

GLICERINA LIVRE E TOTAL EM BIODIESEL B100 POR CROMATOGRAFIA A GÁS

RESUMO

Biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de óleos de soja, canola ou gorduras animais podendo ser utilizado como um substituto do Diesel. O Biodiesel produzido a partir de óleo vegetal ou gordura animal funciona como diesel do petróleo, porém, com emissões tóxicas muito mais baixas. Alguns mecanismos para a conversão de ácidos graxos livres (lipídeos) a ésteres de ácidos graxos vêm sendo publicados. Estes mecanismos incluem saponificação, trans-esterificação, hidrólise e esterificação. A esterificação é conduzida pela reação de ácidos carboxílicos (ácidos graxos livres), álcool e um catalisador. A reação tipicamente utilizada para a produção do combustível Biodiesel é a do éster metil do ácido graxo (FAME em inglês) que tem como subprodutos a água e a glicerina. O conteúdo de glicerina pode indicar a qualidade do Biodiesel. As especificações do Método ASTM D-6751 servem de referência para identificar os padrões que o combustível (B100) precisa atender antes de ser usado como combustível ou ser misturado com o Petrodiesel. A ASTM recomenda o Método D6584 para a análise de glicerina em combustível Biodiesel por Cromatografia a Gás. Este trabalho demonstra a aplicação da metodologia ASTM D-6584 em combustível Biodiesel de óleo de soja.

Palavras-chave: biodiesel, cromatografia a gás, glicerina

SUMMARY

Biodiesel is a renewable fuel from natural oils like soybean oil, rapeseed oil or animal fats and can be used as a substitute for diesel fuel. Biodiesel made from vegetable oil or animal fat works just like petroleum diesel, but with far lower toxic air emissions. Several mechanisms for the conversion of the free fatty acids (lipids) to fatty acid esters have been published. These mechanisms would include saponification, transesterification, hydrolysis and esterification. Esterification is carried out by the reaction of the carboxylic acids (free fatty acids), alcohol and a catalyst. The fatty acid methyl ester (FAME) is the reaction typically used for manufacturing biodiesel fuel, with water and glycerin as by-products. Glycerin content can indicate the quality of biodiesel. Glycerin can be in the form of free glycerin or bound glycerin in the form of glycerides. Total glycerin is the sum of free glycerin and bound glycerin. A high content of free and total glycerin can lead to build-up in fuel tanks, clogged fuel systems, injector fouling and valve deposits. ASTM method D-6751 specifications serve as the benchmark which identifies the standards that pure biodiesel (B100) must meet before being used as fuel or being blended with petrodiesel. ASTM recommends test method D-6584 for the analysis of glycerin in biodiesel fuel by gas chromatography (GC). This report has demonstrated the application of ASTM D-6584 methodology to a soybean oil-based biodiesel fuel.

Keywords: biodiesel, gas chromatography, glycerin

INTRODUÇÃO

Rudolf Diesel concebeu originalmente o seu protótipo do motor Diesel em 1892 para usar um combustível renovável produzido a partir de óleo de amendoim e outros óleos ve-

getais. Aquele combustível poderia ter sido produzido pelos agricultores da sua época. Contudo, os produtos destilados do petróleo no início dos anos 1900 afirmaram-se como um combustível alternativo mais barato, facilmente disponível. Como resultado, a indústria de combustíveis baseada em pe-

*Timothy Ruppel
and Gerald Hall*

PerkinElmer Life and Analytical
Sciences

tróleo tornou-se o padrão mundial e o sonho de Rudolf Diesel de combustível barato, renovável, perdeu-se. A escassez de combustíveis dos anos 70, porém, reacendeu o interesse em combustíveis alternativos. Hoje em dia, à medida que sobem os preços do petróleo, novamente o interesse mundial em combustíveis alternativos está mais forte do que nunca. Atualmente, o biodiesel constitui um dos combustíveis alternativos mais populares.

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de óleos naturais como óleo de soja, de Colza (canola) ou gorduras animais, podendo ser utilizado como um substituto do diesel. O biodiesel feito a partir de óleo vegetal ou gordura animal funciona como se fosse o diesel do petróleo, porém, lançando emissões muito menos tóxicas na atmosfera. Sua queima é muito mais limpa que o diesel do petróleo, tendo conteúdo menor de enxofre, o que reduz emissões. É também feito a partir de fontes renováveis, de modo que sobrecarrega menos os suprimentos de petróleo. O combustível biodiesel pode ser misturado com o combustível diesel de petróleo em qualquer proporção (diluição) para criar a mistura combustível biodiesel. A nomenclatura comum para o combustível misturado cita a porcentagem de biodiesel na mistura. Então, B100 é o biodiesel 100%, B20 é composto por 20% de biodiesel e 80% de diesel de petróleo.

A combustão de combustíveis fósseis leva Dióxido de Carbono (CO₂) à atmosfera, o que promove o acúmulo de gases do efeito estufa e o aquecimento global.

A fotossíntese das plantas retira o Dióxido de Carbono da atmosfera. Portanto, a combustão de combustível biodiesel procedente de óleos vegetais não acrescenta nenhum Dióxido de Carbono à atmosfera.

Além da vantagem ambiental do biodiesel, a Lei de Controle da Poluição e da Energia dos Estados Unidos, de 1992 e 1998, oferece incentivos fiscais aos usuários do biodiesel combustível. Desse modo, o biodiesel pode alimentar o bolso do consumidor assim como o seu carro.

Muitos mecanismos têm sido publicados para a conversão dos Ácidos graxos livres (Lípidios) a Ésteres de Ácidos graxos. Esses mecanismos incluem a Saponificação, Transesterificação, Hidrólise e Esterificação. A Esterificação é obtida pela reação dos Ácidos Carboxílicos (Ácidos graxos livres), Alcoóis e um Catalisador.

A reação tipicamente usada para a manufatura de combustível biodiesel é a do Éster Metílico de Ácido graxo (em inglês FAME), que tem como subprodutos a Água e a Glicerina.

A concentração de glicerina pode indicar a qualidade do biodiesel. A glicerina pode estar sob a forma de glicerina livre ou glicerina ligada na forma de glicerídeos. A glicerina total é a soma da glicerina livre e glicerina ligada.

Um alto teor de glicerina livre e ligada pode levar ao acúmulo destes nos tanques de combustível, linhas de combustível entupidas, contaminação de injetores e depósitos em válvulas.

As especificações do Método D-6751 da ASTM servem de referência para identificar os padrões que o combustível biodiesel (B100) precisa atender, antes de ser usado como combustível ou ser misturado com o Petrodiesel. O Conselho Nacional Americano de Biodiesel adotou a especificação e a metodologia analítica para biodiesel (da ASTM). A ASTM recomenda o Método D-6584 para a análise de glicerina em combustível biodiesel por Cromatografia a Gás (CG).

A Cromatografia a Gás também pode servir como um instrumento para aferir ('troubleshooting') problemas durante a produção de biodiesel. Isto para assegurar a operação sem problemas de combustível nos motores diesel.

O monitoramento do nível de glicerina livre e quaisquer Mono, Di e Triglicéridios não relacionados indicará a eficiência e o progresso da reação química durante o processo de fabricação do biodiesel. Os glicerídeos podem aparecer em amostras tomadas durante o processo de Esterificação, mas idealmente não devem permanecer no produto final. Os glicerídeos não relacionados e a glicerina livre podem fazer o produto comportar-se mais como um sabão do que um

Tabela 1. Sistema

Cromatógrafo a Gás	Perkin Elmer Clarus 500 GC, com Auto-Amostrador
Injetor	Programável, 'On-Column' (POC), Seringa de 5.0 µL, com agulha de 0,47 mm I.D. (Diâmetro Interno)
Detector	FID
Pneumática	PPC para Gás de Arraste de POC (Hélio), Gases PPC para FID (Ar e Hidrogênio)
Coluna de Proteção	8-12 pol. X 0,53 mm DI, conectada à coluna analítica (com união de colunas).
Coluna Analítica	Elite-5HT, (de)15 m x 0,32 mm DI x 0,10 µm

combustível. O comprimento da cadeia de carbono no Éster Metílico de Ácido graxo não tem importância primária. A maioria dos combustíveis biodiesel contém cadeias que vão de C_{12} a C_{24} , com um comprimento médio de cadeia de C_{18} na forma do Éster Metílico de Ácido Graxo (FAME).

DADOS EXPERIMENTAIS

Reagentes

- n-Heptano
- Piridina
- Reagente para derivatização: n-Metil-Trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA) (Pierce Chemical)
- Glicerina
- Padrões de Monoglicerídeos: Monopalmitina, Monooleína, Monolinoleína, Monolinolenina e Monoestearina.
- Padrão de Diglicerídeos: Dioleína
- Padrão de Triglicerídeos: Trioleína
- Componentes - padrões internos: Butanotriol, Tricaprina

Solução de padrão interno

Foi preparada uma solução combinada de Butanotriol a 1 mg / mL e Tricaprina a 8 mg / mL em n-Heptano.

Preparação de amostra

Os padrões são preparados em Piridina. Os padrões e amostras são tratados de forma idêntica. Em frascos de auto-amostrador ('vials') de 2,0 mL, foi pesado aproximadamente 100 mg de amostra ou padrão e registrada a massa real.

Após, foi adicionado o padrão Interno e 100 μ L de MSTFA.

A mistura acima foi deixada em repouso por 20 minutos à temperatura ambiente.

Ao final, foram adicionados 1,5 mL de n-Heptano, o frasco foi vedado e agitado.

Análise

Foi injetado 1 μ L da amostra derivatizada no injetor frio 'On Column'. O cromatograma foi registrado para processamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 mostram cromatogramas típicos para os padrões e amostra de biodiesel preparado de óleo de soja. A Figura 3 mostra uma curva de calibração típica para a glicerina, que demonstra excelente linearidade. Os monoglicerídeos totais são calculados através da soma de picos incluindo todos os cinco picos de Monoglicerídeos, exceto o pico do Éster Metílico do Ácido Carboxílico C_{24} que elui entre estes (monoglicerídeos).

O grupo de tempo somado não deve ser usado devido à co-eluição do Éster de C_{24} entre os Monoglicerídeos.

Os Diglicerídeos totais são calculados como um grupo de tempo somado que inclui todos os picos que eluem com a Dioleína \pm 0,35 minuto. Os Triglicerídeos totais são calculados como um grupo de tempo somado incluindo todos os picos que eluem com a Trioleína \pm 1 minuto. A Glicerina livre é calculada pela área do pico da glicerina. O Método ASTM D-6751 limita a glicerina livre até 0,020% em massa. A glicerina total é calculada pela soma da glicerina livre mais a porcentagem total dos mono, di e triglicerídeos (totais), como está formulado no ASTM D-6584. As especificações do ASTM D-6751 limitam a glicerina total a 0,240% em massa. Um relatório típico para uma amostra de biodiesel que obedece às especificações da ASTM é mostrado na Tabela 3.

Tabela 2. Condições

Forno do cromatógrafo	50°C (1) 15°C/min 180°C (0) 7°C/min 230°C (0) 30°C/ min 380°C (10)
Gás de Arraste	Hélio, a vazão constante de 3 mL / min
Injetor	'Cold on column': modo Oven Track (rastreamento do forno) Volume de injeção: 1 μ L Velocidade: slow (lenta) Viscosidade: 2
Detector	FID, Range: x1; Atenuação: x 4 Temp.: 380 °C Ar: 450 mL /min; H ₂ : 45 mL/min
Solvente de lavagem	n-Heptano

Nota: As injeções 'Cold On Column' apresentam razões representativas (verdadeiras) da amostra; melhor que as técnicas de 'Split' e 'Splitless'.

ICPE-9000

Tecnologia e Inovação agora ao seu alcance.

SHIMADZU
Solutions for Science
since 1875

Espectrômetro tipo Echelle e detector CCD de alta resolução

Alta frequência analítica e aumento de resolução.

Tocha vertical Elimina contaminação e entupimentos, permitindo determinação de amostras de alta concentração.

Mini-tocha Economia de argônio de até 40%.

Ótica a vácuo Elimina necessidade de gás de purga, aliando economia à alta performance.

Assistente de diagnóstico

Permite checagem de erros e emite soluções para correção de análise.

Correção inter elemento

Permite correção automática de interferências espectrais em análises de matrizes complexas.

Banco de dados de interferentes

Facilidade de análise e interpretação de resultados.

Banco de dados de calibração qualitativa

Permite análise qualitativa sem impacto de interferência espectral.

Aplicações: água, óleos, biodiesel, alimentos, mineração

Assistente de desenvolvimento de método

Seleciona automaticamente o melhor comprimento de onda e permite correção de interferência espectral, criando curva de calibração.



SHIMADZU DO BRASIL COMÉRCIO LTDA.

Av. Marquês de São Vicente, 1771 - Barra Funda - CEP: 01139-003
São Paulo - SP - Tel.: (11) 2134.1688 - Fax: (11) 3611.2209
www.shimadzu.com.br

Soluções Inovadoras para Microbiologia Industrial

air IDEAL™

Controle de qualidade de ar

Meios de Cultura

Prontos para uso

api

Referência Mundial
para identificação
manual de microrganismos
para Farma, food e cosméticos

VIDAS

Solução rápida para
monitoramento de
patógenos.

Salmonella, Listeria
Listeria monocytogenes
E. Coli O157, Campylobacter
Enterotoxinas estafilocóccicas



**VITEK 2
-compact**

Sistema automatizado e preciso de identificação
bacteriana e gerenciamento de dados.

BAC/ALERT 3D

Sistema de
detecção
microbiana para
testes de
esterilidade



Visite o nosso Stand na
Feira Analítica - Stand 26A

Informações: 0800-26 48 48 - www.biomerieux.com - contato@sa.biomerieux.com

BIOMÉRIEUX



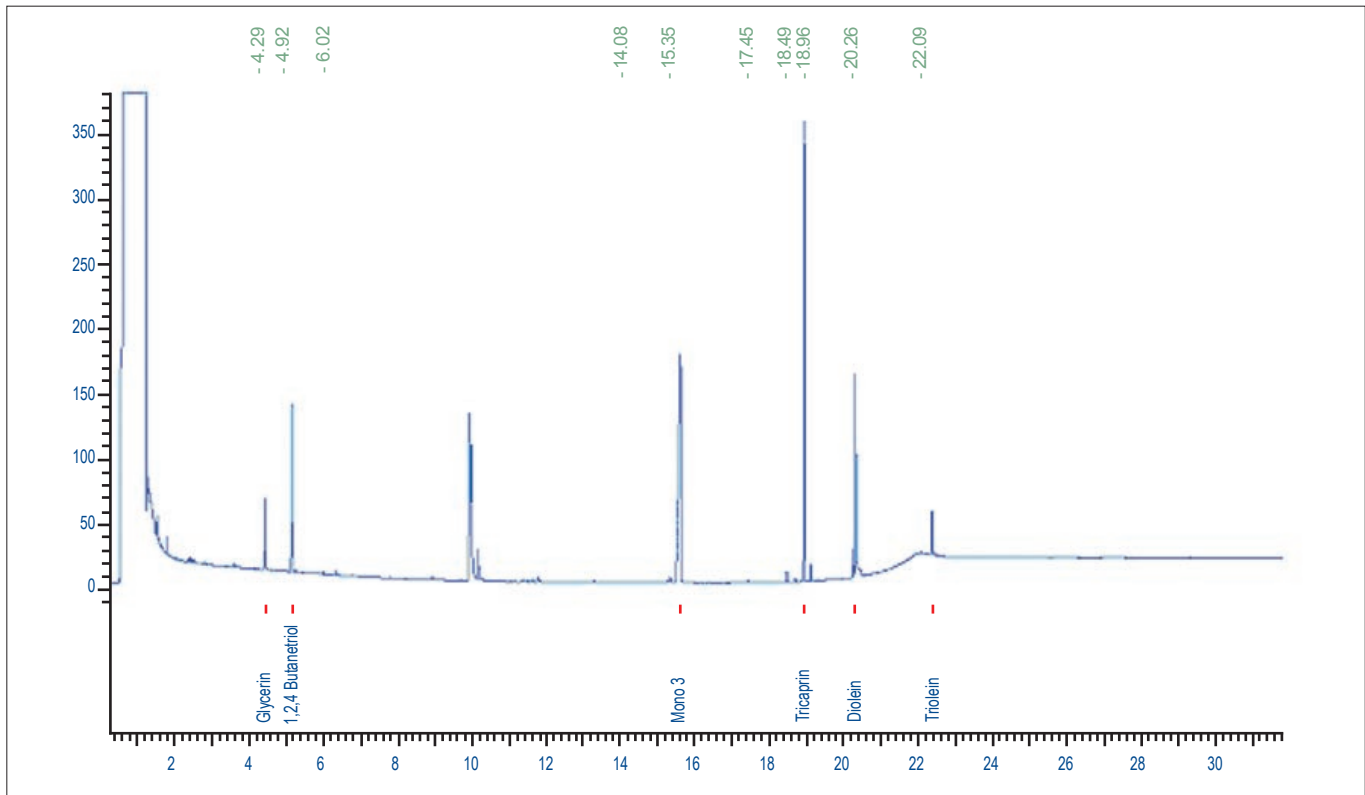


Figura 1. Cromatograma típico de Padrões de Biodiesel e Padrões internos

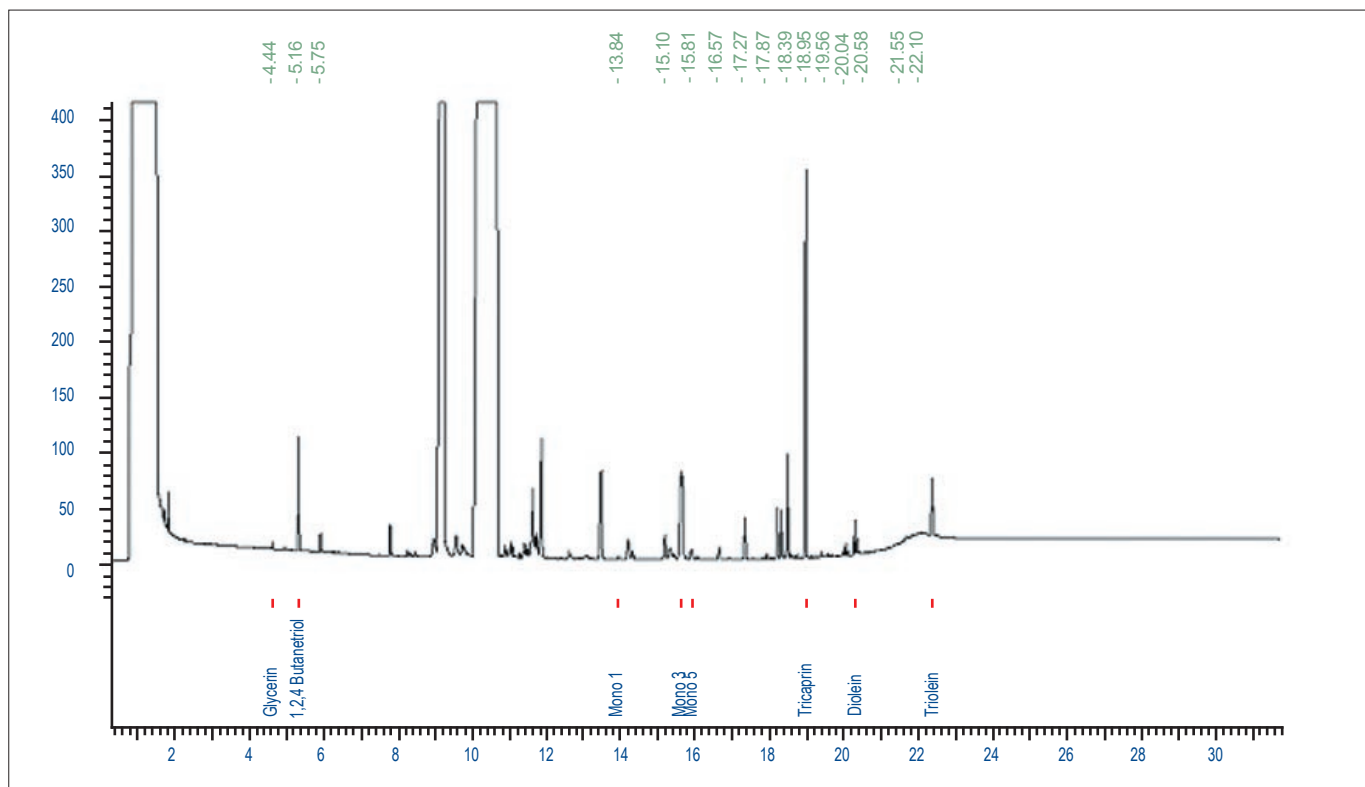


Figura 2. Cromatograma típico de um combustível Biodiesel B100 de óleo de soja

Tabela 3. Relatório Típico para Glicerina Livre e Total (ASTM D-6584)

Tempo retenção [min]	Nome do componente	Área [$\mu\text{V}\cdot\text{seg}$]	Massa Total %
4,442	Glicerina	7405,23	0,014
5,159	1,2,4-Butanotriol (ISTD)	144966,27	-
15,53	Monoglicérideos totais	515808,44	0,142
18,95	Tricaprina (ISTD)	515249,64	-
20,31	Diglicérideos totais	82765,76	0,011
22,44	Triglicérideos totais	116084,59	0,004
Glicérideos Totais			0,171

CONCLUSÃO

O interesse em combustíveis alternativos vem aumentando em função dos preços cada vez maiores nas bombas. Com base no aumento nesse interesse, tanto os fornecedores de combustíveis já estabelecidos bem como os novos investidores estão fazendo o melhor que podem para responderem a esse interesse produzindo produtos combustíveis alternativos de qualidade.

Para medir essa qualidade, há várias técnicas laboratoriais que avaliam diferentes parâmetros. A Cromatografia a Gás é freqüentemente utilizada como sendo o método analítico por excelência para a análise de glicerina livre e total uma vez que é simples, sensível e confiável, necessitando apenas um pouco de tempo de preparação de amostra. A Espectroscopia Infravermelho (FTIR) é usada freqüentemente para uma verificação rápida e on-line do controle de qualidade, mas é menos sensível aos componentes de baixa concentração. As duas técnicas são usadas freqüentemente juntas para uma análise mais completa. A Fluorescência de UV tem sido usada para a determinação de enxofre, mas a Espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) está rapidamente ganhando terreno como o método analítico por excelência para a determinação de traços de enxofre.

Este trabalho demonstra a aplicação da metodologia ASTM D-6584 a um combustível biodiesel baseado em óleo de soja. O método pode necessitar de otimizações para po-

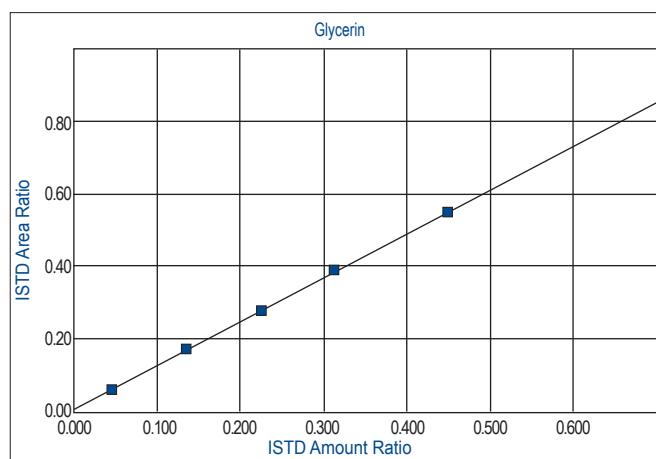


Figura 3. Curva de calibração de cinco pontos para Glicerina livre não-ligada

ISTD Area Ratio = Razão de Áreas do Padrão Interno (ISTD)
ISTD Amount Ratio = Razão de Quantidades do Padrão Interno (ISTD)
Glycerin = Glicerina

der ser aplicado a outras fontes de biodiesel, que podem produzir outros componentes no produto final. Os produtores europeus usam tipicamente a Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho (HPLC) para a análise dos subprodutos no produto final. Trabalhos posteriores incluirão a avaliação da metodologia por HPLC e comparação desta com a Cromatografia a Gás quanto a suas compatibilidades e aplicações.

Referências

1. ASTM Method D-6751 03a, Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels
2. ASTM Method D-6584, Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
3. U.S. Energy Pollution Act of 1992.