



PETROBRAS

Painel Setorial Biodiesel

INMETRO – Novembro de 2005

Metodologias Analíticas Aplicadas nas Análises de Biodiesel de Mamona

Fátima Regina Dutra Faria
PETROBRAS/CENPES/QUÍMICA

fatima.dutra@petrobras.com.br

ANP - Especificações para Biodiesel

Componente	Especificação (%massa%)	Método
Glicerina Livre	0,02	ASTM D6584 ou EN14105
Glicerina Total	0,36	ASTM D6584 ou EN14105
Monoglicerídeos	anotar	ASTM D6584 ou EN14105
Diglicerídeos	anotar	ASTM D6584 ou EN14105
Triglicerídeos	anotar	ASTM D6584 ou EN14105
Etanol	0,50	EN14110



PETROBRAS

Determinação dos Teores de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono, Di e Triglicerídeos em Biodiesel

Método especificado : ASTM D6584/ ISO EN14105

ASTM D6584/ ISO EN14105

- . determinam os teores de glicerina livre e de glicerina combinada (mono, di e triglicerídeos) por Cromatografia Gasosa;
- . utilizam o reagente silanizante MSTFA (N-metil-N-trimetil-sililtrifluoracetamida);
- . Cromatografia Gasosa com coluna capilar de alta resolução e padronização interna.
- . Padrões internos : - 1,2,4 butanotriol para Glicerina
- tricaprina para Mono, Di, Triglicerídeos

Obs : dificuldades para aquisição do 1,2,4 butanotriol, mesmo no exterior, levaram a troca do PI para etileno glicol.

. Metodologia implantada e testada para vários tipo de biodiesel :

- algodão;
- canola;
- soja;
- palma/dendê;
- mamona

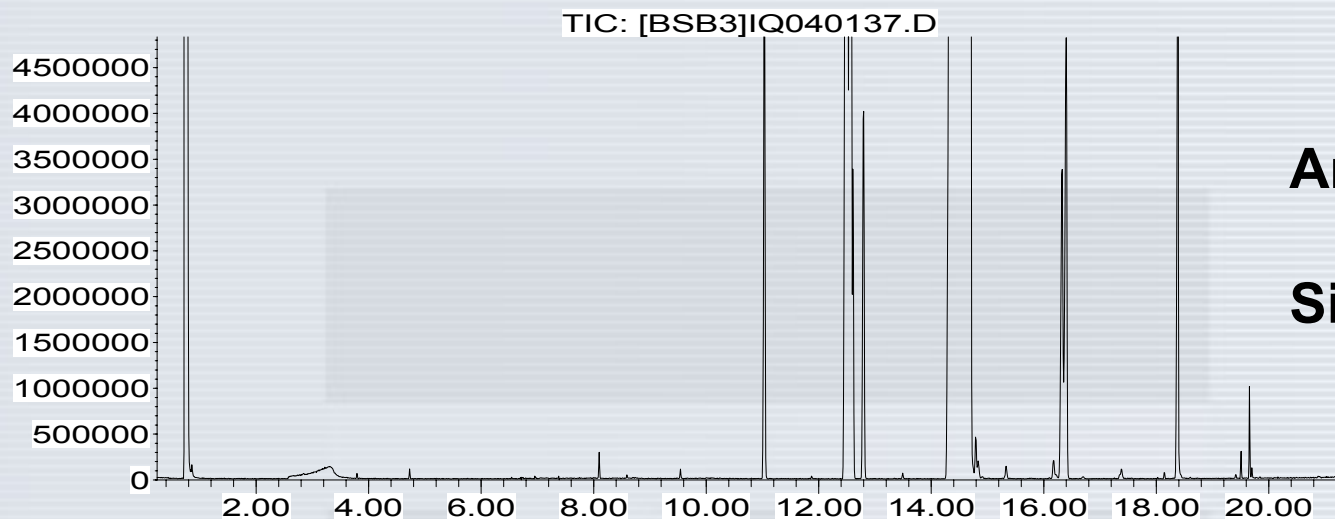
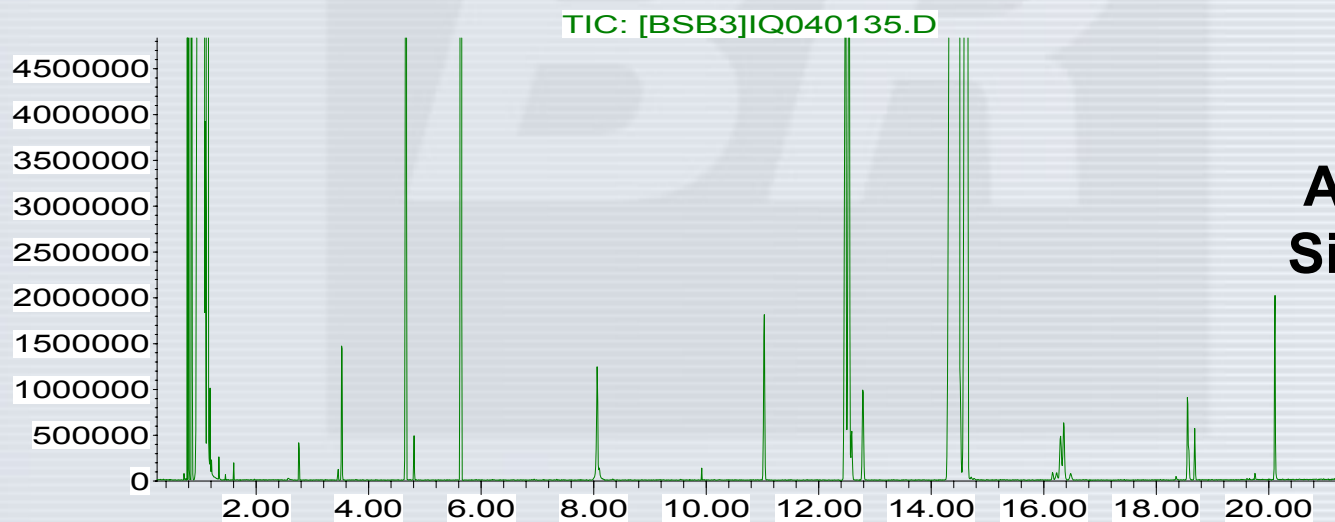
. Para todos, nenhum problema → **exeto mamona**

as análises com a mamona não repetitivas

. Em paralelo : pesquisa para identificação dos ésteres presentes para desenvolvimento de metodologia para determinação dos mesmos por CG.

Análises**por****CG-EM**

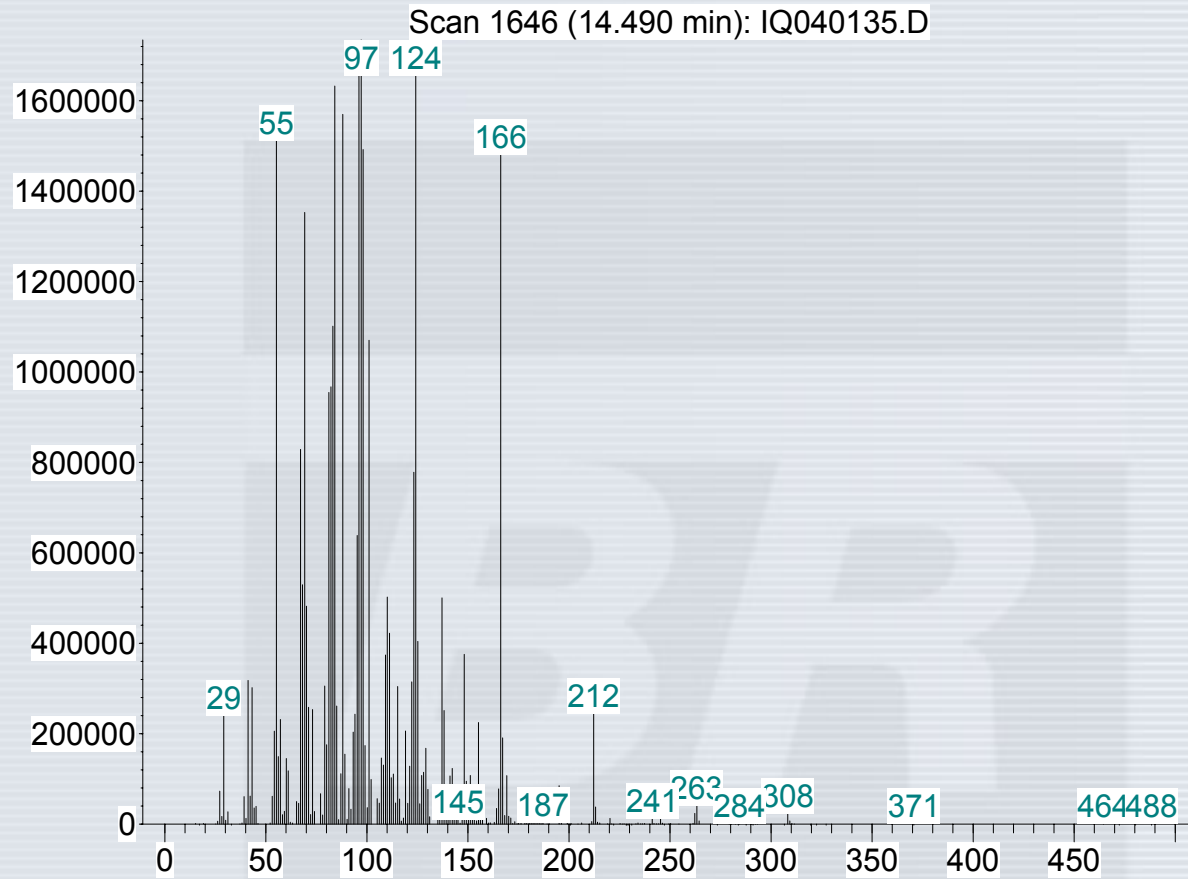
Abundance

Time-->
Abundance

Time-->

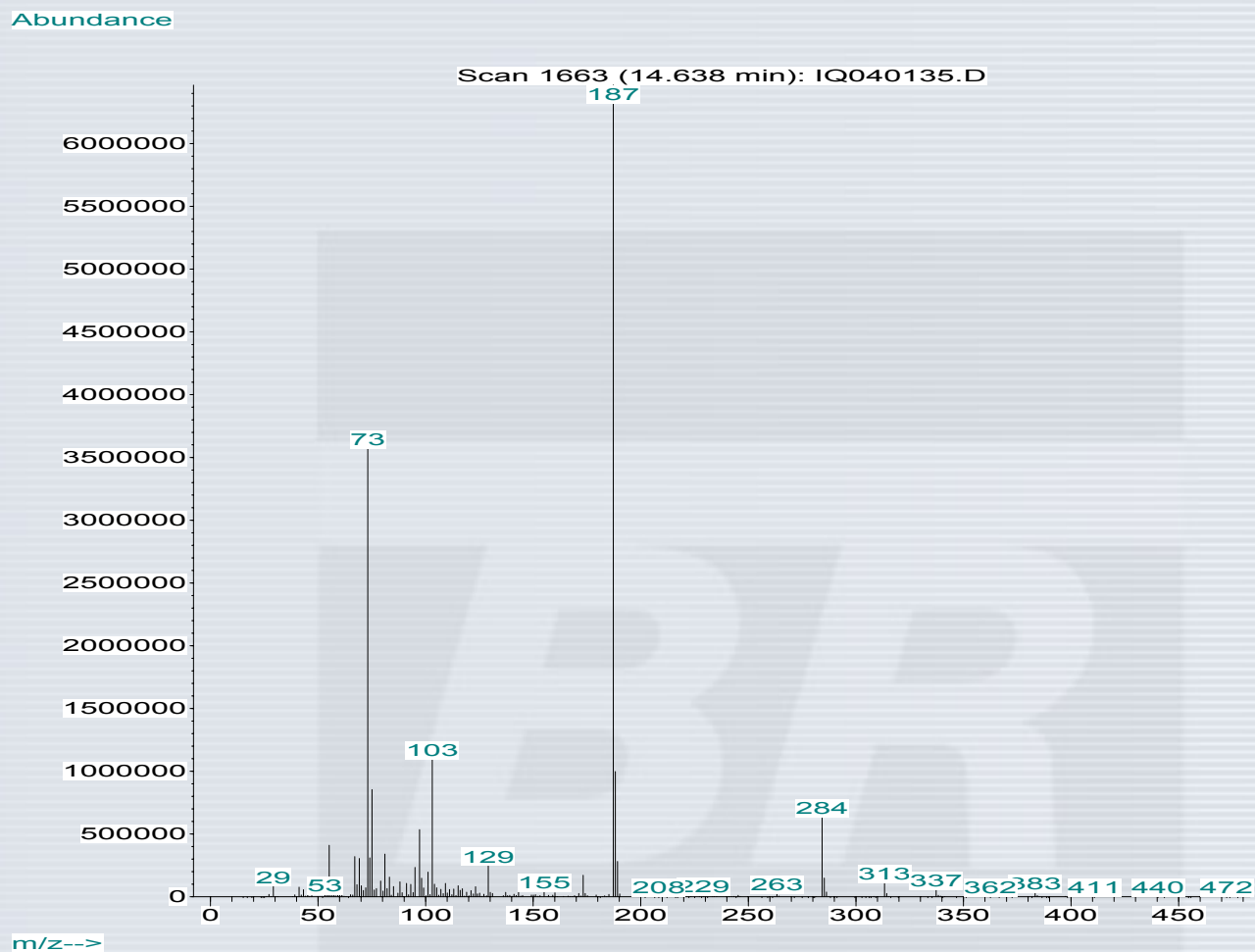
**Análise para
identificação
dos ésteres
presentes no
biodiesel
de mamona**

Abundance

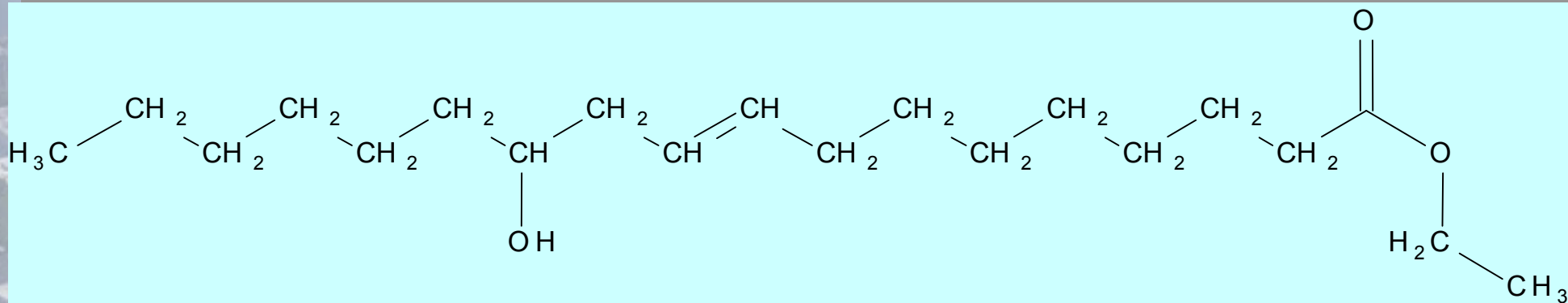


m/z-->

Espectro de massas do ricinoleato de etila



Espectro de massas do ricinoleato de etila silanizado com MSTFA



Ricinoleato de etila (~90%)

■ ASTM D6584 / ISO EN14105 :

Metodologias não adequadas ao biodiesel de mamona porque a silanização ocorre em todas as hidroxilas presentes.

Portanto : novas metodologias foram necessárias

Não mais um único método para glicerina e os mono, di e triglicerídeos

. Condições de Análise

Cromatógrafo à gás : Agilent 6890

Amostrador Automático: Agilent 7673

Coluna: 50% cianopropil-fenil e 50% dimetilpolisiloxano
30m x 0,25mm x 0,25 μ m.

Tforno : 75°C (0 min) | 10°C/min \Rightarrow 210°C (52 min)

Gás de arraste: Hélio (53 kPa)

Volume de amostra: 0,5 μ L

Injetor: on-column (acompanha temperatura do forno)

Detetor : FID

T detetor : 300°C

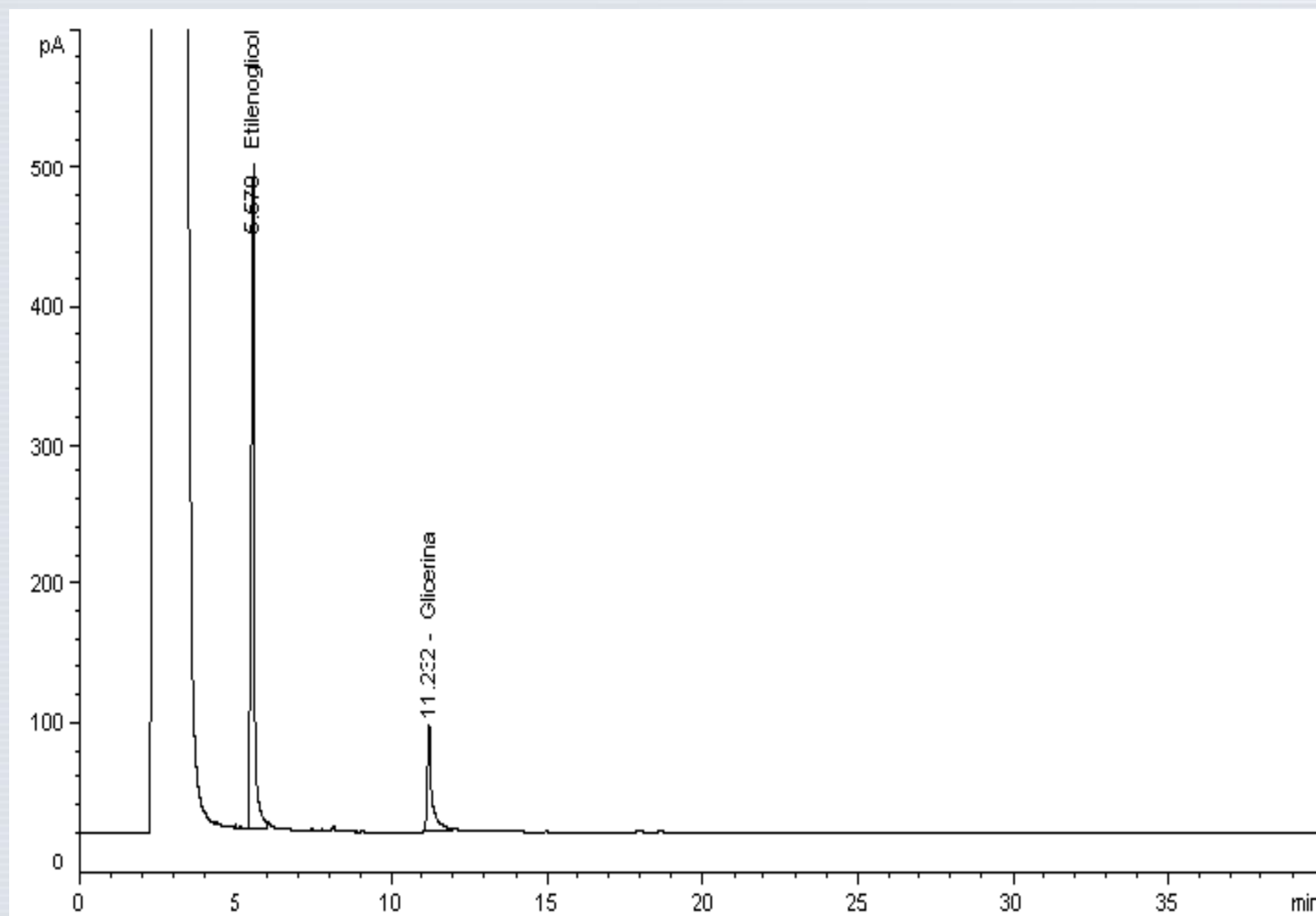
Vazão do Nitrogênio de “make up” : 30mL/min

Vazão do hidrogênio para o detetor: 30 mL/min

Vazão de ar sintético para o injetor: 400 mL/min

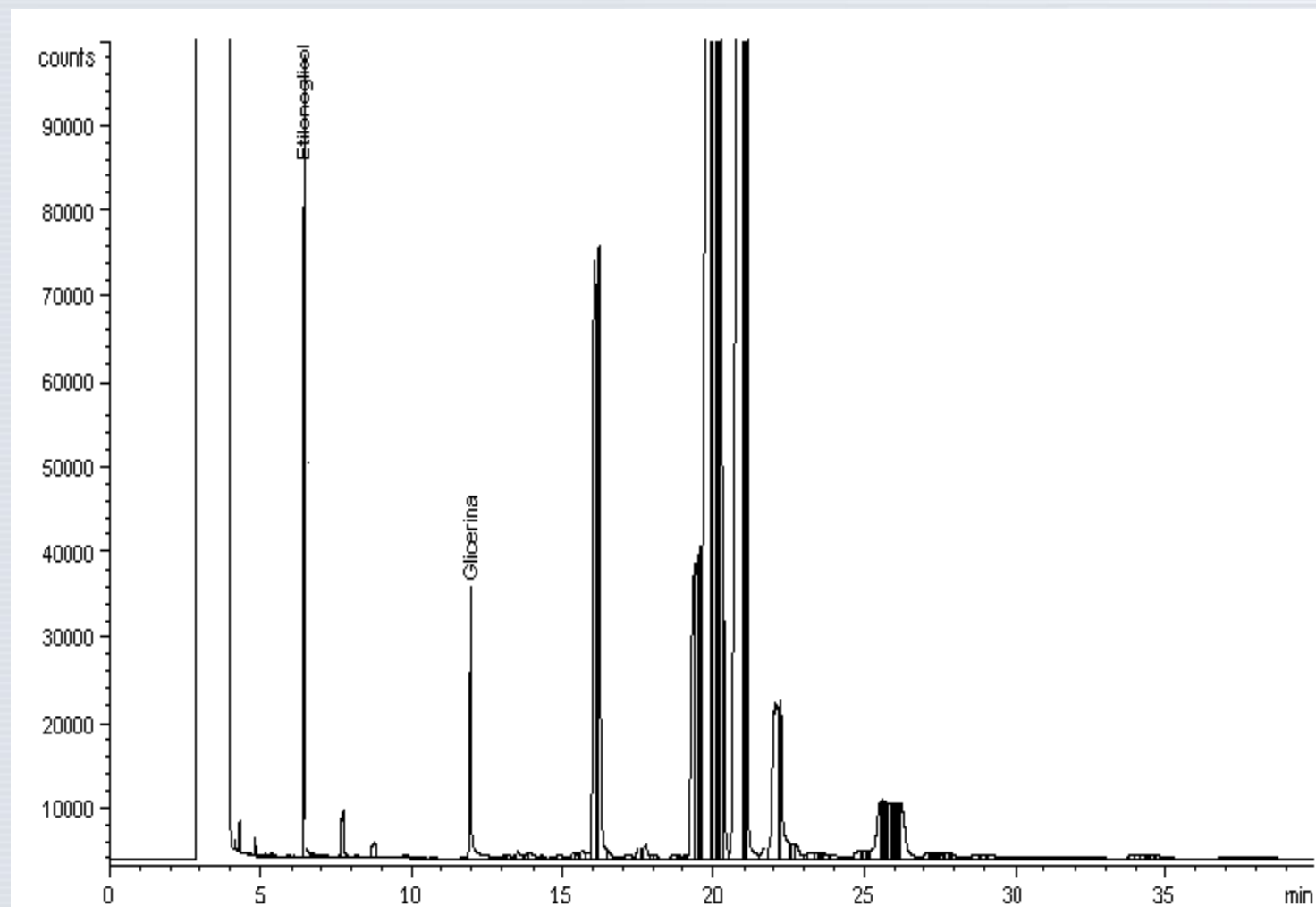
Determinação de Glicerina Livre

. Padrão interno : etileno glicol



Cromatograma de uma solução padrão

Determinação de Glicerina Livre



Cromatograma de uma amostra de Biodiesel de mamona

▪ Condições de Análise

Cromatógrafo à gás : HP 6890

Amostrador Automático: HP 7673

Coluna: 100% metil silicone , 30m x 0,32mm x 3 μ m.

Tforno : 50°C (6 min) | 20°C/min \Rightarrow 260°C (50 min)

Gás de arraste: Hidrogênio (83 kPa)

Volume de amostra: 1,0 μ L

Injetor: split-splless **Tinjetor :** 175°C **Vazão split =** 50mL/min

Detetor : FID

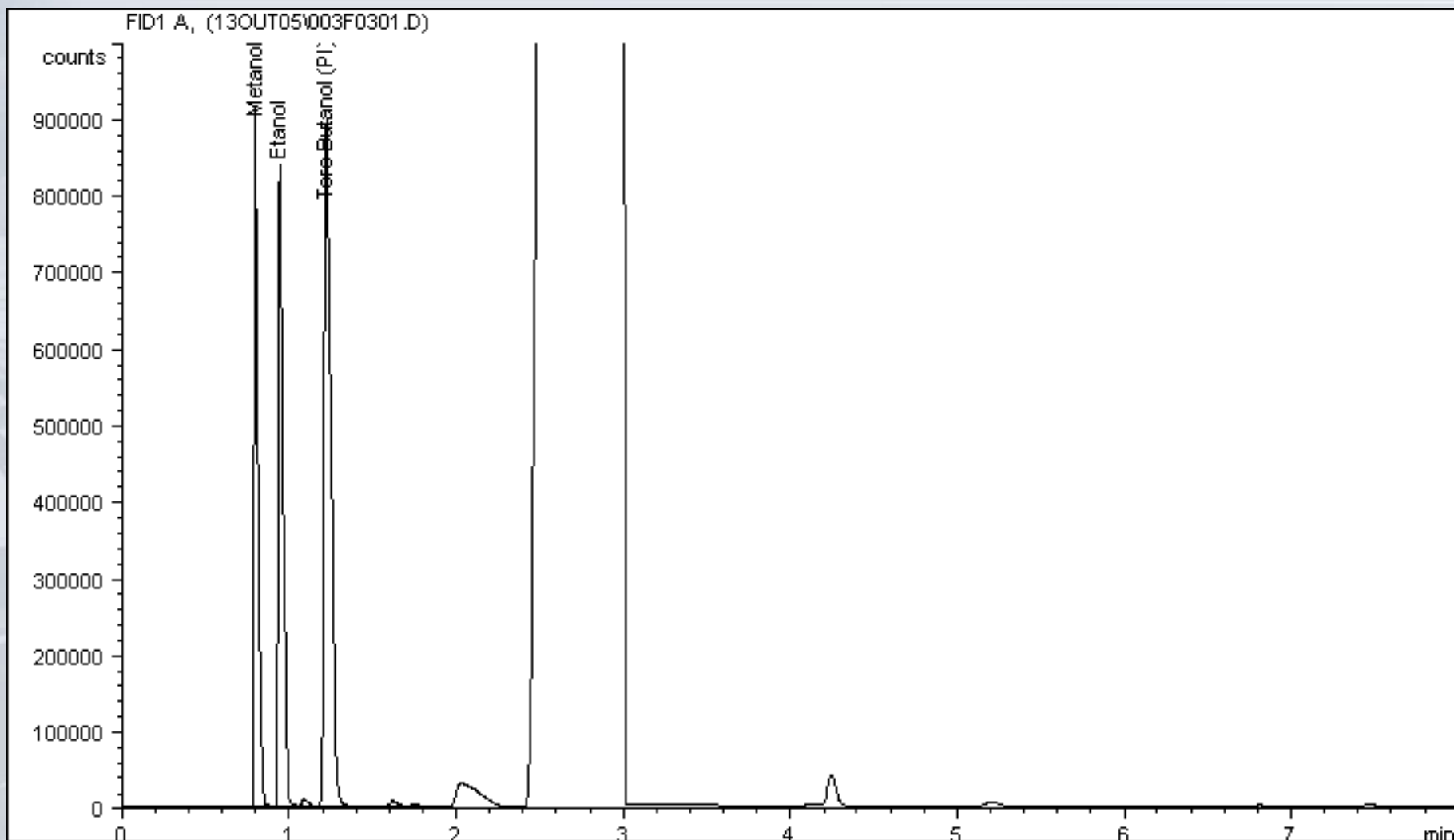
T detetor : 260°C

Vazão do Nitrogênio de “make up” : 30mL/min

Vazão do hidrogênio para o detetor: 30 mL/min

Vazão de ar sintético para o injetor: 400 mL/min

Determinação de Etanol e/ou Metanol



Determinação dos Teores de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono, Di e Triglicerídeos

▪ Condições de Análise

Cromatógrafo à gás : Agilent 6890

Amostrador Automático: Agilent 7673

Coluna: fase estacionaria 95% dimetilpolisiloxano e 5% fenil-metilpolisiloxano
30m x 0,25mm x 0,10 μ m, para altas temperaturas.

Tforno : 50°C (1 min) /15°C/min \Rightarrow 180°C (0 min) / 7°C/min \Rightarrow 230°C (0 min) /
20°C/min \Rightarrow 380°C (10 min)

Gás de arraste: Hélio (180 kPa)

Volume de amostra: 0,5 μ L

Injetor: on-column (acompanha temperatura do forno)

Detetor : FID

T detetor : 380°C

Vazão do Nitrogênio de “make up” : 30mL/min

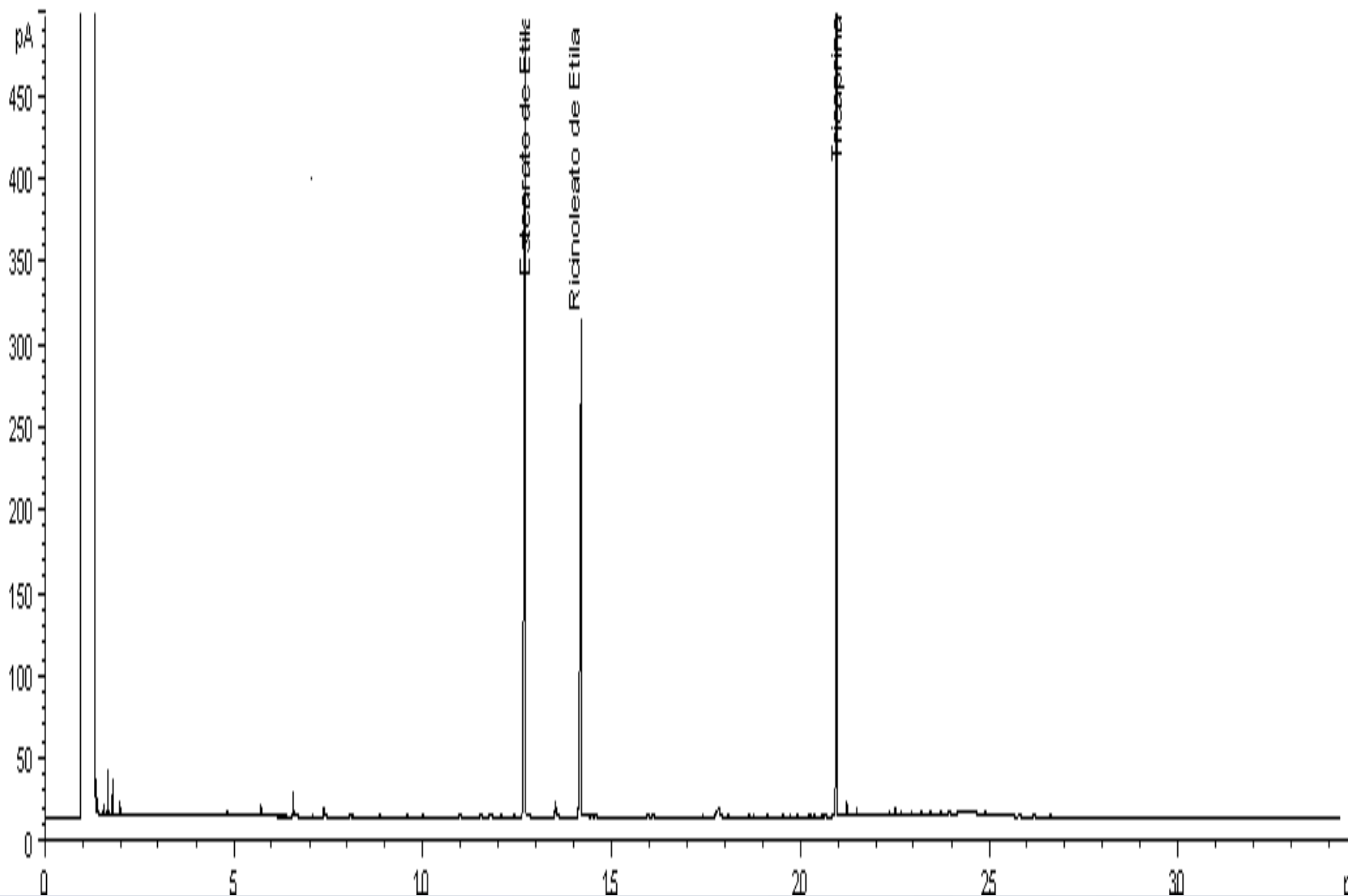
Vazão do hidrogênio para o detetor: 30 mL/min

Vazão de ar sintético para o injetor: 400 mL/min



PETROBRAS

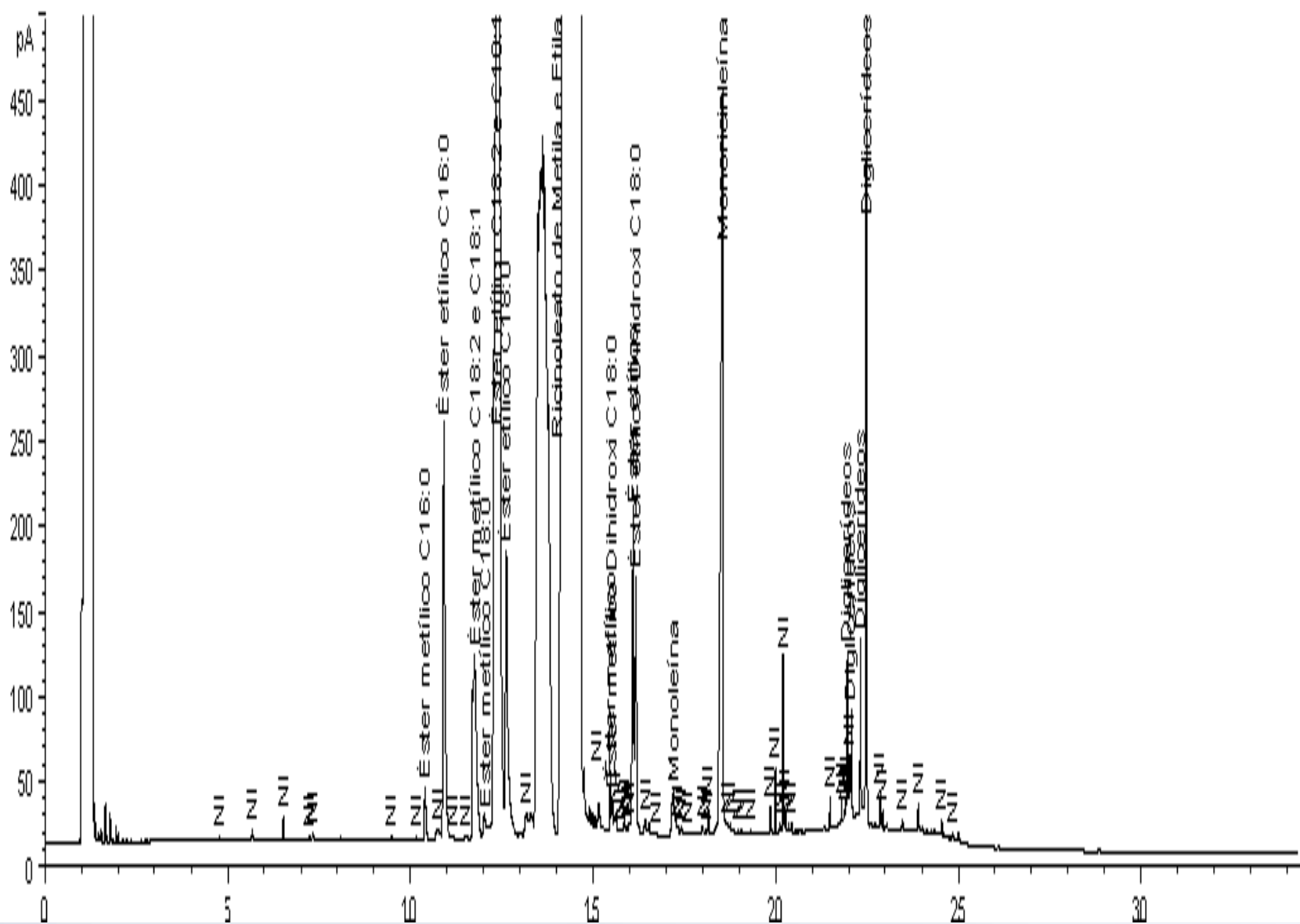
Determinação de Monoglicerídeos, Diglicerídeos e Ésteres Totais



Cromatograma de uma solução padrão

Condições semelhantes ao D6584, porém a metodologia de quantificação é diferente

- . A quantificação é realizada utilizando-se a técnica de padronização externa, com três padrões diferentes.**
- ricinoleato de etila e monoricinoleína : curva de calibração com ricinoleato de etila padrão;**
- outros ésteres : curva de calibração com estearato de etila padrão**
- monoglicerídeos e diglicerídeos : curva de calibração com tricaprina padrão.**



Cromatograma de uma amostra de biodiesel etílico e metílico de mamona

- . Através desta análise determina-se :
 - todos ésteres presentes
 - mono e diglicerídeos

MAS

**NÃO É POSSÍVEL DETERMINAR OS
TRIGLICERÍDEOS**



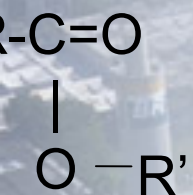
PETROBRAS

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICERINA TOTAL E TRIGLICERÍDEOS EM BIODIESEL DE MAMONA

BASEIA-SE NO MÉTODO DA AOCS Ca 14-56, 1997

Fontes de glicerina combinada

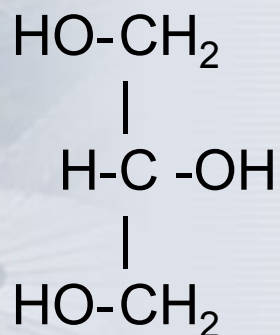
Biodiesel



R' = Me, Et

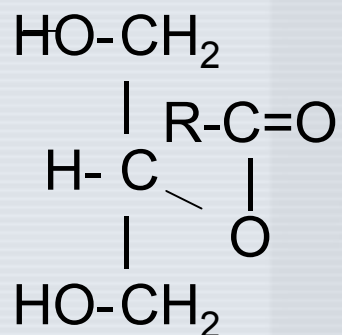
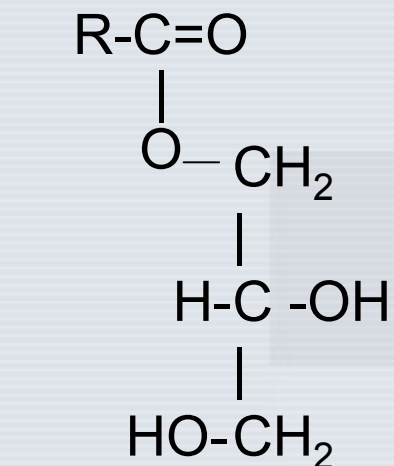
Produto
de
transeste-
rificação

Glicerina
livre

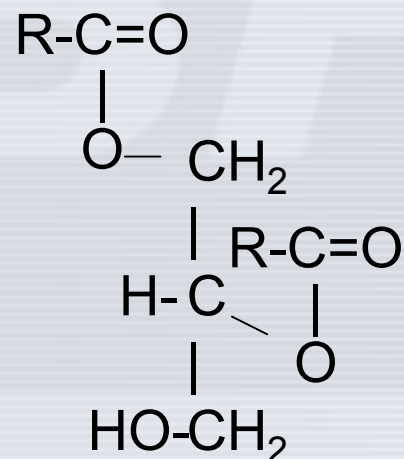
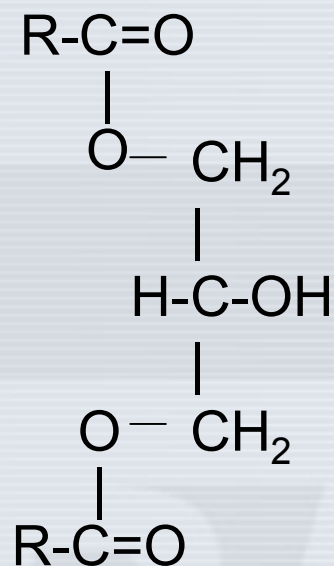


Sub-produto
de
transeste-
rificação

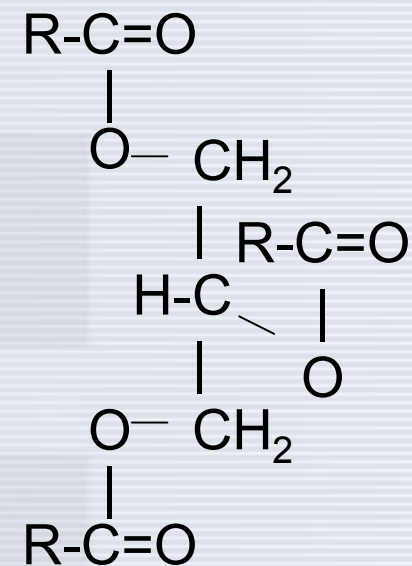
Monoglicerídeos



Diglicerídeos



Triglicerídeos



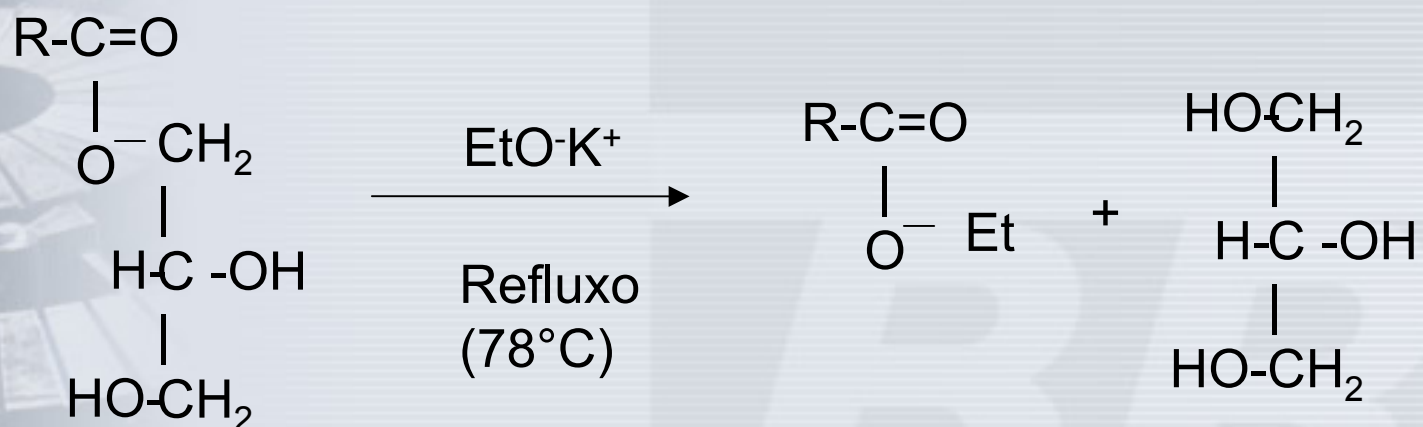
Matéria prima

— Intermediários da transesterificação —

Etapas da metodologia

- 1) Transesterificação total dos mono, di e triglicerídeos: refluxo da amostra por 30 minutos com KOH alcoólico, com relação molar $> 100:1$**
- 2) Extração da glicerina formada com água (9:1 em relação à fase orgânica)**
- 3) Reação da glicerina em meio aquoso com ácido periódico em excesso formando formaldeído e ácido fórmico, com o ácido iódico como subproduto (T_{amb} , ausência de luz, entre 30 e 90 minutos)**
- 4) Determinação iodométrica: adição de iodeto também em excesso, reagindo com excesso de ácido periódico e com o ácido iódico formado; finalização com reação do iodo formado com tiosulfato, com ponto final de goma de amido.**

Exemplo: monoglicerídeos



Etapa 2: extração com água

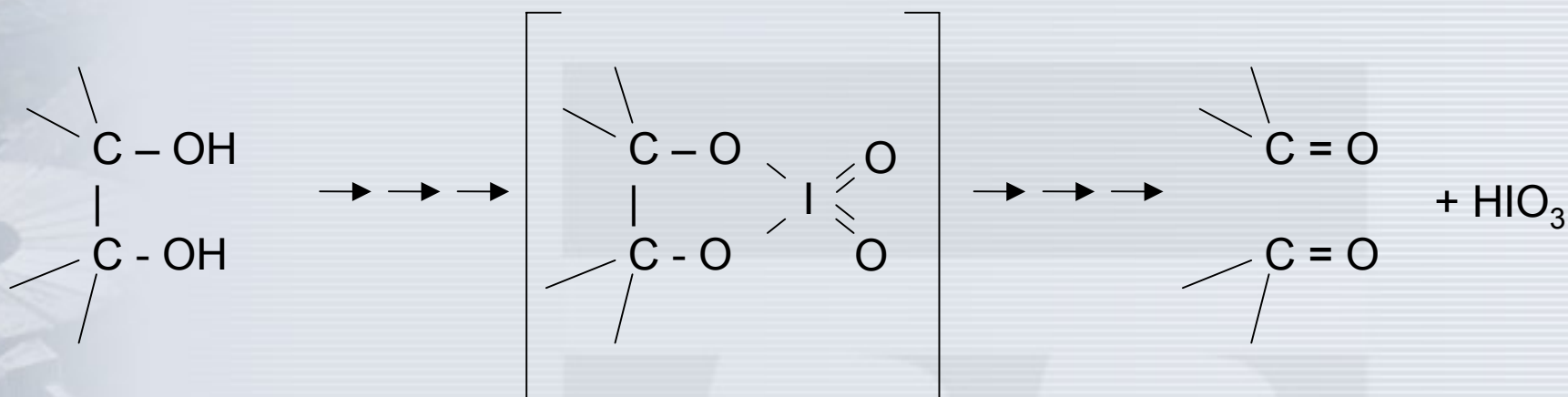
- . É efetuada extração com água para separação seletiva da glicerina do meio reacional obtido.
- . Devido à afinidade da glicerina pela água e à relação alta de fase extratante utilizada, a extração é efetuada em um estágio. A avolumação com duas fases pode trazer considerável incerteza, mas evita decantações e transferências (perdas).
- . -A etapa é crítica: a formação de emulsão (ou espuma, dependendo da eventual presença de sabões) determina retirada de alíquotas inexatas

Etapa 2: extração com água

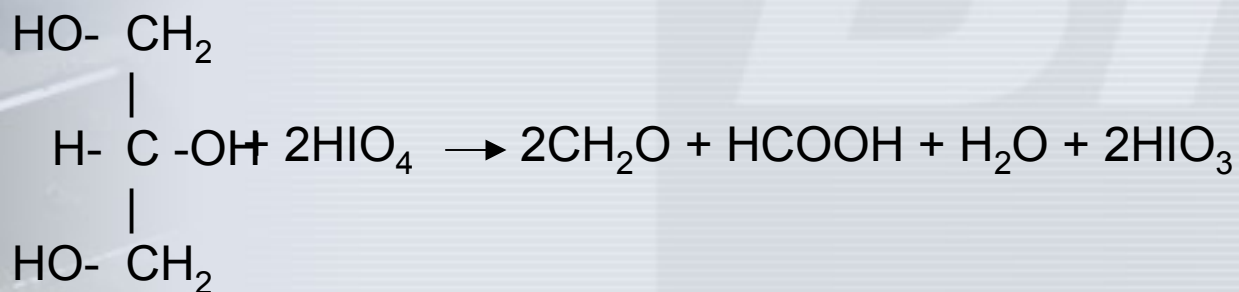


Aparência típica de extração bem sucedida

Reação seletiva de hidroxilas vicinais com HIO₄

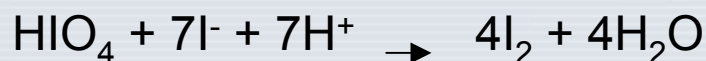


No caso da glicerina:

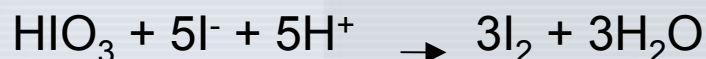


A reação tem que ser efetuada em ausência de luz e em tempo controlado, senão ocorrem oxidações paralelas indesejáveis.

Etapa 4: determinação iodométrica

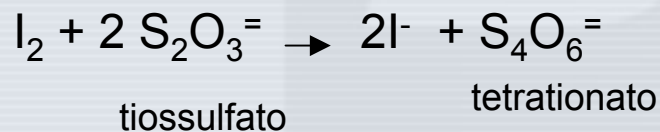


Em um ensaio em branco, o HIO_4 é a única espécie oxidante de I^-



Em um ensaio após reação com glicerina, haverá formação de menos I_2

A determinação de iodo formado ocorre pela clássica reação com tiosulfato, com determinação do ponto final pela goma de amido.



A evolução de iodo é uma etapa crítica, pois o próprio ar pode oxidar iodeto, causando interferência para maior valor. Por outro lado, ao ser o frasco agitado durante a titulação, por ser o iodo volátil, podem ocorrer perdas. É fundamental que toda a etapa de titulação ocorra em tempo reduzido (5 minutos).

Dispersão dos resultados

Em ensaios efetuados com as condições padronizadas em amostra de biodiesel de dendê

determinação	2ª determinação	3ª determinação	4ª determinação	Média	Desvio padrão absoluto
0,767	0,762	0,759	0,757	0,761	0,00435

- . As metodologias foram aplicadas à amostras de biodiesel de mamona com sucesso;**
- . Foram base para as Normas Brasileiras de controle de qualidade do biodiesel de mamona;**
- . As metodologias serão testadas para outras oleaginosas, com o objetivo de eliminar a etapa de silanização..**