



# ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE MÉTODOS TITRIMÉTRICO E CROMATOGRÁFICO PARA A DETERMINAÇÃO DE GLICERINA LIVRE E TOTAL

Mônica C. Brotto<sup>1</sup>, Fernanda C. Fonseca<sup>2</sup>, Wellington W. D. Vechiatto<sup>3</sup>, Daniele C. Adão<sup>4</sup>, Giuliano F. Zagonel<sup>5</sup>, Elisa M. Suchek<sup>6</sup>, Marcos Maia<sup>7</sup>, José C. Laurindo<sup>8</sup>, Bill J. Costa<sup>9</sup>

<sup>1</sup>Graduanda em Engenharia Química, <sup>2</sup>Graduanda em Engenharia Química, Tecnóloga em Química Ambiental, <sup>3</sup>Químico Industrial, Mestrando em Bioenergia, <sup>4</sup>Bacharel em Química, Mestre em Química dos Recursos Naturais, <sup>5</sup>Bacharel em Química, Mestre em Química, <sup>6</sup>Técnica em Química, <sup>7</sup>Estatístico, MBA em Mercado Financeiro, <sup>8</sup>Engenheiro Mecânico, Mestre em Engenharia Biomédica, <sup>9</sup>Químico, Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais. Centro de Energias Renováveis - CERBIO, Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR, Rua Professor Algacyr Munhoz Mader, n° 3775, CIC, CEP: 81350-010, Curitiba/PR. E-mail: [dbio@tecpar.br](mailto:dbio@tecpar.br) Website: [www.tecpar.br/cebio](http://www.tecpar.br/cebio)

## RESUMO

A qualidade do biodiesel pode ser avaliada a partir de diferentes parâmetros, a concentração de glicerina, todavia, está relacionada tanto a eficácia da reação de transesterificação como ao processo de purificação. A fim de quantificar os teores de glicerina livre e total frequentemente é utilizado o método da cromatografia a gás, entretanto, esse método apresenta algumas desvantagens, entre elas o tempo no preparo da amostra e o custo de calibração e manutenção do equipamento. Nosso objetivo é demonstrar que o método titrimétrico, utilizado na determinação de glicerina livre e total, pode ser empregado no controle da qualidade do biodiesel como uma metodologia alternativa a ASTM D6584. Nesse trabalho verificamos que a diferença absoluta entre as medidas obtidas no método volumétrico e cromatográfico foi inferior ao valor calculado para a reprodutibilidade, parâmetro de aceitação dos resultados. A análise estatística, dos dados, por sua vez, apresentou um *p*-valor em ambos os testes inferiores ao nível de significância ( $\alpha$ ) de 5%, com isso é correto afirmar que os dois métodos são equivalentes.

**Palavras chave:** Biodiesel, Glicerina livre e total, método titrimétrico, ASTM D6584.

## ABSTRACT

### COMPARATIVE ANALYSIS BETWEEN TITRIMETRIC AND CHROMATOGRAPHIC METHODS FOR DETERMINING FREE AND TOTAL GLYCERIN

*The quality of biodiesel can be evaluated from different parameters, however, the glycerol concentration is related both to the effectiveness of the transesterification reaction and the purification process. In order to quantify the levels of total and free glycerin is often used method of gas chromatography, however, this method has some disadvantages, including the time for preparing the sample and the cost of maintenance and calibration of equipment. Our goal is to demonstrate that the titrimetric method, used in the determination of free and total glycerin can be employed in quality control of biodiesel as an alternative methodology to ASTM D6584. In this study we verified that the absolute difference between measurements obtained from volumetric and chromatographic method was lower than the value calculated for the reproducibility measure of acceptance of results. Statistical analysis of data, in turn, presented a *p*-value in both tests below the level of significance ( $\alpha$ ) of 5%, it is fair to say that both methods are equivalent.*

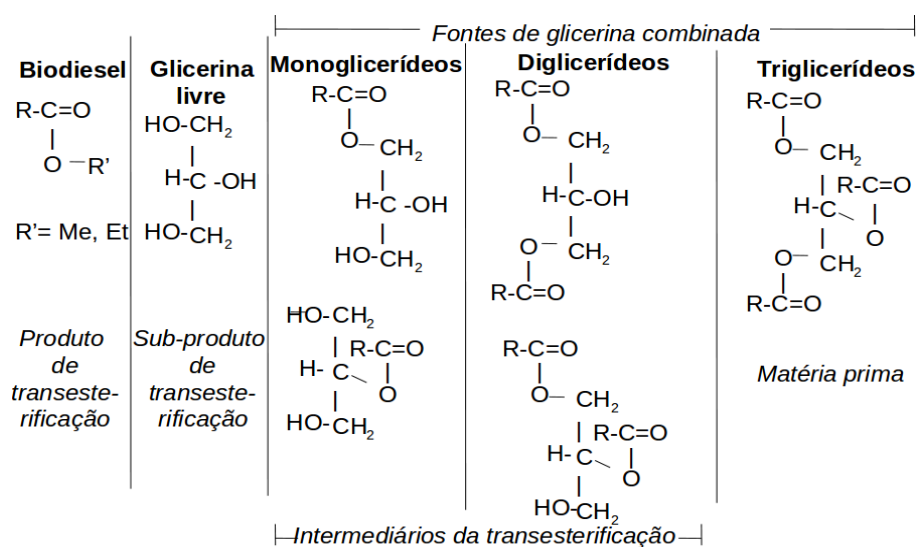
**Keywords:** Biodiesel, Free and Total Glycerin, Titrimetric Method, ASTM D6584.



## INTRODUÇÃO

Atualmente existem 69 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para operação no Brasil, correspondendo assim a uma capacidade total autorizada de 17.415,95 m<sup>3</sup>/dia. Destas 69 plantas, apenas 8 não possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, o que corresponde a apenas 418,70 m<sup>3</sup>/dia (NEVES, 2011). Para garantir a qualidade de todo esse volume de biodiesel comercializado no país foi necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham a prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LÔBO *et al.*, 2009). Entre as várias propriedades que devem ser controladas, a fim de atender a essas especificações, a glicerina total e livre são de extrema importância, pois estão relacionados com os triacilglicerídeos não convertidos e a eficácia do processo de purificação, respectivamente (PISARELLO *et al.*, 2010; RUPPEL e HALL, 2007). Altas concentrações de glicerina livre e total no biodiesel provocam problemas de armazenamento, emissões de aldeídos, entupimento do filtro de combustível e formação de depósitos em partes do motor como pistões, válvulas e bicos injetores (MITTELBACH, 1996).

O glicerol, glicerina ou 1,2,3-propanotriol é um álcool com 3 agrupamentos hidroxila, responsáveis pela solubilidade em água e natureza higroscópica do composto, e 3 carbonos (BEATRIZ *et al.*, 2010). Os glicerídeos, porém, são ésteres formados pela condensação dos ácidos graxos com a glicerina. Esses compostos são chamados de mono-, di- ou tri-glicerídios, dependendo se uma, duas ou três moléculas de ácidos graxos se associam à glicerina, respectivamente (OLIVEIRA *et al.*, 2007), conforme o representado na **Figura 1**.



**Figura 1.** Compostos presentes no biodiesel.  
**Figure 1.** Compounds in biodiesel.

A glicerina livre residual pode ser facilmente eliminada através de lavagens do biodiesel, pois é resultado da separação incompleta dos produtos de éster e glicerina após a reação de transesterificação, já a glicerina combinada, que inclui mono-, di- e triacilglicerídeos, é proveniente da reação incompleta dos glicerídeos, logo, este é um importante parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleos e gorduras em biodiesel (LÔBO, 2009; KNOTHE *et al.*, 2004).

De acordo com as normas ASTM D6584 e EN 14105, padrões internos devem ser utilizados a fim de quantificar a glicerina livre e mono-, di- e triacilglicerídeos, necessários para calcular o teor de glicerina total, através de uma análise cromatográfica. Apesar de ser um método muito sensível, com limites de detecção para glicerina livre de 0,005 a 0,05 % massa e para glicerina total de 0,05 a 0,50 % massa, esse é um dos aspectos que faz com que o custo do ensaio seja muito elevado. Viabilizar a utilização de um método volumétrico para determinar esses parâmetros em um curto período de tempo, de maneira mais econômica e ao mesmo tempo confiável torna-se uma ferramenta indispensável aos produtores de biodiesel (PISARELLO *et al.*, 2010).

Desta forma, esse trabalho tem como objetivo comparar as técnicas de determinação de glicerina livre e total em biodiesel através dos métodos cromatográfico, normatizado pela ASTM D6584, e o titrimétrico.



## MATERIAIS E MÉTODOS

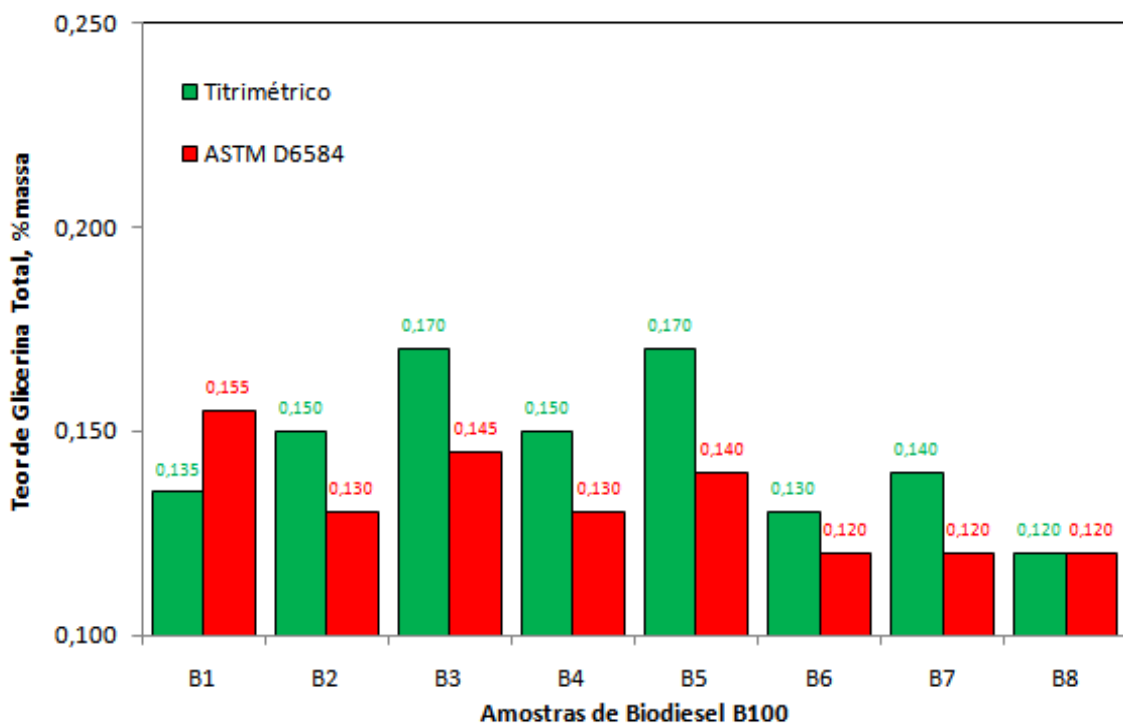
As amostras de biodiesel foram obtidas sempre em duas etapas de reação, sendo a primeira realizada com 70 % (v/v) da mistura do catalisador hidróxido de potássio (marca J.T.Baker) e álcool metílico (marca Merck). A reação de transesterificação foi conduzida a 60 °C, sob agitação constante, e tempo reacional de 1,5 h. Após decantar a fase glicerina, a fase éster foi reagida com o restante da mistura do catalisador/álcool por 1 hora e só após separar a glicerina que o biodiesel pode ser purificado. As amostras de biocombustíveis foram identificadas como: B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 e B8.

As análises volumétricas para determinar os teores de glicerina livre e total nas amostras foram realizadas conforme metodologia descrita em Tecbio NTB A-0101. O mesmo ensaio foi realizado de acordo com a metodologia descrita na ASTM D 6584, indicada na Resolução ANP n°7. Nesse último foi utilizado o equipamento Cromatógrafo Varian Modelo CP-3800.

O software *R-Project for Statistical Computing*, na versão 2.13, foi utilizado em todas as análises estatísticas e gráficas.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

O teor de glicerina total não deve ultrapassar 0,25 % massa, conforme especificação vigente para comercialização do biodiesel. Na **Figura 2** podemos verificar que todas as amostras analisadas ficaram muito abaixo dos limites da Resolução ANP n°7.



**Figura 2.** Comparação da Glicerina Total calculada pela ASTM D5684 e a determinada pelo método titrimétrico.

*Figure 2. Comparison of Total Glycerin calculated by ASTM D5684 and determined by titrimetric method.*

Quando comparamos os resultados dos teores de glicerina livre e total, determinados pelo método ASTM D6584 e o titrimétrico verificamos que a diferença absoluta encontrada para cada uma das amostras de biodiesel B100 é aceitável dentro dos limites de reprodutibilidade, **Tabela 1**. A reprodutibilidade (R) é calculada a partir das equações disponíveis da metodologia padronizada e corresponde a:  $0,1082 \cdot (x + 0,0001)^{0,4888}$  % massa para a determinação do teor de glicerina livre e  $0,4928 \cdot (x + 0,0251)$  % massa para o teor de glicerina total.

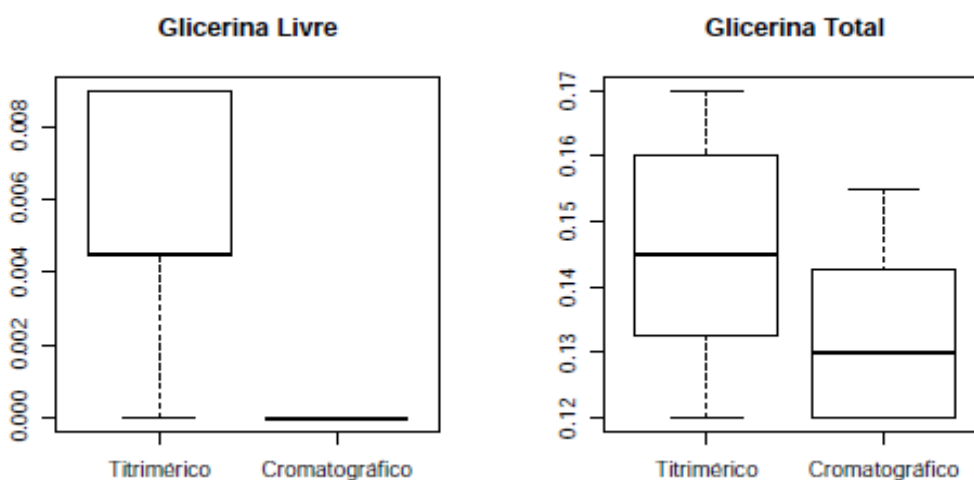


**Tabela 1.** Valores de Reprodutibilidade para Glicerina Livre e Total.

**Table 1.** Reproducibility values for Free and Total Glycerin.

Amostras	Glicerina Livre		Glicerina Total	
	Reprodutibilidade, % massa	Diferença Absoluta, % massa	Reprodutibilidade, % massa	Diferença Absoluta, % massa
B1	0,001	0,000	0,079	0,020
B2	0,011	0,009	0,086	0,020
B3	0,011	0,009	0,096	0,025
B4	0,008	0,005	0,086	0,020
B5	0,008	0,005	0,096	0,030
B6	0,008	0,005	0,076	0,010
B7	0,008	0,005	0,106	0,070
B8	0,011	0,009	0,071	0,000

Para verificar a eficácia do método titrimétrico frente ao cromatográfico foram realizados três testes de hipóteses: o teste de *Shapiro Wilks* para verificar se os dados coletados provém de uma distribuição normal, o teste não-paramétrico de *Wilcoxon* para os resultados de glicerina livre e o teste *t de student* pareado para glicerina total.



**Figura 3.** Análise descritiva para verificação da normalidade dos dados.

**Figure 3.** Descriptive analysis for verification of data normality.

Primeiramente, foi analisada a normalidade dos dados através do teste de *Shapiro Wilks* e da análise descritiva representada pela **Figura 3**. Sabendo que a linha horizontal mais grossa representa a mediana, a caixa o intervalo interquartil e as linhas tracejadas os valores extremos, verificamos que os resultados de glicerina total possuem uma distribuição normal, exigindo então, o uso de uma estatística inferencial paramétrica para se testar os dois métodos. Para isso, foi utilizado o teste *t de student* pareado, uma vez que temos o tamanho amostral de 8 elementos e uma variância populacional desconhecida. Todavia, os resultados de glicerina livre não possuem a mesma característica, evidenciado no *p-valor* igual a 0,06116 do método titrimétrico e na distribuição uniforme do método cromatográfico. Deste modo, foi constatada a necessidade do uso de uma estatística inferencial não-paramétrica, *Wilcoxon*, conforme dados apresentados na **Tabela 2**.



**Tabela 2.** Resumo descritivo e análise inferencial dos métodos titrimétrico e cromatográfico para determinação dos teores de glicerina livre e total.

**Table 2.** Summary descriptive and inferential analysis of titrimetric and chromatographic methods for determination the levels of free glycerin and total.

		Glicerina Livre, %massa <i>Teste de Wilcoxon</i>	Glicerina total, %massa <i>Teste t de student</i>
<b>Método titrimétrico</b>	Média	0,006	0,146
	Desvio padrão	0,003	0,017
<b>Método ASTM D6584</b>	Média,	0,000	0,133
	Desvio padrão	0,000	0,010
<b><i>p-valor</i></b>		< 0,001	< 0,050

Dadas as considerações apresentadas na **Tabela 2**, foram formuladas as hipóteses nula e alternativa para a comparação dos métodos, sendo:  $H_0$ : os métodos não são equivalentes;  $H_A$ : os métodos são equivalentes.

O teste inferencial não-paramétrico de *Wilcoxon*, utilizado na análise dos dados para determinação de glicerina livre, apresentou um *p-valor* menor que 0,001. Enquanto que o teste paramétrico *t de student* pareado, utilizado na análise dos dados para determinação de glicerina total, apresentou um *p-valor* inferior a 0,050. Sendo assim, ao nível de significância ( $\alpha$ ) em 5%, constatamos que há uma rejeição da hipótese nula ( $H_0$ ), ficando evidenciado que o método titrimétrico é similar ao cromatográfico.

## CONCLUSÃO

Todas as amostras de biodiesel ensaiadas, tanto pelo método ASTM D6584 quanto pelo método volumétrico, atendem as especificações para biodiesel vigentes na ANP, quanto aos teores de glicerina livre e total, 0,02 %massa e 0,25 %massa respectivamente.

Os estudos demonstraram que os dois métodos são equivalentes, uma vez que o *p-valor* de ambos os testes foram inferiores ao nível de significância ( $\alpha$ ) de 5%. Ou seja, é possível utilizar o método volumétrico para realizar o controle dos parâmetros de glicerina livre e total de todo o processo de produção de biodiesel, assim como analisar a qualidade do produto final.

A disparidade mínima encontrada entre os métodos pode ser associada ao erro decorrente da titulação visual. Uma desvantagem desse método é o fato de que ele não permite determinar os valores para mono-, di, e triacilglicerídeos separadamente, contudo, a Resolução ANP n°7 não especifica um limite para esses parâmetros.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Energias Renováveis do Instituto de Tecnologia do Paraná pela infraestrutura oferecida para o desenvolvimento da pesquisa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação Araucária/SETI, por meio de bolsa concedida à Fernanda Cristina Fonseca, conforme edital 05/2010.

## 7. REFERÊNCIAS

AMERICAN STANDARD METHOD. ASTM D 6584 - Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography. 2007.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P.; Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas; Química Nova, Vol. 34, N° 2, p. 306-319; 2010.

KNOTHE, G.; CLEMENTS D.; GERPEN, J. V.; *Biodiesel Analytical Methods; National Renewable Energy Laboratory*; 2004.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S.; Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos; Química. Nova, Vol. 32, N° 6; p. 1596-1608; 2009.

MILLER, J. C MILLER, J. N. *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood Limited, Chinchester, 1984.



MITTELBACH, M.; *Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel*; Institute of Organic Chemistry, Institute of Organic Chemistry, Austria; 1996.

NEVES, L. P.; Boletim Mensal de Biodiesel – Abril. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; 2011.

TECBIO NTB A-0101. Determinação de glicerina livre, combinada e total em amostras. Metodologia analítica empregada pela Tecbio. 2007.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P.; Biodiesel: possibilidades e desafios; Química Nova na Escola; p. 3-8; 2007.

PISARELLO, M. L., B. O. Dalla Costa, N. S. Veizaga, and C. A. Querini; *Volumetric Method for Free and Total Glycerin Determination in Biodiesel*; Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica; Santiago del Estero: 2010. p. 8935.

RUPPEL, Timothy; HALL, Gerald; Glicerina Livre e Total em Biodiesel B100 por Cromatografia a Gás; Revista Analytica; N°30 ; p. 90-95; 2007.