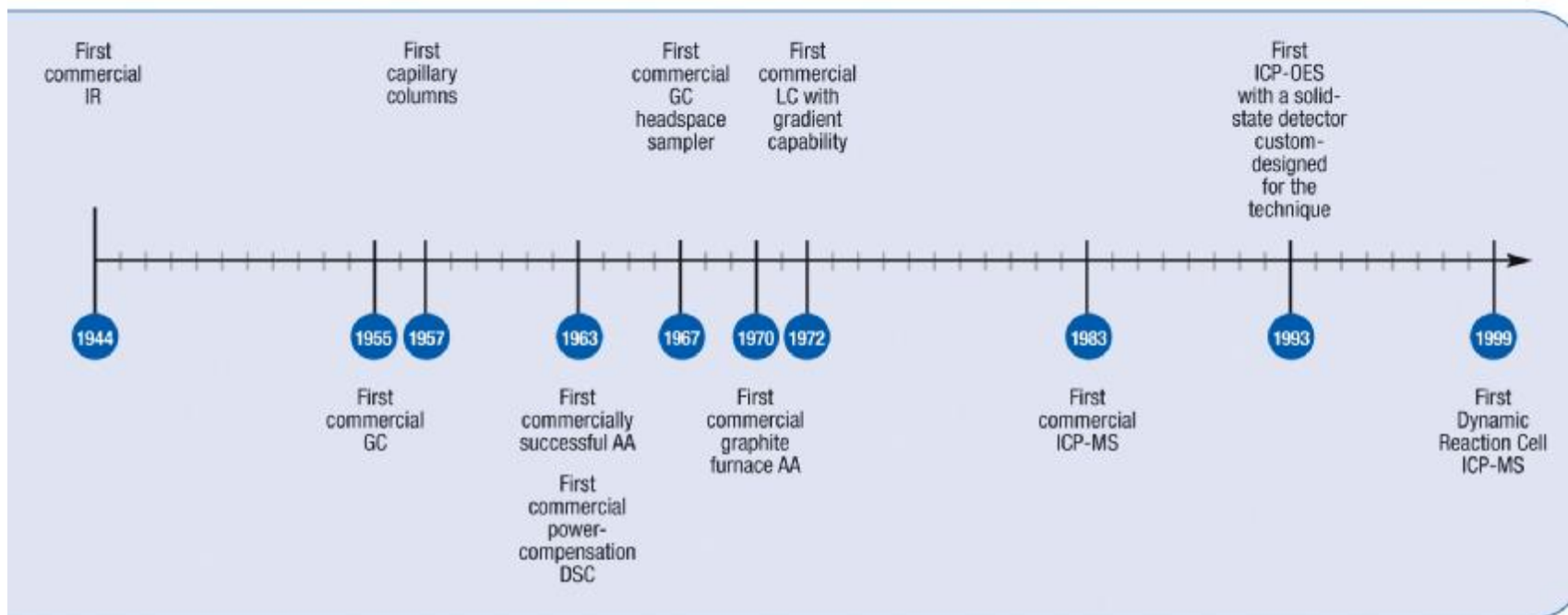




SEMINÁRIO BIODIESEL - RECIFE/PE
Cromatografia Gasosa Aplicada à
Caracterização de Biodiesel.
Romão B.Beserra Jr. AGO/06



...a pioneer in analytical measurements for more than 60 years

PIONEIRA EM CROMATOGRAFIA GASOSA ...

- 1955** Primeiro Cromatógrafo a Gás comercial - **Modelo 154**
- 1963** Primeiro GC/MS comercial - **Modelo RMU-6D**
- 1967** Primeiro Amostrador de HS Estático – **Modelo F40**
- 1981** Primeiro Sistema de Dessorção Térmica Automatizado - **ATD 50**
- 2003** Primeiro Amostrador de HS com Trap - **TurboMatrix HS Trap**



FAMÍLIA CLARUS



Clarus 500 GC



Turbomatrix ATD



Clarus 500 MS



Turbomatrix HS



Com ou sem PPC

Ø Detectores

- ® **Ionização de Chama - FID**
- ® **Condutividade Térmica - TCD**
- ® **Captura de Elétrons - ECD**
- ® **Fotométrico de Chama - FPD**
- ® **Nitrogênio/Fósforo - NPD**
- ® **Foto Ionização - PID**
- ® **Det. FID/PID e TCD/FID**
- ® **Massas - MS**

FID sem gás de make-up

...com o Clarus 500 GC da PerkinElmer

Tudo fica mais fácil...



Escolha das pressões e temperaturas

Mudança de condições analíticas

Visualização do cromatograma

Partida da corrida

**Enfim....tudo o que você precisa para
melhor conduzir a sua análise, está na
ponta do seu dedo (ou do seu lápis)**

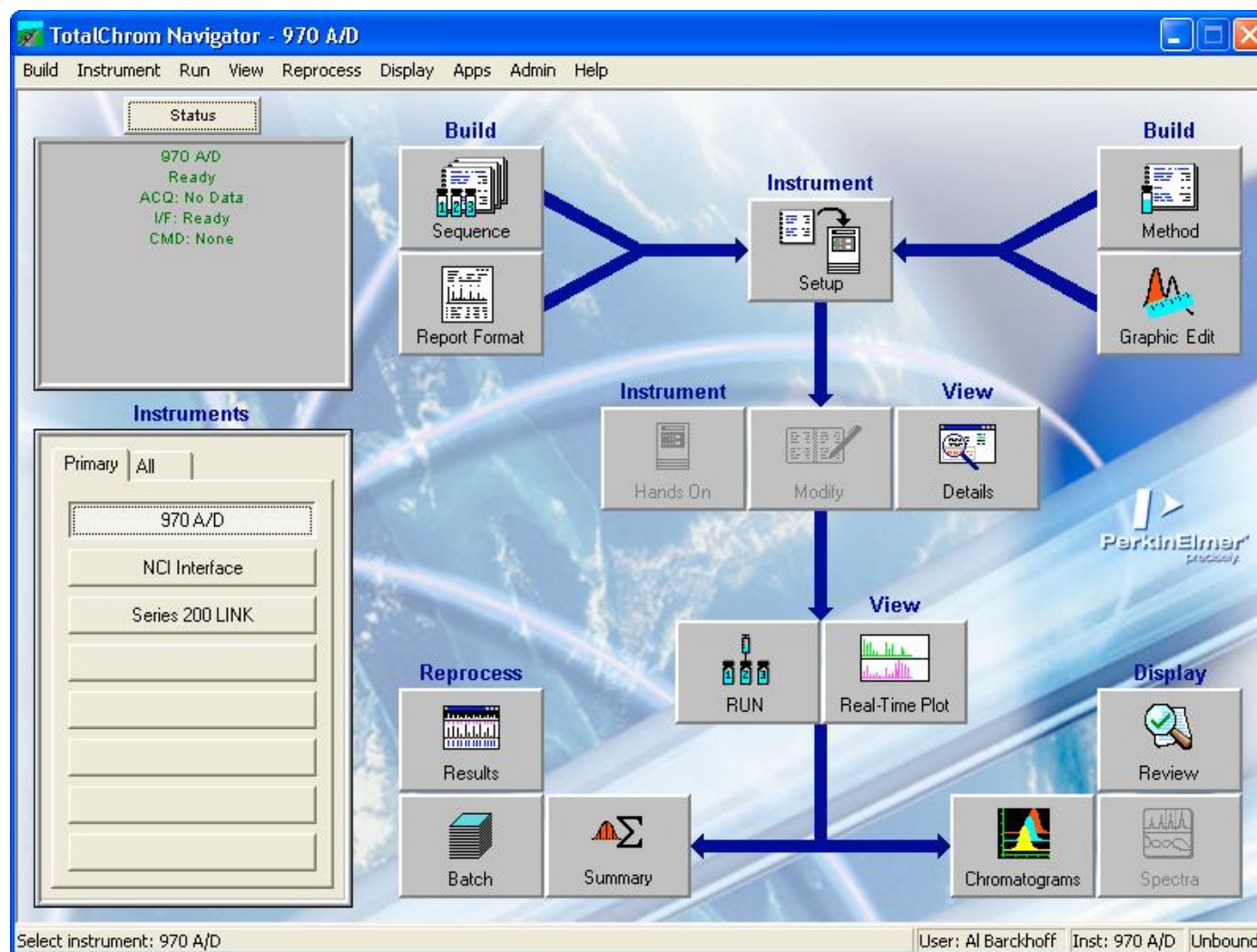
...com a tela “touch screen”



***PerkinElmer Instruments
TotalChrom 6.3***

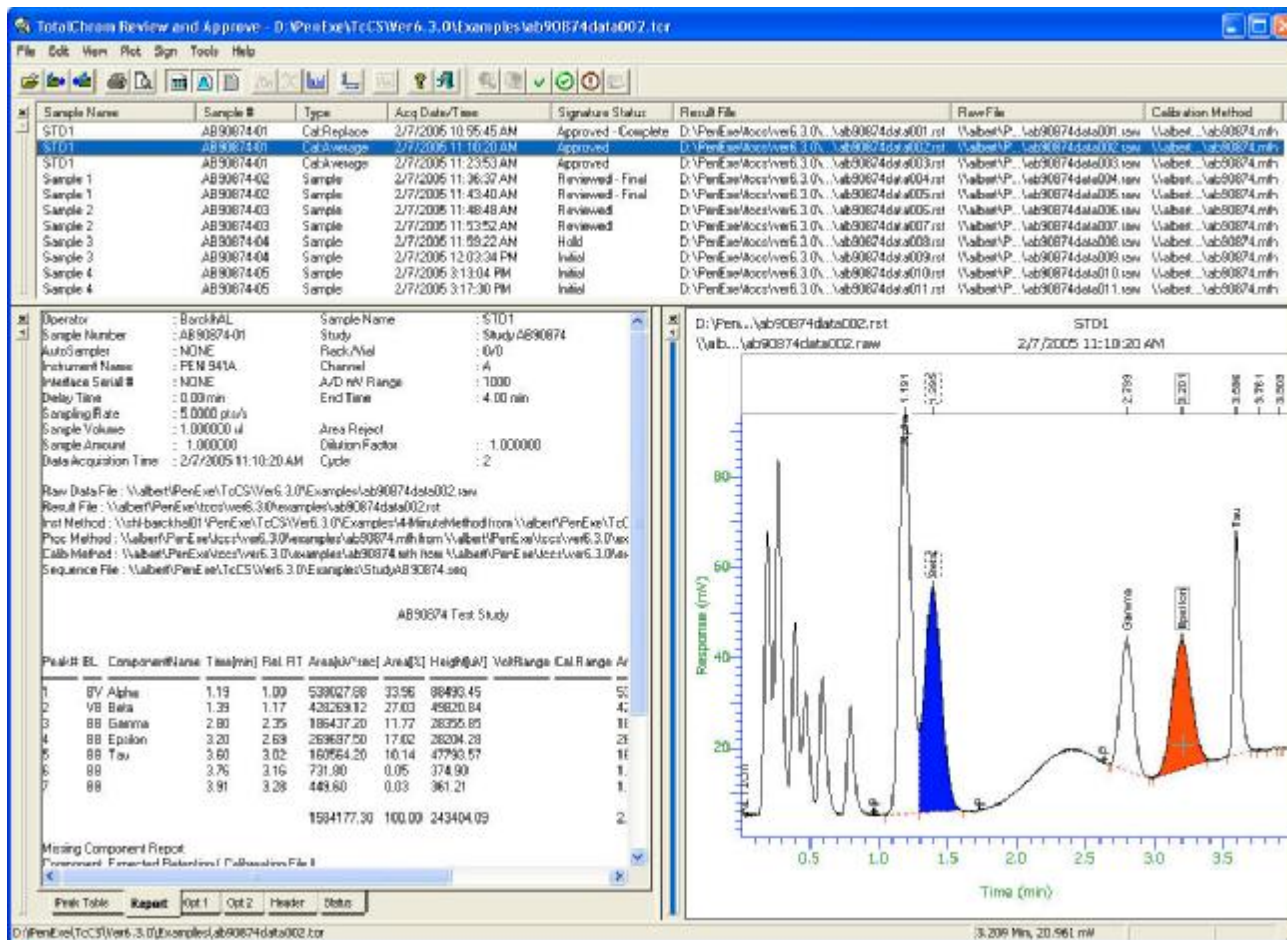
New Features Review

April 2005



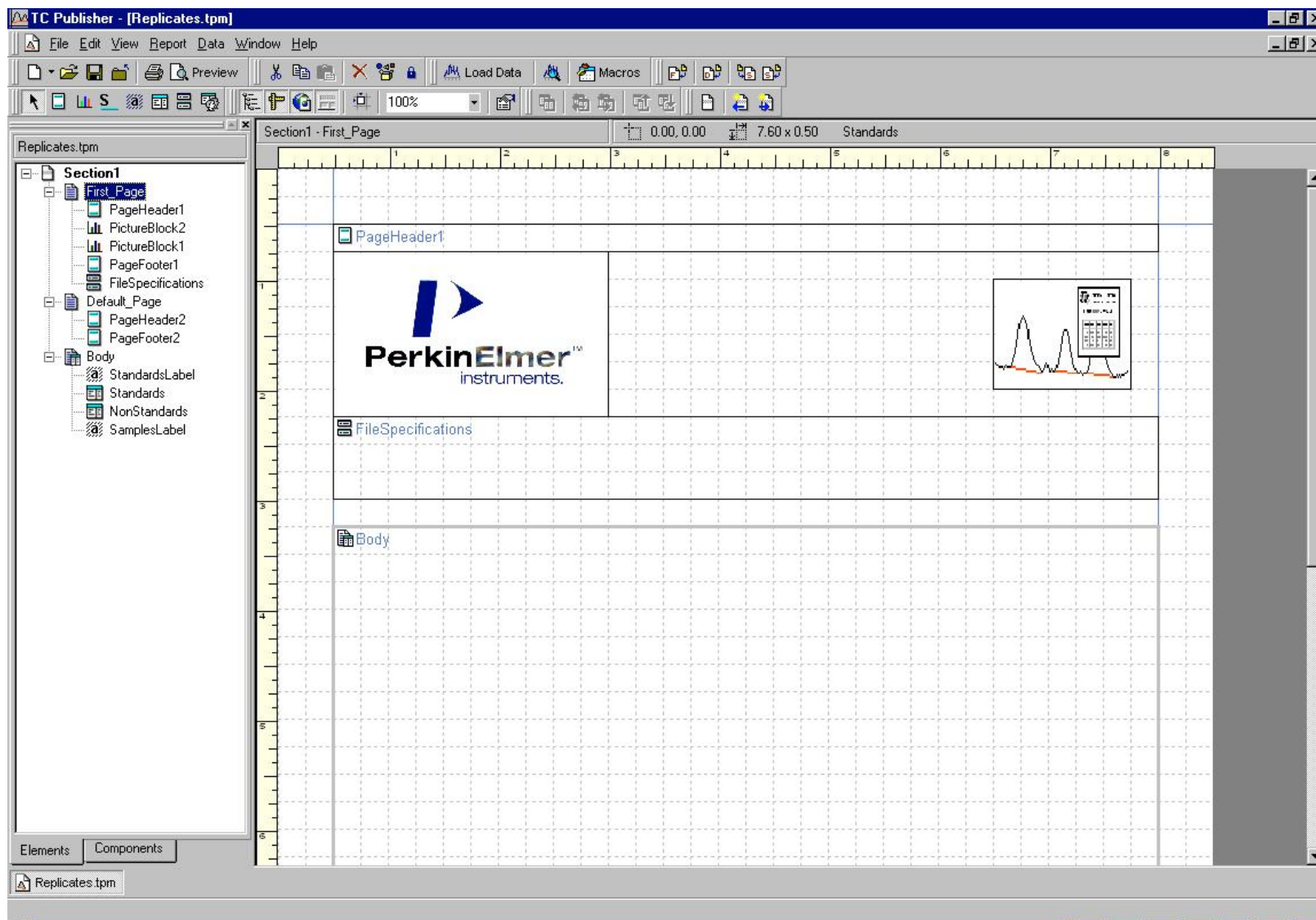
Streamlining the way you do chromatography

What's new in TotalChrom 6.3



ü Unified data reviewing environment

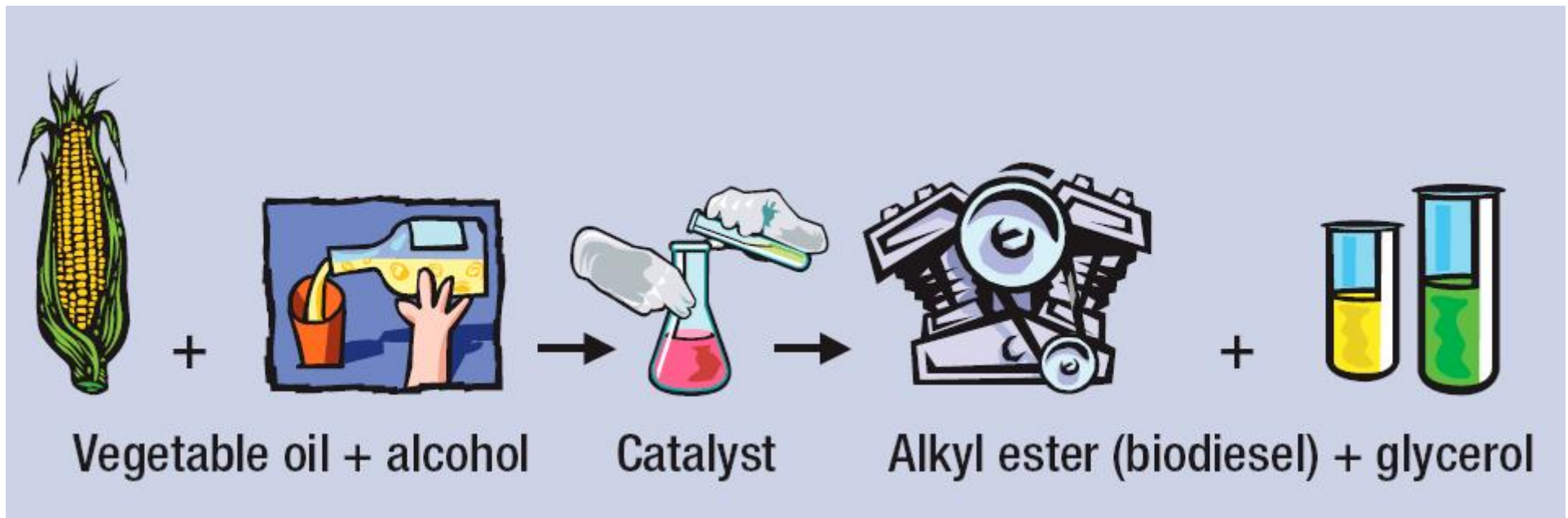
RELATÓRIOS PERSONALIZADOS



The screenshot displays the TC Publisher software interface for editing a report layout. The window title is "TC Publisher - [Replicates.tpm]". The menu bar includes File, Edit, View, Report, Data, Window, and Help. The toolbar contains various icons for file operations, preview, and data management. The main workspace is titled "Section1 - First_Page" and shows a grid-based layout design. The design includes a large PerkinElmer logo in the center, a chromatogram plot on the right, and several text blocks labeled "PageHeader1", "PageHeader2", "PageFooter1", "PageFooter2", "FileSpecifications", "StandardsLabel", "Standards", "NonStandards", and "SamplesLabel". A left-hand pane shows a hierarchical tree view of the report structure under "Section1". The status bar at the bottom indicates "Replicates.tpm".



ANÁLISE DO BIODIESEL



PROPRIEDADES BIODIESEL

GLICERINA LIVRE	<ul style="list-style-type: none"> • Subproduto do processo de transesterificação cujo teor depende da separação dos ésteres/glicerina. • Acarreta depósitos no injetor, entupimento do filtro, forma
GLICERINA TOTAL	<ul style="list-style-type: none"> • Soma de glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeos. • Depende do processo. • Formação de coque no injetor, entupimento do filtro, formação de sedimento.
MONO E DI GLICERÍDEOS	<ul style="list-style-type: none"> • Oriundos do processo, são produtos intermediários do processo que não terminaram de reagir . • Provocam depósitos nos injetores e nos anéis do cilindro. • Os monoglicerídeos apresentam alto ponto de fusão e baixa solubilidade o que implica em cristalização.
TRIGLICERÍDEOS	<ul style="list-style-type: none"> • Produtos que não foram transesterificados. • Aumentam a viscosidade do biodiesel. • Provocam depósitos nos cilindros e nas válvulas.
ÁLCOOL METANOL OU ETANOL	<ul style="list-style-type: none"> • Utilizado em excesso no processo, podendo influenciar o ponto de fulgor. • Corrosão em peças de alumínio e zinco. • Reduz número de cetano e lubricidade do biodiesel.

ESPECIFICAÇÕES BIODIESEL

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	ABNT NBR	ASTM D	ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148 14065	1298 4052	- , -
Viscosidade Cinemática a 40°C,	mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,05	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	14598 -	93 -	- EN ISO 3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,1	-	4530 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	9842	874 4294	ISO 3987 -
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	-	5453 -	- EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao Cu, 3h a 50°C		Classe I	14359	130	EN 2160

ESPECIFICAÇÕES BIODIESEL

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	ABNT NBR	MÉTODO	
				ASTM D	ISO
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Variável (região)	14747	6371	
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,8	14448	664	-
			-	-	EN 14104 (8)
			-		-
Glicerina livre, máx.	%massa	0,02	-	6584 (8) (9)	
			-	-	EN 14105 (8) (9)
			-	-	EN 14106 (8) (9)
			-		
Glicerina total, máx.	%massa	0,38	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
			-		
Monoglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
			-		
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
			-		
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

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

BRITISH STANDARD

BS EN
14105:2003

**Fat and oil
derivatives —
Fatty Acid Methyl
Esters (FAME) —
Determination of free
and total glycerol and
mono-, di-, triglyceride
contents
(Reference method)**



Designation: D 6584 – 00^{e1}

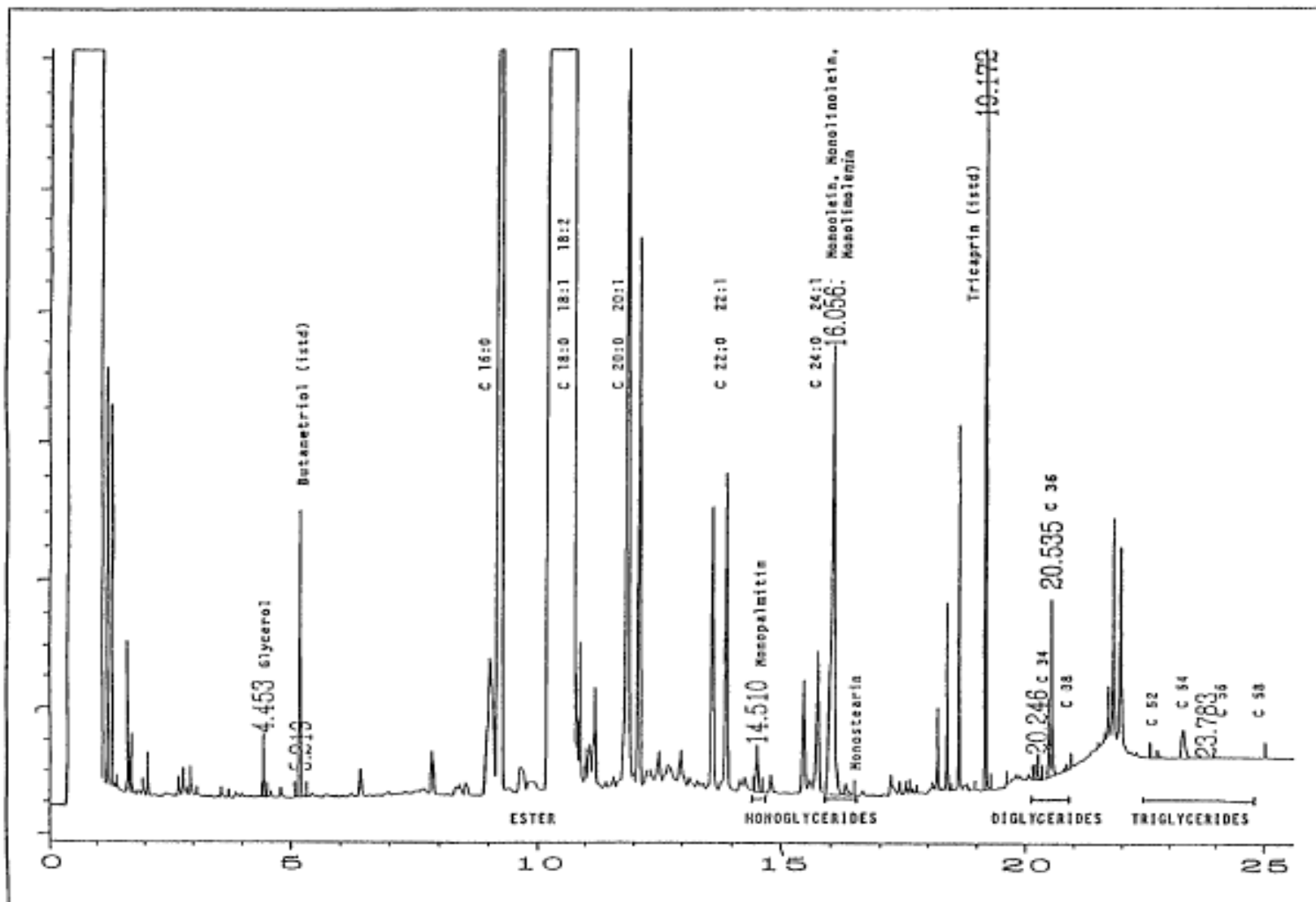
An American National Standard

**Standard Test Method for
Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel
Methyl Esters By Gas Chromatography¹**

CONDIÇÕES PRINCIPAIS DESTES MÉTODOS

- Ø ANÁLISES DE DIVERSAS OLEAGINOSAS : SOJA,CANOLA,ALGODÃO E ETC**
- Ø DETERMINAM GLICERINA E OS GLICERÍDEOS NA MESMA CORRIDA**
- Ø UTILIZAM REAGENTE DE SILANIZAÇÃO MSTFA(N-METIL-N-TRIMETIL-SILILTRIFLUORACETAMIDA)**
- Ø PAD. INTERNOS 1,2,4-BUTANOTRIOL PARA GLICERINA E TRICAPRINA PARA MONO,DI E TRIGLICERÍDEOS**
- Ø O RESULTADO DE GLICERINA TOTAL É A SOMA DAS CONTRIBUIÇÕES DE GLICERINA E DOS GLICERÍDEOS**

ANÁLISE DE BIODIESEL ASTM D6485



(7) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.

- Ø VERIFICARAM QUE O RICINOLEATO DE ETILA (90%) ,APRESENTAVA DURANTE A SILANIZAÇÃO FORMAÇÃO DE 2 PICOS , E DE FORMA NÃO REPETITIVA (ÓLEO DE MAMONA)**
- Ø BUSCARAM NOVA METODOLOGIA : SEM SILANIZAÇÃO**
- Ø FORAM DESMEMBRADAS AS ANÁLISES DE GLICERINA E MONO , DI E TRIGLICERÍDEOS (PASSARAM A SER 2 MÉTODOS)**
- Ø PROBLEMA : NÃO DETECTAM OS TRIGLICERÍDEOS**
- Ø FICOU RECOMENDADO REALIZAR ANÁLISES DE GLICERINA TOTAL ATRAVÉS DE MÉTODO TITULOMÉTRICO , MÉTODO DA AOCS Ca 14-56, 1997.**

CONDIÇÕES PARA ANÁLISE DE GLICERINA

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

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

Gás de arraste: Hélio (53 kPa)

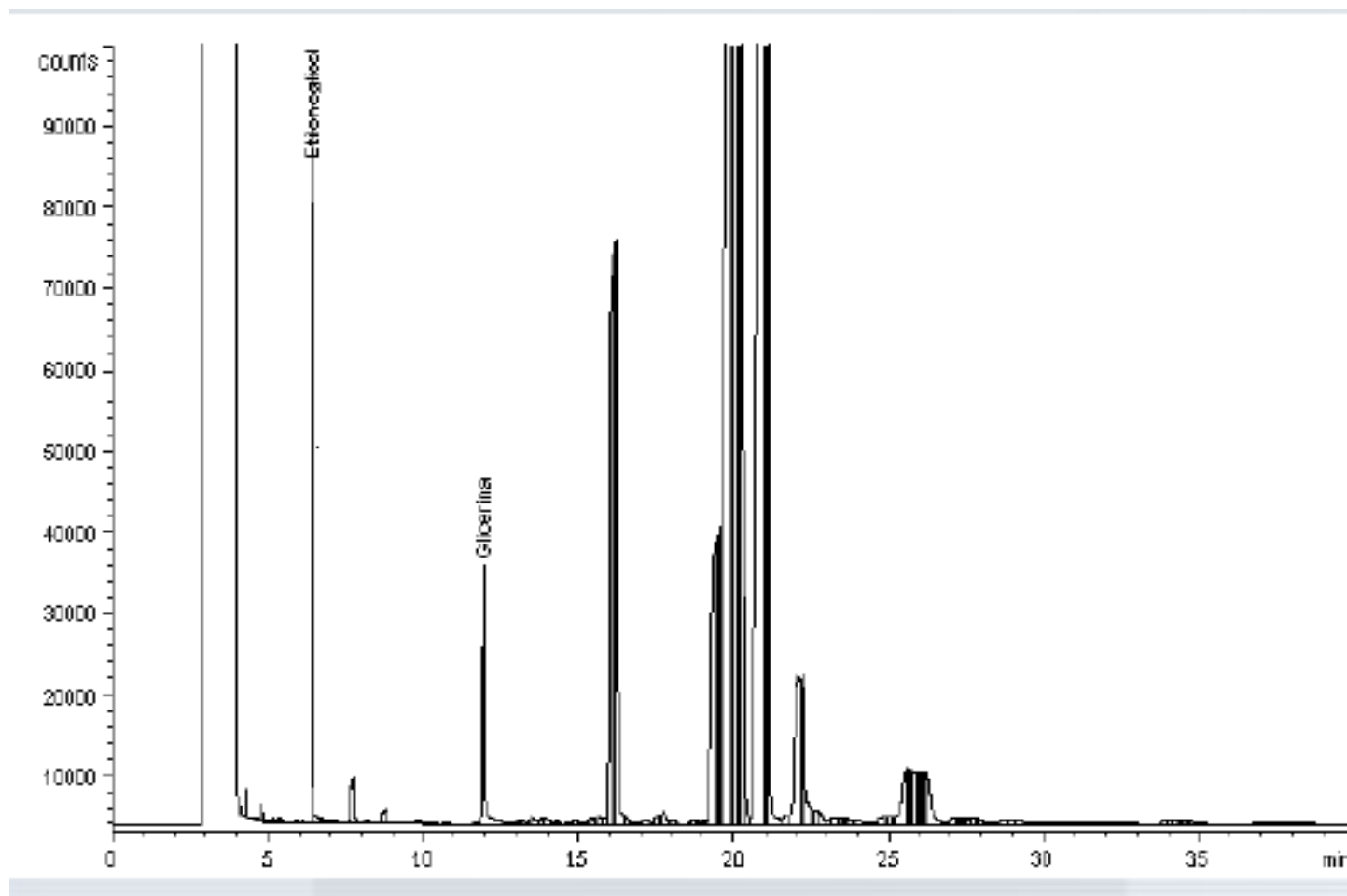
Volume de amostra: 0,5µL

Injetor: on-column (acompanha temperatura do forno)

Detetor : FID

T detetor : 300°C

RESULTADOS CENPES PARA GLICERINA



•ÓLEO DE MAMONA

CONDIÇÕES PARA ANÁLISE DE MONO E DI GLICERÍDEO

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

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

Gás de arraste: Hélio (180 kPa)

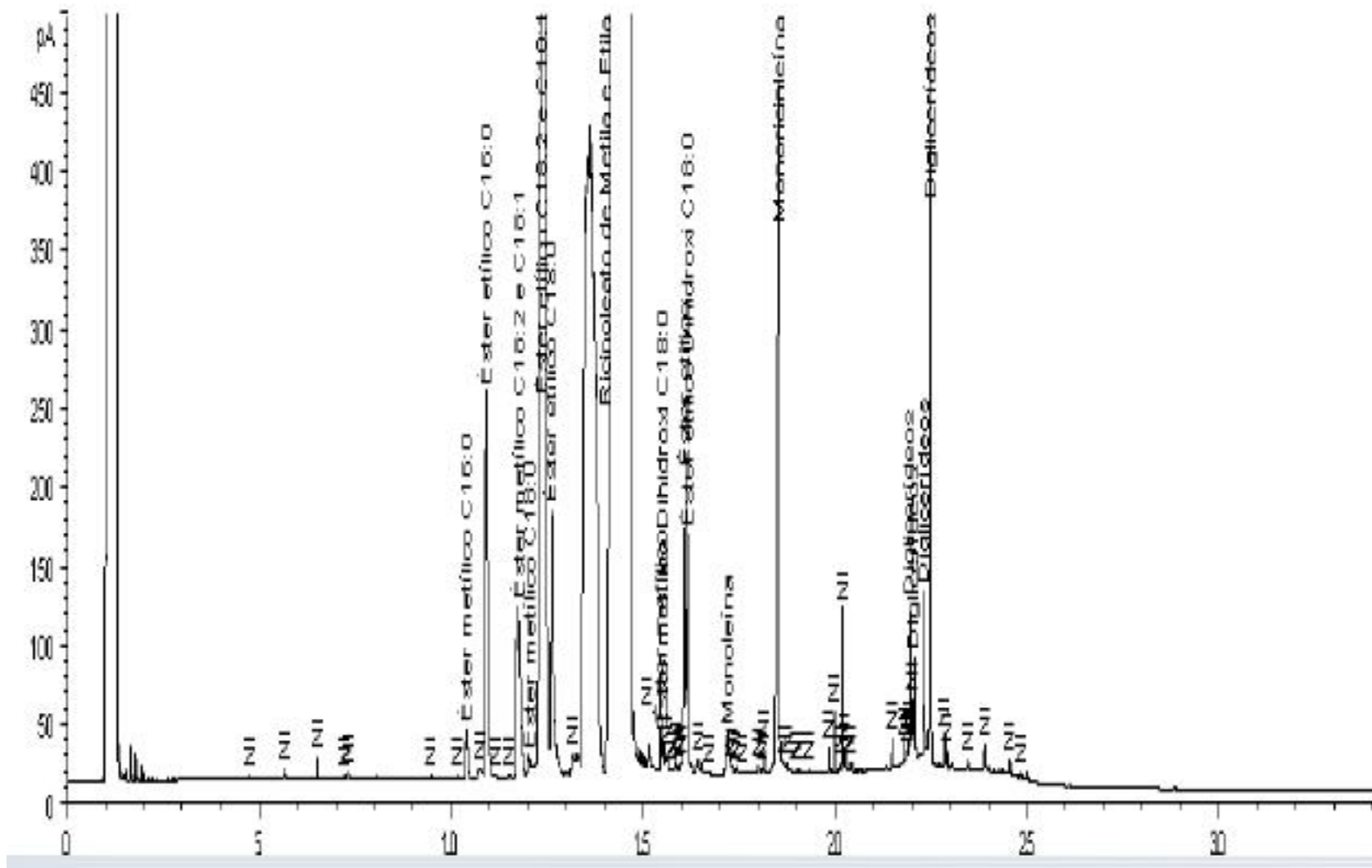
Volume de amostra: 0,5µL

Injetor: on-column (acompanha temperatura do forno)

Detetor : FID

T detetor : 380°C

RESULTADOS CENPES PARA MONO E DIGLICERÍDEOS



• AMOSTRA DE BIODIESEL DE MAMONA

- 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.**

CONDIÇÕES PARA ANÁLISE DE METANOL E ETANOL

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)

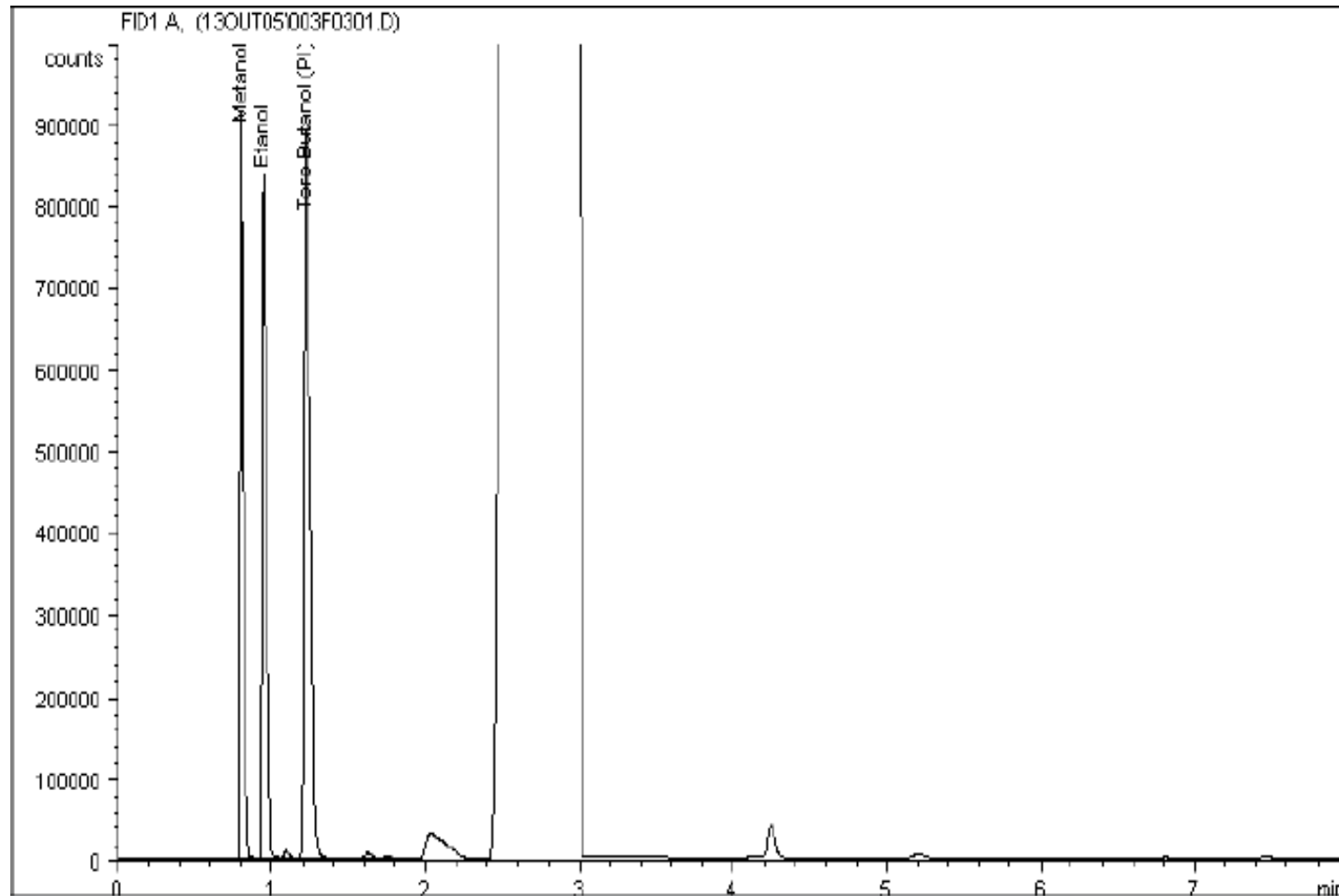
Volume de amostra: 1,0 μ L

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

Detetor : FID

T detetor : 260°C

RESULTADOS CENPES PARA METANOL E ETANOL



•ÓLEO DE MAMONA

TABLE 2. GC operating conditions to determine free and total glycerin in biodiesel

Sample size: 1 μ L

Column temperature program

Initial temperature	50°C	Hold for 1 minute
Rate 1	180°C at 15°C /min	
Rate 2	230°C at 7°C /min	
Rate 3	380°C at 30°C/min	Hold for 10 minutes

Detector

Type	FID
Temperature	380°C

Carrier gas

Type	Hydrogen or helium	
Flow rate	3 mL/min	Measured at 50°C

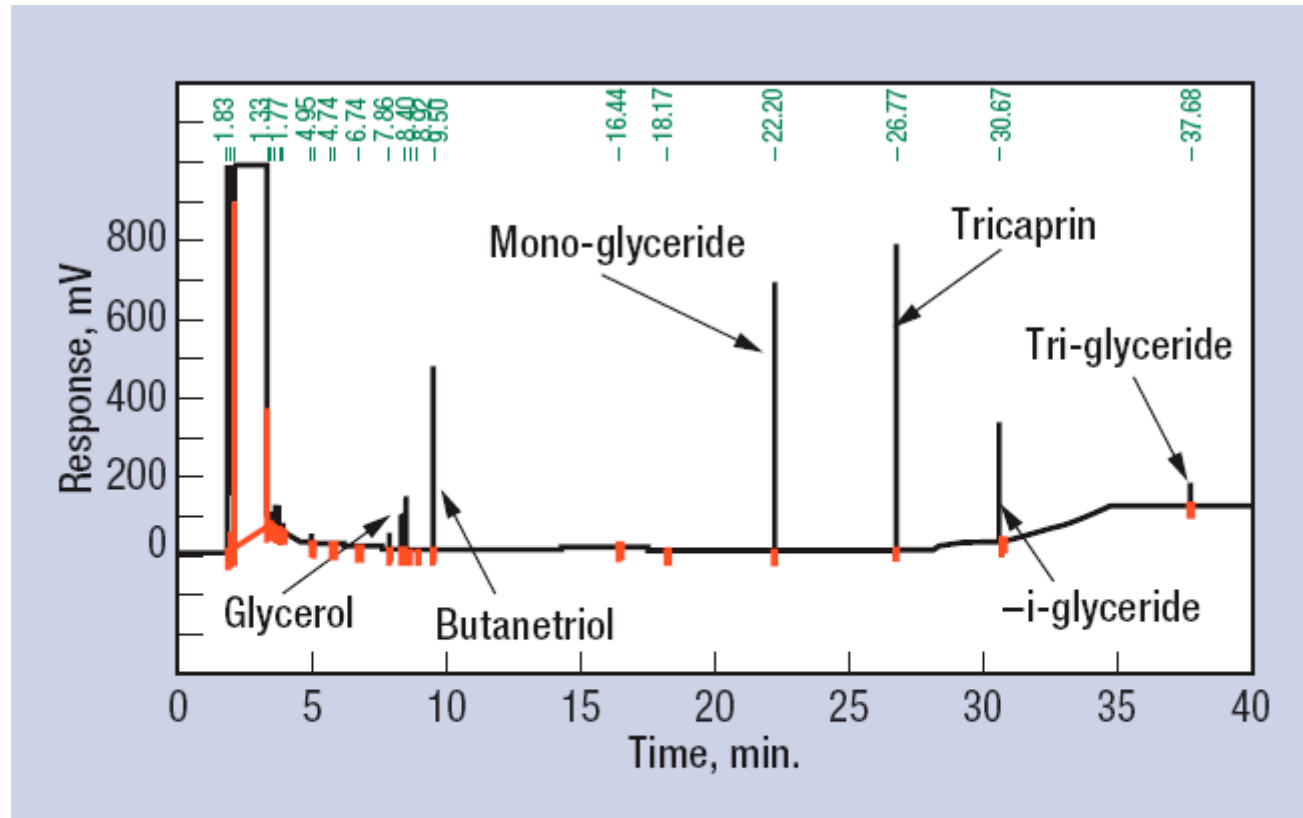
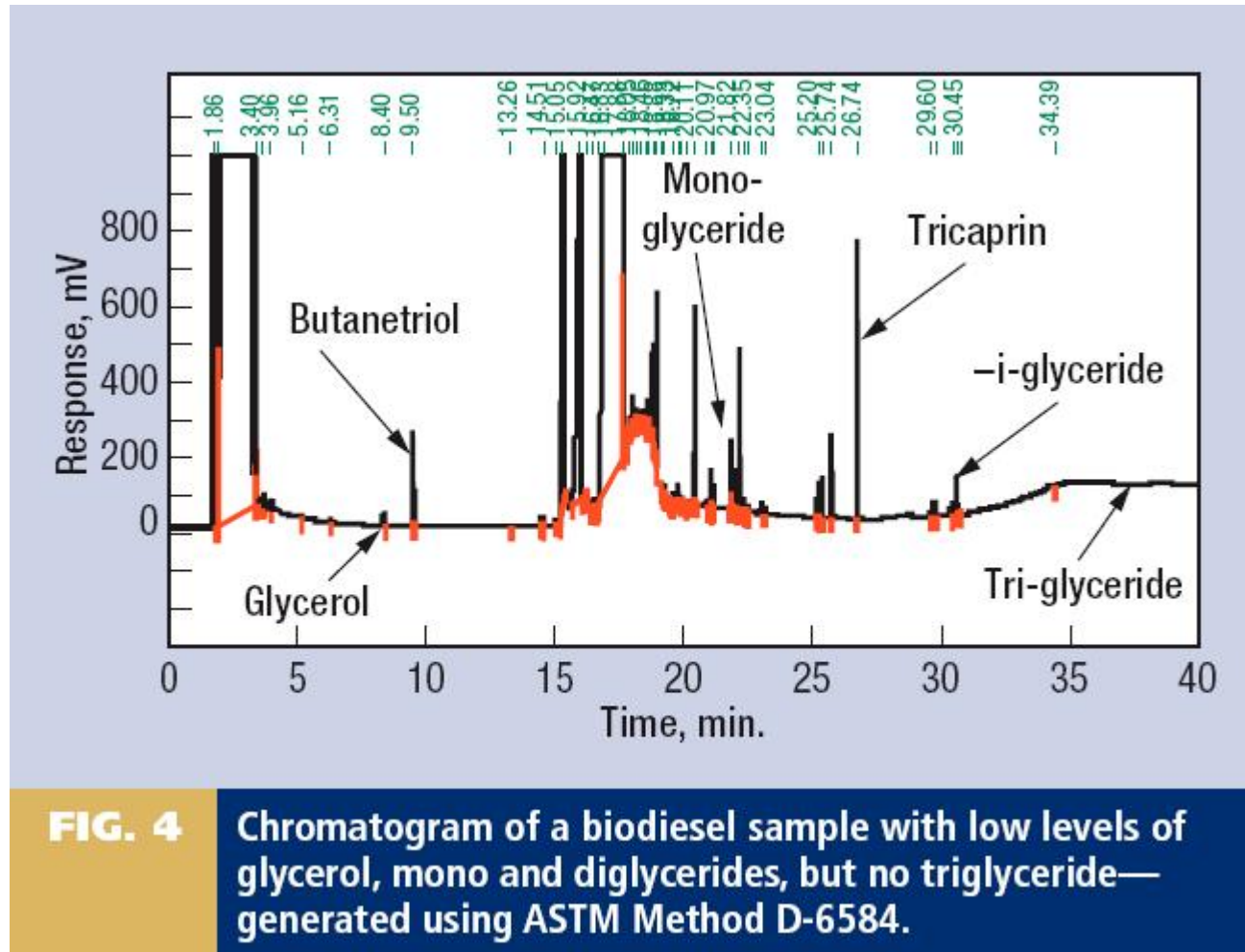


FIG. 3 Chromatographic display of a calibration mixture of glycerol, mono-, di- and triglyceride and the internal standards butanetriol and tricaprín—generated using ASTM Method D-6584 (see Table 3 for concentration levels).



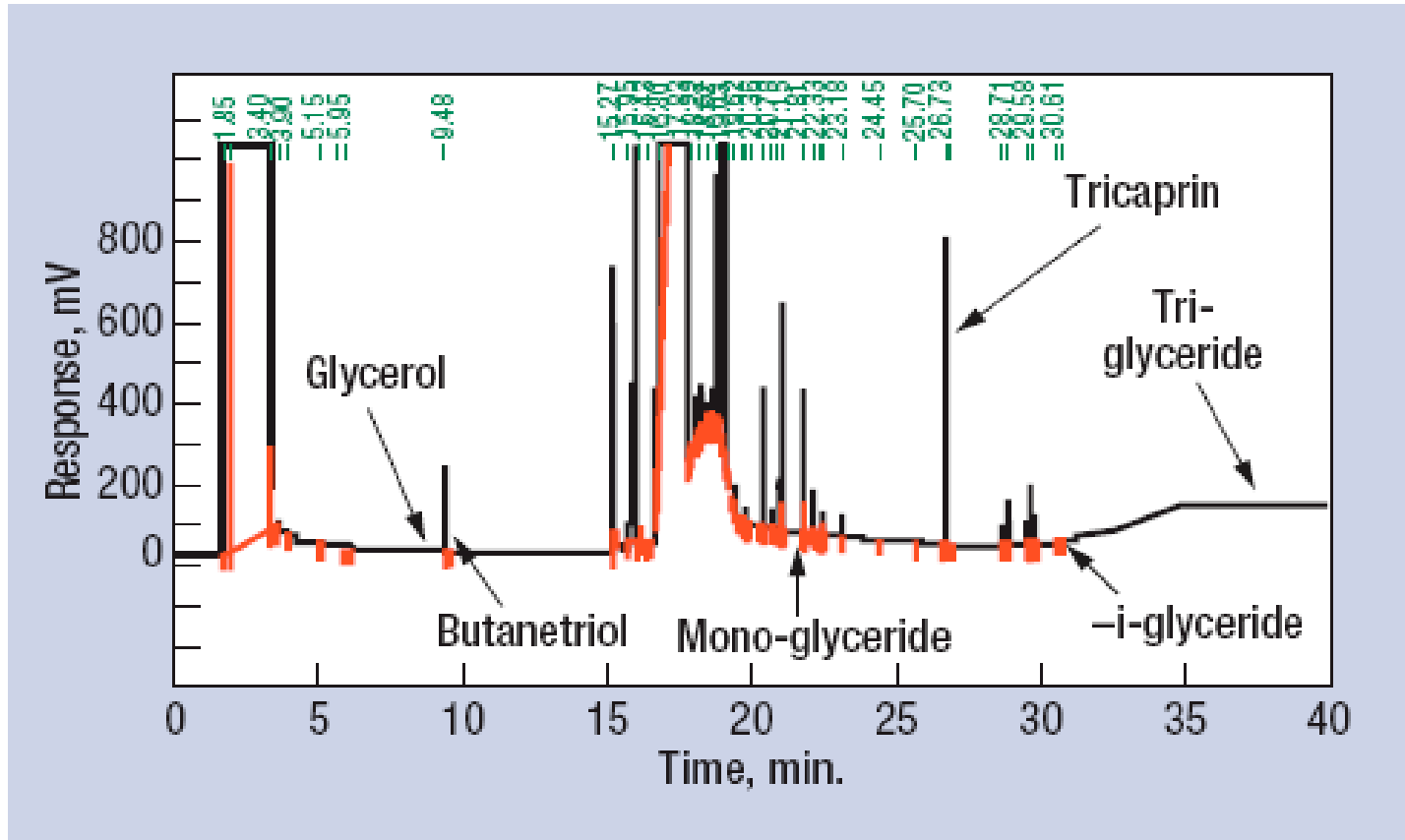
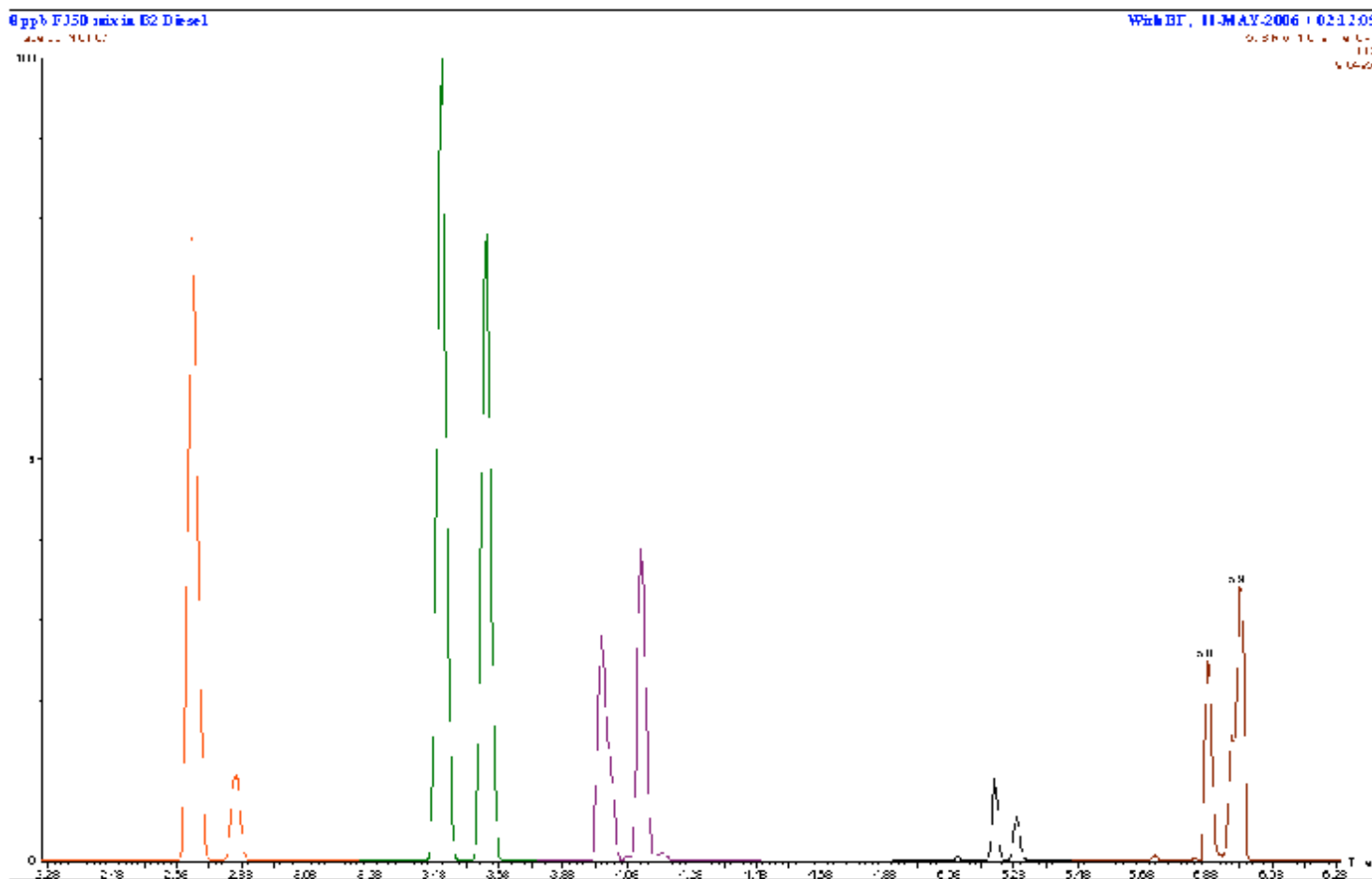


FIG. 5 Chromatogram of a second biodiesel sample showing no glycerol or triglyceride peaks, but very small amounts of diglyceride and a high level of monoglyceride—generated using ASTM Method D-6584.

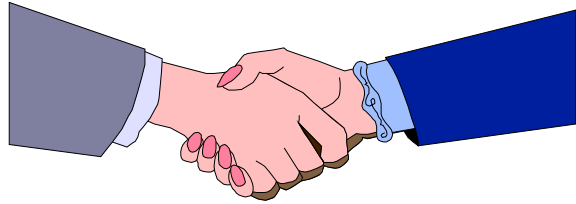
- Ø ANÁLISE DE MARCADORES FLUORADOS
- Ø CONFIGURAÇÃO GC/MS MODO CI , GÁS METANO
- Ø CARACTERÍSTICAS PERKINELMER : QUAD , SIFI E PREVENT



Ø LANÇAMENTO DE PRODUTOS - AGOSTO

Ø CARACTERÍSTICAS : AUMENTO DE PRODUTIVIDADE , E MUITO MAIS....

MUITO OBRIGADO PELA ATENÇÃO !!!!



Romão B. Beserra Jr.
Especialista Produto
PerkinElmer do Brasil
(11) 3868-6231 / 84575587
romao.junior@perkinelmer.com



PerkinElmer do Brasil
Perdizes - São Paulo