					
Regressão	$1,44 \times 10^{12}$	1	$1,44 \times 10^{12}$	7221,9	10,13
Resíduo	$5,99 \times 10^8$	3	$2 \times 10^8$		
Total	$1,44 \times 10^{12}$	4			
R <sup>2</sup>	0,999271				
Equação	$y = 165286x + 3347,2$				
<b>Glicerina</b>					
Regressão	$2,10 \times 10^{12}$	1	$2,09 \times 10^{12}$	8649,5	10,13
Resíduo	$7,26 \times 10^8$	3	$2,42 \times 10^8$		
Total	$2,09 \times 10^{12}$	4			
R <sup>2</sup>	0,999747				
Equação	$y = 85105x + 12998,7$				

**Tabela 6.** Valores de concentração obtidos na repetitividade para o diisobutileno, MTBG e glicerina

Repetição	[di-isobutileno] mg.mL <sup>-1</sup>	[MTBG] mg.mL <sup>-1</sup>	[Glicerina] mg.mL <sup>-1</sup>
1	0,12	4,32	3,93
2	0,24	4,02	3,24
3	0,16	4,85	3,46
4	0,19	4,47	3,85
5	0,17	4,91	3,43
6	0,11	4,56	4,49
7	0,23	4,44	3,74
8	0,17	4,76	3,34
9	0,21	4,36	3,79
10	0,14	4,69	3,33
M	0,17	4,54	3,66
DP	0,04	0,27	0,38
CV (%)	25,30	6,01	10,39

M: média, DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; MTBG: mono-éter

A incerteza das medidas foi determinada pela adição padrão dos analitos diisobutileno, MTBG e glicerina. Foi utilizada a mesma amostra escolhida aleatoriamente para a determinação da precisão, pois não foi possível adquirir um material de referência ou preparar um branco exatamente com a

mesma matriz da amostra desconhecida (Tabela 7).

Os valores de recuperação se encontram dentro do intervalo de variação aceitável na faixa de concentração recomendada. Segundo Brito e colaboradores<sup>12</sup> esses valores são estimados considerando-se que

análises de elementos majoritários costumam apresentar erros sistemáticos relativos muito inferiores àqueles obtidos para analitos em concentrações muito

pequenas. Tais valores são sugeridos pelo manual da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC).

**Tabela 7.** Valores de recuperação para o diisobutileno, MTBG e glicerina

$C_i$ (mg.mL <sup>-1</sup> )	$C_f$ (mg.mL <sup>-1</sup> )	$C_m$ (mg.mL <sup>-1</sup> )*	Desvio Padrão	Recuperação média (%)
Diisobutileno				
	0,02	0,175	0,098	92,1
0,17	0,50	0,640	0,124	95,5
	1,00	1,145	0,119	97,9
MTBG				
	0,02	4,540	0,178	99,6
4,54	0,50	4,845	0,194	96,1
	1,00	5,390	0,154	97,3
Glicerina				
	0,02	3,665	0,205	99,6
3,66	0,50	3,995	0,136	96,0
	1,00	4,590	0,199	98,5

\* média de 3 injeções  
 $C_i$ : concentração inicial  
 $C_f$ : concentração fortificada  
 $C_m$ : concentração média obtida

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica, considerado estatisticamente

confiável<sup>13, 14</sup>, sendo que a taxa de variação de equação para obtenção do IC foi obtida derivando os valores a e b na equação linear (Tabela 8).

**Tabela 8.** Limite de detecção e quantificação para o diisobutileno, MTBG e glicerina

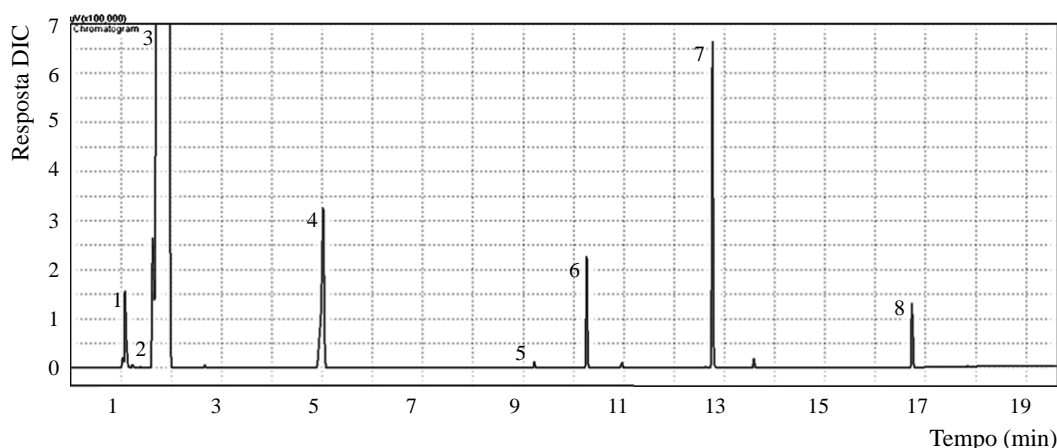
Analito	NR	SAM	DP	IC	LD/mg.mL <sup>-1</sup>	LQ/mg.mL <sup>-1</sup>
Di-isobutileno	10	124	0,151	275873,4	$2,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$
MTBG	10	280	0,501	165286,0	$9,0 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-5}$
Glicerina	10	181	0,589	85105,1	$2,1 \times 10^{-5}$	$6,9 \times 10^{-5}$

NR: número de replicata; SAM: sinal analítico médio; DP: desvio padrão; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; IC: coeficiente angular

Deste modo, as menores quantidades dos analitos detectáveis foram de 0,002, 0,009 e 0,021 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente para o diisobutileno, MTBG e glicerina. Por outro lado, os limites de quantificação foram de 0,005, 0,030 e 0,069 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

As condições cromatográficas para o CG/DIC permitiram a separação completa dos analitos estudados, neste caso os produtos

de reação di-isobutileno e MTBG, e o reagente de partida a glicerina. Além disso, o método selecionado proporcionou uma boa dos picos em um tempo total de análise de 19,63 min. A Figura 6 apresenta um cromatograma obtido na análise do produto final da eterificação da glicerina com álcool *terc*-butílico.



**Figura 6.** Cromatograma do produto da reação de *tert*-butilação da glicerina, obtido por CG/DIC. (1) butano; (2) di-isobuteno; (3) 2-propanol e álcool *tert*-butílico; (4) *n*-butanol; (5) supostamente TTBG; (6) DTBG; (7) MTBG e (8) glicerina

É notório que a reação de *tert*-butilação do glicerol fornece valiosos produtos com aplicabilidade reais como aditivos de combustíveis, além de outras aplicações. As técnicas de análise apresentadas ofereceram uma alternativa de análise qualitativa viável e de baixo custo, e outras técnicas quantitativas rápidas e precisas para detecção de produtos sintetizados a partir do glicerol derivado do biodiesel. E são consideradas ainda importantes para o estudo cinético e catalítico futuros dessas reações.

#### 4. Conclusão

Os métodos cromatográficos desenvolvidos para análise qualitativa e quantitativa dos produtos da reação de *tert*-butilação da glicerina apresentaram opções confiáveis para determinação e/ou quantificação dos compostos presentes.

#### Agradecimento

Os autores agradecem a UFMA, UFPB e UFG, sobretudo aos laboratórios LCCA, LACOM e LMES, e à FAPEMA e FINEP pelas

bolsas concedidas e pelo suporte financeiro aos projetos em desenvolvimento.

#### Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Klepáčová, K.; Mravec, D.; Bajus, M. Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins. *Chemical Papers* **2006**, *60*, 224. [CrossRef]
- <sup>2</sup> Kesling, H. S.; Karas, L. K.; Liotta, F. J. *US* **5,308,365** **1994**.
- <sup>3</sup> Karas, L. J.; Kesling Jr., H. S.; Liotta Jr., F. J.; Nandi, M. K. Low Emission oxygenated Diesel fuel. *Division of Fuel Chemistry*, **1994**, *39*, 316. [Link]
- <sup>4</sup> Cavalcante, K. S. B.; da Silva, M. G. S.; Sifrônio, F. S. M.; Valois, R. R. S.; Maciel, A. P.; Souza, A. G.; Silva, F. C. Oxygenated glycerol derivatives as an alternative source of energy: A review. *Eclética Química* **2012**, *36*, 5.
- <sup>5</sup> Jamróz, M. E.; Jarosz, M.; Witowska-Jarosz, J.; Bednarek, E.; Tecza, W.; Jamróz, M. H.; Dobrowolski, J. C.; Kijenski, J. Mono-, di-, and tri-tert-butyl ethers of glycerol: A molecular spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, *67*, 980. [CrossRef]

- <sup>6</sup> Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*, 8a. ed., Thomsom: São Paulo, 2005.
- <sup>7</sup> Paskocimas, C. A.; da Silva, E. L.; Volanti, D. P.; Silva Júnior, W.; Varela, J. A.; Almeida, D. K. de A. *Br PI 0.801.233-4* **2008**.
- <sup>8</sup> de 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.
- <sup>9</sup> Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 3a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- <sup>10</sup> Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S.; *Fundamentos de cromatografia*, 1a. ed., UNICAMP: Campinas, 2006.
- <sup>11</sup> Viegas Jr, C.; Nicastro, P. C.; Fossaluzza, P. C.; Gomes, C. P.; Santos, L. A.; Bolzani, V. S.; Pivatto, M.; da Silva, D. J. C.; Melo, G. M. A.; da Silva, Y. K. C.; Alexandre-Moreira, M. S.; da Costa, R. S.; Areas, T. F. M. A.; de Castro, N. G. Modificações estruturais na (-)-cassina e LASSBio-767: estratégias para a descoberta e otimização de novos candidatos a fármacos. *Revista Virtual de Química* **2009**, *1*, 117. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Brito, N. M.; Amarante Jr., O. P.; Polese, L.; Ribeiro, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente* **2003**, *13*, 129. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova* **2004**, *27*, 771. [CrossRef]
- <sup>14</sup> a) Dos Santos, A. F.; Ribeiro, C. A.; Polese, L.; Ernandes, J. R.; Kesserlingh, S. M.; Nonato, R. V. Determinação de parâmetros de validação de métodos cromatográficos para análise de 5-hidroximetilfurfural e açúcares em amostras de processo de produção de polímero biodegradável. *Eclética Química* **2006**, *31*, 13. [CrossRef] b) Perry, R. H.; Green, D. W.; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill: New York, 1997.