



## Otimização via matriz Doehlert da extração sortiva de glicerol livre em biodiesel, empregando barras de agitação revestidas com celulose monolítica

Caroline L. Silva (PG)<sup>1,\*</sup>, Maria A. Barros (PQ)<sup>1</sup>, Anizio M. Faria (PQ)<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG, Brasil. <sup>2</sup> Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia. Ituiutaba, MG, Brasil. \* [caroline.lopes@ufu.br](mailto:caroline.lopes@ufu.br)

### RESUMO (Times New Roman, tam 12)

A quantificação de glicerol livre em biodiesel é desafiadora devido à complexidade da matriz e limitações dos métodos tradicionais. Este estudo propõe o uso de barras de agitação revestidas com celulose monolítica (CM) como fase extratora na técnica SBSE, integrada à análise por HPLC-RID. Foram avaliados parâmetros como dimensão da barra, tempo de adsorção e concentração do analito. A otimização das etapas de adsorção e dessorção foi realizada por planejamento experimental multivariado utilizando a Matriz Doehlert. As condições otimizadas (60 °C, 60 rpm, 30 min para adsorção; 45 °C, 60 rpm, 10 min para dessorção) resultaram em alta eficiência e seletividade. As barras CM apresentaram porosidade adequada, estrutura porosa hierárquica e boa reprodutibilidade. Os resultados demonstram que a metodologia é robusta, sustentável e eficiente, com potencial para aplicação em análises ambientais e no controle de qualidade de biocombustíveis.

*Palavras-chave: SBSE, glicerol, biodiesel, celulose monolítica, planejamento experimental*

### Introdução

A determinação do glicerol livre em biodiesel representa um desafio analítico relevante, devido à complexidade da matriz e às limitações dos métodos convencionais, que frequentemente demandam equipamentos sofisticados, uso de solventes tóxicos e etapas de preparação laboriosas (1,2). Neste contexto, a técnica de extração sortiva por barra de agitação (SBSE, *stir bar sorptive extraction*) tem se destacado como alternativa promissora no preparo de amostras, por combinar simplicidade operacional, menor consumo de solventes e potencial seletividade (3). Para garantir uma alta eficiência no processo SBSE, a otimização de variáveis como tempo de contato entre analito e o revestimento, velocidade de rotação, temperatura, volume de revestimento e tipo de eluente apresenta grande importância no método.

Nesse contexto, o planejamento experimental via Matriz Doehlert permite explorar o espaço experimental com menor número de ensaios e elevada precisão na definição das condições ideais, possibilitando priorizar variáveis mais significativas (4). Sendo assim, o presente estudo propõe o uso de barras revestidas com celulose monolítica (CM) na extração de glicerol livre em biodiesel (B100) por SBSE, otimizando as condições experimentais via delineamento multivariado por Matriz Doehlert.

### Experimental

#### *Preparação das barras revestidas com celulose monolítica*

Os revestimentos de celulose monolítica foram preparados pela

técnica de separação de fases induzida por não solvente e assistida termicamente, na qual 0,5 g de acetato de celulose é dissolvido em 2 mL de dimetilformamida sob agitação, adicionando a esta solução 2 mL de n-octanol como não solvente e deixando a 70 °C sob agitação até obtenção de fase única. Em seguida, a solução é colocada em moldes cilíndricos sob diferentes comprimentos (7, 10 e 18 mm), inserido um ímã de neodímio e deixados a 25 °C por 72 h para separação de fases. Após, foi realizada a troca de solventes com etanol de 12 em 12 h por 72 h. As barras de acetato de celulose foram retiradas do molde e submetidas a desacetilação com sol. NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> em etanol por 24 h. As barras foram lavadas com água até neutralização, obtendo barras revestidas com celulose monolítica (CM) em 3 diferentes comprimentos.

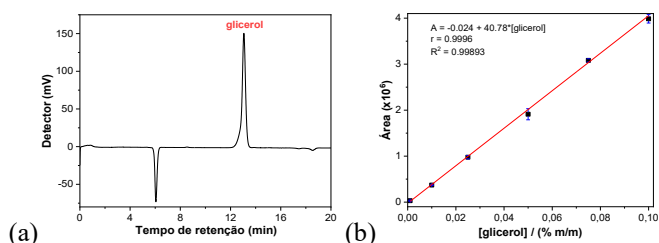
#### *Otimização do método SBSE com as barras de celulose monolítica*

A extração SBSE de glicerol de biodiesel, empregando as barras de revestimento de celulose monolítica, foi otimizada nas etapas de adsorção e dessorção via Matriz Doehlert. Na etapa de adsorção foram estudadas 3 variáveis: temperatura (45 a 75 °C), velocidade de rotação da barra (15 a 75 rpm) e tempo de contato (30 a 50 min), mantendo as condições de dessorção fixas. Na etapa dessorção, a otimização foi estudada na avaliação de 3 variáveis: tempo de dessorção (10 a 20 min), temperatura (45 a 75 °C) e velocidade de rotação (15 a 75 rpm), fixando as condições otimizadas na etapa de adsorção. A percentagem de extração foi medida em cada experimento a partir da análise dos extratos por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por índice de refração.

## Resultados e Discussão

### Otimização inicial das condições de extração de glicerol

A quantificação de glicerol extraído pelo método SBSE, empregando as barras de celulose monolítica, foi realizada por cromatografia líquida, apresentando-se seletivo para glicerol (Figura 1a) com resposta linear na faixa de concentrações de 0,001 a 0,100 % m/m (Figura 1b).

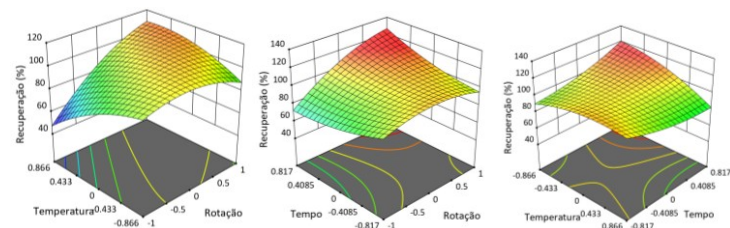


**Figura 1.** (a) Cromatograma da sol. padrão de glicerol a 0,02 % (m/m) em oleato de metila; (b) Curva analítica do glicerol.

Inicialmente, investigou-se o efeito do comprimento das barras de agitação de CM na extração do glicerol de amostras de biodiesel, sendo que barras de 10 mm proporcionaram recuperações próximas a 100 %, com desvios padrão < 10 %, demonstrando maior exatidão e precisão que as demais dimensões avaliadas. Em seguida, avaliou-se a cinética de adsorção, em que a máxima recuperação do glicerol pela barra revestida com CM de amostras de biodiesel, ocorreu em 40 min. A capacidade de adsorção máxima de glicerol nas barras CM de 10 mm de comprimento foi de 200  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

### Otimização via matriz Doehlert da extração SBSE de glicerol, empregando barras de agitação de celulose monolítica

Para a otimização multivariada das condições operacionais, utilizou-se a matriz Doehlert considerando três fatores nas etapas de adsorção e de dessorção do glicerol nas/das barras CM. As superfícies de respostas para otimização da extração de glicerol do biodiesel pelas barras CM no método SBSE (adsorção) estão dispostas na Figura 2.

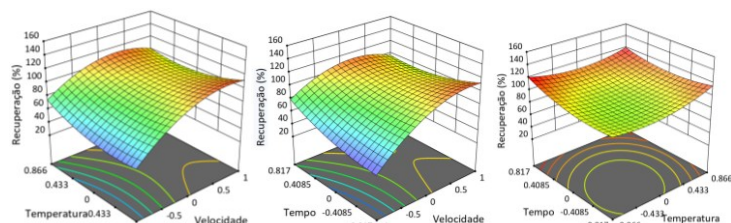


**Figura 2.** Superfícies de respostas para otimização da etapa de adsorção na extração SBSE de glicerol de biodiesel, empregando barras revestidas com celulose monolítica. (a) Temperatura x rotação, (b) tempo de contato x rotação e (c) tempo de contato e temperatura.

De acordo com os resultados das superfícies de resposta da Figura 2, a velocidade de rotação foi a variável mais influente na eficiência da adsorção do glicerol nas barras CM, sendo fixada em 60 rpm.

A temperatura da extração foi otimizada em 60 °C, enquanto o tempo de contato entre a barra CM e a amostra de biodiesel em 30 min.

A etapa de dessorção do glicerol das barras de celulose monolítica pelo método SBSE foi otimizada via matriz Doehlert e as superfícies de respostas obtidas estão apresentadas na Figura 3.



**Figura 3.** Superfícies de respostas para otimização da etapa de dessorção de glicerol das barras revestidas com celulose monolítica. (a) Temperatura x rotação, (b) tempo de contato x rotação e (c) tempo de contato e temperatura.

Conforme, observa-se nas superfícies das respostas na Figura 3, as maiores taxas de recuperação, próximas de 100 %, de glicerol das amostras de biodiesel foram obtidas com velocidades de rotação das barras revestidas com CM de 60 rpm, temperatura de 45 °C por 10 min na etapa de dessorção.

## Conclusões

De acordo com os resultados, o uso da matriz Doehlert mostrou-se eficaz para a otimização simultânea de múltiplos parâmetros das etapas de adsorção do glicerol nas barras de agitação CM e de dessorção do glicerol das barras, empregando água como eluente, reduzindo o número de experimentos necessários e fornecendo um método sustentável, econômico e eficiente. O método SBSE proposto é uma alternativa eficaz para análise de glicerol em amostras de biodiesel, com potencial para escalonamento em escala industrial.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG (APQ-22-1901 e APQ-21-3286), à FINEP (01.13.0371.00) e PROPP/UFU.

## Referências

1. R.O. Muniz, S.B. Martins, G.G. Honório, J.N. Cunha, C.G. Souza, D.F. Andrade, R.N.C. Pradelle, *et al.*, *Analytical Methods* **2019**, 11, 767.
2. D.A. Cozendey, R.O. Muniz, R.C. Santos, *et al.*, *Microchemical Journal* **2021**, 168, 106347.
3. A. Galuszka, Z. Migaszewski, J. Namienski, *Trends in Analytical Chemistry* **2013**, 50, 78.
4. B.A. Moreira, N.M.V. Toledo, J.S. Santos, *Critical Review in Analytical Chemistry* **2022**, 52, 529-544.