



1º Workshop da RBIOCOMB 

11 a 13 de julho de 2016
Oceania Park Hotel, Praia dos Ingleses
Florianópolis, SC

Determinação de Glicerina Total em Biodiesel:

Uma análise crítica – Cromatografia Gasosa x Iodometria



Fernanda Ribeiro Bürgel

PUC
RIO

LaBio
PUC-Rio



INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



Finep
INOVAÇÃO E PESQUISA



BIODIESEL

- “ É um biocombustível obtido a partir de fontes de energias renováveis capaz de substituir parcial ou integralmente o óleo diesel de origem fóssil.
- “ Desde 2008 o biodiesel faz parte da matriz energética do país, tendo atingido o teor de adição de 7%;

Processo de Obtenção

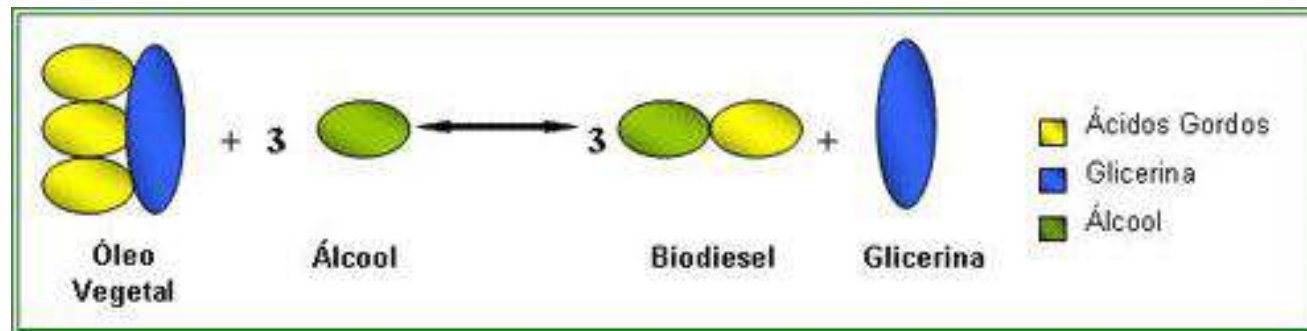


Figura 1 . Reação de transesterificação de um óleo vegetal (www.lamtec-id.com.br)

BIODIESEL



Atualmente, a **Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016** altera a **Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014** no tocante ao percentual de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional da seguinte forma:

- I. 8% (oito por cento), em até doze meses da promulgação da Lei nº 13.263;
- II. 9% (nove por cento), em até vinte e quatro meses após a data da promulgação da Lei nº 13.263;
- III. 10% (dez por cento), em até trinta e seis meses após a data da promulgação da Lei nº 13.263.



BIODIESEL



” A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP estabelece padrões de qualidade visando atender às demandas e exigências do mercado, garantir os direitos dos consumidores e preservar o meio ambiente.

” **Resoluções ANP - 2014**

[RESOLUÇÃO ANP Nº 45 de 25/8/2014 \(DOU de 26/8/2014\)](#)

Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

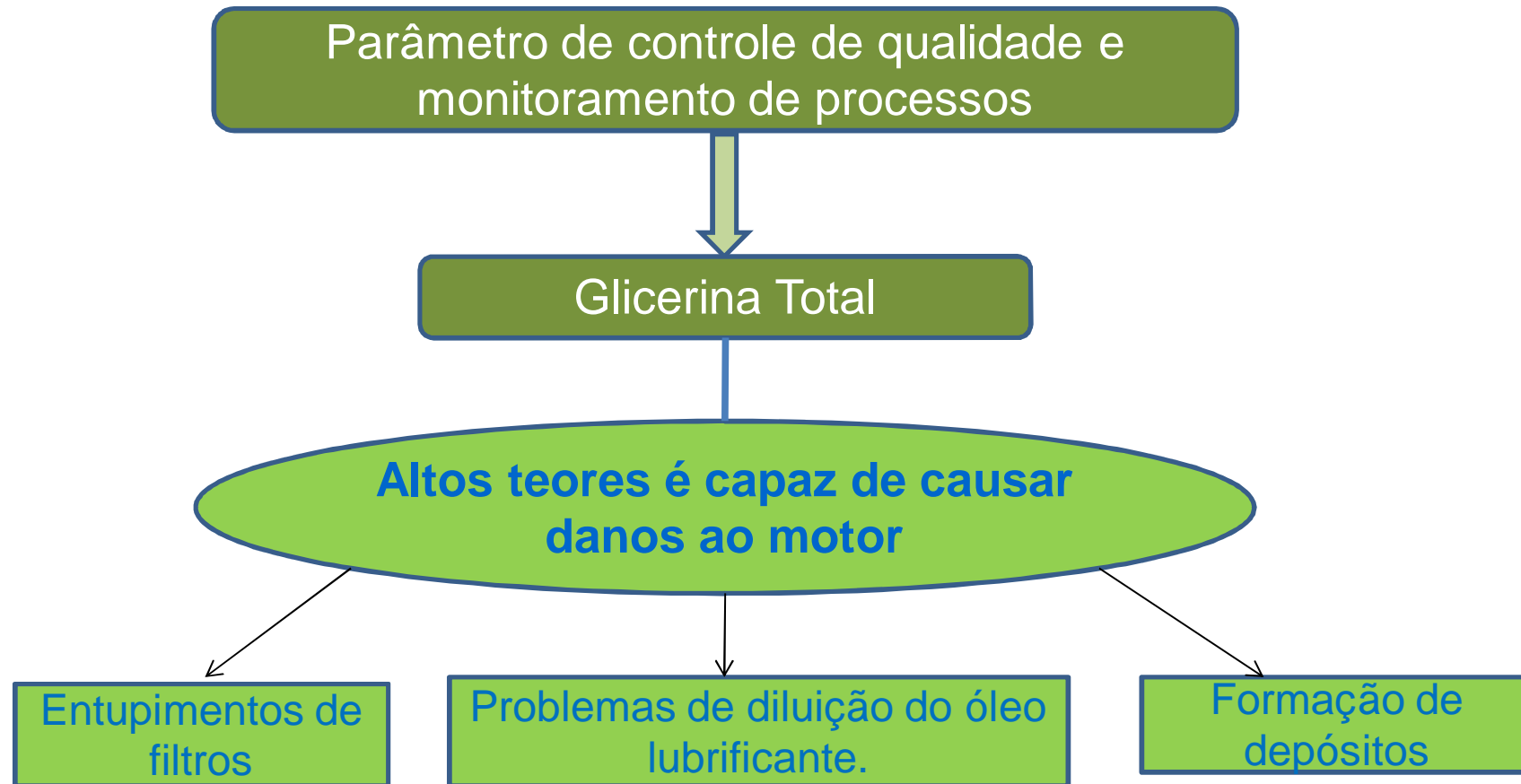


BIODIESEL

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	MÉTODO	LIMITE
Teor de água, máx	mg/kg	ASTM D6304 EN ISO 12937	200,0
Contaminação Total, máx	mg/kg	NBR 15995 EN 12662	24
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	NBR 15554, NBR 15555, NBR 15553, NBR15556 EN 14108, EN 14109, EN 14538	5
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	NBR 15553, NBR15556 EN 14538	5
Fósforo, máx	mg/kg	NBR 1553 ASTM D4951 EN 14107, EN 16294	10
Glicerol livre, máx	% massa	NBR 15771, NBR 15908 ASTM D6584 EN 14105, EN 14106	0,02
Glicerol Total, máx	% massa	NBR 15344, NBR 15908 ASTM D6584 EN 14105	0,25
Monoacilglicerol, máx	% massa	NBR 15342, NBR 15344, NBR 15908 ASTM D6584 EN 14105	0,7
Diacilglicerol, máx	% massa	NBR 15342, NBR 15344, NBR 15908 ASTM D6584 EN 14105	0,20
Triacilglicerol, máx	% massa	NBR 15342, NBR 15344, NBR 15908 ASTM D6584 EN 14105	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx	% massa	NBR 15343 EN 14110	0,20

ABNT NBR 15344
X
ABNT NBR 15908

BIODIESEL



OBJETIVO



” Comparar os resultados de Glicerina Total obtidos através de diferentes técnicas, sendo uma cromatográfica e a outra iodométrica, visando facilitar a escolha da metodologia mais adequada de acordo com as necessidades de uma unidade de produção de biodiesel, pesquisa científica e especificação.



METODOLOGIA



- “ Foram analisadas 12 amostras de Biodiesel de Soja e 12 amostras de Biodiesel de Palma;
- “ Normas utilizadas:
 - ABNT NBR 15908 (Método cromatográfico)
 - ABNT NBR 15344 (Método Iodométrico)



METODOLOGIA

Descrição de método ABNT NBR 15908 (método Cromatográfico)



- “ O método utiliza a técnica de cromatografia gasosa (GC-FID) onde a amostra é analisada após a silanização com N-metil-N-trimetilsililtrifluor acetamida (MSTFA).
- “ A metodologia utiliza dois padrões internos, o etilenoglicol e a tricaprina. Além de padrões de referência de glicerol, monoleína, dioleína e trioleína.
- “ Fatores de conversão médios são aplicados aos mono-, di- e triglicerídeos para se calcular o teor de glicerina combinada na amostra.
- “ A Glicerina Total é calculada a partir da soma dos teores de glicerina combinada e glicerina livre.

METODOLOGIA

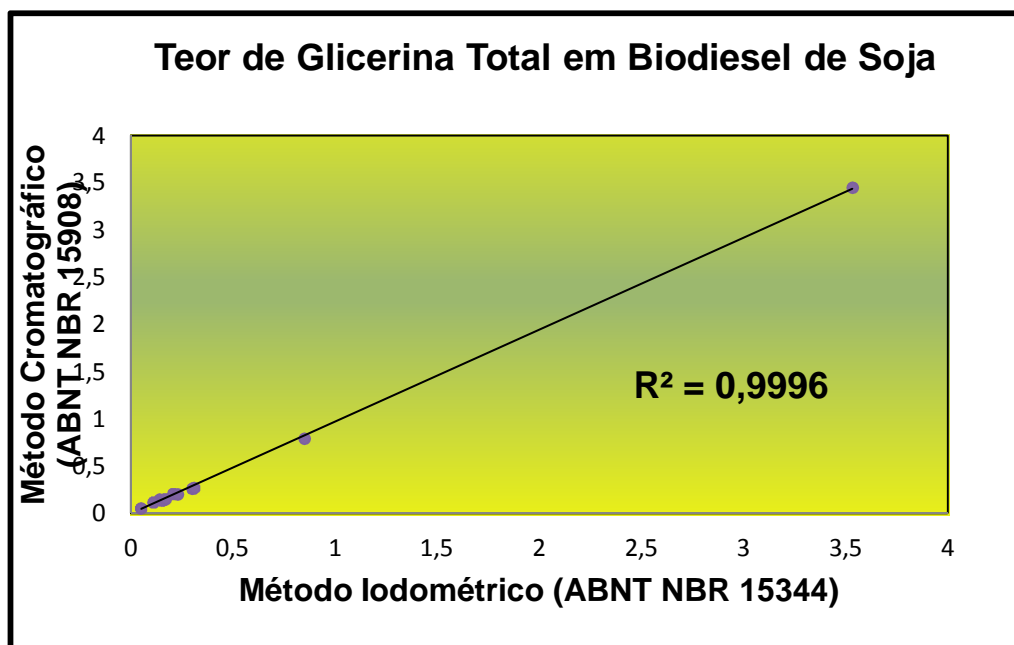
Descrição de método ABNT NBR 15344 (método iodométrico)



- “ O método utiliza titulação volumétrica onde os mono-, di- e triglicerídeos presentes no biodiesel são saponificados, gerando glicerina, que reage com o ácido periódico;
- “ O excesso de ácido é titulado através do método iodométrico;
- “ O teor de glicerina total é determinado pela diferença deste volume com o volume do branco;
- “ Esta metodologia foi desenvolvida para atender a demanda do mercado para técnicas aplicáveis ao biodiesel de mamona.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

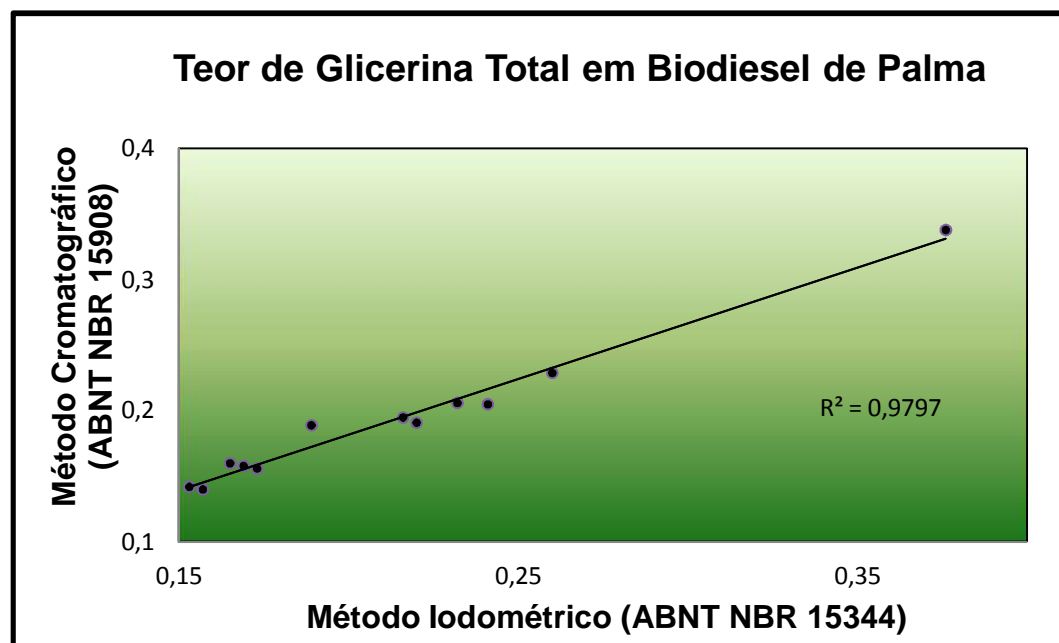
Biodiesel de Soja



Amostra	Cromatográfico	Iodométrico
1	0,301	0,265
2	3,532	3,450
3	0,141	0,150
4	0,160	0,145
5	0,850	0,795
6	0,150	0,141
7	0,170	0,156
8	0,110	0,121
9	0,207	0,210
10	0,310	0,272
11	0,230	0,206
12	0,050	0,059

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Biodiesel de Palma



Amostra	Cromatográfico	Iodométrico
1	0,189	0,189
2	0,173	0,156
3	0,165	0,160
4	0,153	0,142
5	0,157	0,14
6	0,169	0,158
7	0,241	0,205
8	0,232	0,206
9	0,216	0,195
10	0,220	0,191
11	0,376	0,338
12	0,260	0,229

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- “ O teor de glicerina total foi determinado para 12 amostras de biodiesel de soja, em uma faixa de concentração de 0,050 a 3,500 % m/m, e para 12 amostras de biodiesel de palma, em uma faixa de 0,140 a 0,380 % m/m.
- “ Em ambos os casos o resultado foi satisfatório ($R^2 > 0,95$), indicando que para as amostras de biodiesel selecionadas as metodologias são equivalentes.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

” O uso de biodiesel de soja em teores que extrapolam as faixas sugeridas pelas Normas, associado ao alto coeficiente de correlação apresentado ($R^2 > 0,9996$) sugere que a faixa de aplicabilidade das metodologias pode ser estendida, no caso da cromatografia a valores até 7 vezes maiores que o limite superior indicado na Norma (faixa indicada pela Norma: 0,05 a 0,5 % m/m) e da Iodometria a valores menores (faixa indicada pela Norma: $> 0,10$ % m/m).



INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



RESULTADOS E DISCUSSÃO

” Resumo comparativo das principais diferenças entre as metodologias:

	ABNT NBR 15908	ABNT NBR 15344
Tempo de ensaio / amostra (horas)	1,5	4,0
Volume de reagente (L)	0,4	2,0
Massa de amostra (g)	0,1	10
Possibilidade de automação	Sim	Não
Custo Inicial do equipamento/implementação	Alto	Baixo

” A comparação entre as metodologias auxilia a escolha da metodologia mais adequada à necessidade do usuário, seja ela em uma unidade de produção, pesquisa científica ou mesmo especificação.

CONCLUSÕES



- “ As duas metodologias são eficientes na determinação de glicerina total em amostras de biodiesel.
- “ O alto coeficiente de correlação indica que os métodos são equivalentes tanto para Biodiesel de soja, quanto para Biodiesel de palma.
- “ No caso do Biodiesel de soja, foi possível observar uma boa correlação entre as metodologias mesmo tendo expandido a faixa de aplicabilidade das Normas.



CONCLUSÕES



” Método Cromatográfico:

Volume menor de amostra, menor consumo de reagente, passível de automação, mais rápido, permite a determinação de mais quatro parâmetros da especificação a partir de um único ensaio.

” Método Iodométrico:

Custo inicial de implantação baixo, não há necessidade de manutenção, aplicável a amostra de Biodiesel procedente de qualquer tipo de matéria prima.



Referências



- “ ABNT NBR 15344 - Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel.
- “ ASTM D 6584 – Test Method for Determination of Free and Total Glycerol in B100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography. ASTM International.
- “ L. C. Gonçalves F., G. A. Micke, Revista Analytica, nº 30, 82-88,2007.
- “ G. Yildiz, R. L. Wehling, S. L. Cuppett; J. Am. Oil Chem. Soc., 80 (2), 103-107, 2003.
- “ G. Yildiz, R. L. Wehling, S. L. Cuppett; J. Am. Oil Chem. Soc., 79 (11), 1085-1089, 2002.
- “ RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 – DOU 26.6.2014





PONTIFÍCIA
UNIVERSIDADE
CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



OBRIGADA!



Fernanda Ribeiro Bürgel

Laboratório de Biocombustíveis – PUC-Rio

Contato: frburgel@puc-rio.br



INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

