

# APLICAÇÃO DE MÉTODO QUANTITATIVO EM 14 ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA PARA POSTERIOR ANÁLISE DE BIODIESEL

Filipe Matos Diniz<sup>1</sup>; Cristiane Leal<sup>2</sup>, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia Química; Iniciação Científica – Cnpq; [filipemdnz@gmail.com](mailto:filipemdnz@gmail.com)

<sup>2</sup> Mestre; Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; [cristiane.leal@fieb.org.br](mailto:cristiane.leal@fieb.org.br)

<sup>3</sup> Doutor; Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; [fernando.pessoa@fieb.org.br](mailto:fernando.pessoa@fieb.org.br)

## RESUMO

A partir da técnica analítica da cromatografia com fase gasosa acoplada na espectrometria de massa, objetivou-se a montagem de curvas analíticas para 14 diferentes ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES). Para isso, um padrão com os ésteres foi diluído em 10 concentrações diferentes e, assim, analisados em triplicata no cromatógrafo a gás. Foram construídos gráficos relacionando as áreas obtidas no cromatograma com as concentrações das amostras. As regressões lineares aplicadas aos gráficos obtidos apresentaram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,998, consequentemente, coeficientes de correlação  $r$  maiores que 0,999 indicando uma boa precisão às análises. Desta forma, estes ésteres poderão ser quantificados com fidedignidade nas amostras de biodiesel.

**PALAVRAS-CHAVE:** Curva analítica; cromatografia gasosa; espectrometria de massa; éster metílico.

## 1. INTRODUÇÃO

A cromatografia é um método físico-químico de separação. O princípio da técnica baseia-se na migração diferencial dos componentes de uma mistura, a qual se dá devido as diferenças na interação dos constituintes da amostra com a fase estacionária e a fase móvel, imiscíveis entre si.<sup>1</sup>

Na cromatografia com fase gasosa, separa-se uma mistura em seus componentes fazendo-se mover um gás sobre um adsorvente estacionário.<sup>2</sup> Ela é uma das técnicas analíticas mais utilizadas, pois apresentam um alto poder de resolução e capaz de detectar componentes na escala de nano a picogramas. Entretanto, os analitos que serão quantificados por essa técnica devem ser facilmente volatilizados e termicamente estáveis. Técnicas de derivatização podem ser utilizadas para melhorar essas características nos compostos a serem analisados.<sup>3</sup>

Com base na composição dos ácidos graxos existentes no óleo de soja, pode-se verificar que 10 dos 14 ésteres analisados nesta pesquisa são dos principais ácidos graxos presentes neste óleo.<sup>4</sup> Deste modo, será possível, futuramente, realizar a quantificação destes ésteres a fim de se obter a conversão da reação de transesterificação dos triésteres dos ácidos graxos analisados.

A espectrometria de massa é uma técnica usada para o estudo das massas de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas. Para obter um espectro de massa, as moléculas no estado gasoso ou as espécies dessorvidas a partir de fases condensadas são ionizadas e os íons obtidos são acelerados por um campo elétrico e separados de acordo com a razão entre suas massas e suas cargas elétricas.<sup>5</sup>

Para se realizar a quantificação dos componentes, uma das técnicas utilizadas se baseia na montagem de uma curva analítica com as áreas dos picos cromatográficos obtidos de um conjunto de soluções a partir de um padrão do analito que se deseja analisar.<sup>6</sup>

## 2. METODOLOGIA

A partir de uma solução padrão contendo 14 ésteres metílicos de ácidos graxos na concentração de 4000 mg/L, foram preparadas 10 soluções de concentrações diferentes (1, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 100, 150 e 200 mg/L) para que essas fossem analisadas no cromatógrafo a gás GC-2010 Plus equipado com detector GCMS-QP2010SE e coluna 5MS (comprimento: 30 m; diâmetro interno: 0,25 mm; espessura do filme: 0,25  $\mu$ m). Volumes de 1  $\mu$ L de solução de cada amostra foram injetados automaticamente em triplicata no modo *splitless*.

Conforme explicitado por VALENTE et al. (2018), feita as corridas cromatográficas e integração dos picos, são plotados gráficos (Área x concentração) para cada éster e através do ajuste linear dos pontos, uma equação da reta é obtida do tipo:

$$y = ax + b \tag{1}$$

Onde:

y = resposta medida (área do pico);

x = concentração;

a = inclinação da curva analítica = sensibilidade;

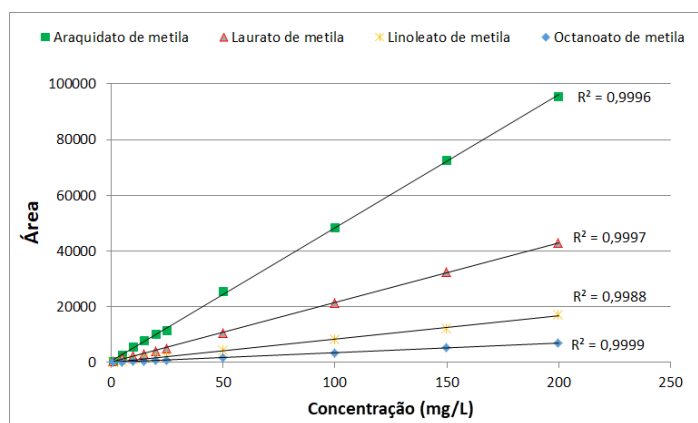
b = interseção com o eixo y, quando x=0.

E, com isso, possibilita a quantificação dos analitos em amostras futuras.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi possível identificar os ésteres referentes a cada íon com auxílio de análises já realizadas no laboratório e criar os seus respectivos gráficos, porém, a fim de representação, 4 dos 14 gráficos foram sobrepostos em 1 que está disposto na Figura 1 e os dados de todas as curvas podem ser encontradas na tabela 1.

Figura 1 – Curvas analíticas dos ésteres: Araquidato de metila, Laurato de metila, Linoleato de metila e Octanoato de metila.



Após a corrida cromatográfica, as áreas obtidas através da integração dos picos referentes aos 14 ésteres apresentaram uma relação proporcional com sua concentração. Desta forma, os pontos nos gráficos se aproximaram de retas, sendo que as pequenas variações obtidas se devem majoritariamente a prováveis erros aleatórios durante as diluições das amostras.

Tabela 1 – Dados provenientes da construção da curva analítica dos 14 ésteres metílicos.

Íon de Quantificação	Éster	Equação da reta	R <sup>2</sup>
158	Octanoato de Metila	$y = 34,313x - 0,1755$	0,9999
186	Decanoato de Metila	$y = 101,17x - 149,93$	0,9993
214	Laurato de Metila	$y = 214,26x - 16,06$	0,9997
242	Tetradecanoato de Metila	$y = 329,01 - 433,77$	0,9983

268	Palmitoleato de Metila	$y = 38,026x + 27,76$	0,9998
270	Palmitato de Metila	$y = 523,14x + 71,231$	0,9994
294	Linoleato de Metila	$y = 82,728x + 21,725$	0,9988
292	Linolenato de Metila	$y = 33,676x - 4,5856$	0,9994
296	Cis-9-octadecanoato de Metila	$y = 31,105x + 21,317$	0,9991
298	Octadecanoato de Metila	$y = 413,56x + 96,878$	0,9995
326	Ariquidato de Metila	$y = 478,1x + 581,99$	0,9996
320	Erucato de Metila	$y = 262,14x + 262,71$	0,9997
354	Docosanoato de Metila	$y = 533,92x + 407,3$	0,9995
382	Lignocerato de Metila	$y = 661,43x - 809,89$	0,9986

A partir das equações das retas obtidas, é possível, em um trabalho futuro, quantificar os respectivos ésteres em amostras que suas concentrações sejam desconhecidas ao substituir a área integrada no valor de y e achar a concentração que é representada pelo x da equação. Como os ajustes apresentaram R<sup>2</sup> de forma que o menor deles encontrado (0,9983) equivale a um coeficiente de correlação r = 0,9992, pode-se dizer que há confiabilidade dos resultados, pois um r maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão.<sup>7</sup> Já a ANVISA recomenda um coeficiente de correlação acima de 0,990 e o INMETRO um valor superior a 0,90.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise quantitativa pode demandar a construção de uma curva analítica através da relação existente entre a área do pico cromatográfico com a sua concentração para que o analito possa ser quantificado. As análises realizadas no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa deste trabalho geraram curvas analíticas satisfatórias para os 14 ésteres metílicos de ácidos graxos, visto que todas apresentaram um R<sup>2</sup> maior que 0,998 e r superiores a 0,999.

#### Agradecimentos

À Cnpq, pela concessão da bolsa de iniciação científica.

#### 5. REFERÊNCIAS

- VIEIRA, P. C. 1. **Cromatografia: um breve ensaio**. *Química Nova*, v. 7, n. 7, p. 21–25, 1998.
- VOGEL, A. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002
- VALENTE, A. L. P.; RIEDO, C. R. F.; AUGUSTO, F. **Análise quantitativa por cromatografia**. *Revista Chemkeys*, n. 10, p. 1–10, 2018
- FIRESTONE, D. **Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes**. Washington, D.C.: 2<sup>a</sup> ed. 2006.
- HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2012.
- PRESUTTI, T. R. **Aplicação da cromatografia a gás associada à espectrometria de massas em tandem no diagnóstico da deficiência de 3β-hidroxidesidrogenase**. p. 31, 2017.
- RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, p. 771-780, 2004.