

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Quantificação de glicerol livre e total em amostras de biodiesel de soja utilizando célula de Clark

AUTORES:

Rosana Monteiro dos Santos, Roberto Salgado Amado, Eduardo de Castro Vieira e Eliane D'Elia

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química – UFRJ e Cenpes/Petrobras

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Quantificação de glicerol livre e total em amostras de biodiesel de soja utilizando célula de Clark

Abstract

Glycerol is one of the contaminants found in biodiesel production. Even in few amounts it is possible to have problems during storage or in fuel system of injection. Presence of glycerol can obstruct the injector due to formation of aqueous phase, or lead to a high emission of aldehyde to atmosphere. Free glycerol is also associated with deposit in the bottom of fuel tanks adding contaminants as water. This fact leads to corrosion of the motor and decrease its useful life. Total glyceol is the sum of free glycerol and the percentage of non transesterificated tryglicerides, an important parameter in the biodiesel production, directly related with efficiency of the reaction. ANP Resolution nº 7/2008 establishes a limit maximum of 0.02% w/w of free glycerol and 0,25 % w/w of total glycerol in biodiesel samples.

In this work, an electroenzymatic methodology was developed with a Clark's oxygen electrode to determination of free and total glycerol in castor biodiesel samples. This cell consists of a platinum disc (cathode) surrounded by a silver ring (anode), both immersed in a saturated solution of potassium chloride as electrolyte, and separated from the solution which will be examined by a Teflon[®] membrane permeable to oxygen. When a potential of the $-0,7\text{ V}$ is applied between the electrodes, the oxygen of solution is reduced and there is a current flow whose intensity varies linearly with the concentration of oxygen in the sample.

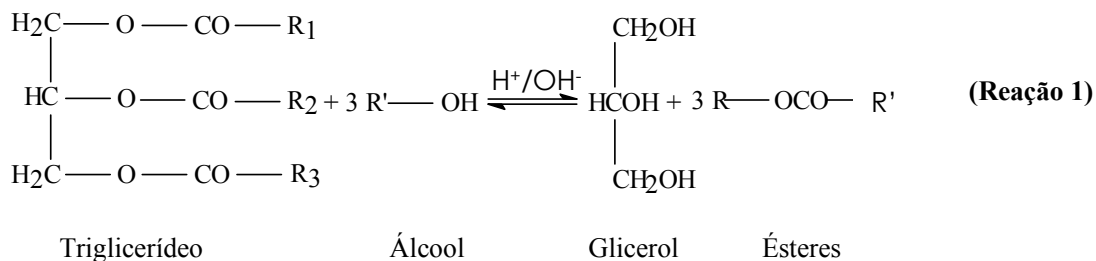
This methodology was based on the enzymatic reactions used for analysis of triglycerides in the blood. Below, follow the enzymatics reactions 1 and 2 involved in this method:



The enzymatic system used was based on the methodology for determination of substrate (glycerol) at the "end point". The results obtained of free and total glycerol of three different castor biodiesel samples were compared with data obtained by CENPES through the technique of gas chromatography. The results of both methods were fairly consistent, resulting in a recovery of approximately 100% of the value obtained by gas chromatography. These results show that the proposed method is promising because it will monitor the quality of castor biodiesel on the content of free and total glycerol and methodology with simple and cheap compared to gas chromatography.

Introdução

O biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários (Reação 1).



Esta reação produz um sistema bifásico com uma fase não polar de ésteres de ácidos graxos e outra mais densa constituída por glicerol e outros componentes residuais do processo. Após a decantação e separação, o biodiesel é purificado através de um processo de lavagem com água para retirar resíduos de glicerol e outros contaminantes.

Um dos contaminantes encontrados na produção do biodiesel é o glicerol livre, proveniente da incompleta purificação na síntese do biodiesel que, mesmo na presença de pequenas quantidades pode ocasionar problemas durante o armazenamento ou no sistema de injeção de combustível dos automotores [i]. A sua presença pode sujar o injetor, devido à separação do glicerol, ou levar a uma alta emissão de aldeído para a atmosfera. O glicerol livre é associado também com depósitos no fundo dos tanques de combustível atraindo outros contaminantes como a água, o que faz aumentar a corrosão do motor e diminuir a sua vida útil. A resolução nº 7/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece um limite máximo de 0,02% em massa de glicerol livre em uma amostra de biodiesel [ii].

O glicerol total é o somatório do teor de glicerol livre com o teor de triglicerídeos não transesterificados, parâmetro extremamente importante na produção de biodiesel, já que está diretamente relacionado com o rendimento da reação. A resolução nº 7/2008 da ANP estabelece um limite máximo de 0,25% em massa de glicerol total em uma amostra de biodiesel [ii].

Deste modo, estudos mais criteriosos no intuito de controlar a qualidade do biodiesel produzido na indústria tornam-se cada vez mais necessários, a fim de se obter um combustível de melhor eficiência e qualidade. Este trabalho, portanto, tem como objetivo determinar o teor de glicerol livre e total em amostras de biodiesel por metodologia eletroenzimática, propondo o uso de uma metodologia alternativa, mais barata, sensível, precisa, rápida e com instrumentação simples, que atenda às especificações de qualidade da ANP.

As reações enzimáticas envolvidas neste método são as seguintes [iii]:



O glicerol, na presença de ATP e da enzima glicerol-quinase (GK), produz ADP e glicerol-3-fosfato (G-3-P) que, na presença de glicerol-3-fosfato oxidase (GPO) e oxigênio, produz dihidroxiacetona-fosfato (DAP) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). O consumo de oxigênio produzido durante esta reação enzimática em uma célula eletroquímica, conforme pode ser visto na reação 2, é quantificado utilizando para isso, um eletrodo de oxigênio do tipo Clark, a qual gera uma corrente catódica que é proporcional à concentração de oxigênio presente na solução [iv].

Metodologia

O eletrodo de oxigênio tipo Clark consiste de um disco de platina (catodo) circundado por um anel de prata (anodo), ambos imersos numa solução saturada de um eletrólito, e separados da solução a ser analisada por uma membrana de Teflon permeável ao oxigênio. Quando o potencial é aplicado entre os eletrodos, com o eletrodo de platina negativo em relação ao eletrodo de prata, o oxigênio é reduzido e há um fluxo de corrente cuja intensidade varia linearmente com a concentração de oxigênio da amostra.

Todas as medidas amperométricas foram feitas utilizando a célula de Clark da marca Rank Brothers e um potenciostato Autolab PGSTAT100 da Ecochemie. Em todo o trabalho, a determinação de glicerol foi feita utilizando-se kits enzimáticos comerciais, disponíveis no mercado nacional para análise de triglicerídeos no sangue. Esta escolha foi feita devido à praticidade do kit.

O sistema enzimático utilizado foi baseado na metodologia de dosagem de substrato (glicerol) pelo método do “ponto final”. O kit enzimático foi adicionado ao compartimento superior à membrana de Teflon, onde a reação enzimática envolvendo o glicerol teve início com a adição da amostra. A solução deste compartimento teve agitação constante. No compartimento inferior à membrana, onde os eletrodos de platina e de prata se encontravam, adicionou-se uma solução saturada de cloreto de potássio. A corrente foi monitorada com tempo mantendo-se o eletrodo de platina a $-0,7$ V contra o eletrodo de prata.

Devido à natureza apolar do biodiesel, a análise desta matriz na célula de Clark foi sempre precedida de uma etapa de extração no caso da análise de glicerol livre e de uma reação de transesterificação quando se desejava analisar glicerol total (para liberação de todo glicerol preso às moléculas de glicerídeos), seguida também de uma etapa de extração para a determinação de todo o glicerol. Nas etapas de extração, utilizou-se água e solventes orgânicos com diferentes polaridades. As análises de glicerol livre e total na célula de Clark foram feitas com alíquotas dos extratos aquosos obtidos. As curvas de calibração foram construídas utilizando soluções padrão de glicerol preparadas a partir da diluição de uma solução estoque com água e um solvente orgânico polar. Todas as medidas das soluções padrão de glicerol foram feitas em triplicatas, sendo a leitura da fase aquosa da extração de cada biodiesel realizada em duplicata.

Todas as amostras de biodiesel foram cedidas pelo CENPES/PETROBRAS que, no intuito de avaliar a recuperação do método, forneceu amostras com teor de glicerol livre e total já determinado por cromatografia a gás.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a curva amperométrica obtida com um extrato aquoso para análise de glicerol de uma amostra de biodiesel de soja. Em torno de 150 s, uma alíquota deste extrato foi adicionada ao compartimento superior da célula de Clark, onde as reações 1 e 2 tiveram o seu início, promovendo, com isso, o consumo de O_2 com a sua respectiva diminuição de corrente catódica, que alcançou um valor estacionário após aproximadamente 300 s. Observa-se nesta figura a presença de dois patamares de corrente, o primeiro referente à concentração de O_2 naturalmente dissolvido na solução do kit enzimático e o segundo relativo à concentração de O_2 remanescente após a adição da amostra contendo glicerol. Como uma molécula de glicerol consome uma molécula de oxigênio (reações 1 e 2), a diferença de corrente entre a primeira corrente limite (antes da adição da amostra contendo o glicerol) e a segunda corrente limite está relacionada com a quantidade de oxigênio

consumido na reação enzimática que, por sua vez, está relacionada com a concentração de glicerol presente.

No intuito de determinar as concentrações de glicerol livre e total em amostras de biodiesel de soja, uma curva de calibração foi construída onde soluções padrão de glicerol foram preparadas. Conforme pode ser visto na Figura 1, é possível observar um bom comportamento linear com coeficiente de correlação igual a 0,99693.

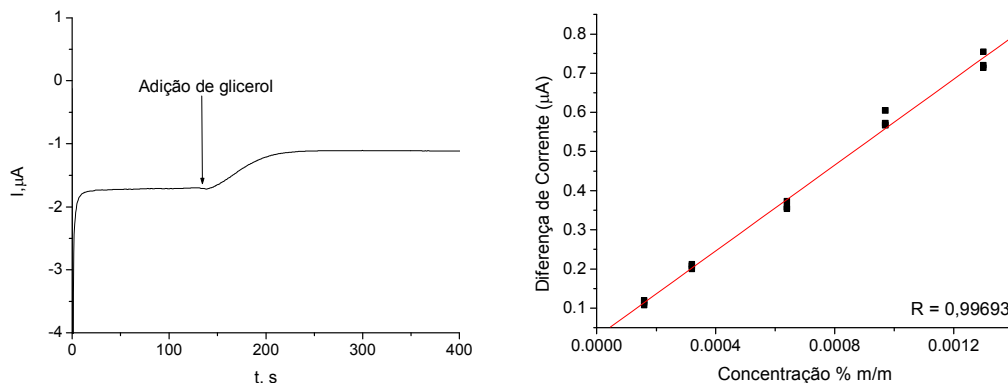


Figura 1: Curva amperométrica obtida na análise de glicerol e curva de calibração construída a partir de soluções padrão de glicerol cujo coeficiente de correlação linear foi de 0,99693.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos de glicerol livre e total de três diferentes amostras de biodiesel de soja pela metodologia eletroenzimática proposta neste trabalho e pela técnica de cromatografia a gás. Os resultados de ambos os métodos são bastante concordantes, obtendo-se uma recuperação de aproximadamente 100% do valor emitido pelo método cromatográfico. Este resultado é bastante promissor, pois possibilitará monitorar a qualidade do biodiesel com metodologia bem mais simples, rápida e barata comparada ao método vigente, a cromatografia a gás e mais ainda quando comparado ao método AOCS modificado para glicerol total. Hoje a cromatografia a gás leva 2,5 h para efetuar esta análise e o método AOCS modificado para glicerol total leva 8 h [v].

Tabela 1: Resultados obtidos de glicerol livre e total de três amostras diferentes de biodiesel.

Amostras	Glicerol livre CG	Glicerol livre Célula de Clark	Glicerol total CG	Glicerol total Célula de Clark
1	< 0,006% (p/p)	0,0042% (p/p) 0,0046% (p/p)	-	-
2	= 0,01% (p/p)	0,0097% (p/p) 0,0096% (p/p)	-	-
3	-	-	0,226 % (p/p)	0,2266% (p/p) 0,2266% (p/p)

Conclusões

A metodologia eletroenzimática proposta neste trabalho com detecção amperométrica na célula de Clark foi comparada com a técnica de cromatografia a gás para análise de glicerol livre e total em amostras de biodiesel. Os resultados de ambos os métodos foram bastante concordantes,

obtendo-se uma recuperação de aproximadamente 100% do valor emitido pelo método cromatográfico. Estes resultados mostram que o método proposto é promissor, pois possibilitará monitorar a qualidade do biodiesel em relação ao teor de glicerol livre e total com metodologia bem mais simples e barata comparada à cromatografia a gás.

Agradecimentos

PRH-01 (ANP) e ao Cenpes/Petrobrás

Referências Bibliográficas

-
- i. PLANK, C., LORBEER, E., *Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography*, Journal of Chromatography A, 697, p.461-468, 1995.
 - ii. ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 7, de 19 de março de 2008. Brasília: Diário Oficial da União 20/03/2008.
 - iii. United States Patent Application Publication, *Method for determination of free and combined glycerin in biodiesel*, US2004/0137546 A1 (Jul. 15, 2004).
 - iv. Montoya, A., March, C., Mocholí, A., Abad, A., Manclús, J. J., Ferrero, J. M., *Electrochemical assays based on enzyme-electrode systems to determine glycerol and propylene glycol in tobacco casing*, Sensors and Actuators B, 15: 429 – 434, 1993.
 - v. AOCS (1989), *Official Methods of the American Oil Chemists Society*, 4th edn. American Oil Chemists Society, Champaign, Illinois, p.23.