



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Avaliação e Desenvolvimento de Métodos de Caracterização e Controle de Qualidade de Biodiesel Metílicos e Étilicos por Cromatografia Gasosa Capilar a Altas Temperaturas

Daniela Rodrigues de Rezende

Dissertação apresentada a Pós-
Graduação do Instituto de Química da
Universidade Federal de Goiás como
requisito para obtenção do título de
Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho

Goiânia
2008

RESUMO

Nesse trabalho, foi avaliado um método cromatográfico de determinação simultânea dos conteúdos de glicerol livre e total, mono, di- e triacilglicerídeos em amostras de biodiesel. Trata-se de um método alternativo às normas ASTM D-6584 e EN 14105 com as vantagens de ser mais prático, econômico e rápido. Além do mais é aplicável a biodieseis metílicos e etílicos e a biodiesel contendo triacilglicerídeos de cadeia longa. Para tanto, utilizou-se a Cromatografia Gasosa Capilar a Altas Temperaturas (HT-CGC) com detecção por ionização em chama em coluna capilar curta (15m) e apolar (DB-5HT). A exatidão da norma EN 14103 na determinação do conteúdo de éster em biodiesel, também foi avaliada. Além disso, apresentou-se um método cromatográfico rápido de acompanhamento da conversão de óleos e gorduras em biodiesel, em função de alterações nas condições reacionais do sistema de produção. A mesma coluna e sistema de detecção foram empregados. O monitoramento pôde ser realizado em apenas 13 minutos de análise através da proporção relativa entre as áreas totais de ésteres (metílicos ou etílicos) e de triacilglicerídeos. Complementando o trabalho, investigou-se a influência da silição na análise de acilglicerídeos por cromatografia gasosa. Durante as análises, observou-se que padrões de mono e diacilglicerídeos, não siliados, reagiram intermolecularmente no interior da coluna cromatográfica. Foi verificado que a intensidade destas reações depende do tipo e do grau de insaturação dos acilglicerídeos, do comprimento da cadeia carbônica, do modo de injeção, da temperatura do injetor e das condições de uso da coluna. Conseqüentemente, a silição protege os grupos hidroxila desse tipo de reação e é uma etapa necessária em cromatografia gasosa para as análises de mono- e de diacilglicerídeos.

ABSTRACT

In this work, a chromatographic method for simultaneous determination of free and total glycerol, mono-, di- and triacylglycerides contents in biodiesel it was evaluated. It's an alternative method for the reference ASTM D-6584 and EN 14105 standard methods with the advantages of being more practical, economical and faster. Moreover the method is applicable to methylic and ethylic biodiesel and biodiesel with long chain triacylglycerides. For this, High Temperature Capillary Gas Chromatography (HT-CGC) on short (15 m) and non-polar column (DB-5HT) and flame ionization detection were used. The accuracy of EN 14103 standard method in the determination of ester content in biodiesel also it was evaluated. Furthermore, a rapid chromatographic method for accompanying the conversion of fats and oils in biodiesel in function of alterations in the reactive conditions of the production system it is presented. For this, the same column and detector were used. The monitoring can be done in just 13 minutes of analysis and it was realized through of the relative proportion between methyl or ethyl esters and triacylglycerides total areas. In addition, the influence of silylation in the analysis of acylglycerides by gas chromatography was also investigated. Mono and diacylglycerides reference standards, silylated and non-silylated, were analyzed by HT-CGC. In non-silylated standards intramolecular reactions occurring inside the chromatographic column it was observed. It was verified that the intensity of these reactions depends on the type and unsaturation degree of the acylglycerides, of the carbon chain length, injection mode, injector temperature and column conditions. Therefore, silylation protects the hydroxyl groups for this kind of reaction and it is a necessary step in gas chromatographic analysis of mono- and diacylglycerides.