



UFRJ



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**Centro de Tecnologia – Escola de Química**

**AVALIAÇÃO DA ELUIÇÃO DE CONSTITUINTES DO  
BIODIESEL EM DIFERENTES FASES SÓLIDAS PELA  
APLICAÇÃO DA TEORIA DE HANSEN**

Carolina de Azevedo Travassos

Pietro Lima Locks Guimarães

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química

Rio de Janeiro, RJ

**2022**

# **AVALIAÇÃO DA ELUIÇÃO DE CONSTITUINTES DO BIODIESEL EM DIFERENTES FASES SÓLIDAS PELA APLICAÇÃO DA TEORIA DE HANSEN**

***Carolina de Azevedo Travassos***

***Pietro Lima Locks Guimarães***

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Alexandre de Castro Leiras Gomes

---

Renan de Oliveira Muniz

Orientado por:

---

Luiz Antonio d'Avila  
(Orientador – Presidente da Banca)

---

Cristiane Gimenes de Souza  
(Co-orientadora)

---

Rafael Cavalcante dos Santos  
(Co-orientador)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2022

## FICHA CATALOGRÁFICA

Travassos, Carolina de Azevedo; Guimarães, Pietro Lima Locks.

Avaliação da eluição de constituintes do biodiesel em diferentes fases sólidas pela aplicação da teoria de solubilidade de Hansen/ Carolina de Azevedo Travassos e Pietro Lima Locks Guimarães. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ 2022.

xv, 56 p., il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2022.

Orientadores: Luiz Antonio d'Avila, Cristiane Gimenes de Souza, Rafael Cavalcante dos Santos

1. Biodiesel 2. Parâmetros de Hansen 3. Extração em Fase Sólida 4. Acilgliceróis 5. Teoria de Hansen 6. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ) 7. Luiz Antonio d'Avila, Cristiane Gimenes de Souza, Rafael Cavalcante dos Santos. I. Avaliação da eluição de constituintes do biodiesel em diferentes fases sólidas pela aplicação da teoria de solubilidade de Hansen.

## **AGRADECIMENTOS**

**Carolina de Azevedo Travassos**

Aos meus pais, Micheli e Daniel, pois sem eles nada disso seria possível. Obrigada por serem quem são e me criarem uma pessoa de bem, por toda a dedicação e educação exemplar que sempre me deram, por me fazerem quem sou hoje. Obrigada pelo apoio incondicional e por nunca deixarem de acreditar em mim. Pai, obrigada por ser meu porto seguro!

Aos meus avós, Natalina e Luiz Adolfo, e a toda minha família, por estarem sempre ao meu lado, vibrando com cada uma das minhas conquistas. Em especial, ao meu avô Oswaldo, hoje meu colega de profissão, por não me deixar desistir e por acreditar que eu era capaz quando nem eu mesma acreditava mais.

Ao Matheus, meu companheiro de todas as horas, que chegou já na reta final dessa jornada mas não deixou de me dar forças nem sequer por um segundo. Muito obrigada por todo o apoio, paciência e compreensão durante a execução desse trabalho.

Aos amigos que fiz na UFRJ, Michele, Lucas, Tati, Mayra, Bussad, Julia, Estevão, Andressa, Bernardo e Labruna, muito obrigada por me acolherem sem julgamentos. A faculdade não seria a mesma sem vocês, vou levar comigo muitas lembranças e momentos incríveis. Vocês têm um lugar especial no meu coração!

Ao pessoal do LABCOM, onde tive oportunidade de fazer iniciação científica e este trabalho de conclusão de curso. Um obrigado especial à Roberta, Cris, Rafa e professor d'Avila, por todo suporte e orientação. Seja presencial ou remotamente (como foi feito este trabalho), sempre se mostraram extremamente solícitos e compreensivos.

Aos colegas de trabalho da Infineum, por me formarem como profissional, e em especial ao meu chefe Luis, por confiar no meu trabalho e pelas oportunidades dadas. Sou muito grata por todos os ensinamentos, não só os profissionais mas também os para a vida toda.

Gostaria de agradecer à UFRJ, uma instituição incrível a qual tive o prazer de fazer parte. Uma relação de amor e ódio que só quem é aluno entende, mas que hoje ficam só o amor e a gratidão. Gratidão por me fazer uma pessoa melhor, por me tornar resiliente, por me mostrar que não é fácil mas que é sim possível.

Ao meu querido amigo, Pietro, minha dupla neste trabalho e grande parceiro em tantos outros momentos. Fico muito feliz de estar concluindo esta etapa ao seu lado, muito obrigada por tudo! Uma pessoa incrível que sei que posso confiar sempre e que quero levar pro resto da vida.

A Deus, por me permitir viver essa experiência e por ter colocado tantas pessoas especiais ao meu redor para me ampararem e ajudarem a ultrapassar cada obstáculo.

## **AGRADECIMENTOS**

### **Pietro Lima Locks Guimarães**

Aos meus pais, Sandra e Guilherme, e à minha irmã, Agatha, pelo suporte que me foi dado em todos os momentos da minha vida, três pessoas que eu tenho orgulho de chamar de minha família e que com certeza tem uma grande participação na minha caminhada.

À Janaina, minha melhor amiga, minha companheira e a pessoa que mais me deu estímulo durante a elaboração desse projeto final, sempre uma inspiração para mim.

A todos os meus amigos que me acompanham desde o CAp UERJ, obrigado por estarem ao meu lado e terem me formado como cidadão.

Aos meus amigos da época em que cursei Química Industrial, Lucas Guimarães, Manuela, Cayus, Luiz Henrique, Thiago Saraiva, Maite e Norman, obrigado por tornar a EQ mais leve.

Aos queridos membros do grupo “Mural”, Estevão, Lucas, Bernardo, Bussad, Mayra, Tatiana, Julia, Labruna, Andressa, Michele, agradeço por nossos encontros, viagens pós-provas e parceria que tenho certeza de que ultrapassará a EQ.

Aos meus amigos que me acolheram após a mudança de curso, Pedro Brandão, Amanda, Aluan, Érica, Lívia, Cadorini, Camila, Rogério, Mariana, Leonardo Hashimoto, Pedro Vettore, Rafael, Mariel, Luiz Cleiton, Izabella, Adrian, Lucão.

Ao grupo de pesquisa BIOSE, especialmente ao professor Bernardo Dias Ribeiro que me deu a oportunidade de participar do grupo e se tornou um grande amigo.

A amigos muito especiais que não poderia deixar de citar como parte da minha graduação, Matheus Faria, Bruna Conrado, Luiza Almeida, Giovana Albuquerque, William Menezes, Leonardo Martins, Rafael Ratier, Mika Macedo, Thiago Simões, Yan Arthur e a organização EQ Hands-On.

Aos orientadores pela oportunidade de trabalharmos juntos na elaboração do trabalho apesar de todas as complicações impostas pela pandemia da COVID-19.

À Carolina Travassos, grande amiga, minha parceira de estágio na Infineum e minha dupla do TCC. Desejo muito sucesso sempre!

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

## **AVALIAÇÃO DA ELUIÇÃO DE CONSTITUINTES DO BIODIESEL EM DIFERENTES FASES SÓLIDAS PELA APLICAÇÃO DA TEORIA DE HANSEN**

Carolina de Azevedo Travassos

Pietro Lima Locks Guimarães

Março, 2022

Orientadores: Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.

Cristiane Gimenes de Souza, M.Sc.

Rafael Cavalcante dos Santos, M.Sc.

A matriz energética brasileira conta atualmente com a presença de pelo menos 10% de biodiesel nas amostras de diesel consumidas pela população, sendo assim, é necessário que o biodiesel esteja dentro dos parâmetros definidos pela ANP, agência que regula os combustíveis. Metodologias a partir da extração em fase sólida foram apresentadas para quantificação dos contaminantes presentes nas amostras de biodiesel. O estudo parte do princípio da avaliação das metodologias propostas por ANDRADE *et al.* (2011), MUNIZ (2016), MARTINS (2017) e COZENDEY *et al.* (2021) pelos parâmetros de solubilidade de Hansen. Além disso foi avaliada a fase móvel de clorofórmio:metanol usada nas três primeiras metodologias citadas, estudando a modulação da proporção (2:1) selecionada, assim como a troca do clorofórmio por um solvente mais ambientalmente seguro. Após análise, percebe-se que o método apresenta uma eficiência suficiente para que os estudos de predição da ordem de eluição dos analitos a partir dos parâmetros de solubilidade de Hansen continuem sendo investigados e estudados de forma prática. Futuras avaliações a partir dos parâmetros de solubilidade de Hansen devem ultrapassar os limites das amostras de biodiesel e verificar outras extrações em fases sólidas com métodos experimentais descritos em artigos. A modulação da fase móvel mostra que outras proporções da mistura podem apresentar extração mais eficaz de todos os contaminantes regulados

pela ANP, além disso a substituição do clorofórmio pelo THF ou acetona parece não afetar de forma ampla a proporção selecionada para a fase móvel, sendo a substituição válida pela toxicidade do clorofórmio e sua alta volatilidade, que torna a metodologia inadequada para ser feita em campo.

Abstract of the final paper presented to Escola de Química as partial fulfillment of the requirements for the degree of Bachelor of Chemical Engineering.

## **EVALUATION OF THE ELUTION OF BIODIESEL CONSTITUENTS IN DIFERENTS SOLID PHASES BY APPLICATION OF HANSEN'S THEORY**

Carolina de Azevedo Travassos

Pietro Lima Locks Guimarães

March, 2022

Supervisors: Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.

Cristiane Gimenes de Souza, M.Sc.

Rafael Cavalcante dos Santos, M.Sc.

The Brazilian energy matrix currently has the presence of at least 10% of biodiesel in diesel samples consumed by the population, so it is necessary that biodiesel is within the parameters defined by the ANP, the agency that regulates fuels. Methodologies from solid phase extraction were presented to quantify contaminants present in biodiesel samples. The study is based on the principle of evaluation of the methodologies proposed by ANDRADE et al. (2011), MUNIZ (2016), MARTINS (2017) and COZENDEY et al. (2021) by Hansen's solubility parameters. In addition, the mobile phase of chloroform:methanol used in the first three methodologies mentioned was evaluated, studying the modulation of the selected proportion (2:1), as well as the exchange of chloroform for a more environmentally safe solvent. After analysis, the method presents a sufficient efficiency and the studies of prediction of the order of elution by the analysis of the Hansen's solubility parameter should continue to be investigated and studied in practice. Future evaluations based on Hansen's solubility parameters should exceed the limits of biodiesel samples and verify other extractions in solid phases with experimental methods described in articles. The modulation of the mobile phase shows that other proportions of the mixture may present more effective extraction for all contaminants regulated by the ANP, in addition the substitution of chloroform by THF or acetone does not seem to affect the proportion selected for the



mobile phase, and the substitution is valid for the toxicity of chloroform and its high volatility, which makes the methodology inappropriate to be made in the field.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Reações de esterificação dos triacilgliceróis e seus respectivos intermediários (LUETKMEYER, 2010).....	5
<b>Figura 2:</b> Esfera de Solubilidade de Hansen (WENG, 2016).....	14
<b>Figura 3:</b> Cromatogramas: (a) fração 1, obtida a partir da eluição com n-hexano, e (b) fração 2, obtida a partir da eluição com clorofórmio:metanol (2:1) (ANDRADE et al., 2011) .....	19
<b>Figura 4:</b> Representação esquemática da extração em fase sólida (MUNIZ et al., 2019) .....	20
<b>Figura 5:</b> Representação esquemática do método de separação dos EsMAG e TAG (F1), DAG (F2), MAG (F3), EsMAG (F4) e TAG (F5) (MARTINS, 2017).....	21
<b>Figura 6:</b> Representação esquemática da separação do glicerol livre dos demais componentes do biodiesel, sendo FAME os ésteres metílicos de ácidos graxos (EsMAG), (COZENDEY et al., 2021).....	22
<b>Figura 7:</b> Exemplo de busca no site do PubChem e obtenção InChI .....	23
<b>Figura 8:</b> Tela inicial do software HSPiP .....	24
<b>Figura 9:</b> Layout do software HSPiP usado para obtenção dos parâmetros de solubilidade de Hansen .....	25
<b>Figura 10:</b> Modulação da mistura Clorofórmio:Metanol e os REDs em relação aos analitos .....	49
<b>Figura 11:</b> Modulação da mistura Acetona:Metanol e os REDs em relação aos analitos .....	50
<b>Figura 12:</b> Modulação da mistura Acetona:Etanol e os REDs em relação aos analitos .....	51
<b>Figura 13:</b> Modulação da mistura THF:Metanol e os REDs em relação aos analitos .....	52
<b>Figura 14:</b> Modulação da mistura THF:Etanol e os REDs em relação aos analitos .....	53

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Limites de composição de alguns componentes no Biodiesel (B100) de acordo com a Resolução ANP nº 45 de 25 de Agosto de 2014. ....	4
<b>Tabela 2:</b> Parâmetros de Solubilidade de Hansen dos Analitos .....	33
<b>Tabela 3:</b> Parâmetros de Solubilidade de Hansen das Fases Estacionárias.....	35
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros de Solubilidade de Hansen das Substâncias Puras .....	35
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros de Solubilidade de Hansen da mistura Clorofórmio:Metanol.	36
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros de Solubilidade de Hansen da mistura Acetona:Metanol .....	37
<b>Tabela 7:</b> Parâmetros de Solubilidade de Hansen da mistura Acetona:Etanol.....	37
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros de Solubilidade de Hansen da mistura THF:Metanol .....	38
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros de Solubilidade de Hansen para mistura THF:Etanol.....	38
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros de Solubilidade de Hansen para mistura de Éter Etílico:Éter de Petróleo .....	39
<b>Tabela 11:</b> Resultados da Modelagem de Razão de REDs para ANDRADE et al. (2011).....	40
<b>Tabela 12:</b> Resultados da Modelagem de Subtração de REDs para ANDRADE et al. (2011).....	40
<b>Tabela 13:</b> Resultados da Modelagem de Razão de REDs para MUNIZ (2016) .....	42
<b>Tabela 14:</b> Resultados da Modelagem de Subtração de REDs para MUNIZ (2016)	42
<b>Tabela 15:</b> Resultados da modelagem de Razão de REDs para MARTINS (2017) .	44
<b>Tabela 16:</b> Resultados da Modelagem de Subtração de REDs para MARTINS (2017).....	45
<b>Tabela 17:</b> Resultados da Modelagem de Razão de REDs para COZENDEY et al. (2021).....	46
<b>Tabela 18:</b> Resultados da Modelagem de Subtração de REDs para COZENDEY et al. (2021) .....	47

## ÍNDICE DE QUADROS

<b>Quadro 1:</b> Ordem de Eluição para Metodologia de ANDRADE et al. (2011).....	30
<b>Quadro 2:</b> Ordem de Eluição para Metodologia MUNIZ (2016).....	31
<b>Quadro 3:</b> Ordem de Eluição para o Método de MARTINS (2017) .....	31
<b>Quadro 4:</b> Ordem de Eluição para o Método de COZENDEY et al. 2021 .....	32

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
<b>AG</b>	Acilglicerol
<b>ANP</b>	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>C14</b>	Tetradecano
<b>C18</b>	Octadecilsilano
<b>CG</b>	Cromatografia Gasosa
<b>CLAE</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
<b>CLAE-FRNA</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de Fase Reversa Não Aquosa
<b>DAG</b>	Diacilglicerol
<b>EFS</b>	Extração em Fase Sólida
<b>EN</b>	<i>European Standards</i>
<b>EsMAG</b>	Éster Metílico de Ácidos Graxos
<b>FE</b>	Fase Estacionária
<b>GL</b>	Glicerol Livre
<b>GT</b>	Glicerol Total
<b>HSP</b>	Parâmetros de Solubilidade de Hansen (do inglês <i>Hansen Solubility Parameters</i> )
<b>InChI</b>	<i>IUPAC Internacional Chemical Identifier</i>
<b>IR</b>	Índice de Refração
<b>LLL</b>	Trilinoleína

<b>LLLn</b>	Dilinoil-linolenil-glicerol
<b>MAG</b>	Monoacilglicerol
<b>MEK</b>	Metil-etil-cetona
<b>MTSFA</b>	N-metil-n-trimetilsilil-trifluoroacetamida
<b>NIOSH</b>	<i>The Nacional Institute for Occupational Safety and Health</i>
<b>OLLn</b>	Oleoil-linoleoil-linolenil-glicerol
<b>OLnLn</b>	Dilinoil-oleoil-glicerol
<b>RED</b>	<i>Relative Energy Difference</i>
<b>REDm-a</b>	Afinidade do Analito à Fase Móvel
<b>REDS-a</b>	Afinidade do Analito à Fase Estacionária
<b>RMN-1H</b>	Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogênio
<b>TAG</b>	Triacilglicerol
<b>THF</b>	Tetraidrofurano
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>Vmol</b>	Volume Molar

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. Biodiesel: Legislações, Composição Química e Produção</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2. Qualidade do Biodiesel</b> .....	<b>5</b>
<b>2.3. Metodologias Alternativas para Análise de EsMAG, MAG, DAG, TAG e Glicerol</b> .....	<b>7</b>
<b>2.4. Fundamentos da Extração em Fase Sólida</b> .....	<b>9</b>
2.4.1. Fase Estacionária .....	9
2.4.1.1. Fase Normal .....	10
2.4.1.2. Fase Reversa .....	10
2.4.1.3. Fase Iônica .....	10
2.4.2. Fase Móvel .....	10
2.4.3. Retenção .....	11
2.4.4. Afinidade .....	11
<b>2.5. Parâmetros de Solubilidade e Teoria de Hansen</b> .....	<b>11</b>
2.5.1. A Teoria de Hansen .....	11
2.5.2. Os Parâmetros de Hildebrand .....	11
2.5.3. Os Parâmetros de Hansen .....	12
2.5.4. A Esfera de Solubilidade de Hansen .....	14
2.5.5. O Software .....	15
<b>2.6. Teoria de Hansen Aplicada à Extração em Fase Sólida</b> .....	<b>16</b>
<b>3. Objetivos</b> .....	<b>17</b>
3.1. Objetivo Geral .....	17
3.2. Objetivos Específicos .....	17
<b>4. Metodologia</b> .....	<b>18</b>
4.1. Fontes e Dados Experimentais .....	18
4.2. Geração de Parâmetros de Solubilidade de Hansen .....	22
4.3. Modelagem I: Razão $RED_m - a / RED_s - a$ .....	26
4.4. Modelagem II: Subtração $RED_m - a - RED_s - a$ .....	27
4.5. Modulação de Fase Móvel para o Método ANDRADE <i>et al.</i> 2011 .....	27
<b>5. Resultados e Discussão</b> .....	<b>30</b>
5.1. Ordens e Volumes de Eluição Experimentais para os Constituintes do Biodiesel em extrações em fase sólida .....	30

5.2.	Parâmetros de Solubilidade de Hansen .....	33
5.2.1.	Parâmetros para Analitos .....	33
5.2.2.	Parâmetros para Fase Estacionária .....	35
5.2.3.	Parâmetros para Fase Móvel.....	35
5.2.3.1.	Substâncias Puras .....	35
5.2.3.2.	Misturas Clorofórmio:Metanol .....	36
5.2.3.3.	Misturas Acetona:Metanol.....	36
5.2.3.4.	Misturas Acetona:Etanol .....	37
5.2.3.5.	Misturas THF:Metanol.....	38
5.2.3.6.	Misturas THF:Etanol .....	38
5.2.3.7.	Misturas Éter Etílico:Éter de Petróleo .....	39
5.3.	Resultados para o Método de ANDRADE <i>et al.</i> (2011).....	39
5.4.	Resultados para o Método de MUNIZ (2016).....	41
5.5.	Resultados para o Método de MARTINS (2017).....	43
5.6.	Resultados para o Método de COZENDEY <i>et al.</i> (2021) .....	46
5.7.	Modulação de Fase Móvel para o Método ANDRADE <i>et al.</i> 2011 .....	48
5.7.1.	Mistura Clorofórmio:Metanol.....	48
5.7.2.	Mistura Acetona:Metanol .....	49
5.7.3.	Mistura Acetona:Etanol.....	50
5.7.4.	Mistura THF:Metanol .....	51
5.7.5.	Mistura THF: Etanol.....	52
<b>6.</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>54</b>
<b>7.</b>	<b>Sugestões para Trabalhos Futuros.....</b>	<b>56</b>
<b>8.</b>	<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>57</b>
<b>9.</b>	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>62</b>



## 1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível derivado de fontes renováveis que pode ser produzido a partir de matérias-primas de origem vegetal ou animal. O biodiesel é composto por ésteres metílicos de ácidos graxos sintetizado por meio do processo de transesterificação, onde os triacilgliceróis presentes em óleos vegetais ou em gordura animal reagem com um álcool primário, produzindo os ésteres (biodiesel) e seu coproduto, o glicerol livre. (CARDOSO, 2012)

A consolidação da inserção do biodiesel na matriz energética brasileira se deu a partir da obrigatoriedade da sua adição em todo o óleo diesel mineral comercializado no país desde janeiro de 2008, segundo o artigo 2º da lei 11.097/2005. Com isso o monitoramento da qualidade do biodiesel foi se tornando cada vez mais importante e diferentes técnicas vêm sendo desenvolvidas ao longo dos anos. (COSTA *et al.*, 2015)

A qualidade do biodiesel pode ser afetada por fatores como o grau de conversão da reação de transesterificação, a partir do qual ele é formado, e a presença de contaminantes. Contaminantes estes que podem ser provenientes tanto da matéria-prima quanto do próprio processo de produção. (MUNIZ, 2016)

A presença de contaminantes no biodiesel pode vir a aumentar a viscosidade deste biocombustível, o que compromete a performance no motor, formando depósitos e até mesmo causando entupimento de filtros nos motores. Os principais contaminantes que podemos encontrar são os monoacilgliceróis e diacilgliceróis, que são intermediários da reação de transesterificação, os triacilgliceróis não reagidos e o glicerol livre, que é um subproduto da reação. (BOWMAN *et al.*, 2006)

As principais técnicas utilizadas atualmente para detecção, análise e separação destes contaminantes são a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), a extração em fase sólida (EFS) e a cromatografia gasosa (CG), sendo esta última considerada como o método de referência ABNT segundo a resolução n°45/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). (ANP, 2014)

O presente trabalho visa propor um modelo baseado na teoria de solubilidade de Hansen para descrever a ordem de eluição dos constituintes do biodiesel a partir da extração em fase sólida. A partir de tal modelo, propõe-se a modulação da fase móvel visando o aumento da separação dos componentes do biodiesel, assim permitindo a execução de análises rápidas, e até mesmo em campo, destes constituintes.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Biodiesel: Legislações, Composição Química e Produção

A inserção do uso de biocombustíveis na matriz energética brasileira é regulamentada pelo Decreto-Lei de nº 11.097/2005, nessa o biodiesel é definido como um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou para geração de energia (Decreto-Lei 11.097/2005).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), entende-se o Biodiesel como um combustível formado por alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal e que atenda a especificação. (ANP, 2021)

A legislação brasileira atualmente impõe que a mistura de óleo diesel mineral com biodiesel (Diesel B), apresente obrigatoriamente no mínimo 10% de biodiesel em sua constituição. (CNPE, 2021).

O biodiesel é composto por moléculas de ésteres metílicos de ácidos graxos (EsMAG), gliceróis compostos como o monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG) e triacilgliceróis (TAG), além dos gliceróis livres (GL). (MUNIZ, 2016).

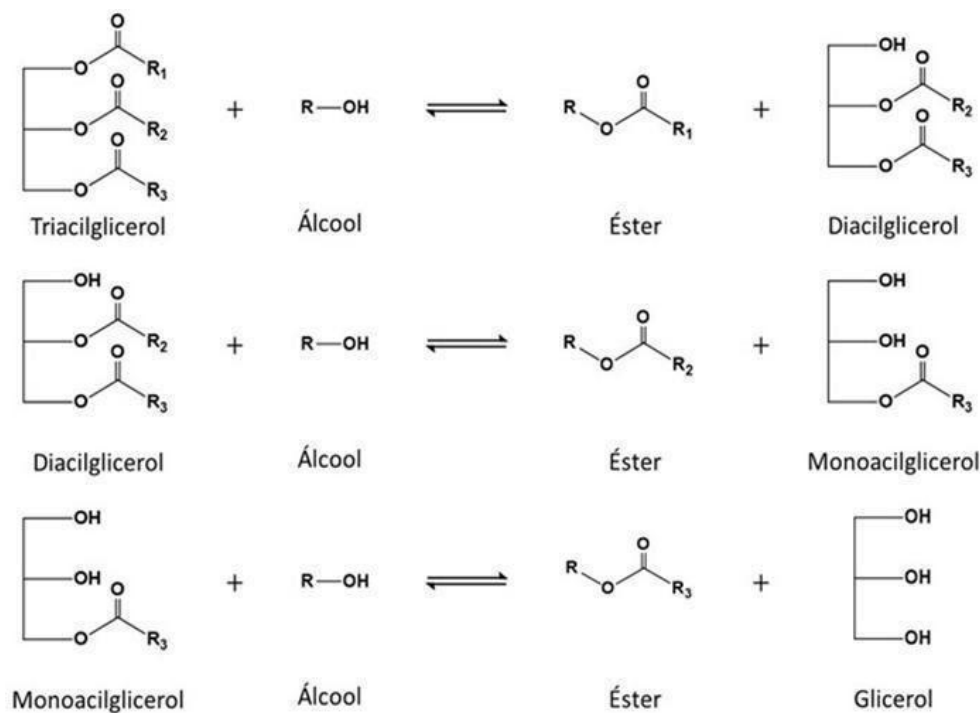
A Resolução ANP Nº 45 de 25/08/2014 define os limites de quantidade mássica de cada um destes componentes para a amostra estar dentro dos limites da especificação de biodiesel, conforme **Tabela 1**. O glicerol total (GT) é a soma dos acilgliceróis (AG) com o glicerol livre.

**Tabela 1:** Limites de composição de alguns componentes no Biodiesel (B100) de acordo com a Resolução ANP nº 45 de 25 de Agosto de 2014.

Componente	Limite (% mássica)
Teor de Éster	96,5 (mín)
Monoacilgliceróis	0,70 (máx)
Diacilgliceróis	0,20 (máx)
Triacilgliceróis	0,20 (máx)
Glicerol livre	0,02 (máx)
Glicerol Total	0,25 (máx)

A produção do biodiesel é realizada por uma alcoólise de triacilgliceróis, sendo os álcoois geralmente usados o metanol e o etanol. O processo global dessa transesterificação é feito em três etapas consecutivas e reversíveis (**Fig. 1**), sendo necessário ao menos 3 álcoois para cada molécula de triglicerídeo, devido a reversibilidade um excesso de álcool auxilia a transformação e a produção do éster. (LUETKMEYER, 2010).

A reação de transesterificação deve ser acompanhada de um catalisador, sendo os mais comumente usados, KOH, NaOH, NaOCH<sub>3</sub>. Além disso, temos como produto final dessa transesterificação o glicerol livre. (CARDOSO, 2012).



**Figura 1:** Reações de esterificação dos triacilgliceróis e seus respectivos intermediários (LUETKMEYER, 2010).

Na **Fig. 1** é possível identificar que a reação de transesterificação tem como partida o TAG e a presença de um álcool de cadeia curta, resultando na produção de um éster e um DAG. Quando este álcool é o metanol, a reação produz um éster metílico de ácido graxo e, como essa reação é sucessiva e em cadeia, o DAG formado reage com outro mol do mesmo álcool formando o MAG e EsMAG. Da mesma forma, o MAG reagirá com o álcool produzindo o EsMAG e o GL. Desse contexto podemos afirmar que os contaminantes MAG e DAG são considerados produtos intermediários nesse processo.

## 2.2. Qualidade do Biodiesel

Amostras de biodiesel apresentam diversos graus de conversão, baseados na capacidade de se converter os acilgliceróis em ésteres, logo podem ser classificadas como de alta ou baixa conversão. As amostras de baixa conversão são aquelas que possuem teor de EsMAG abaixo de 96,5% e teores de MAG, DAG e TAG acima de 0,7%, 0,2% e 0,2%, respectivamente. Já as amostras com teor de EsMAG acima de 96,5% são aquelas ditas de alta conversão e, portanto, atendem

aos limites de especificação do biodiesel, podendo ser utilizadas para as misturas do Diesel B.

Para analisar a qualidade da amostra de biodiesel existem diversas metodologias. Para o presente estudo foram consideradas metodologias da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), da *European Standards* (EN) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

A norma ASTM D6584 descreve a cromatografia gasosa com detector por ionização de chama, na qual a amostra é pré-tratada com um reagente silanizante de nome n-metil-n-trimetilsilil-trifluoroacetamida (MSTFA). Neste método, se emprega uma coluna tubular aberta recoberta internamente por uma camada de fase estacionária de 5% fenil-metilpolisiloxano a altas temperaturas, de comprimento entre 10 e 15m e diâmetro interno de 0,32mm. A quantificação é realizada por comparação a quatro padrões, sendo monooleína para (MAG), dioleína para (DAG) e trioleína para (TAG) e glicerina.

A European Standard segue a sua metodologia oficial conforme a norma EN 14105:2011, em que é usado o reagente silanizante MSTFA em piridina para transformar o glicerol, MAG e DAG em componentes mais voláteis. Essa amostra é analisada por cromatografia gasosa, em uma coluna capilar, injeção *on-column* e detecção por ionização de chama. A quantificação do glicerol é feita com relação a uma padronização interna de 1,2,4-butanotriol, enquanto cada AG é quantificado por um padrão interno diferente.

A ABNT tem como metodologia de referência a NBR 15764. Nessa norma, a análise é exclusiva para quantificação de éster na amostra e ocorre por cromatografia gasosa. Neste método, é empregado um detector por ionização por chama de hidrogênio, injetor *on-column*, coluna capilar de sílica fundida com 30m de comprimento e 0,32mm de diâmetro interno e fase estacionária com 95% de dimetilpolisiloxano e 5% de fenil-metilpolisiloxano. A quantificação é feita por padronização externa dos ésteres presentes no biodiesel, se há a predominância de cadeias carbônicas C18 utiliza-se uma curva analítica preparada com octadecanoato de metila, caso tenha grande presença de C14 deve-se também fazer a quantificação a partir da curva analítica do dodecanoato de metila.

### **2.3. Metodologias Alternativas para Análise de EsMAG, MAG, DAG, TAG e Glicerol**

Na literatura, além das metodologias consideradas oficiais e de referência, existem diversas metodologias alternativas para a análise dos principais componentes do biodiesel. Dentre elas, destacam-se as baseadas em métodos espectroscópicos como infravermelho (PIMENTEL *et al.*, 2006; SOARES *et al.*, 2011), infravermelho próximo (FERNANDES *et al.*, 2011; DE VASCONCELOS *et al.*, 2012; PAIVA *et al.*, 2015) e ressonância magnética nuclear (MONTEIRO *et al.*, 2009; SHIMAMOTO *et al.*, 2017). Há também estudos baseados em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e em extração em fase sólida (EFS). O presente estudo foi desenvolvido com base nas metodologias de EFS e CLAE envolvendo biodiesel encontradas na literatura, com foco maior em EFS.

Em 2011, ANDRADE *et al.*, desenvolveram uma metodologia alternativa para caracterizar e separar os principais componentes do biodiesel. A análise dos constituintes do biodiesel foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa não aquosa (CLAE-FRNA), e assim foi possível determinar a conversão do biodiesel (teor de EsMAG) e ainda caracterizar seus principais componentes, MAG, DAG E TAG. Foram analisados no estudo 35 produtos de transesterificação de óleos de soja, milho, algodão, girassol e canola, e a coluna utilizada foi de fase estacionária composta por sílica funcionalizada com grupoamento octadecilsilano.

ANDRADE *et al.* (2011) desenvolveram também, neste mesmo trabalho, um método de extração em fase sólida utilizando um cartucho com fase estacionária de sílica funcionalizada com grupamento aminopropilsilano. O método se mostrou eficaz para separar os EsMAG dos acilgliceróis, sendo a primeira fração eluída com n-hexano, enquanto a segunda, constituída de uma mistura de MAG, DAG e TAG, eluída com uma solução de clorofórmio:metanol 2:1, em volume.

Em 2016, MUNIZ desenvolveu um método baseado em extração em fase sólida acoplada à determinação espectrofotométrica com kit enzimático para a quantificação do glicerol total no biodiesel. O autor utilizou cartuchos com fase estacionária de sílica funcionalizada com grupamento aminopropilsilano com a

finalidade de analisar amostras de biodiesel de alta conversão e, desta forma, foi capaz de separar o glicerol total das amostras de seu componente principal, os EsMAG. Após a separação dos componentes, foi possível quantificar o glicerol total utilizando espectrofotometria com um kit enzimático, normalmente utilizado para quantificação de triacilgliceróis em amostras de sangue. Verificou-se, a partir de tratamento estatístico dos dados, que não houve diferença significativa entre os resultados obtidos pelo método proposto e os obtidos pelo método de referência.

Em 2018, SOUZA *et al.*, desenvolveram um método para quantificação de ésteres metílicos de ácidos graxos em biodiesel utilizando a técnica de CLAE acoplada a um detector ultravioleta (UV). O estudo foi conduzido numa coluna com fase estacionária de C18 (octadecilsilano) utilizando-se produtos de transesterificação de alta conversão, com análise em duplicata, de óleos de soja, milho e canola, sem nenhum tipo de purificação ou pré-tratamento. O método proposto se mostrou eficiente, apresentando boa linearidade e correlação com o método de referência (CG), de acordo com os resultados do teste *t* pareado.

MATOS *et al.*, em 2019, estudoaram a determinação do teor de biodiesel em misturas de biodiesel em diesel e sua possível contaminação por adição de óleos vegetais. O estudo parte do fato que o método de referência (EN 14078), utilizado para tal análise baseia-se na região espectral de absorção do grupo carbonila e, uma vez que tal grupo está presente tanto nos EsMAG quanto nos óleos vegetais, o método não é capaz de detectar tais possíveis adulterações nas amostras analisadas.

O método proposto por MATOS *et al.* (2019) foi o de cromatografia líquida de alta eficiência em fase normal com detector de índice de refração. Foram analisadas 20 amostras de óleo diesel comercial coletados em postos de gasolina locais, e o método se mostrou capaz de quantificar o biodiesel, além de detectar óleos vegetais contaminantes, sem que houvesse diferença estatística significativa entre seus resultados e aqueles obtidos pelo método de referência, de acordo com o teste *t* pareado. Em resumo, o método revelou-se como uma alternativa viável ao método de referência utilizado atualmente.



Em 2021, COSTA *et al.*, publicaram um estudo onde se desenvolveu um método para determinação simultânea dos principais componentes do biodiesel, FAME, MAG, DAG e TAG, baseado em cromatografia por exclusão de tamanho, também chamada de cromatografia por permeação em gel. Foi utilizada uma coluna com fase estacionária de *Phenogel* e, como fase móvel, foi empregada uma mistura de tolueno com tetraidrofurano (THF). O método proposto apresentou bom linearidade e se mostrou efetivo, podendo ser utilizado como método alternativo ao método de referência, a cromatografia gasosa (CG).

Em estudos mais recentes, COZENDEY *et al.* (2021), desenvolveram um método alternativo para separação e quantificação de glicerol livre em amostras de biodiesel. O método desenvolvido pelos autores envolveu a técnica de extração em fase sólida, utilizando cartuchos de aminopropilsilano para a separação dos componentes e, cromatografia líquida de alta eficiência com detector de índice de refração (IR) para a quantificação dos mesmos. O método não apresentou diferença estatística significativa em relação aos métodos de referência, se mostrando viável, simples, rápido e efetivo.

## **2.4. Fundamentos da Extração em Fase Sólida**

A extração em fase sólida (EFS) é uma técnica de separação líquido-sólido amplamente utilizada, principalmente para extração de analitos semivoláteis ou não voláteis de amostras líquidas. Seu grande benefício é a sua capacidade para extrair de analitos em concentrações muito baixas, até mesmo em amostras mais complexas. Essa técnica é assim conhecida pela utilização de fase sólida empacotada em cartuchos, tendo como adsorventes a sílica e o aminopropilsilano, dentre outras fases estacionárias, que implicam nos mecanismos de retenção dos analitos. (JARDIM, 2010).

Para o melhor entendimento da EFS algumas definições básicas são apresentadas.

### **2.4.1. Fase Estacionária**

A fase estacionária (FE) é responsável por ser a fase sólida desse tipo de extração, e é constituída por um adsorvente que é previamente condicionado com

um solvente por apresentar a necessidade de ser uma fase úmida (THURMAN *et al.*, 1998).

A fase estacionária pode ser dividida em três diferentes tipos: fase reversa, fase normal ou fase iônica.

#### **2.4.1.1. Fase Normal**

Essa fase estacionária é conhecida como normal por ser comparada aos primeiros mecanismos de separação usados na cromatografia líquida. Estes utilizavam o isolamento dos analitos a partir de ligações polares. Sendo assim, a fase sólida é composta por substâncias polares e o mecanismo de separação envolve a adsorção do analito a essa fase sólida contra a solubilidade dele na fase móvel (menos polar). (THURMAN *et al.*, 1998)

#### **2.4.1.2. Fase Reversa**

A fase reversa é considerada o oposto da fase normal, isto é, o mecanismo de separação nesse caso é baseado justamente nas interações apolares, como interações de Van der Waals por exemplo. Para esse tipo de extração em fase sólida é comum que a fase estacionária seja composta por componentes apolares, como colunas de C-18, e os solventes sejam polares. (THURMAN *et al.*, 1998).

#### **2.4.1.3. Fase Iônica**

Segundo THURMAN *et al.* (1998), diz-se que temos uma fase estacionária em fase iônica quando o mecanismo de separação envolve uma troca iônica. Para tal mecanismo, tem-se um soluto orgânico carregado e um solvente polar ou apolar em uma fase estacionária em que o adsorvente é de carga oposta ao soluto.

#### **2.4.2. Fase Móvel**

A fase móvel é sempre líquida e é conhecida como eluente. No caso da EFS, existem técnicas de identificação e quantificação para escolha do eluente mais adequado para a extração a ser estudada. O eluente tem como objetivo promover o deslocamento do analito, removendo-o da fase sólida e carregando-o em direção saída do cartucho. (SIMPSON, 2000).

### **2.4.3. Retenção**

A retenção é o processo em que o analito se encontra adsorvido pela superfície da fase estacionária. Durante a eluição, a separação dos diferentes analitos presentes em uma amostra ocorre pela diferença de retenção existente entre os mesmos, resultado das diferentes forças de interação com o adsorvente, para cada analito (SIMPSON, 2000).

### **2.4.4. Afinidade**

Para o presente estudo a afinidade é a relação da interação entre o analito estudado e a fase móvel ou a fase estacionária. Sendo assim, ter maior afinidade à fase móvel implica no analito ter maior tendência a ser eluído, enquanto ter maior afinidade à fase estacionária significaria maior tendência a ficar retido no cartucho.

## **2.5. Parâmetros de Solubilidade e Teoria de Hansen**

### **2.5.1. A Teoria de Hansen**

A base fundamental da Teoria da Solubilidade de Hansen vem do princípio “semelhante dissolve semelhante” que, tempos depois, foi atualizado para “semelhante procura semelhante” (HANSEN, 2007). Os parâmetros de Hansen baseiam-se na suposição de que a energia de ligação é composta por três diferentes tipos de interações, são elas: as interações não polares, também chamadas de forças de dispersão, as interações polares (forças intermoleculares dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido), e as interações causadas pelas ligações de hidrogênio (BATISTA *et al.*, 2015).

### **2.5.2. Os Parâmetros de Hildebrand**

Os parâmetros de solubilidade podem também ser chamados de parâmetros de energia de coesão, uma vez que derivam da energia requerida para vaporizar um líquido (energia de vaporização). O termo “parâmetro de solubilidade” foi primeiramente proposto por Hildebrand, que levava em consideração somente a energia de coesão total de uma molécula. Hildebrand descreveu a miscibilidade de solventes apolares baseando-se apenas em forças de dispersão (van der Waals)

ou em interações de London. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand ( $\delta_T$ ) conforme **Eq.1** (HILDEBRAND, 1949).

$$\delta_T = \sqrt{\frac{E}{V}} \quad (1)$$

Onde  $V$  é o volume molar do solvente puro e  $E$  é sua energia de vaporização, descrita pela **Eq. 2**.

$$E = \Delta H_v - RT \quad (2)$$

Sendo  $\Delta H_v$  a entalpia de vaporização,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura.

### 2.5.3. Os Parâmetros de Hansen

HILDEBRAND (1949) postulou que as interações de solvatação entre um soluto e um solvente são mais fortes quando seus  $\delta_T$  são iguais. Pode-se dizer que Hansen estendeu a teoria proposta por Hildebrand, tornando-a mais abrangente. Hansen considerou, para os cálculos dos parâmetros, as forças intermoleculares polares e, também, as forças de hidrogênio, além das forças de dispersão estudadas por Hildebrand. Desta forma, a teoria passou a abranger não somente os solventes apolares, mas também os solventes polares e associados (HANSEN, 1967).

A equação básica da teoria de Hansen (**Eq. 3**) nos diz que a energia total de coesão de um composto é igual à soma dos três diferentes tipos de energias de interação, conforme descrito pela teoria.

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (3)$$

Onde  $E$  é a energia total de coesão,  $E_D$  a energia relacionada às forças de dispersão,  $E_P$  a energia relacionada às forças polares e  $E_H$  a energia relacionada às forças das ligações de hidrogênio.

Dividindo a equação 3 pelo volume molar do composto, temos que o quadrado do parâmetro de solubilidade total (parâmetro de Hildebrand) é igual à soma dos

quadrados dos parâmetros de Hansen (dispersão, polaridade e ligações de hidrogênio) conforme **Eq. 4**.

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (4)$$

Onde  $\delta_T$  representa o parâmetro de solubilidade total,  $\delta_D$  o parâmetro de dispersão,  $\delta_P$  o parâmetro polar e  $\delta_H$  o parâmetro que diz respeito às ligações de hidrogênio. Nota-se que os parâmetros de Hansen não são aditivos entre si, eles possuem forma vetorial, que seria a representação do parâmetro de Hildebrand no espaço tridimensional (HANSEN, 2004).

Os parâmetros de Hansen de um soluto podem ser calculados pelo método clássico ou pelo método de contribuição de grupos. O método clássico consiste em verificar experimentalmente a solubilidade de um soluto em diferentes solventes com parâmetros já conhecidos e então plotar uma esfera no espaço tridimensional, chamada esfera de solubilidade de Hansen (HANSEN, 2007).

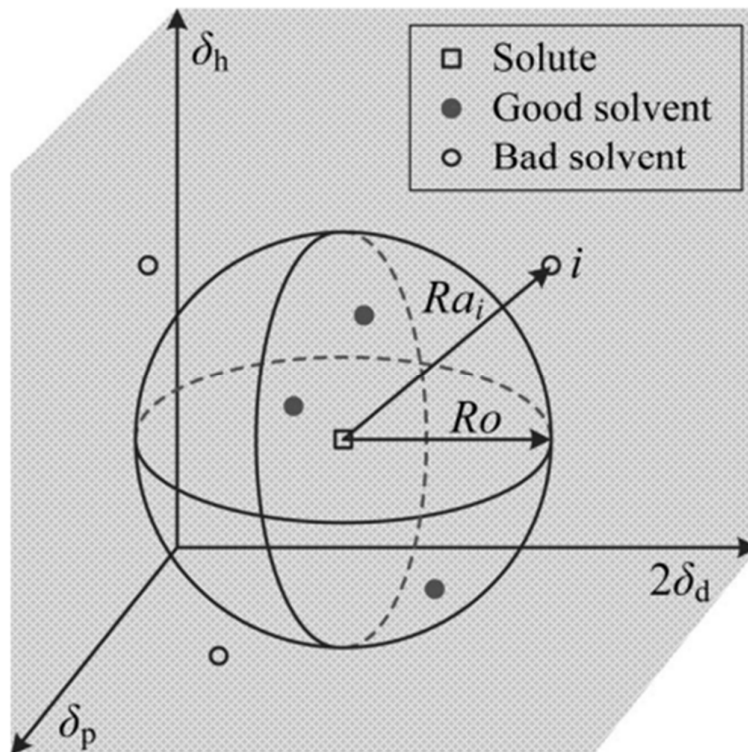
O método de contribuição de grupos é comumente utilizado para prever teoricamente os parâmetros de solubilidade de Hansen de um determinado composto, permitindo calculá-los conhecendo-se apenas sua estrutura química. Sendo assim, bastante úteis quando não há parâmetros de solubilidade de Hansen (HSPs) experimentais disponíveis para um composto de interesse (LA PEÑA-GIL *et al.*, 2016).

Alguns exemplos são os métodos de van Krevelen e de Stefanis e Panayiotou. Ambos os métodos se basearam na contribuição energética de cada grupo funcional de determinadas moléculas e, a partir disso, desenvolveram equações matemáticas que permitem estimar os valores dos HSPs.

Os valores de contribuição de grupo de van Krevelen foram calculados com base nos dados de energia coesiva dos polímeros (VAN KREVELEN *et al.*, 1990). Já os de Stefanis e Panayiotou baseiam-se na divisão de uma molécula qualquer em dois grupos funcionais: os de primeira ordem, que descrevem a estrutura molecular básica dos compostos, e os de segunda ordem, que tem base na teoria de conjugação e assim permitem uma melhor precisão das previsões (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2008).

#### 2.5.4. A Esfera de Solubilidade de Hansen

A esfera de Hansen (**Fig. 2**) tem, em seu centro, os parâmetros de solubilidade do soluto em questão. Os solventes são plotados como pontos no espaço, sendo os solventes bons (capazes de dissolver o analito) localizados dentro da esfera e os ruins (não capazes de dissolver o analito) do lado de fora. Desta forma, o diâmetro da esfera é definido pela maior distância entre dois solventes bons (BATISTA *et al.*, 2013).



**Figura 2:** Esfera de Solubilidade de Hansen (WENG, 2016)

A distância entre os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSPs) de um solvente e o centro da esfera, onde estão os HSPs do soluto, é chamada de Ra e é definida pela **Eq. 5**.

$$Ra = \sqrt{4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2} \quad (5)$$

Onde os parâmetros de subíndice 1 dizem respeito ao solvente e os de índice 2 correspondem ao soluto. Os parâmetros de dispersão são multiplicados pela constante 4 a fim de tornar o volume de solubilidade uma esfera perfeita, de acordo

com os dados experimentais estudados por Hansen, caso contrário teria-se uma elipse (HANSEN, 2007).

O parâmetro que nos permite prever a solubilidade entre dois compostos é o chamado *Relative Energy Difference* (RED), e representa a diferença relativa de energia entre eles. O RED (Eq. 6) é definido pela razão entre  $R_a$  e  $R_0$ , sendo este último o raio da esfera de solubilidade do soluto.

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (6)$$

O valor de  $R_0$  acaba sendo um valor arbitrário, uma vez que é praticamente impossível conhecer todos os solutos possíveis para um determinado solvente. Para referência normalmente utilizam-se valores entre 8 e 10.

Se RED é igual a zero, significa que não há diferença relativa de energia entre os compostos, o que traz o cenário de maior solubilidade possível. Se o valor de RED é maior que 1, significa que a distância entre o solvente e o centro da esfera é maior do que o raio da esfera, ou seja, o solvente encontra-se fora da esfera de solubilidade e é então considerado um solvente ruim. Por sua vez, se o RED for menor do que 1, teremos um  $R_a$  menor do que  $R_0$ , ou seja, o solvente estará dentro da esfera e será considerado um solvente bom (PEREIRA, 2015).

Em resumo, quanto menor o valor de RED, maior será a afinidade entre os compostos em questão. Caso o RED seja muito próximo a 1, teremos uma condição de fronteira, em que o solvente se encontra muito próximo ao limite da esfera de solubilidade.

### 2.5.5. O Software

De forma bastante prática podemos utilizar os valores de RED para prever os solventes adequados para um determinado soluto. Em 2008, Hansen, Yamamoto e Abbott desenvolveram um software chamado HSPiP capaz de calcular rapidamente os parâmetros de solubilidade, os valores RED, simular misturas de solventes, além de plotar as esferas de solubilidade. A partir de informações básicas sobre as moléculas, o software permite criar bases de dados e realizar diversas simulações (ABBOTT; HANSEN, 2008).

## 2.6. Teoria de Hansen Aplicada à Extração em Fase Sólida

Na literatura existem poucas publicações sobre a aplicação dos parâmetros de solubilidade de Hansen ao método de extração em fase sólida ou a outros métodos que usam a adsorção/dessorção como princípio básico. Tais estudos possuem, como objetivo, a predição do sistema ideal de adsorvente e eluente para extrair um analito de interesse sem ter que conduzir testes experimentais prévios, etapa que costuma demandar grande quantidade de tempo, tornando assim o procedimento de EFS mais simples e rápido.

BIELICKA-DASZKIEWICZ *et al.* (2010) publicou um estudo onde avaliou as interações individuais entre adsorventes, eluentes e analitos de um sistema de EFS a partir dos parâmetros de solubilidade de Hansen. O autor conduziu seu estudo com oito diferentes adsorventes poliméricos e quatro diferentes solventes orgânicos, sendo eles o metanol, a acetonitrila, o diclorometano e o etil acetato. As amostras analisadas na EFS eram compostas por água contaminada por fenóis e seus produtos de oxidação. Ao final de seu estudo, BIELICKA-DASZKIEWICZ *et al.* (2010) concluiu que as interações analito-adsorvente são de suma importância nos sistemas de EFS analisados, contudo os resultados indicaram que o modelo proposto por Hansen ainda possui suas limitações.

FUJIWARA *et al.* (2019) concentrou seus estudos nos efeitos da afinidade entre a superfície de um adsorvente e o material adsorvido, também fazendo uso da teoria de solubilidade de Hansen. Para tal, foram utilizadas misturas aquosas de oito diferentes solventes orgânicos e três tipos de sílica hidrofóbica adsorvente, modificadas com radicais etil, propil e fenil. Já os solventes orgânicos utilizados foram o etil e o metil acetato, o tetraidrofurano (THF), a metil-etil-cetona (MEK), a acetona, o 1-butanol, o 1-propanol e o 2-propanol. O autor determinou os HSPs das sílicas adsorventes a partir do método de contribuição de grupos e seus resultados sugerem que a afinidade entre material adsorvente e adsorvido pode ser bem descrita pela teoria de Hansen.



### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Propor metodologia para separação e isolamento dos componentes presentes no biodiesel (ésteres metílicos de ácido graxo, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis e gliceróis livres), a partir dos parâmetros de solubilidade de Hansen aplicados aos conceitos da extração em fase sólida.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- 1) Avaliar a utilização dos parâmetros de solubilidade de Hansen a partir de modelos matemáticos para predição da ordem de eluição dos analitos para cada metodologia estudada.
- 2) Analisar a ordem de eluição teórica a partir dos parâmetros de solubilidade de Hansen com relação a proposta pelos métodos experimentais estudados.
- 3) Propor a modulação da fase móvel na metodologia descrita por ANDRADE *et al.* (2011).

## 4. METODOLOGIA

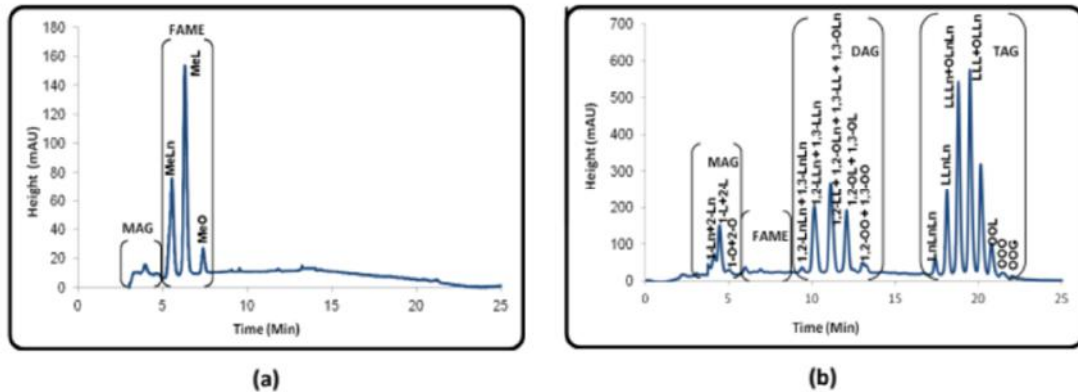
### 4.1. Fontes e Dados Experimentais

O presente estudo utiliza como fonte de dados os resultados obtidos experimentalmente nos seguintes trabalhos envolvendo a separação dos principais componentes do biodiesel a partir de extração em fase sólida: ANDRADE *et al.* (2011), MUNIZ (2016), MARTINS (2017) E COZENDEY *et al.* (2021). Os detalhes acerca dos procedimentos utilizados em cada um destes estudos serão especificados ao longo deste tópico.

Em seu estudo, ANDRADE *et al.* (2011), promoveu a separação dos acilgliceróis do biodiesel utilizando um método de extração em fase sólida. Foram utilizados cartuchos de aminopropilsilano 500 mg e o biodiesel analisado foi de baixa conversão. As amostras consistiam em 35 produtos de reação de transesterificação, com metanol, sob refluxo, utilizando-se óleos de soja, milho, girassol e canola, de diferentes marcas.

Após caracterização e análise por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-1H) e CLAE, respectivamente, as amostras foram submetidas ao procedimento de extração em fase sólida utilizando o cartucho com fase estacionária de aminopropilsilano e o n-hexano, seguido de uma mistura de clorofórmio-metanol (2:1) como fases móveis. Foram eluídas duas frações, a primeira com n-hexano (aproximadamente 10 mL) e a segunda com a mistura de clorofórmio-metanol (2:1, v/v, 4 mL), ambas sob uma vazão de 1 mL/min.

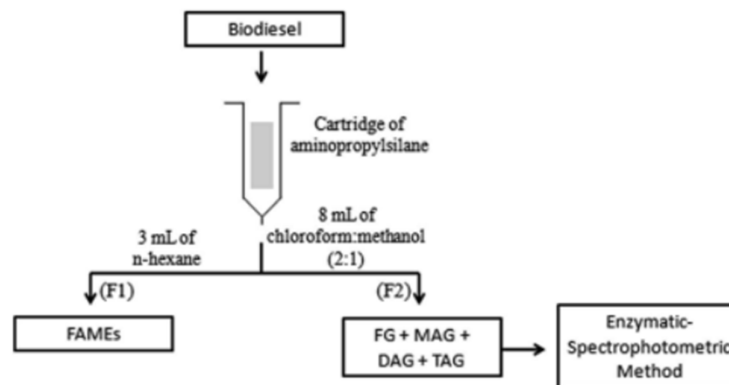
As frações eluídas foram analisadas, em triplicata, por CLAE e foram obtidos os cromatogramas representados na **Fig. 3**.



**Figura 3:** Cromatogramas: (a) fração 1, obtida a partir da eluição com n-hexano, e (b) fração 2, obtida a partir da eluição com clorofórmio:metanol (2:1) (ANDRADE et al., 2011)

MUNIZ, em 2016, estudou a separação do glicerol total (MAG, DAG, TAG e GL) do EsMAG em amostras de biodiesel de alta conversão utilizando extração em fase sólida, também em cartuchos de aminopropilsilano 500 mg. Neste método, a quantificação dos gliceróis foi feita por espectrofotometria do ultravioleta/visível, após conversão dos contaminantes a um composto colorido, utilizando-se um kit comercial enzimático.

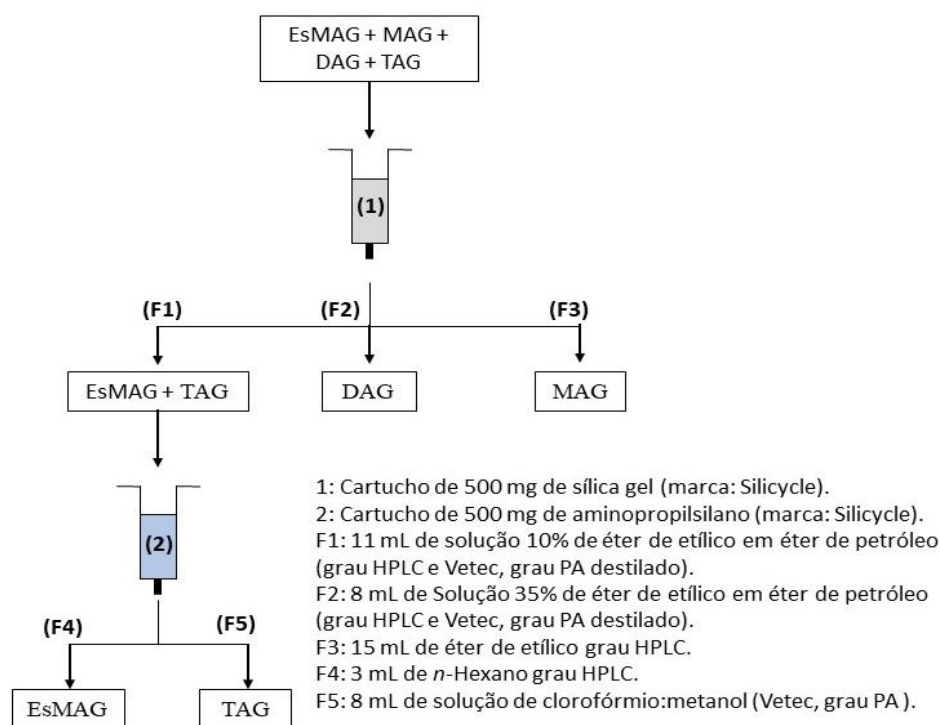
No procedimento de extração em fase sólida (**Fig. 4**), foram utilizados cartuchos com fase estacionária de aminopropilsilano e n-hexano seguido de uma mistura de clorofórmio:metanol (2:1) como fases móveis. A vazão utilizada para eluir a amostra nos cartuchos foi de aproximadamente 1 mL/min. A primeira fração (F1), contendo os ésteres metílicos, foi eluída com 3 mL de n-hexano, divididos em 3 partes de 1 mL. Logo após, foi eluída a segunda fração (F2), contendo o glicerol total do biodiesel, com 8 mL da mistura clorofórmio:metanol (2:1), divididos em 4 partes de 2 mL.



**Figura 4:** Representação esquemática da extração em fase sólida (MUNIZ *et al.*, 2019)

MARTINS (2017) propôs um novo método baseando-se nos trabalhos de PAIVA *et al.* (2016), LINS JUNIOR *et al.* (2014) e MUNIZ (2016), utilizando dois tipos de cartucho diferentes, um de sílica-gel e outro de aminopropilsilano, a fim de isolar completamente os constituintes do glicerol combinado (MAG, DAG e TAG) de amostras de biodiesel.

A autora utilizou, primeiramente, o cartucho de sílica-gel 500 mg como fase estacionária, aonde foram eluídas três diferentes frações. A primeira fração (F1), composta por EsMAG e TAG, foi eluída com uma solução de 10% de éter etílico em éter de petróleo. Em sequência, foi eluída a segunda fração (F2), composta somente por DAG, utilizando-se uma solução de 35% de éter etílico em éter de petróleo. Por fim, foi eluída a terceira fração (F3), composta somente por MAG, utilizando-se o éter etílico puro. Após isso, MARTINS (2017) submeteu a F1 ao procedimento de extração em fase sólida proposto por MUNIZ (2016), a fim de isolar seus constituintes, EsMAG e TAG utilizando o cartucho de aminopropilsilano, gerando assim as frações F4 e F5, conforme esquema representado na **Fig. 5**.



EsMAG (ésteres metílicos de ácidos graxos); MAG (monoacilgliceróis); DAG (diacilgliceróis) e TAG (triacilgliceróis).

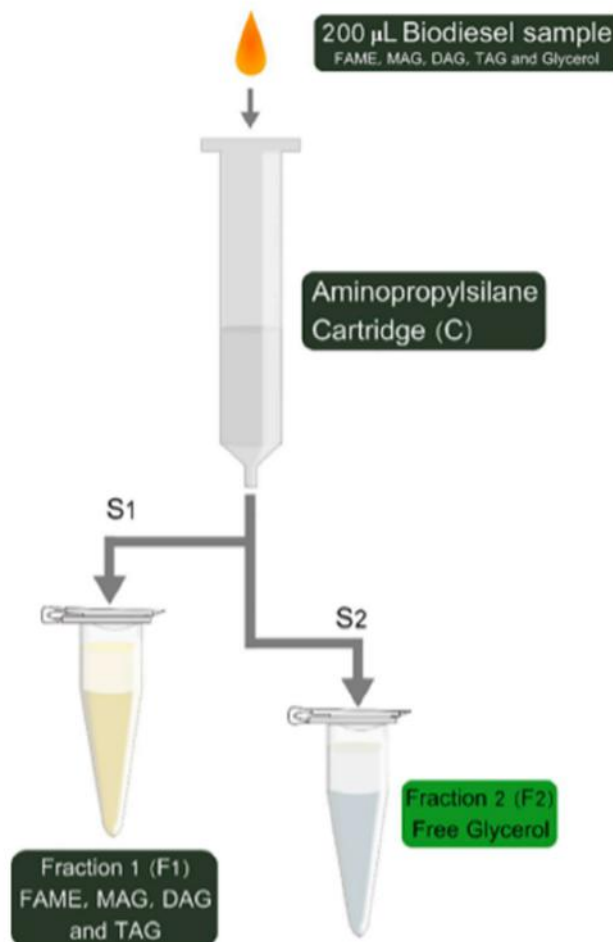
**Figura 5:** Representação esquemática do método de separação dos EsMAG e TAG (F1), DAG (F2), MAG (F3), EsMAG (F4) e TAG (F5) (MARTINS, 2017)

No ano de 2021, COZENDEY *et al.* publicou um estudo focado no isolamento do glicerol livre do biodiesel a partir do método de extração em fase sólida utilizando cartucho de aminopropilsilano. O estudo foi conduzido com amostras de biodiesel comercial derivados do óleo de soja, ou seja, de alta conversão.

O autor performou a extração em fase sólida utilizando cartuchos de aminopropilsilano 500 mg (fase estacionária), o mesmo tipo utilizado nos estudos abordados anteriormente. A primeira fração (F1) foi eluída numa vazão de 1 mL/min com 6 mL de éter de petróleo, 17 mL de uma solução contendo 25% de etil éter em éter de petróleo e 20 mL de etil éter, adicionados em sequência. Já a segunda fração (F2) foi eluída com 2 mL de uma solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mM, na mesma vazão da fração anterior.

Após serem analisadas por CLAE, pode-se concluir a composição das frações extraídas, sendo F1 constituída por EsMAG, MAG, DAG e TAG, enquanto F2, por sua vez, constitui-se apenas do glicerol livre. A representação esquemática do

procedimento de extração em fase sólida apresentado por COZENDEY *et al.* (2021) pode ser observada na **Fig. 6**.



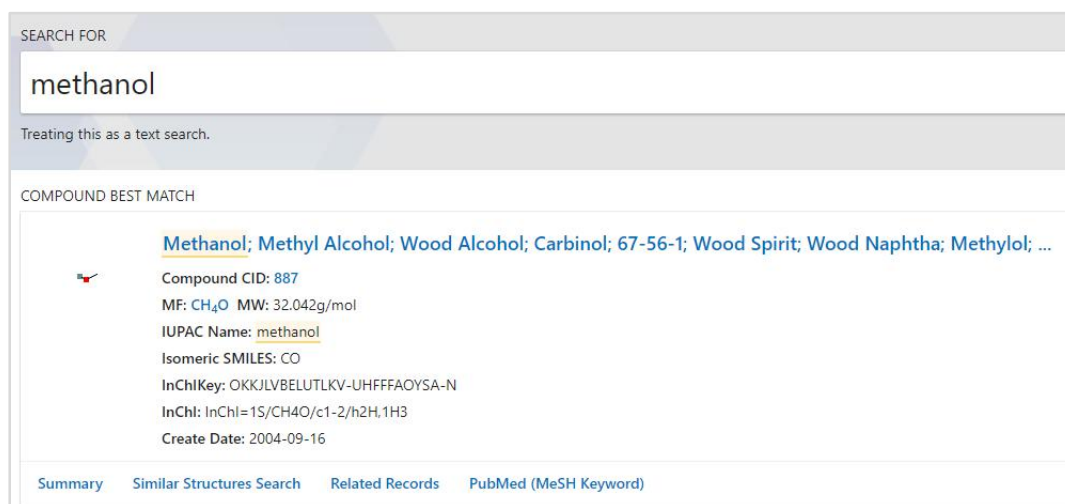
**Figura 6:** Representação esquemática da separação do glicerol livre dos demais componentes do biodiesel, sendo FAME os ésteres metílicos de ácidos graxos (EsMAG), (COZENDEY *et al.*, 2021).

#### 4.2. Geração de Parâmetros de Solubilidade de Hansen

Tendo em vista a aplicação da teoria de solubilidade de Hansen nas metodologias descritas em extração em fase sólida, foi necessária a geração dos parâmetros de cada fase móvel, fase estacionária e de cada um dos componentes presentes no biodiesel.

Para a obtenção desses parâmetros foi utilizado o software HSPiP, o qual contém além de uma base de dados própria, a possibilidade de estimar parâmetros de um componente a partir de sua estrutura química.

A forma de codificação da informação da estrutura química usada neste estudo foi por meio do *IUPAC International Chemical Identifier (InChI)*, obtido a partir da pesquisa de cada um dos componentes no site da PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>), conforme **Fig. 7**.



SEARCH FOR

methanol

Treating this as a text search.

COMPOUND BEST MATCH

**Methanol**; Methyl Alcohol; Wood Alcohol; Carbinol; 67-56-1; Wood Spirit; Wood Naphtha; Methylol; ...

Compound CID: 887  
MF: CH<sub>4</sub>O MW: 32.042g/mol  
IUPAC Name: methanol  
Isomeric SMILES: CO  
InChIKey: OKKJLVBELUTLKV-UHFFFAOYSA-N  
InChI: InChI=1S/CH4O/c1-2/h2H,1H3  
Create Date: 2004-09-16

Summary Similar Structures Search Related Records PubMed (MeSH Keyword)

**Figura 7:** Exemplo de busca no site do PubChem e obtenção InChI

Abrindo o software HSPiP, pode-se observar a tela como demonstrada na **Fig. 8**, para obter os parâmetros é necessário apertar o botão com símbolo  $\delta$  (*Calculate HSP*).

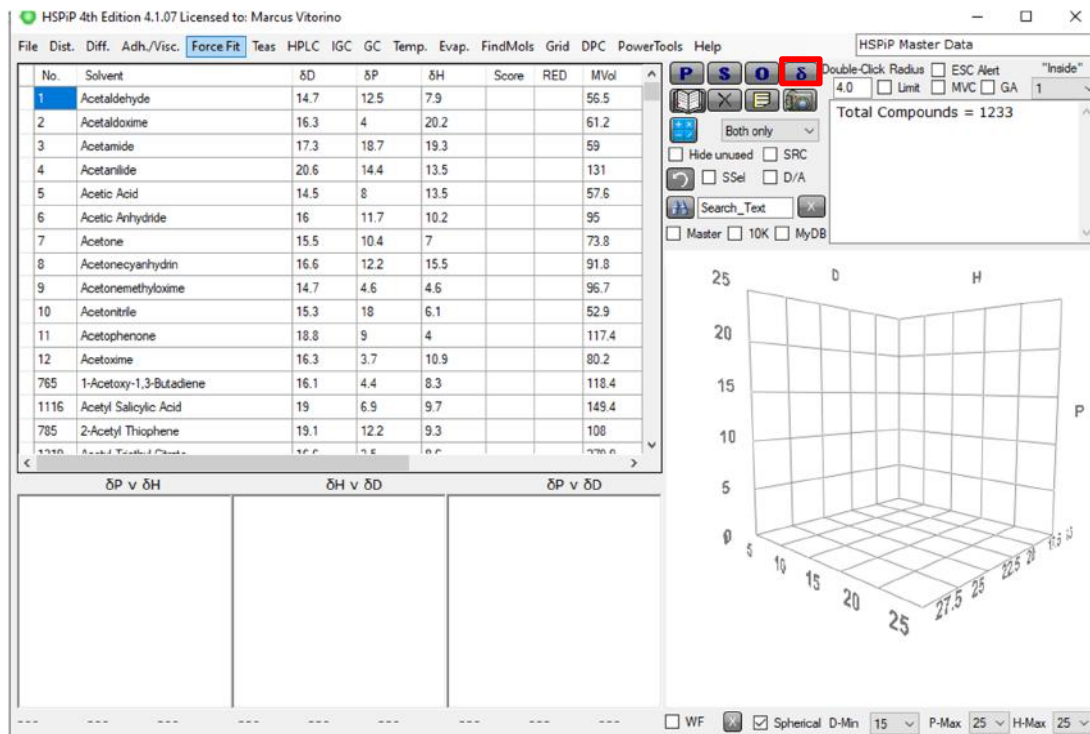
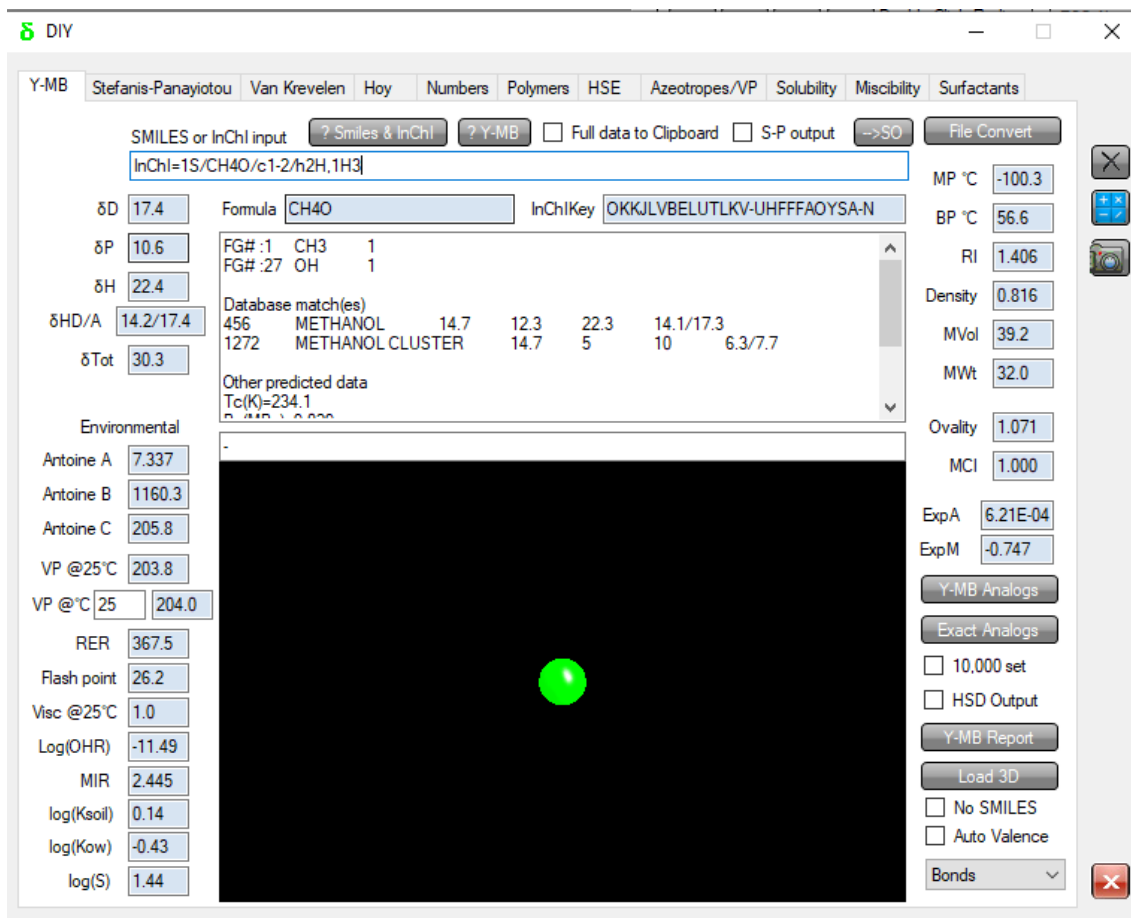


Figura 8: Tela inicial do software HSPiP

O software demanda o uso do código InChI como dado de entrada, e obtêm-se todos os três parâmetros de dispersão para molécula desejada, como é possível ver na Fig. 9 usando o InChI encontrado para o metanol. Algumas outras propriedades da molécula como ovalidade, por exemplo, podem ser obtidas nesse software, todas essas propriedades são calculadas utilizando correlações e métodos de contribuição por grupos.





**Figura 9:** Layout do software HSPiP usado para obtenção dos parâmetros de solubilidade de Hansen

Os parâmetros para o metanol foram obtidos como visto na Fig. 9, sendo assim o parâmetro  $\delta_D$  é  $17,4\sqrt{MPa}$ , assim como  $\delta_p$  e  $\delta_H$  são  $10,6\sqrt{MPa}$  e  $22,4\sqrt{MPa}$  respectivamente, obtém-se também o volume molar (VMol) que é  $39,2\text{cm}^3/\text{mol}$ . Essa metodologia é repetida para obtenção dos parâmetros e volume molar de todos os componentes de forma individual.

Quando os componentes são misturas a obtenção dos parâmetros é realizada a partir da média ponderada dos parâmetros de cada componente da mistura, conforme descrito na **Eq. 7**, na qual  $i$  é o componente da mistura,  $n$  é o número total de componentes na mistura,  $V_i$  é o volume do componente  $i$  utilizado para compor a mistura e  $\delta X_i$  é o parâmetro parcial de solubilidade do componente  $i$  ( $X = D, P$  ou  $H$ ).

$$\delta X_{Mistura} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i \delta X_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (7)$$

Para fins de estudo, os parâmetros de solubilidade de Hansen do MAG serão os parâmetros de solubilidade da monooleína, para o DAG serão usados os parâmetros da dioleína, enquanto para o TAG será considerada a média dos 4 triacilgliceróis que apresentam maior pico cromatográfico no estudo de (ANDRADE *et.al* 2011) como visto na **Fig. 3**, que são a trilinoleína (LLL), oleoil-linoleoil-linolenoil-glicerol (OLLn), dilinoleoil-linolenoil-glicerol (LLLn) e o dilinolenoil-oleoil-glicerol (OLnLn).

#### 4.3. Modelagem I: Razão $RED_{m-a}/RED_{s-a}$

A teoria de Hansen tem na sua proposição que para valores de REDs abaixo de 1 os solventes em análise são considerados de alta miscibilidade mútua, como explicado em tópico anterior, o RED é a diferença relativa de energia entre os compostos que permite prever a solubilidade entre eles, sendo assim, a eluição do soluto encontrado na fase sólida (ou adsorvente) em relação à fase móvel é mais propenso a ocorrer caso o RED entre os componentes em questão e o eluente seja menor que 1. Para o cálculo do RED a partir da **Eq. 6** o  $R_0$  utilizado para o presente estudo é de 8.

No entanto, para modelagem deste estudo, fez-se a comparação dos parâmetros do analito em relação à fase móvel e à fase estacionária respectivamente, sendo assim, obtidos dois REDs distintos.

Entende-se o  $RED_{m-a}$  como afinidade do analito a fase móvel, ou seja, quanto menor o valor de  $RED_{m-a}$ , maior será a afinidade entre eles. Da mesma forma, tem-se  $RED_{s-a}$  como a afinidade entre o analito e a fase estacionária, também respeitando a relação de quanto menor o valor, maior será a afinidade.

A modelagem desse estudo será baseada na razão entre o  $RED_{m-a}$  pelo  $RED_{s-a}$  conforme apresentado na **Eq. 8**, a qual é descrita como a afinidade relativa entre fase móvel e fase sólida.

$$(R/R)_i = \frac{RED_{m-a}}{RED_{s-a}} \quad (8)$$

Quanto menor for o resultado dessa razão, maior será a afinidade à fase móvel. Pode-se dizer que, com essa afinidade menor que 1, o analito em estudo teria maior afinidade à fase móvel, e, se maior do que 1 teria maior afinidade à fase estacionária.

Nesse estudo, essa razão  $(R/R)_i$  também foi utilizada para predição da ordem de eluição dos analitos, considerando a ordem de eluição da maior afinidade à fase móvel até a menor.

#### **4.4. Modelagem II: Subtração $RED_{m-a} - RED_{s-a}$**

Para essa modelagem os parâmetros de solubilidade de Hansen serão utilizados de forma similar ao tópico anterior. Estes serão levados em conta para o cálculo dos REDs de cada uma das interações entre a fase móvel com o analito ( $RED_{m-a}$ ) assim como para cada interação entre a fase estacionária e o analito ( $RED_{s-a}$ ).

Dessa forma, a fórmula utilizada para estabelecer a afinidade do analito à fase móvel será calculada a partir da seguinte equação:

$$(R - R)_i = RED_{m-a} - RED_{s-a} \quad (9)$$

Para analisarmos o resultado dessa equação temos que valores abaixo de 0 ( $(R - R)_i < 0$ ) são analitos que tem maior afinidade à fase móvel do que à fase estacionária e dessa forma, menor retenção, valores acima de zero ( $(R - R)_i > 0$ ) tem maior afinidade à fase estacionária do que à fase móvel e, dessa forma, apresentam maior retenção na fase sólida.

Sendo assim, para predição da ordem de eluição a partir da fórmula de afinidade à fase móvel  $(R - R)_i$  teria-se como primeiro analito eluído, aquele de menor resultado encontrado na subtração dos REDs, sendo a ordem geral de eluição de forma crescente ao valor dessa equação.

#### **4.5. Modulação de Fase Móvel para o Método ANDRADE *et al.* 2011**

A metodologia descrita por ANDRADE *et al.* (2011) e referenciada por MUNIZ (2016) e MARTINS (2017) usa a mistura clorofórmio com metanol na proporção

(2:1) como fase móvel para extrair os acilgliceróis na denominada fase 2. No entanto o clorofórmio é um solvente extremamente tóxico e volátil, apresentando restrições para seu uso em campo por riscos à saúde dos operadores, causando irritação, náusea e tontura.

Segundo (GAŁUSZKA, MIGASZEWSKI e NAMIEŚNIK, 2013), existem 12 princípios básicos da Química Analítica Verde que permeiam esse conceito em busca de atingir uma eliminação ou redução de uso de substâncias químicas, a minimização do gasto de energia, administração correta dos resíduos e aumentar a segurança do operador.

A proposta dessa modelagem é entender a proporção selecionada nos estudos buscando otimizações e possíveis substituições do clorofórmio por outros solventes ambientalmente mais seguros, como a acetona e o tetraidrofurano (THF).

Segundo o Diagrama de Hommel, o clorofórmio apresenta categoria 2 para risco à saúde enquanto a acetona apresenta nível 1. O THF também apresenta nível 2 assim como o clorofórmio, no entanto, segundo *The National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH), como visto em CHLOROFORM (2014) e TETRAHYDROFURAN (2019), o limite de exposição permissível do clorofórmio é de 50ppm enquanto o do THF é de 200ppm. Outro ponto a se destacar é que a pressão de vapor do clorofórmio é maior que a do THF, o que o torna um produto volátil, segundo sua ficha técnica, diferentemente do THF. Desta forma, pensando em um trabalho de campo, considera-se o THF um solvente mais seguro, uma vez que o clorofórmio, devido à sua alta volatilidade, pode vir a causar náuseas e tonturas a quem estiver próximo ou manuseando.

Além disso, é necessário ressaltar que os dois solventes selecionados para substituir o clorofórmio são miscíveis com a água, enquanto o clorofórmio apresenta solubilidade em água (25°C) de apenas 0,8g/100mL.

Essa análise foi realizada avaliando a fase 2 da EFS do método de ANDRADE *et al.* (2011), sendo assim, o EsMAG já foi extraído da solução, restando, no cartucho, apenas os acilgliceróis.

A modulação consiste na variação dessa proporção clorofórmio:metanol, com incrementos de 10% de clorofórmio, de 0 a 100%, além do ponto (2:1), utilizado na metodologia. Da mesma forma, essa análise será realizada com a mistura acetona:metanol, acetona:etanol, THF:metanol e THF:etanol.

Para compreender a modulação da fase móvel utilizando-se um solvente mais seguro e menos agressivo, uma vez que esta foi proposta pensando-se no uso dessa metodologia em campo, o  $RED_{m-a}$  foi calculado a partir dos parâmetros de solubilidade de Hansen com o intuito de avaliar a interação da mistura usada como fase móvel e os analitos presentes no cartucho da EFS.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Ordens e Volumes de Eluição Experimentais para os Constituintes do Biodiesel em extrações em fase sólida

A partir de uma análise individual de cada uma das referências do presente estudo, foi possível compreender e estudar a ordem de eluição dos analitos para cada uma das metodologias.

Em ANDRADE *et al.* (2011) é possível extrair o EsMAG a partir de 8 a 12 mL de solução de n-hexano, sendo assim o valor de 10 mL apresenta um valor médio para essa fase móvel, enquanto os outros analitos estudados nessa metodologia, MAG, DAG e TAG, são eluídos num volume de 4mL de uma mistura de clorofórmio:metanol (2:1) como descrito no **Quadro 1**.

**Quadro 1:** Ordem de Eluição para Metodologia de ANDRADE *et al.* (2011)

Andrade <i>et al.</i> , 2011				
	Volume de Eluente (mL)	Fase Estacionária	Fase Móvel	Analito
1ª Etapa	10	Aminopropilsilano	Hexano	EsMAG
2ª Etapa	4		Clorofórmio:Metanol (2:1)	MAG, DAG, TAG

No estudo de MUNIZ (2016), **Quadro 2**, a metodologia é similar à desenvolvida por ANDRADE *et al.* (2011). No entanto, para a extração da primeira fração, foram usados 3 mL de n-hexano para eluir o EsMAG.

Contudo, na denominada fase 2, após a extração do EsMAG, a eluição é feita de 2 em 2 mL, com a mistura clorofórmio:metanol (2:1), e há o cromatograma de cada eluição, onde pode-se perceber que grande parte do MAG é eluído após aplicação dos primeiros 2 mL da fase móvel, porém o cromatograma, apresentado no **Apêndice**

A, não abrange completamente a área de identificação do DAG e TAG, impedindo saber se há a retirada simultânea de todos os analitos ou se, de fato, o MAG é eluído antes.

**Quadro 2:** Ordem de Eluição para Metodologia MUNIZ (2016)

<b>Muniz, 2016</b>				
	<b>Volume de Eluente (mL)</b>	<b>Fase Estacionária</b>	<b>Fase Móvel</b>	<b>Analito</b>
1ª Etapa	3	Aminopropilsilano	Hexano	EsMAG
2ª Etapa	8		Clorofórmio:Metanol (2:1)	MAG, DAG, TAG, GL

Em MARTINS (2017), **Quadro 3**, a eluição é feita em dois cartuchos diferentes, sendo o primeiro o de sílica-gel, onde tem-se em uma primeira eluição, utilizando-se 11mL de uma solução de 10% éter etílico em éter de petróleo, a extração do EsMAG e do TAG. Em seguida, são adicionados 8mL de uma solução de 35% éter etílico em éter de petróleo para extrair o DAG e, por fim, adicionam-se 15mL de éter etílico para a extração do MAG.

No segundo cartucho, composto por aminopropilsilano, há a presença apenas do EsMAG e o TAG provenientes da primeira eluição e, para separá-los ocorre a adição de 3mL de n-hexano, promovendo a retirada do EsMAG, seguida de 8mL da mistura clorofórmio:metanol (2:1) para extrair o TAG.

**Quadro 3:** Ordem de Eluição para o Método de MARTINS (2017)

<b>Martins, 2017</b>				
	<b>Volume de Eluente (mL)</b>	<b>Fase Estacionária</b>	<b>Fase Móvel</b>	<b>Analito</b>
1ª Etapa	11	Sílica-Gel	10% Éter Etílico em Éter de Petróleo	EsMAG, TAG
2ª Etapa	8		35% Éter Etílico em Éter de Petróleo	DAG
3ª Etapa	15		Éter Etílico	MAG
4ª Etapa	3	Aminopropilsilano	Hexano	EsMAG
5ª Etapa	8		Clorofórmio:Metanol (2:1)	TAG

A metodologia de COZENDEY *et al.* (2021) consiste no isolamento do glicerol livre (GL) dos outros analitos estudados, EsMAG, MAG, DAG e TAG. Para tal são adicionados, em sequência, 6 mL de éter de petróleo, seguidos por 17 mL de uma mistura de 25% de éter etílico em éter de petróleo e, por fim, adicionam-se 20mL de éter etílico. Para este estudo, não foi possível distinguir a ordem de eluição do EsMAG, MAG, DAG e TAG por falta de dados necessários para tal identificação. Para retirar o glicerol livre isolado no cartucho é usado uma solução de ácido sulfúrico 5mM, como visto no **Quadro 4**.

**Quadro 4:** Ordem de Eluição para o Método de COZENDEY *et al.* 2021

<b>Cozendey <i>et al.</i>, 2021</b>				
	<b>Volume de Eluente (mL)</b>	<b>Fase Estacionária</b>	<b>Fase Móvel</b>	<b>Analito</b>
1ª Etapa	6	Aminopropilsilano	Éter de Petróleo	EsMAG, MAG, DAG, TAG
	17		25% Éter Etilico em Éter de Petróleo	
	20		Éter Etilico	
2ª Etapa	2		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5mM	GL

É perceptível também a diferença de volume de eluente entre o método de ANDRADE *et al.* (2011) e MUNIZ (2016), que apesar de ambas as metodologias apresentarem as mesmas fases móveis e estacionárias, elas trabalharam com amostras de biodiesel com níveis de conversão diferentes, enquanto o primeiro utilizou uma amostra de biodiesel de baixa conversão (grandes quantidades de MAG, DAG e TAG) o seguinte utilizou uma amostra de biodiesel de alta conversão (mínimas quantidades de MAG, DAG e TAG).

MARTINS (2017) por sua vez também usa, assim como MUNIZ (2016), amostras de biodiesel de alta conversão, dessa forma a parte da extração no cartucho de aminopropilsilano é semelhante para ambas com mesmos volumes de eluição e fases móveis.



## 5.2. Parâmetros de Solubilidade de Hansen

### 5.2.1. Parâmetros para Analitos

Os parâmetros de solubilidade de Hansen para cada um dos analitos desse estudo foram obtidos conforme a geração de parâmetros de Hansen descrita anteriormente e estão disponibilizados na **Tabela 2**.

Diferentemente dos valores de outros analitos, os parâmetros de solubilidade de Hansen para o EsMAG foram obtidos a partir de BATISTA *et al.* (2013). Para o presente estudo foi considerado o biodiesel proveniente da soja, cuja composição é de 11,9% de metil palmitato, 4,3% metil estearato, 22,5% metil oleato, 55,4% metil linoleato e 6,9% de metil linolenato (BATISTA *et al.*, 2013).

Os parâmetros do TAG, como citado anteriormente, serão a média aritmética entre os parâmetros dos principais triacilgliceróis presentes nas amostras de biodiesel como visto em ANDRADE *et al.* (2011), que são a trilinoleína, oleoil-linoleil-linolenil-glicerol, dilinoleil-linolenil-glicerol e o dilinolenil-oleoil-glicerol.

**Tabela 2:** Parâmetros de Solubilidade de Hansen dos Analitos

Nome	InChI	$\delta d$	$\delta p$	$\delta h$	VMol
Glicerol Livre (GL)	InChI=1S/C3H8O3/c4-1-3(6)2-5/h3-6H,1-2H2	18,3	11,3	28,5	71,2
Monooleína (MAG)	InChI=1S/C21H40O4/c1-2-3-4-5-6-7-8-9-10-11-12-13-14-15-16-17-21(24)25-19-20(23)18-22/h9-10,20,22-23H,2-8,11-19H2,1H3/b10-9-	16,2	4,7	9,4	369,4
Dioleína (DAG)	InChI=1S/C39H72O5/c1-3-5-7-9-11-13-15-17-19-21-23-25-27-29-31-33-38(41)43-36-37(35-40)44-39(42)34-32-30-28-26-24-22-20-18-16-14-12-10-8-6-4-2/h17-20,37,40H,3-16,21-36H2,1-2H3/b19-17+,20-18+/t37-/m0/s1	16,2	3,2	6,5	667

Trilinoleína	InChI=1S/C57H98O6/c1-4-7-10-13-16-19-22-25-28-31-34-37-40-43-46-49-55(58)61-52-54(63-57(60)51-48-45-42-39-36-33-30-27-24-21-18-15-12-9-6-3)53-62-56(59)50-47-44-41-38-35-32-29-26-23-20-17-14-11-8-5-2/h16-21,25-30,54H,4-15,22-24,31-53H2,1-3H3/b19-16-,20-17-,21-18-,28-25-,29-26-,30-27-	16,5	2	2,9	942,4
Oleoil-linoleoil-linolenoil-glicerol	InChI=1S/C57H98O6/c1-4-7-10-13-16-19-22-25-28-31-34-37-40-43-46-49-55(58)61-52-54(63-57(60)51-48-45-42-39-36-33-30-27-24-21-18-15-12-9-6-3)53-62-56(59)50-47-44-41-38-35-32-29-26-23-20-17-14-11-8-5-2/h9,12,16,18-19,21,25-30,54H,4-8,10-11,13-15,17,20,22-24,31-53H2,1-3H3/b12-9-,19-16-,21-18-,28-25-,29-26-,30-27-/t54-/m0/s1	16,4	2,1	2,8	942,5
Dilinoleoil-linolenoil-glicerol	InChI=1S/C57H96O6/c1-4-7-10-13-16-19-22-25-28-31-34-37-40-43-46-49-55(58)61-52-54(63-57(60)51-48-45-42-39-36-33-30-27-24-21-18-15-12-9-6-3)53-62-56(59)50-47-44-41-38-35-32-29-26-23-20-17-14-11-8-5-2/h7,10,16-21,25-30,54H,4-6,8-9,11-15,22-24,31-53H2,1-3H3/b10-7-,19-16-,20-17-,21-18-,28-25-,29-26-,30-27-/t54-/m1/s1	16,4	2	3	934,9
Dilinolenoil-oleoil-glicerol	InChI=1S/C57H96O6/c1-4-7-10-13-16-19-22-25-28-31-34-37-40-43-46-49-55(58)61-52-54(63-57(60)51-48-45-42-39-36-33-30-27-24-21-18-15-12-9-6-3)53-62-56(59)50-47-44-41-38-35-32-29-26-23-20-17-14-11-8-5-2/h7,9-10,12,16,18-19,21,25-30,54H,4-6,8,11,13-15,17,20,22-24,31-53H2,1-3H3/b10-7-,12-9-,19-16-,21-18-,28-25-,29-26-,30-27-/t54-/m1/s1	16,3	2,1	2,9	935,1
TAG	-	16,4	2	2,9	938,7
EsMAG	-	16,1	1,6	3,8	331,3

Fonte: Parâmetros do EsMAG obtidos do biodiesel de soja em BATISTA *et. al* (2013), onde o TAG é a média aritmética os triacilgliceróis citados anteriormente.

### 5.2.2. Parâmetros para Fase Estacionária

As fases estacionárias presentes nas referências desse estudo foram aminopropilsilano e a sílica-gel, seus parâmetros podem ser visualizados na **Tabela 3**.

O cartucho de aminopropilsilano apresenta um parâmetro de dispersão maior que o da sílica-gel, enquanto esse segundo apresenta parâmetros de polaridade e de ligação de hidrogênio maiores que a de aminopropilsilano, sendo assim o cartucho de sílica-gel é o mais polar entre os dois estudados.

**Tabela 3:** Parâmetros de Solubilidade de Hansen das Fases Estacionárias

Nome	InChI	$\delta d$	$\delta p$	$\delta h$	VMol
Aminopropilsilano	InChI=1S/C3H8NSi/c4-2-1-3-5/h1-4H2	15,9	4,3	6	119,5
Sílica-gel	InChI=1S/O2Si/c1-3-2	13,8	11	10,6	48,1

### 5.2.3. Parâmetros para Fase Móvel

#### 5.2.3.1. Substâncias Puras

As fases móveis desse estudo consistem em misturas de duas ou mais substâncias, para o conhecimento dos parâmetros de solubilidade de Hansen dessas misturas é necessário saber os parâmetros de cada substância pura como visto na **Tabela 4**.

**Tabela 4:** Parâmetros de Solubilidade de Hansen das Substâncias Puras

Nome	InChI	$\delta d$	$\delta p$	$\delta h$	VMol
Metanol	InChI=1S/CH4O/c1-2/h2H,1H3	17,4	10,6	22,4	39,2
Etanol	InChI=1S/C2H6O/c1-2-3/h3H,2H2,1H3	16,2	8,4	17,6	58,7
Hexano	InChI=1S/C6H14/c1-3-5-6-4-2/h3-6H2,1-2H3	15	0	0	127,6
Ácido Sulfúrico	InChI=1S/H2O4S/c1-5(2,3)4/h(H2,1,2,3,4)	21,4	23	42,9	51,3
Éter de Petróleo	InChI=1S/C7H16/c1-3-5-7-6-4-2/h3-7H2,1-2H3	15,2	0	0	144,7

Éter Etílico	InChI=1S/C4H10O/c1-3-5-4-2/h3-4H2,1-2H3	15	4,8	4,3	101
2-Propanol	InChI=1S/C3H8O/c1-3(2)4/h3-4H,1-2H3	15,8	6,6	14,3	77,6
Clorofórmio	InChI=1S/CHCl3/c2-1(3)4/h1H	17,2	5,3	6,4	74,3
Acetona	InChI=1S/C3H6O/c1-3(2)4/h1-2H3	16,1	9	5,8	73,3
THF	InChI=1S/C4H8O/c1-2-4-5-3-1/h1-4H2	16,7	4,9	5,5	81,8

### 5.2.3.2. Misturas Clorofórmio:Metanol

Os parâmetros de solubilidade da mistura clorofórmio:metanol em cada uma das proporções, definidas anteriormente no presente estudo, são calculadas a partir da **Eq. 7** e podem ser vistas na **Tabela 5**: Parâmetros de solubilidade de Hansen da mistura clorofórmio:metanol.

**Tabela 5:** Parâmetros de Solubilidade de Hansen da mistura Clorofórmio:Metanol

Nome	$\delta d$	$\delta p$	$\delta h$	VMol
90% Clorofórmio:10% Metanol	17,22	5,83	8	70,8
80% Clorofórmio:20% Metanol	17,24	6,36	9,6	67,3
70% Clorofórmio:30% Metanol	17,26	6,89	11,2	63,8
66,66% Clorofórmio:33,33% Metanol	17,27	7,07	11,73	62,6
60% Clorofórmio:40% Metanol	17,28	7,42	12,8	60,3
50% Clorofórmio:50% Metanol	17,3	7,95	14,4	56,8
40% Clorofórmio:60% Metanol	17,32	8,48	16	53,2
30% Clorofórmio:70% Metanol	17,34	9,01	17,6	49,7
20% Clorofórmio:80% Metanol	17,36	9,54	19,2	46,2
10% Clorofórmio:90% Metanol	17,38	10,07	20,8	42,7

### 5.2.3.3. Misturas Acetona:Metanol

A mistura da fase móvel acetona:metanol teve seus parâmetros calculados para as mesmas proporções da mistura clorofórmio:metanol, sendo assim, os resultados dos parâmetros de solubilidade de Hansen dessa mistura podem ser observados na **Tabela 6** – Parâmetros de Solubilidade de Hansen da mistura acetona:metanol.

**Tabela 6:** Parâmetros de Solubilidade de Hansen da mistura Acetona:Metanol

Nome	$\delta d$	$\delta p$	$\delta h$	VMol
90% Acetona:10% Metanol	16,23	9,16	7,46	69,9
80% Acetona:20% Metanol	16,36	9,32	9,12	66,5
70% Acetona:30% Metanol	16,49	9,48	10,78	63,1
66,66% Acetona:33,33% Metanol	16,53	9,53	11,33	61,9
60% Acetona:40% Metanol	16,62	9,64	12,44	59,7
50% Acetona:50% Metanol	16,75	9,8	14,1	56,3
40% Acetona:60% Metanol	16,88	9,96	15,76	52,8
30% Acetona:70% Metanol	17,01	10,12	17,42	49,4
20% Acetona:80% Metanol	17,14	10,28	19,08	46,0
10% Acetona:90% Metanol	17,27	10,44	20,74	42,6

#### 5.2.3.4. Misturas Acetona:Etanol

A fase móvel composta pela mistura acetona:etanol, nas proporções definidas para o presente estudo, tem resultado de seus parâmetros de solubilidade de Hansen na **Tabela 7** - Parâmetros de solubilidade de Hansen da mistura acetona:etanol.

**Tabela 7:** Parâmetros de Solubilidade de Hansen da mistura Acetona:Etanol

Nome	$\delta d$	$\delta p$	$\delta h$	VMol
90% Acetona:10% Etanol	16,11	8,94	6,98	71,8
80% Acetona:20% Etanol	16,12	8,88	8,16	70,4
70% Acetona:30% Etanol	16,13	8,82	9,34	69,0
66,66% Acetona:33,33% Etanol	16,13	8,80	9,73	68,4
60% Acetona:40% Etanol	16,14	8,76	10,52	67,5
50% Acetona:50% Etanol	16,15	8,7	11,7	66,0
40% Acetona:60% Etanol	16,16	8,64	12,88	64,5
30% Acetona:70% Etanol	16,17	8,58	14,06	63,0
20% Acetona:80% Etanol	16,18	8,52	15,24	61,6
10% Acetona:90% Etanol	16,19	8,46	16,42	60,2

### 5.2.3.5. Misturas THF:Metanol

A **Tabela 8** – Parâmetros de Solubilidade de Hansen da mistura THF:metanol, apresenta os resultados dos parâmetros de solubilidade de Hansen calculados para a mistura THF:metanol em cada uma das proporções definidas anteriormente neste estudo.

**Tabela 8:** Parâmetros de Solubilidade de Hansen da mistura THF:Metanol

Nome	$\delta d$	$\delta p$	$\delta h$	VMol
90% THF:10% Metanol	16,77	5,47	7,19	77,5
80% THF:20% Metanol	16,84	6,04	8,88	73,3
70% THF:30% Metanol	16,91	6,61	10,57	69,0
66,66% THF:33,33% Metanol	16,93	6,80	11,13	67,6
60% THF:40% Metanol	16,98	7,18	12,26	64,8
50% THF:50% Metanol	17,05	7,75	13,95	60,5
40% THF:60% Metanol	17,12	8,32	15,64	56,2
30% THF:70% Metanol	17,19	8,89	17,33	52,0
20% THF:80% Metanol	17,26	9,46	19,02	47,7
10% THF:90% Metanol	17,33	10,03	20,71	43,5

### 5.2.3.6. Misturas THF:Etanol

A fase móvel constituída pela mistura THF:etanol foi calculada pela **Eq. 7**, para cada uma das proporções definidas e tem seus resultados na **Tabela 9** – Parâmetros de Solubilidade de Hansen para mistura THF:etanol.

**Tabela 9:** Parâmetros de Solubilidade de Hansen para mistura THF:Etanol

Nome	$\delta d$	$\delta p$	$\delta h$	VMol
90% THF:10% Etanol	16,65	5,25	6,71	79,5
80% THF:20% Etanol	16,6	5,6	7,92	77,2
70% THF:30% Etanol	18,22	6,44	9,68	83,1
66,66% THF:33,33% Etanol	16,53	6,07	9,53	74,1
60% THF:40% Etanol	16,5	6,3	10,34	72,6
50% THF:50% Etanol	16,45	6,65	11,55	70,3
40% THF:60% Etanol	16,4	7	12,76	67,9
30% THF:70% Etanol	16,35	7,35	13,97	65,6
20% THF:80% Etanol	16,3	7,7	15,18	63,3
10% THF:90% Etanol	16,25	8,05	16,39	61,0

### 5.2.3.7. Misturas Éter Etílico:Éter de Petróleo

As misturas envolvendo éter etílico e éter de petróleo foram calculadas conforme as proporções necessárias para estudo das metodologias de referência deste estudo e podem ser vistas na **Tabela 10**.

Para estudo do método de COZENDEY *et al.* (2021), a adição sequencial de 6 mL de éter de petróleo, 17 mL de 25% éter etílico:75% éter de petróleo e 20 mL de éter etílico foi considerada uma mistura pela falta de dados da extração para cada eluição, sendo assim, a fase móvel que identifica essa mistura foi chamada de Solvente Éter na **Tabela 10**.

**Tabela 10:** Parâmetros de Solubilidade de Hansen para mistura de Éter Etílico:Éter de Petróleo

Nome	$\delta d$	$\delta p$	$\delta h$	VMol
Éter Etílico (10%) - Éter de Petróleo (90%)	15,18	0,48	0,43	140,3
Éter Etílico (25%) - Éter de Petróleo (75%)	15,15	1,2	1,08	133,8
Éter Etílico (35%) - Éter de Petróleo (65%)	15,13	1,68	1,51	129,4
Solvente Éter	15,15	1,14	1,03	134,3

### 5.3. Resultados para o Método de ANDRADE *et al.* (2011)

Utilizando-se a modelagem I, na qual a afinidade a fase móvel foi calculada a partir da razão entre o RED em relação a fase móvel, pelo RED em relação a fase estacionária, foi obtida a ordem de eluição de cada componente.

Para o método de ANDRADE *et al.* (2011) a ordem de eluição encontrada pelo estudo teórico foi de que na extração com n-hexano seria extraído primeiramente o TAG e logo em seguida o EsMAG. Como o estudo lida apenas com ordem de eluição, fixou-se o TAG saindo na primeira eluição e o EsMAG permanecendo no cartucho para a próxima eluição. O valor da razão de RED pode ser encontrado no **Apêndice C – Figura 1**.

Na extração com a segunda fase móvel, o primeiro componente eluído pelo modelo usado foi o MAG, seguido do EsMAG e por último o DAG, como descrito na **Tabela 11**.

**Tabela 11:** Resultados da Modelagem de Razão de REDs para ANDRADE *et al.* (2011)

Dados	Ordem de Eluição dos Componentes				Referência
	1º	2º	3º	4º	
Fase Estacionária	Aminopropilsilano				
Fase Móvel (Vol. Eluição)	n-Hexano (8-12mL)	2 Clorofórmio:1 Metanol (4 mL)			Andrade <i>et al.</i> (2011)
Componente Eluído (Experimental)	EsMAG	MAG, DAG, TAG			
Componente Eluído (Teórico)	TAG	MAG	EsMAG	DAG	Presente Estudo

Para a modelagem II, a qual foi considerada a diferença entre o RED da fase móvel para o RED da fase estacionária, temos ordem de eluição igual a encontrada na modelagem I (baseada na razão entre REDs) para o caso da primeira eluição. Dessa forma, o TAG seria o primeiro componente eluído em vez do EsMAG.

Para a eluição com a segunda fase móvel, é possível notar uma mudança em relação à modelagem da razão. Para a modelagem da subtração, o primeiro componente eluído segue sendo o MAG, porém em sequência temos a extração do DAG e por último o EsMAG, conforme apresentado na **Tabela 12**.

**Tabela 12:** Resultados da Modelagem de Subtração de REDs para ANDRADE *et al.* (2011)

Dados	Ordem de Eluição dos Componentes				Referência
	1º	2º	3º	4º	
Fase Estacionária	Aminopropilsilano				
Fase Móvel (Vol. Eluição)	n-Hexano (8-12mL)	2 Clorofórmio:1 Metanol (4 mL)			Andrade <i>et al.</i> (2011)
Componente Eluído (Experimental)	EsMAG	MAG, DAG, TAG			
Componente Eluído (Teórico)	TAG	MAG	DAG	EsMAG	Presente Estudo



Como discutido em tópico anterior, não é possível a partir do estudo de ANDRADE *et al.* 2011 distinguir a ordem de eluição na segunda fase móvel, sendo assim impossível definir se há consistência entre a metodologia experimental e a metodologia proposta por esse estudo. Todos os valores da subtração de REDs encontram-se no **Apêndice C – Figura 2**.

Pode-se analisar que o MAG e o DAG eluem apenas na segunda fase móvel, clorofórmio:metanol (2:1), tanto no método experimental quanto no modelo teórico proposto.

Entretanto, pode-se perceber que em ambas as metodologias, razão e subtração, o analito TAG apresenta incongruência com o resultado experimental, porque esse teria a maior afinidade ao n-hexano entre os analitos do presente estudo, sendo teoricamente o primeiro a eluir, diferentemente do exposto na prática.

O EsMAG também não apresentou resultados teóricos igual aos resultados experimentais, entretanto ele seria o segundo componente eluído tanto para razão quanto para subtração, caso a eluição com n-hexano extraísse mais de um analito.

Essa extração no cartucho de aminopropilsilano envolvendo o EsMAG e o TAG será estudada algumas vezes durante esse trabalho. Analisando detalhadamente os parâmetros desses dois analitos, pode-se perceber que os parâmetros de dispersão  $\delta_D$  são similares, assim como os parâmetros de polaridade  $\delta_P$ , tendo uma disparidade maior entre os parâmetros da ligação de hidrogênio  $\delta_H$ , de apenas 0,9. Essa similaridade dos parâmetros faz com que os resultados dos REDs sejam sempre próximos, podendo ser uma fonte de erro do modelo teórico.

#### **5.4. Resultados para o Método de MUNIZ (2016)**

A metodologia de MUNIZ (2016) apresenta os mesmos eluentes e fase móvel do método anterior, todavia, esse método estuda também a extração dos gliceróis livres (GL).

Usando a razão dos REDs para esse estudo teremos que, na primeira fase, o TAG seria extraído, enquanto o resultado teórico da segunda eluição mostra que o GL é o primeiro a ser extraído, seguido do MAG, EsMAG e DAG, respectivamente (**Tabela 13**).

**Tabela 13:** Resultados da Modelagem de Razão de REDs para MUNIZ (2016)

Dados	Ordem de Eluição dos Componentes					Referência
	1º	2º	3º	4º	5º	
Fase Estacionária	Aminopropilsilano					
Fase Móvel (Vol. Eluição)	n-Hexano (3mL)	2 Clorofórmio:1 Metanol (8 mL)				Muniz (2016)
Componente Eluído (Experimental)	EsMAG	MAG, DAG, TAG, GL				
Componente Eluído (Teórico)	TAG	GL	MAG	EsMAG	DAG	Presente Estudo

Para metodologia teórica baseada na diferença entre os REDs, é possível observar que, novamente, na primeira eluição teremos a extração do TAG, porém na subtração pode-se perceber uma inversão na ordem do quarto e quinto componentes extraídos. Sendo assim, o DAG seria separado antes do EsMAG e o GL e o MAG se mantêm como segundo e terceiro componentes extraídos, conforme exposto na **Tabela 14**.

**Tabela 14:** Resultados da Modelagem de Subtração de REDs para MUNIZ (2016)

Dados	Ordem de Eluição dos Componentes					Referência
	1º	2º	3º	4º	5º	
Fase Estacionária	Aminopropilsilano					
Fase Móvel (Vol. Eluição)	n-Hexano (3 mL)	2 Clorofórmio:1 Metanol (8 mL)				Muniz (2016)
Componente Eluído (Experimental)	EsMAG	MAG, DAG, TAG, GL				
Componente Eluído (Teórico)	TAG	GL	MAG	DAG	EsMAG	Presente Estudo

No geral, o resultado de MUNIZ (2016) passa por situações semelhantes aos resultados de ANDRADE *et al.* (2011).

O TAG é o primeiro eluído tanto usando a razão quanto a subtração nos modelos teóricos, enquanto o modelo experimental demonstra que o EsMAG deveria ser o primeiro eluído. Como mencionado anteriormente, essa eluição do EsMAG e do TAG com fase móvel de n-hexano em cartucho de aminopropilsilano tiveram resultados muito próximos devido aos parâmetros de solubilidade de Hansen dos analitos serem muito próximos.

Quanto ao EsMAG há uma diferença em relação ao resultado de ANDRADE *et al.* (2011) já que, nessa metodologia, há a inserção do glicerol livre (GL). O GL na metodologia de razão teria um valor de 1,30 contra 1,33 do EsMAG, sendo assim o EsMAG seria apenas o terceiro na ordem de eluição em n-hexano, e para a subtração o EsMAG continuaria sendo o segundo componente em ordem de eluição.

Quanto à segunda fase, a metodologia continua sem conseguir diferenciar a ordem de eluição dos analitos, apesar dos cromatogramas em MUNIZ (2016) citados anteriormente mostrarem que o MAG sai majoritariamente na primeira eluição de 2 mL de clorofórmio:metanol (2:1), não é possível afirmar que o MAG é eluído antes dos outros analitos. Portanto, não podemos confirmar se há ou não consistência na ordem de eluição dos outros analitos, podendo somente avaliar que o MAG, o DAG e o GL saem na segunda fase móvel conforme determina o método experimental.

Os valores dos RED considerados para análise da ordem de eluição para o método de MUNIZ (2016) são apresentados no **Apêndice C – Figuras 3 e 4**.

### **5.5. Resultados para o Método de MARTINS (2017)**

Para a metodologia de MARTINS (2017) temos o estudo feito em dois cartuchos distintos de extração em fase sólida, sendo o primeiro composto por fase estacionária de sílica-gel e o segundo por fase estacionária de aminopropilsilano.

Para o cartucho de sílica-gel, empregando-se a metodologia da razão observa-se que a eluição com fase móvel de 10% éter etílico em éter de petróleo, extrai EsMAG e TAG simultaneamente. Já na segunda eluição a fase móvel é alterada para 35%

éter etílico em éter de petróleo e o modelo teórico indica a extração do DAG, restando apenas o MAG a ser extraído na última eluição, com éter etílico.

A segunda fase estacionária é utilizada para a separação do EsMAG e TAG provenientes da primeira eluição, feita no cartucho de sílica-gel. Desse modo, utilizando-se o cartucho de aminopropilsilano, o TAG é extraído com n-hexano e em seguida extrai-se o EsMAG com a mistura de clorofórmio:metanol (2:1). Os resultados para esta modelagem encontram-se expostos na **Tabela 15**.

**Tabela 15:** Resultados da modelagem de Razão de REDs para MARTINS (2017)

Dados	Ordem de Eluição dos Componentes					Referência
	1º	2º	3º	4º	5º	
Fase Estacionária	Sílica-Gel			Aminopropilsilano		
Fase Móvel (Vol. Eluição)	10% Etil Éter em Éter de Petróleo (11 mL)	35% Etil Éter em Éter de Petróleo (8 mL)	Éter Etilico (15 mL)	n-Hexano (3 mL)	2 Clorofórmio:1 Metanol (8 mL)	Martins (2017)
Componente Eluído (Experimental)	EsMAG + TAG	DAG	MAG	EsMAG	TAG	
Componente Eluído (Teórico)	EsMAG + TAG	DAG	MAG	TAG	EsMAG	Presente Estudo

Pela metodologia da subtração é possível perceber resultados iguais aos da razão. No cartucho de sílica-gel teremos o EsMAG e o TAG saindo na primeira fração com o eluente sendo uma solução de 10% éter etílico em éter de petróleo, o DAG sendo extraído na segunda fração com 35% éter etílico em éter de petróleo e o MAG sendo isolado com éter etílico.

Da mesma forma, ao analisarmos pelo modelo teórico da subtração a separação do TAG e EsMAG provenientes da primeira fração, vemos que o TAG será eluído antes em n-hexano, restando apenas o EsMAG a ser eluído pela mistura de clorofórmio:metanol, conforme **Tabela 16**.

**Tabela 16:** Resultados da Modelagem de Subtração de REDs para MARTINS (2017)

Dados	Ordem de Eluição dos Componentes					Referência
	1º	2º	3º	4º	5º	
Fase Estacionária	Sílica-Gel			Aminopropilsilano		
Fase Móvel (Vol. Eluição)	10% Etil Éter em Éter de Petróleo (11 mL)	35% Etil Éter em Éter de Petróleo (8 mL)	Éter Etilico (15 mL)	n-Hexano (3 mL)	2 Clorofórmio:1 Metanol (8 mL)	Martins (2017)
Componente Eluído (Experimental)	EsMAG + TAG	DAG	MAG	EsMAG	TAG	
Componente Eluído (Teórico)	EsMAG + TAG	DAG	MAG	TAG	EsMAG	Presente Estudo

Comparativamente, os métodos teóricos possuem exatamente a mesma ordem de eluição, e quando confrontados com o método experimental apresentam alguns resultados concordantes.

Para o cartucho de sílica-gel os resultados foram totalmente convergentes com a ordem de eluição apresentada anteriormente para esse método experimental, com a extração do EsMAG e TAG na primeira fração, DAG isolado na segunda e o MAG isolado na terceira fração.

No entanto, quando a metodologia se assemelha às de MUNIZ (2016) e ANDRADE *et al.* (2011), temos que a ordem de eluição experimental é de que o EsMAG seria eluído no n-hexano e o TAG na mistura de clorofórmio:metanol (2:1), porém a metodologia teórica assim como nos outros métodos apresenta como resultado o TAG com maior afinidade ao n-hexano que o EsMAG, invertendo a ordem de eluição experimental. É possível que essa divergência ocorra pelo fato dos parâmetros de solubilidade de Hansen do EsMAG e do TAG serem muito semelhantes.

Os valores dos REDs para o método de MARTINS (2017) são apresentados no **Apêndice C – Figura 5 e 6.**

## 5.6. Resultados para o Método de COZENDEY *et al.* (2021)

A metodologia teórica da razão de REDs aplicada para o modelo de COZENDEY *et al.* (2021) no cartucho de aminopropilsilano, considerando a fase móvel sendo a mistura de éter de petróleo:25% éter etílico em éter de petróleo:éter etílico (6:17:20), apresenta uma ordem de eluição onde o TAG é o primeiro eluído, o EsMAG é o segundo, o GL é o terceiro e o MAG o quarto, conforme apresentado na **Tabela 17**.

Apesar de o método considerar que apenas quatro componentes foram eluídos nessa primeira fase móvel, para esse modelo da razão será considerada a extração do DAG como o quinto componente, pelo fato do analito apresentar uma razão de RED superior a 15, quando eluída numa solução aquosa de ácido sulfúrico 5mM.

**Tabela 17:** Resultados da Modelagem de Razão de REDs para COZENDEY *et al.* (2021)

Dados	Ordem de Eluição dos Componentes					Referência
	1 <sup>o</sup>	2 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>	4 <sup>o</sup>	5 <sup>o</sup>	
Fase Estacionária	Aminopropilsilano					
Fase Móvel (Vol. Eluição)	Éter de Petróleo: 25% Etil Éter em Éter de Petróleo: Etil Éter (6:17:20) (43 mL)			H2SO4 5mM (2 mL)		Cozendey <i>et al.</i> (2021)
Componente Eluído (Experimental)	EsMAG, MAG, DAG TAG			GL		
Componente Eluído (Teórico)	TAG	EsMAG	GL	MAG + DAG		Presente Estudo

Quando aplicada a metodologia teórica da subtração (**Tabela 18**), observa-se que a ordem de eluição é distinta do modelo da razão. Para essa metodologia, o primeiro analito eluído seria o TAG, seguido do EsMAG, DAG e MAG, respectivamente. Restando isolado no cartucho apenas o GL, o qual apresenta forte afinidade à solução aquosa de ácido sulfúrico 5mM, sendo o quinto na ordem de eluição.

**Tabela 18:** Resultados da Modelagem de Subtração de REDs para COZENDEY *et al.* (2021)

Dados	Ordem de Eluição dos Componentes					Referência
	1 <sup>o</sup>	2 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>	4 <sup>o</sup>	5 <sup>o</sup>	
Fase Estacionária	Aminopropilsilano					
Fase Móvel (Vol. Eluição)	Éter de Petróleo: 25% Etil Éter em Éter de Petróleo: Etil Éter (6:17:20) (43 mL)				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5mM (2 mL)	Cozendey <i>et al.</i> (2021)
Componente Eluído (Experimental)	EsMAG, MAG, DAG TAG				GL	
Componente Eluído (Teórico)	TAG	EsMAG	DAG	MAG	GL	Presente Estudo

Entre os dois modelos teóricos pode-se perceber a diferença entre os resultados ao comparar com o modelo prático. Experimentalmente, o modelo de COZENDEY *et al.* (2021) visa isolar o GL, porém ele não se preocupa com a ordem de eluição dos outros analitos. Sendo assim, não é possível comparar os resultados do TAG, EsMAG, DAG e MAG que saem na primeira fase móvel.

O método da razão apresenta incongruência com relação ao glicerol livre, já que ele apresenta a terceira ordem de eluição entre todos os analitos, sendo assim extraído na primeira fase móvel enquanto o experimental o retém para segunda fase móvel.

O método da subtração demonstra congruência com o método experimental, apesar de não ter como estimar a separação dos analitos da primeira fase móvel todos apresentam eluição entre a primeira e a quarta ordem, isolando o GL para quinta ordem, já que apresenta forte interação com a segunda fase móvel.

Os valores usados para analisar a ordem de eluição encontram-se no **Apêndice C – Figuras 7 e 8.**

## 5.7. Modulação de Fase Móvel para o Método ANDRADE *et al.* 2011

Para padronização quantitativa das análises a seguir, algumas medidas foram definidas para identificar a eluição de cada componente na fase móvel analisada e para cada proporção definida no estudo.

Por exemplo, se a diferença do RED entre as duas curvas for maior do que 1 na determinada proporção, esses analitos não são extraídos ao mesmo tempo, sendo assim, nos casos em que foram analisados a proporção da mistura para o isolamento do GL, foi selecionado o ponto em que apresentou resultado maior ou igual a 1 na diferença entre o RED do GL e do acilglicerol de maior RED.

Para o caso de eluir todos os 4 analitos, o ponto ótimo será o que apresentar menor RED máximo entre todos os componentes.

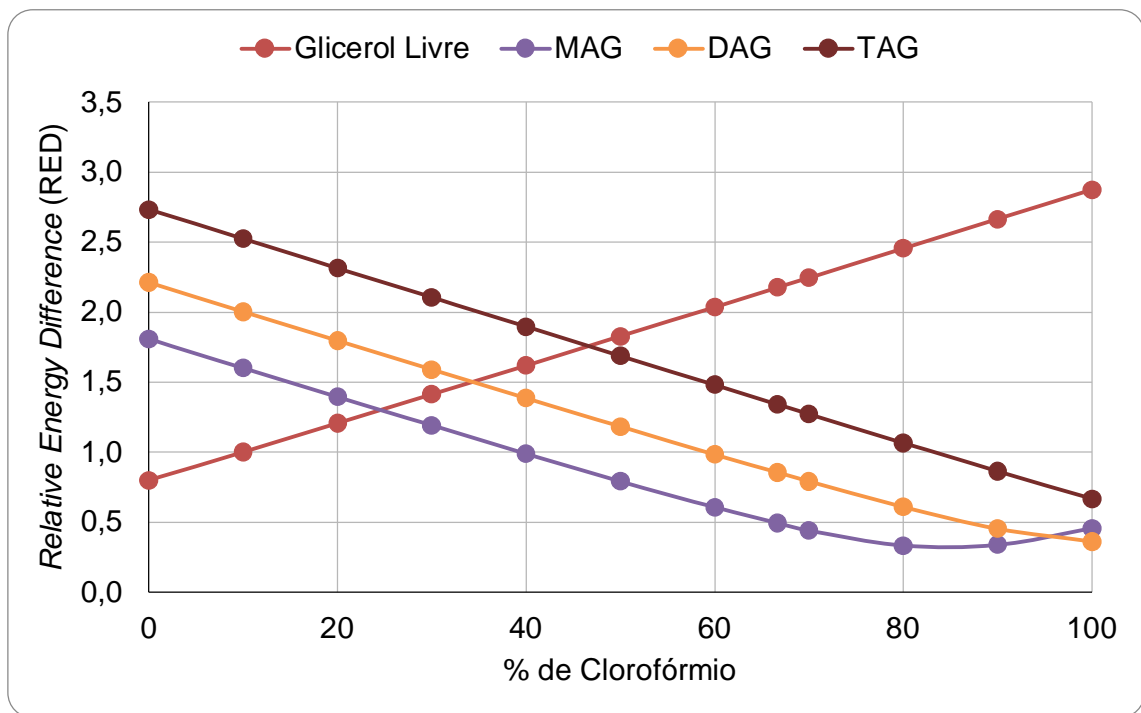
### 5.7.1. Mistura Clorofórmio:Metanol

A mistura de clorofórmio:metanol na proporção (2:1) é a mistura usada como fase móvel para os métodos de ANDRADE *et al.* (2011), MUNIZ (2016) e MARTINS (2017), apesar da especificidade de cada metodologia para separação dos analitos.

A discussão sobre a modulação dessa fase móvel é avaliando a extração mais para os métodos de ANDRADE *et al.* (2011) e MUNIZ (2016), pelo fato de que em MARTINS (2017) há apenas um analito presente no cartucho quando usa-se essa mistura.

Considerações feitas, o crescimento percentual de clorofórmio na mistura demonstra uma evolução favorável a eluição dos acilgliceróis, MAG, DAG e TAG, pelo RED relacionado a esses analitos diminuir. No entanto os gliceróis livres apresentam comportamento contrário, sendo assim desfavorável ao crescimento percentual de clorofórmio na mistura, como visto na **Fig. 10**.





**Figura 10:** Modulação da mistura Clorofórmio:Metanol e os REDs em relação aos analitos.

A mistura de proporção 2:1 utilizada nas bibliografias referenciadas apresenta diferença de RED de 0,84, sendo possível a eluição de todos os componentes segundo critério adotado. Apesar disso, pela análise da figura, o ponto de proporção de 50% de clorofórmio apresenta ser um ponto melhor para eluição de todos os analitos ao mesmo tempo, nesse ponto o RED máximo é 1,83 do glicerol livre.

No caso em que a intenção é isolar o GL, como descrito na metodologia de (COZENDEY *et al.*, 2021), a modelagem apresenta que misturas de 80% ou mais de clorofórmio seriam boas fases móveis para eluir apenas os acilgliceróis, restando apenas o GL no cartucho da extração em fase sólida. Em termos quantitativos, nesse ponto a diferença de REDs é de 1,39.

### 5.7.2. Mistura Acetona:Metanol

A primeira opção à fase móvel proposta seria a substituição do clorofórmio pela acetona, mantendo o metanol como o álcool da mistura.

Dessa forma pode-se perceber que a tendência de que quanto maior a proporção de acetona na mistura sua resposta será similar ao clorofórmio, apresentado na **Fig.**

11, sendo assim, em casos de proporção 80% de acetona e 20% metanol, seriam situações ótimas para isolar o GL.

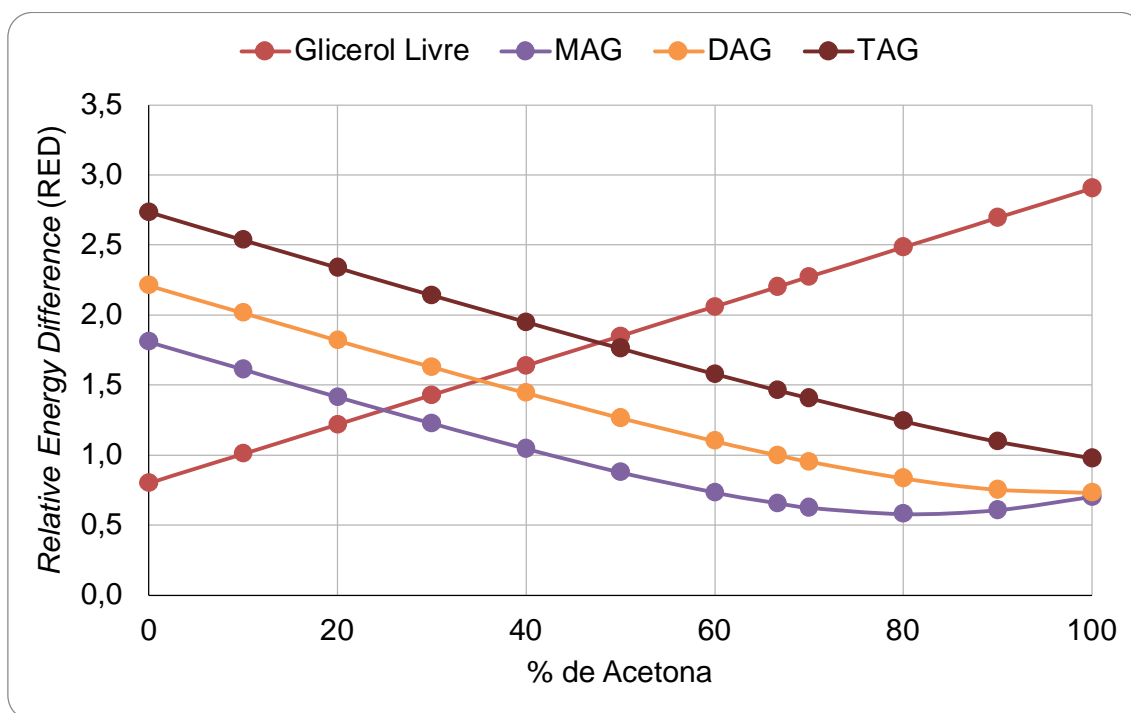


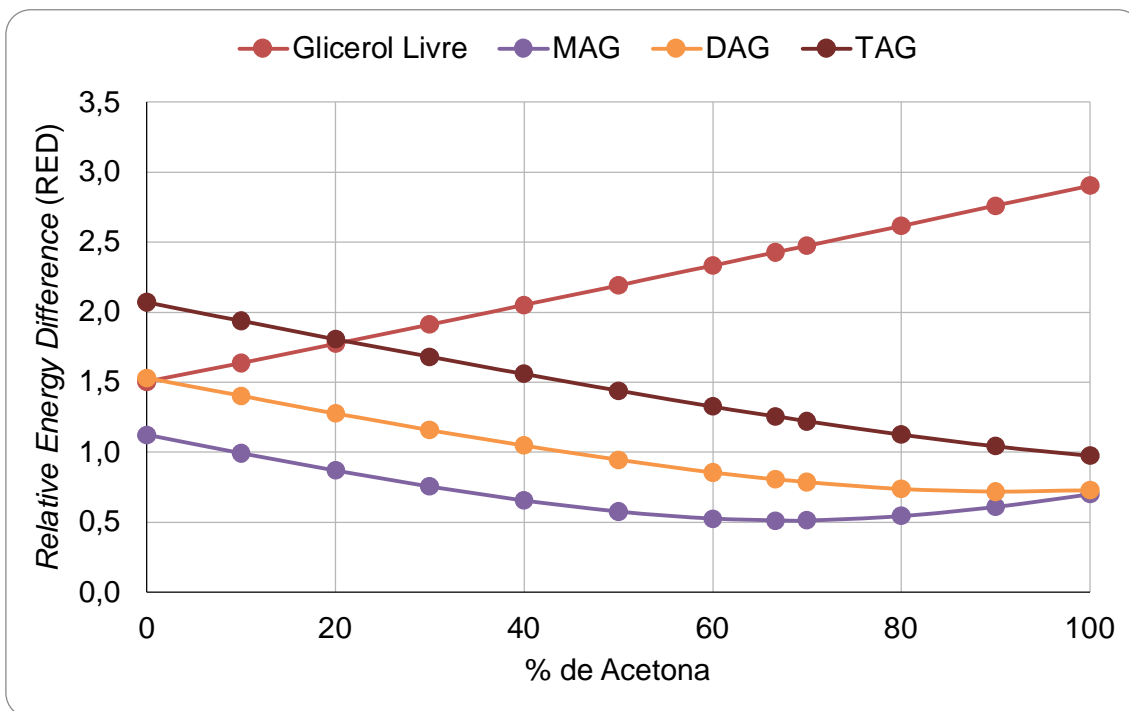
Figura 11: Modulação da mistura Acetona:Metanol e os REDs em relação aos analitos

Para extração de todos os analitos ao mesmo tempo, novamente a proporção de 50% acetona se assemelha a ser a fração em que os analitos tem maior probabilidade de serem todos eluídos junto. Porém a proporção de 2:1, como nas referências bibliográficas, também demonstra ter um resultado satisfatório para extração de todos os analitos presentes no cartucho a partir dos termos estabelecidos.

### 5.7.3. Mistura Acetona:Etanol

Nessa modulação além da substituição do clorofórmio pela acetona, também foi estudada a substituição do metanol pelo etanol, sendo assim a fase móvel será constituída por uma mistura de acetona:etanol.

Nesse caso a tendência da separação dos analitos continua seguindo a mesma lógica que a vista na mistura de referência, isso é, quanto menor for a proporção de álcool na mistura, maior será a eluição dos acilgliceróis, levando ao isolamento do GL, como visto na Fig. 12.



**Figura 12:** Modulação da mistura Acetona:Etanol e os REDs em relação aos analitos

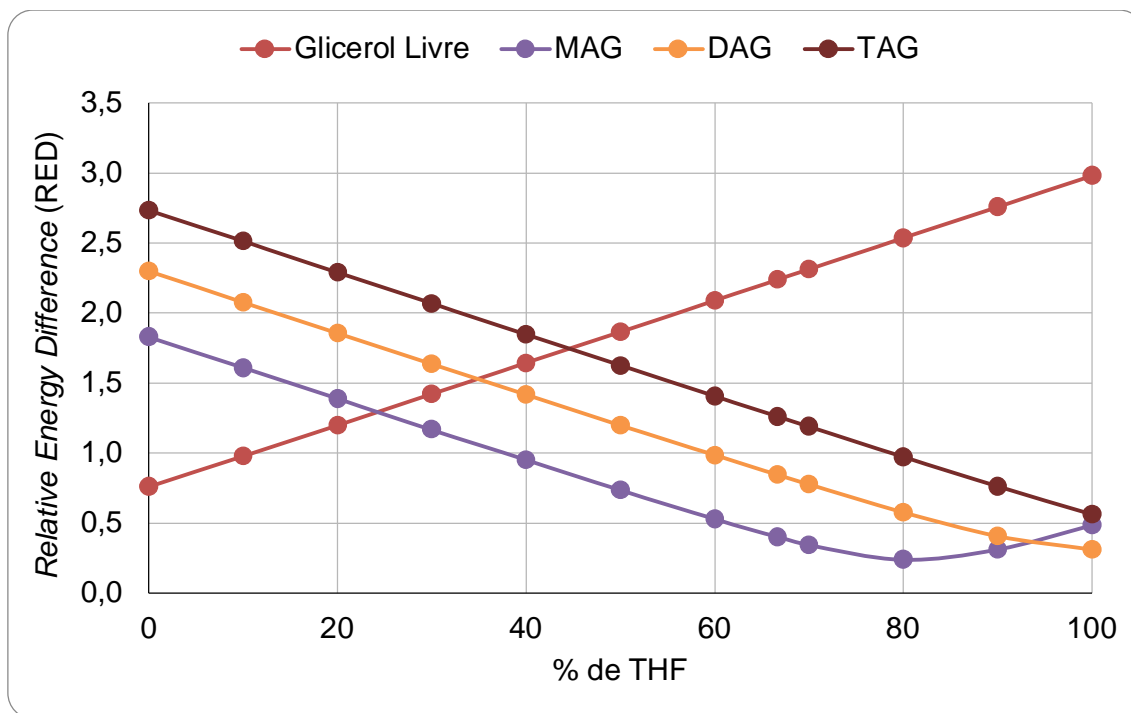
A presença do etanol faz com que as proporções visualizadas na mistura de acetona:metanol sejam diferentes, graficamente observa-se que a proporção ótima para retirada dos 4 analitos seria próximo a apenas 20% de acetona na mistura, tendo assim a proporção (1:4) de acetona:metanol. A proporção usada por (ANDRADE *et al.*, 2011) não apresentaria o mesmo resultado, diferença de RED 1,17, até por se tratar de dois solventes distintos dos originais.

Para o isolamento do GL o gráfico também apresenta um deslocamento, em proporções dessa mistura acima de (3:2), diferença dos RED é igual a 1,00, demonstram que a tendência é de ocorrer a extração apenas dos acilgliceróis, retendo o GL no cartucho.

#### 5.7.4. Mistura THF:Metanol

Substituindo o clorofórmio pelo tetraidrofurano (THF) tem-se a percepção gráfica de que o comportamento da modulação se mantém similar aos estudados anteriormente, conforme observa-se na **Fig. 13**.

Quanto maior for a porcentagem de THF nessa mistura, maior será a possibilidade de isolar o glicerol livre, no entanto para a fase móvel de THF:metanol a proporção de 70% THF já apresenta diferença de RED de 1,12, sendo uma proporção recomendada para retenção do GL.



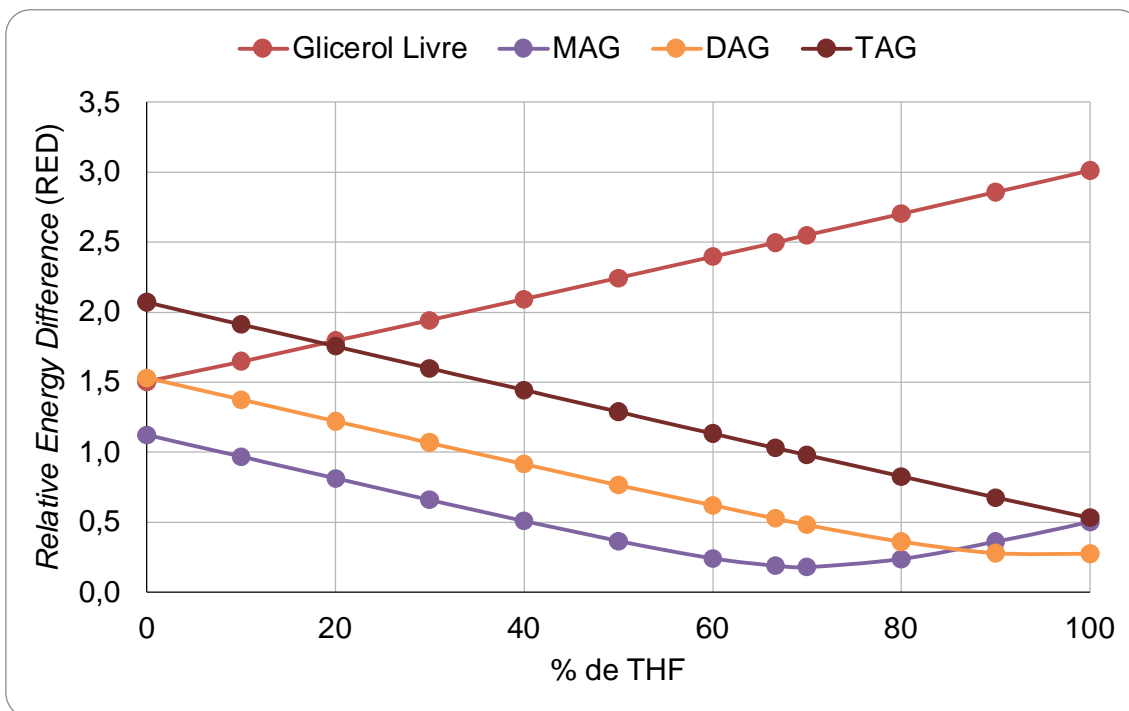
**Figura 13:** Modulação da mistura THF:Metanol e os REDs em relação aos analitos

A proporção 2:1, neste caso, tem a diferença de RED em 0,98. Em termos simples dos critérios estabelecidos é um ponto em que a separação dos 4 analitos seria possível, no entanto, a proporção que otimizaría essa eluição seria tanto a de 40% THF, RED máximo de acilglicerol de 1,85, ou 50% THF, RED máximo de 1,86.

### 5.7.5. Mistura THF: Etanol

A substituição dupla de clorofórmio:metanol pra THF:etanol apresenta a mesma tendência estudada nos outros casos anteriores. A adição do solvente menos polar da mistura faz com que o isolamento do GL seja facilitado.

Percebe-se também que a substituição do álcool faz com que o comportamento gráfico seja mais similar ao visto na mistura acetona:etanol.



**Figura 14:** Modulação da mistura THF:Etanol e os REDs em relação aos analitos

Na **Fig. 14** percebe-se novamente que a mudança de ambos os solventes impacta na mudança da proporção original que era 2:1, nesse ponto a distância dos REDs é de 1,47, impossibilitando a eluição de todos os componentes juntos. Sendo assim, a proporção encontrada para eluição de todos os contaminantes do biodiesel foi a de 20% THF e 80% etanol.

O isolamento do GL ocorre a partir da proporção em que a mistura apresenta 60% de THF e 40% de etanol, ponto em que a diferença de RED entre o GL e o TAG é de 1,27.

## 6. CONCLUSÕES

O método de predição de ordem de eluição a partir dos parâmetros de solubilidade de Hansen se mostrou eficiente em algumas metodologias como (MARTINS, 2017) e (COZENDEY *et al.*, 2021), nos quais os resultados teóricos tiveram maior proximidade aos resultados experimentais.

No entanto, não podemos confirmar nem excluir a assertividade dessa metodologia de um modo geral, uma vez que, durante a realização desse estudo, o mundo foi impactado pela pandemia da COVID-19, o que impossibilitou a presença de estudos práticos em laboratório. Sendo assim, os parâmetros do cartucho de aminopropilsilano foram aproximados pela molécula de 3-silil-1-aminopropil, o que pode ter sido uma possível fonte de erro para a separação, principalmente, do EsMAG e do TAG nas metodologias de (ANDRADE *et al.*, 2011), (MUNIZ, 2016) e (MARTINS, 2017).

Para a modelagem matemática, o modelo estudado a partir da subtração dos REDs apresentou resultados ligeiramente melhores do que o modelo com a razão de REDs. Portanto, pode-se concluir que ambas as metodologias devem continuar sendo analisadas, visto que os métodos demonstraram uma capacidade satisfatória de previsão da ordem de eluição dos analitos.

Para a modulação da fase móvel, os resultados demonstram que a proporção de clorofórmio:metanol (2:1) utilizada por (ANDRADE *et al.* 2011) é, de fato, uma mistura mais adequada para eluição dos acilgliceróis. Para (MUNIZ, 2016) a mesma proporção possibilita a eluição dos GL além dos acilgliceróis, todavia, a otimização por via dos REDs demonstra que, teoricamente, a proporção 1:1 poderia facilitar a eluição de todos os contaminantes.

Para a substituição dos componentes da mistura por solventes mais ambientalmente seguros, percebe-se que a substituição do clorofórmio por acetona ou THF não traz grandes impactos à proporção selecionada (2:1). No entanto, a substituição do metanol para etanol causa um grande impacto à proporção usada nos trabalhos experimentais, sendo assim, a mistura deveria contar com uma porção superior de álcool do que o outro componente. Nos casos estudados neste trabalho a proporção ideal seria de aproximadamente 1:4, tanto para misturas acetona:etanol

quanto para THF:etanol. A validação prática dessas substituições permitiria que a metodologia fosse mais utilizada em campo, por não ter a preocupação inerente a volatilidade do clorofórmio.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

O modelo apresentado no presente estudo demonstrou resultados suficientes para ser considerado promissor, incentivando, desta forma, o prosseguimento e aprofundamento da pesquisa, em vista de obter maiores informações a respeito da assertividade do método proposto.

Para tal, faz-se necessária a certificação experimental de alguns parâmetros de solubilidade de Hansen, como por exemplo os do cartucho de aminopropilsilano.

A avaliação de extrações em fase sólida que não estejam relacionadas à extração dos contaminantes do biodiesel também pode vir a ser interessante, visando expandir e validar o modelo proposto, a partir da obtenção de novos dados de fases estacionárias e fases móveis distintas.

A partir de uma base de dados mais extensa, considera-se válida a investigação dos resultados das diferentes extrações em fase sólida avaliadas pelos HSPs com objetivo de encontrar semelhança a algum modelo matemático e, conseqüentemente, viabilizar a predição do conjunto ideal de adsorvente e eluente para extrair compostos de interesse de forma prática e eficaz.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, Steven; HANSEN, Charles M. Hansen solubility parameters in practice. Hansen-Solubility, 2008.

ANDRADE, D. F. et al. Separation of acylglycerols from biodiesel by high performance liquid chromatography and solid-phase extraction. Revista Virtual de Química, v. 3, p. 452-466, 2011.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25 DE AGOSTO DE 2014. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-45-2014?origin=instituicao&q=45/2014> (Acesso em 8 de dezembro de 2021).

Biodiesel. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 23 out. 2021.

BATISTA, M. M.; GUIRARDELLO, R; KRÄHENBÜHL, M. A. Determination of the solubility parameters of biodiesel from vegetable oils. Energy & fuels, v. 27, n. 12, p. 7497-7509, 2013.

BATISTA, Matheus M.; GUIRARDELLO, Reginaldo; KRÄHENBÜHL, Maria A. Determination of the Hansen solubility parameters of vegetable oils, biodiesel, diesel, and biodiesel–diesel blends. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 92, n. 1, p. 95-109, 2015.

BIELICKA-DASZKIEWICZ, K. et al. Role of Hansen solubility parameters in solid phase extraction. Journal of Chromatography A, v. 1217, n. 35, p. 5564-5570, 2010.

BOWMAN, M.; HOLLIGOSS, D.; RASMUSSEN, S.; Biodiesel: A renewable and biodegradable fuel. Hydrocarbon Processing. p. 103-106, 2006.

CARDOSO, T. Separação e Isolamento de Acilgliceróis do Biodiesel por Extração em Fase Sólida (EFS) e Caracterização por Cromatografia (Trabalho de Conclusão de Curso), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CHLOROFORM, 30 de Outubro de 2019, The Nacional Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0127.html>> (Acesso em 27/02/2022).

COSTA, ROBERTA P. M. DA et al. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL EM DIESEL EMPREGANDO O ENSAIO COLORIMÉTRICO DO ÁCIDO HIDROXÂMICO. Química Nova [online]. 2015, v. 38, n. 4 [Acessado 21 Fevereiro 2022] , pp. 563-569. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150039>>. ISSN 1678-7064. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150039>.

COZENDEY, Daniel et al. Quantitative analysis of free glycerol in biodiesel using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. Microchemical Journal, v. 168, p. 106347, 2021.

CNPE. Conselho Nacional de Política Energética. RESOLUÇÃO CNPE Nº 16, DE 06 DE SETEMBRO DE 2021 DOU 13/09/2021

DA COSTA, Roberta Perroni Marouço et al. Simultaneous Analysis of Mono-, Di-, Triacylglycerols, and Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel by Size-Exclusion Chromatography. European Journal of Lipid Science and Technology, v. 123, n. 12, p. 2100069, 2021.

DE VASCONCELOS, F. V. C.; de Souza, P. F. B., Jr.; Pimentel, M. F.; Pontes, M. J. C.; Pereira, C. F. Using Near-Infrared Overtone Regions to Determine Biodiesel Content And Adulteration Of Diesel/Biodiesel Blends With Vegetable Oils. Anal. Chim. Acta 2012, 716, 101–107.

Decreto-Lei 11.097/2005 DOU 14/01/2005, Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/lei/l11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/l11097.htm)> (Acesso 8 dez. 2021)

FERNANDES, D. D. S.; Gomes, A. A.; da Costa, G. B.; da Silva, G. W. B.; Veras, G. Determination of biodiesel content in biodiesel/diesel blends using NIR and visible spectroscopy with variable selection. *Talanta* 2011, 87, 30–34.

FUJIWARA, Nobuyuki; YAMAMOTO, Hideki. Evaluation of adsorption of organic solvents to modified hydrophobic silica adsorbents based on Hansen solubility parameter. *Separation and Purification Technology*, v. 210, p. 907-912, 2019.

GAIŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 50, p. 78-84, Outubro 2013.

HANSEN, Charles M. The three dimensional solubility parameter. *Danish Technical: Copenhagen*, v. 14, 1967.

HANSEN, Charles M. 50 Years with solubility parameters—past and future. *Progress in organic coatings*, v. 51, n. 1, p. 77-84, 2004.

HANSEN, Charles M. Hansen solubility parameters: a user's handbook. CRC press, 2007.

HILDEBRAND, Joel H. A critique of the theory of solubility of non-electrolytes. *Chemical reviews*, v. 44, n. 1, p. 37-45, 1949.

JARDIM, I. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. *Scientia Chromatographica*, v.2, nº1, p.13-25, 2010.

LA PEÑA-GIL, De et al. Simplifying Hansen solubility parameters for complex edible fats and oils. *Food Biophysics*, v. 11, n. 3, p. 283-291, 2016.

LUETKMEYER, T. Determinação de glicerol livre e total em biodiesel utilizando a célula eletroquímica de oxigênio tipo Clark (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MARTINS, S. Desenvolvimento de métodos simples para o controle de qualidade do biodiesel (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

MATOS, Tais Santana et al. Determination of the Biodiesel Content on Biodiesel/Diesel Blends and Their Adulteration with Vegetable Oil by High-Performance Liquid Chromatography. *Energy & Fuels*, v. 33, n. 11, p. 11310-11317, 2019.

MONTEIRO, M. R.; Ambrozin, A. R. P.; Liao, L. M.; Ferreira, A. G. Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by <sup>1</sup>H NMR. *Fuel* 2009, 88, 691–696.

MUNIZ, R. Análise de acilgliceróis e determinação do teor de glicerol total em amostras de biodiesel por métodos enzimáticos e não cromatográficos, após separação e isolamento das principais classes constituintes por extração em fase sólida (Projeto Final de Curso), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

MUNIZ, Renan de Oliveira et al. Total glycerol analysis in biodiesel samples using solid phase extraction coupled with enzymatic-spectrophotometric determination. *Analytical Methods*, v. 11, n. 6, p. 767-773, 2019.

PAIVA, E. M.; Rohwedder, J. J. R.; Pasquini, C.; Pimentel, M. F.; Pereira, C. F. Quantification of biodiesel and adulteration with vegetable oils in diesel/biodiesel blends using portable near-infrared spectrometer. *Fuel* 2015, 160, 57–63.

PEREIRA, V. Parâmetros de Solubilidade de Hansen no Isolamento de Produtos de Alto Valor Agregado Presentes nos Asfaltenos (Projeto Final de Curso), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

PIMENTEL, M. F.; Ribeiro, G. M. G. S.; Cruz, R. S.; Stragevitch, L.; Pacheco-Filho, J. G. A.; Teixeira, L. S. G. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Microchem. J.* 2006, 82, 201–206.

SHIMAMOTO, G. G.; Bianchessi, L. F.; Tubino, M. Alternative method to quantify biodiesel and vegetable oil in diesel-biodiesel blends through <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Talanta* 2017, 168, 121– 125.

SIMPSON, N. Solid-phase extraction: principles, techniques, and applications. CRC press, 2000.

SOARES, I. P.; Rezende, T. F.; Pereira, R. D. C. C.; dos Santos, C. G.; Fortes, I. C. P. Determination of biodiesel adulteration with raw vegetable oil from ATR-FTIR data using chemometric tools. J. Braz. Chem. Soc. 2011, 22, 1229–1235.

SOUZA, Cristiane Gimenes et al. Analysis and Quantitation of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel by High-Performance Liquid Chromatography. Energy & Fuels, v. 32, n. 11, p. 11547-11554, 2018.

STEFANIS, Emmanuel; PANAYIOTOU, Costas. Prediction of Hansen solubility parameters with a new group-contribution method. International Journal of Thermophysics, v. 29, n. 2, p. 568-585, 2008.

TETRAHYDROFURAN, 4 de Dezembro de 2014, The Nacional Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Disponível em:<<https://www.cdc.gov/niosh/idlh/109999.html>> (Acesso em 27/02/2022).

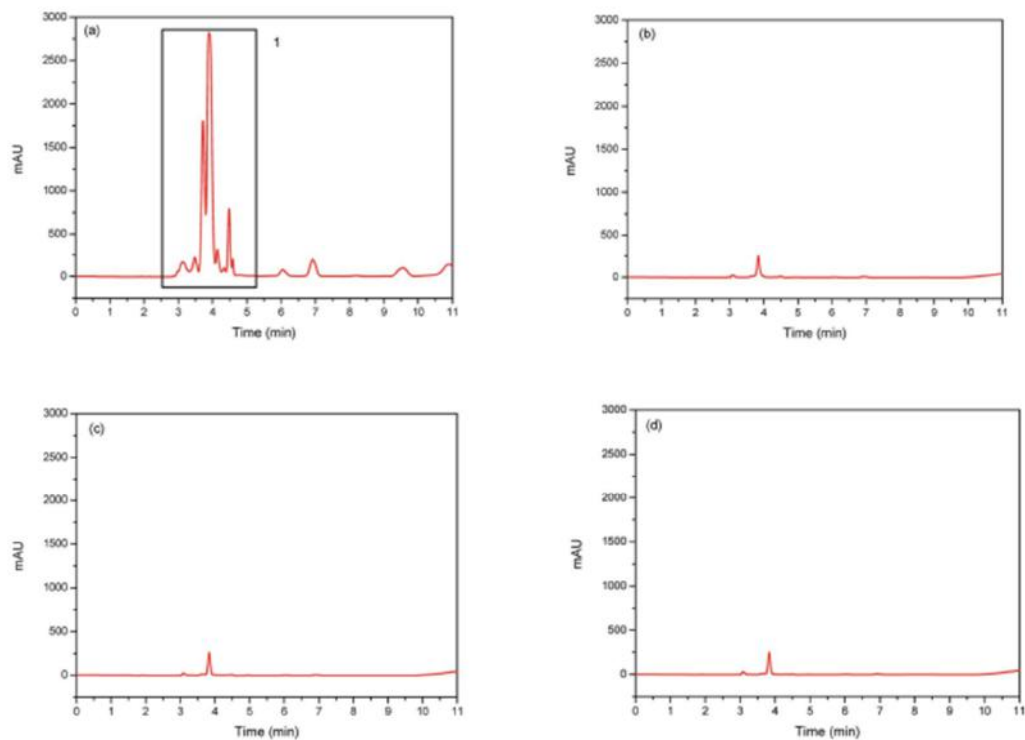
THURMAN, Earl Michael; MILLS, Margaret S. Solid-phase extraction: principles and practice. New York: Wiley, 1998.

VAN KREVELEN, D. W. Cohesive properties and solubility. Properties of polymers, p. 189-225, 1990.

WENG, Ming. Determination of the Hansen solubility parameters with a novel optimization method. Journal of Applied Polymer Science, v. 133, n. 16, 2016.

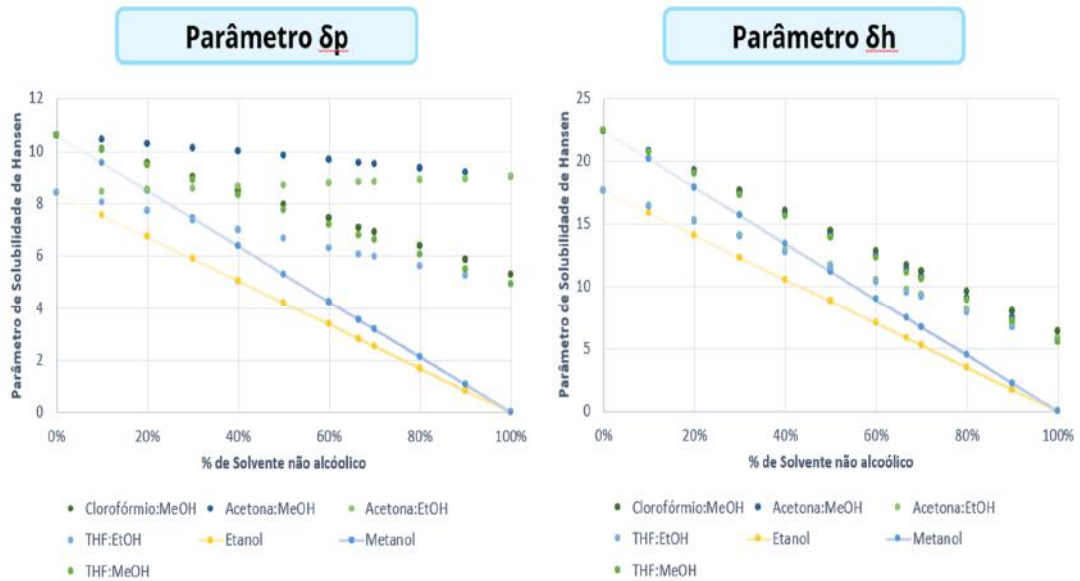
## 9. APÊNDICES

### APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS, OBTIDOS POR CLAE-FRNA, DE UMA AMOSTRA DE BIODIESEL DE REFERÊNCIA



**Figura 01:** Cromatograma (a) é obtido após eluição em 2 mL de clorofórmio:metanol (2:1 v/v); Cromatograma (b) após 4 mL da mistura clorofórmio:metanol (2:1 v/v); Cromatograma (c) e (d) são após a adição de 6 mL e 8mL da mistura clorofórmio:metanol (2:1 v/v) respectivamente.

### APÊNDICE B - EVOLUÇÃO DOS PARÂMETROS DE HANSEN PARA AS MISTURAS QUE COMPÕE AS FASES MÓVEIS



**Figura 01:** Evolução dos parâmetros de ligações polares ( $\delta_p$ ) e de forças de ligação de hidrogênio ( $\delta_h$ ) com a modulação da fase móvel.

### APÊNDICE C – REDs UTILIZADOS PARA ORDEM DE ELUIÇÃO

Fase 1 - Eluição em Hexano				
	RED <sub>m-a</sub> /RED <sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)			
Solvente/Fase Estacionária	EsMAG	MAG	DAG	TAG
Hexano/ Aminopropilsilano	1,33	3,10	5,66	1,13

Fase 2 - Eluição em Clorofórmio:Metanol			
	RED <sub>m-a</sub> /RED <sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)		
Solvente/Fase Estacionária	EsMAG	MAG	DAG
Clorofórmio:MeOH(2:1)/ Aminopropilsilano	2,83	1,14	5,08

**Figura 01:** Modelagem Razão de REDs para o método de ANDRADE *et al.* 2011.

<b>Fase 1 - Eluição em Hexano</b>				
	<b>RED<sub>m-a</sub>-RED<sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)</b>			
Solvente/Fase Estacionária	EsMAG	MAG	DAG	TAG
Hexano/ Aminopropilsilano	0,15	0,91	0,79	0,06

<b>Fase 2 - Eluição em Clorofórmio:Metanol</b>				
	<b>RED<sub>m-a</sub>-RED<sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)</b>			
Solvente/Fase Estacionária	EsMAG	MAG	DAG	
Clorofórmio:MeOH(2:1)/ Aminopropilsilano	0,80	0,06	0,69	

**Figura 02:** Modelagem Subtração de REDs para o método de ANDRADE *et al.* 2011.

<b>Fase 1 - Eluição em Hexano</b>					
	<b>RED<sub>m-a</sub>/RED<sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)</b>				
Solvente/Fase Estacionária	EsMAG	GL	MAG	DAG	TAG
Hexano/ Aminopropilsilano	1,33	1,30	3,10	5,66	1,13

<b>Fase 2 - Eluição em Clorofórmio:Metanol</b>				
	<b>RED<sub>m-a</sub>/RED<sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)</b>			
Solvente/Fase Estacionária	EsMAG	GL	MAG	DAG
Clorofórmio:MeOH(2:1)/ Aminopropilsilano	2,83	0,72	1,14	5,08

**Figura 03:** Modelagem Razão de REDs para o método de MUNIZ 2016.



<b>Fase 1 - Eluição em Hexano</b>					
	<b>RED<sub>m-a</sub>-RED<sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)</b>				
Solvente/Fase Estacionária	EsMAG	GL	MAG	DAG	TAG
Hexano/ Aminopropilsilano	0,15	0,91	0,91	0,79	0,06

<b>Fase 2 - Eluição em Clorofórmio:Metanol</b>				
	<b>RED<sub>m-a</sub>-RED<sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)</b>			
Solvente/Fase Estacionária	EsMAG	GL	MAG	DAG
Clorofórmio:MeOH(2:1)/ Aminopropilsilano	0,80	-0,83	0,06	0,69

**Figura 04:** Modelagem Subtração de REDs para o método de MUNIZ 2016.

### Fase 1 - 10% Etil Éter em Éter de Petróleo

Solvente/Fase Estacionária	RED <sub>m-a</sub> /RED <sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)			
	EsMAG	MAG	DAG	TAG
Etílico (10%): Éter/Silica-Gel	2,60	4,25	3,31	2,55

### Fase 2 - 35% Etil Éter em Éter de Petróleo

Solvente/Fase Estacionária	RED <sub>m-a</sub> /RED <sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)	
	MAG	DAG
Etílico (35%): Éter/Silica-Gel	1,09	0,56

### Fase 3 - Éter Etílico

Solvente/Fase Estacionária	RED <sub>m-a</sub> /RED <sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)
	MAG
Éter Etílico/Silica-Gel	0,70

### Fase 4 - Eluição em Hexano

Solvente/Fase Estacionária	RED <sub>m-a</sub> /RED <sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)	
	EsMAG	TAG
Hexano/Aminopropilsilano	1,33	1,13

### Fase 5 - Eluição em Clorofórmio:Metanol

Solvente/Fase Estacionária	RED <sub>m-a</sub> /RED <sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)
	EsMAG
Clorofórmio:MeOH(2:1)/Aminopropilsilano	2,83

Figura 05: Modelagem Razão de REDs para o método de MARTINS 2017.

### Fase 1 - 10% Etil Éter em Éter de Petróleo

Solvente/Fase Estacionária	RED <sub>m-a</sub> -RED <sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)			
	EsMAG	MAG	DAG	TAG
Etílico (10%): Éter/Silica-Gel	2,50	3,26	2,90	2,51

### Fase 2 - 35% Etil Éter em Éter de Petróleo

Solvente/Fase Estacionária	RED <sub>m-a</sub> -RED <sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)	
	MAG	DAG
Etílico (35%): Éter/Silica-Gel	0,09	-0,55

### Fase 3 - Éter Etílico

Solvente/Fase Estacionária	RED <sub>m-a</sub> -RED <sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)
	MAG
Éter Etílico/Silica-Gel	-0,30

### Fase 4 - Eluição em Hexano

Solvente/Fase Estacionária	RED <sub>m-a</sub> -RED <sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)	
	EsMAG	TAG
Hexano/Aminopropilsilano	0,15	0,06

### Fase 5 - Eluição em Clorofórmio:Metanol

Solvente/Fase Estacionária	RED <sub>m-a</sub> -RED <sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)
	EsMAG
Clorofórmio:MeOH(2:1)/Aminopropilsilano	0,80

Figura 06: Modelagem Subtração de REDs para o método de MARTINS 2017.

<b>Fase 1 - Éter de Petróleo:25% Éter Etílico em Éter de Petróleo:Éter Etílico (6:17:20)</b>					
	<b>RED<sub>m-a</sub>/RED<sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)</b>				
Solvente/Fase Estacionária	EsMAG	GL	MAG	DAG	TAG
Solvente "Éter"/ Aminopropilsilano	0,97	1,25	2,69	4,60	0,81

<b>Fase 2 - Ácido Sulfúrico 5mM</b>	
	<b>RED<sub>m-a</sub>/RED<sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)</b>
Solvente/Fase Estacionária	DAG
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Aminopropilsilano	15,20

**Figura 07:** Modelagem Razão de REDs para o método de COZENDEY *et al.* 2021.

<b>Fase 1 - Éter de Petróleo:25% Éter Etílico em Éter de Petróleo:Éter Etílico (6:17:20)</b>					
	<b>RED<sub>m-a</sub>-RED<sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)</b>				
Solvente/Fase Estacionária	EsMAG	GL	MAG	DAG	TAG
Solvente "Éter"/ Aminopropilsilano	-0,01	0,74	0,73	0,61	-0,09

<b>Fase 2 - Ácido Sulfúrico 5mM</b>	
	<b>RED<sub>m-a</sub>-RED<sub>s-a</sub> (Afinidade Fase Móvel)</b>
Solvente/Fase Estacionária	GL
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Aminopropilsilano	-2,44

**Figura 08:** Modelagem Subtração de REDs para o método de COZENDEY *et al.* 2021.