

Sistema de análise em fluxo para a determinação fluorimétrica de glicerol livre e total em amostras de biodiesel

Sidnei G. da Silva¹ (PG)*, Angel Morales-Rubio² (PQ), Miguel de la Guardia² (PQ) Fábio R.P. Rocha¹ (PQ) * sidgon@iq.usp.br

1. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05513-970, São Paulo, SP.

2. Departamento de Química Analítica, Universidad de Valencia, c/ Dr. Moliner, 50, Burjassot, Valencia – Espanha.

Palavras Chave: Análises em fluxo, Multicomutação, Biodiesel, Glicerol.

Introdução

Sistemas de análises em fluxo por multicomutação empregam dispositivos ativos de comutação, como mini-bombas e válvulas solenóide, que podem ser controlados independentemente através de um microcomputador, permitindo aumento de versatilidade e redução no consumo de reagentes e amostras¹.

A glicerina residual presente no biodiesel, originada após o processo de transesterificação, pode se depositar no sistema de injeção de combustível dos automóveis. De acordo com a resolução nº 42/2004 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), o limite máximo permitido de glicerina livre e total em biodiesel é de 0,02 e 0,38% respectivamente².

Resultados e Discussão

Foi desenvolvido um procedimento para a determinação de glicerol livre e total (Figura 1) em sistema de análises em fluxo com mini-bombas solenóides, a partir do método em batelada proposto por Bondioli e Della Bella³. O glicerol presente é oxidado, levando à formação de formaldeído, que reage com acetilacetona, formando o composto 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina, com máximo de absorção em 412 nm e máximo de emissão em 512 nm.

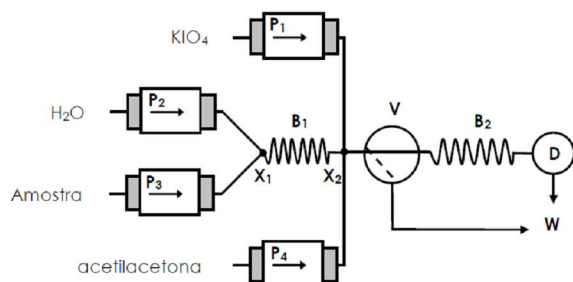


Figura 1. Sistema de análises em fluxo mini-bombas solenóides para a determinação de glicerol total. P₁ a P₄ – Mini-bombas solenóides; V – Válvula solenóide; B₁ e B₂ – Reatores de 100 e 150 cm respectivamente; D – espectrofluorímetro; W – Descarte.

Todos os reagentes foram preparados em meio NH₄Ac 1,5 mol L⁻¹ (pH=5,0). Para a determinação de glicerol livre, foi utilizada amostragem binária com 5 pulsos de amostra, 1 pulso de periodato (10 mmol L⁻¹) e 1 pulso de acetilacetona (1,0 mmol L⁻¹) e 10 ciclos de amostragem. Na determinação de

glicerol total, uma etapa de diluição em linha foi implementada com 1 pulso de amostra e 2 pulsos de transportador (6 ciclos). A Tabela 1 apresenta as características analíticas para a determinação de glicerol livre e total.

Tabela 1 – Características analíticas para a determinação de glicerol em biodiesel.

Parâmetros	Glicerol livre	Glicerol total
Faixa linear (mg L ⁻¹)	5-70	25-300
LD (mg L ⁻¹) 99,7 % de confiança	0,5	1,5
CV (%)	1,0	1,4
Frequência de amostragem (h ⁻¹)	34	30

Glicerol livre foi extraído em 4 mL de água deionizada a partir de 1 g de amostra, enquanto para glicerol total a extração ocorreu após a reação de saponificação, empregando 2,5 mL de NaOH 0,5 mol.L⁻¹ e 2,0 mL de etanol para 0,5 g de amostra.

Seis amostras de biodiesel foram analisadas pelo método proposto para glicerol livre e total e o glicerol livre foi analisado pelo procedimento em batelada. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Determinação de glicerol livre e total em biodiesel.

Amostra	Glicerol livre (mg/Kg)		Glicerol total (mg/g)
	Método proposto	Batelada	Método proposto
Soja (I)	318 ± 5	310 ± 20	0,46 ± 0,01
Soja (II)	85,2 ± 0,5	77,0 ± 12,0	1,22 ± 0,11
Soja (III)	45,0 ± 1,0	46,0 ± 4,0	1,10 ± 0,11
Algodão	11,6 ± 0,7	10,0 ± 2,0	1,10 ± 0,06
Mamona	11,7 ± 0,4	10,2 ± 0,8	3,22 ± 0,06

Conclusões

A determinação de glicerol livre e total em amostras de biodiesel pelo procedimento proposto pode ser efetuada com mínimo consumo de reagentes, e geração de resíduos. O procedimento apresenta limites de detecção adequados às normas brasileiras e europeias, e permite eliminar solventes tóxicos durante a etapa de extração de glicerol nas amostras.

Agradecimentos

Os autores agradecem as bolsas e auxílios concedidos pela CAPES, CNPq e FAPESP.

1 Rocha, F. R. P.; Nóbrega, J. A.; Fatibello-Filho, O. Green Chem. **2001**, 3, 216.

2 ANP, Diário Oficial, Resolução nº 42, **2004**.

3 Bondioli, P. Della, L. D. Eur. J. Lipid Sci. Technol. **2005**, 107, 153.