



Pesquisa para Produção

Monitoramento e análise de processos fluxos de trabalho de biocombustível

- Cromatografia de Íons
- Cromatografia Líquida
- Cromatografia Gasosa
- Espectroscopia no Infravermelho Próximo

Thermo
SCIENTIFIC

Produção de biocombustível o desafio global

O biocombustível é definido como um combustível sólido, líquido ou gasoso derivado de material biológico. Esta ampla classe de compostos de biocombustíveis pode ser separada em duas categorias.

O **bioálcool** vem de culturas como milho, cana-de-açúcar, trigo, sorgo e plantas celulósicas, como palha de milho, madeira e gramíneas. Com exceção do sorgo, essas culturas não são naturalmente ricas em açúcares. No entanto, os grãos são ricos em amido e o restante da planta é rico em celulose e hemicelulose. Tornar a celulose mais acessível à hidrólise e solubilizar os açúcares das hemiceluloses é atualmente difícil e caro. O desafio analítico é quantificar a mistura diversa de açúcares presente na hemicelulose.

O **biodiesel** pode ser produzido a partir de plantas que contêm grandes quantidades de óleos, como soja, palmeiras ou jatropha. Ele também pode ser feito com algas. A alga, uma planta unicelular ou multicelular, pode ser a fonte tanto de açúcares para bioálcool (como etanol e butanol) quanto de óleos para biodiesel, onde a necessidade de quantificar ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) e vestígios de contaminantes são fundamentais para garantir a qualidade do produto final.

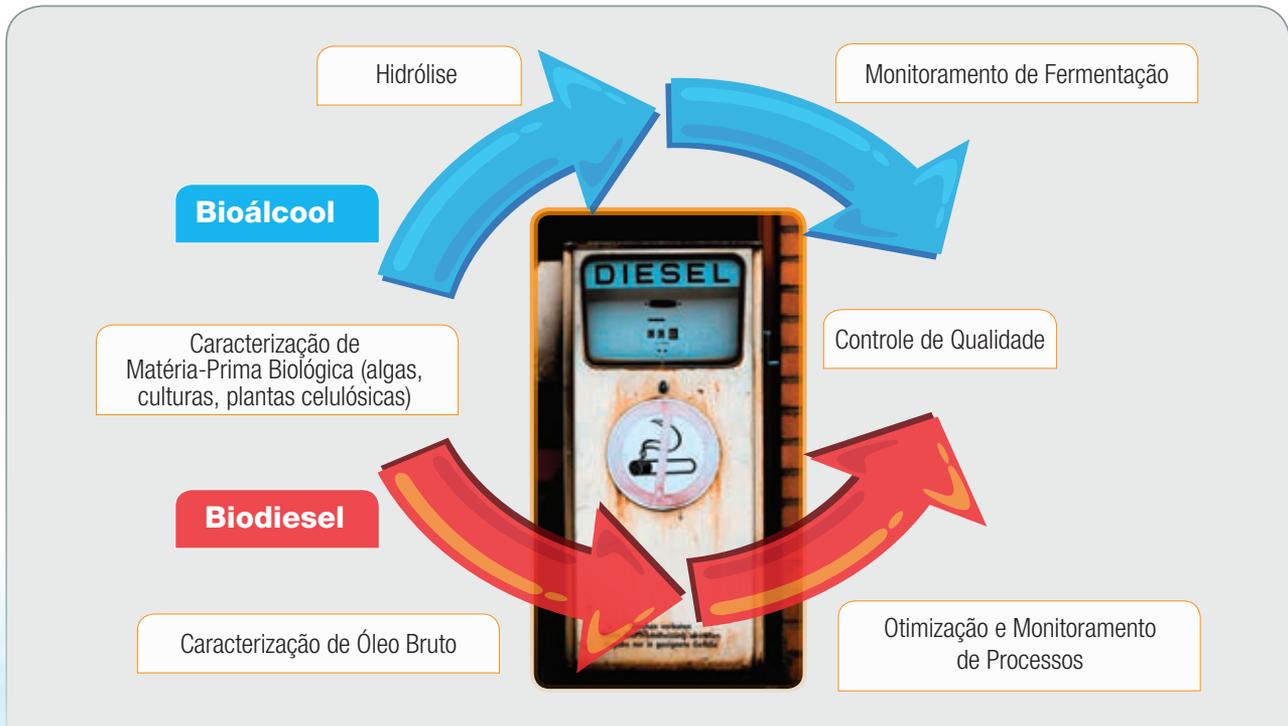
Existem soluções Thermo Scientific™ para cada etapa do seu processo de fluxo de trabalho. Independentemente de as soluções empregarem espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) ou cromatografia de íons (IC), líquida (LC) ou gasosa (GC), podemos fornecer informações críticas sobre seu processo de biocombustível em tempo hábil com uma variedade de sistemas e modelos para melhor atender às suas necessidades específicas de aplicação e orçamento.

A cromatografia fornece a capacidade de desenvolver uma compreensão detalhada da composição química e análise de vestígios de contaminantes para amostras voláteis e não voláteis em todas as etapas do processo, enquanto a espectroscopia NIR pode ser usada para fornecer respostas rápidas sobre a composição da matéria-prima on-line para monitoramento do processo em tempo real ou qualidade do produto final.

Produção de biocombustível

fluxos de trabalho

Fluxo de Trabalho de Análise por Aplicação



Fluxo de Trabalho de Análise por Produto

	Caracterização de Matéria-Prima Bruta	Monitoramento de Processos	Garantia de Qualidade	
Lípidios	+ Extração Acelerada por Solvente/LC-Deteção por Aerosol Carregado	LC-MS, LC-Deteção por Aerosol Carregado	FAME GC-FID	
	- Extração Acelerada por Solvente/HPAE-PAD	FAME NIR		
Carboidratos	+ Extração Acelerada por Solvente/HPAE-PAD	HPAE-PAD	FAME GC-FID	
	- NIR, LC-Deteção por Aerosol Carregado	LC-RI, LC-Deteção por Aerosol Carregado, LC-PAD		
Moléculas Pequenas	+ Extração Acelerada por Solvente/HPAE-PAD	Gliceróis GC HPAE-PAD LC-Deteção por Aerosol Carregado NIR	Ânions, Cátions, Metais do Grupo I e II IC	Metanol GC-FID NIR
	- Extração Acelerada por Solvente/HPAE-PAD			

Sistemas

Soluções de sistema

preparo da amostra e sistemas de cromatografia



Preparo da Amostra

Extração Acelerada por Solvente

O Extrator Acelerado por Solvente Dionex™ ASE™ 150 ou 350 da Thermo Scientific usa temperaturas e pressões elevadas para extrair rapidamente componentes solúveis em água ou óleo de amostras de biomassa celulósica e de algas.



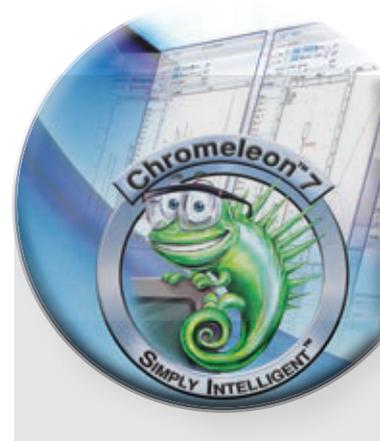
Cromatografia de íons

O sistema Dionex ICS-5000+ HPIC™ da Thermo Scientific, com a habilidade de operar continuamente até 5000 psi, fornece análises de IC rápidas e de alta resolução usando as recentes colunas de 4 µm.



Cromatografia Líquida

Os sistemas Dionex UltiMate™ da 3000 LC da Thermo Scientific permitem que você escolha entre uma ampla variedade de módulos e configurações para criar uma configuração de instrumento (U)HPLC perfeita para suas aplicações.



Cromatografia Gasosa

O Cromatógrafo Gasoso Série TRACET™ 1300 da Thermo Scientific é o mais recente avanço tecnológico concebido para elevar substancialmente o desempenho em QA/QC e laboratórios de rotina.



Soluções de sistema analisadores e detectores



Espectroscopia NIR

Não importa qual seja a amostra, o Analizador FT-NIR Antaris™ II da Thermo Scientific fornece uma coleta de dados robusta e confiável para análises at-line, on-line e in-line. Analise a matéria-prima bruta por reflexão usando a esfera de integração interna ou líquidos com o módulo de transmissão com controle de temperatura interna. Realize o monitoramento do processo com sondas de fibra óptica.

IC ou LC: Detecção Amperométrica Pulsada (PAD)

A detecção eletroquímica fornece detecção de alta sensibilidade para analitos que podem ser reduzidos ou oxidados. No modo amperométrico pulsado, resultados sensíveis e quantitativos para carboidratos podem ser obtidos para caracterização da matéria-prima e monitoramento do processo usando aplicações estabelecidas.



LC: Detecção por Aerossol Carregado

A detecção por aerossol carregado fornece detecção quase universal independentemente da estrutura química para analitos não voláteis e muitos semivoláteis, tornando-a ideal para uso com carboidratos e lipídios. Utilizada para detecção primária ou para fornecer dados complementares a UV ou MS, esse método de detecção flexível funciona bem para P&D analítico e QA/QC de fabricação.



IC: Detecção de Condutividade

Projetada para medir espécies iônicas em eluentes, a detecção de condutividade é especialmente útil para analitos que não possuem cromóforos UV. Quando combinada com a supressão eletrolítica, ela proporciona excelentes sensibilidade e seletividade para inúmeras espécies iônicas, tanto orgânicas quanto inorgânicas.

GC: Detecção por Ionização de Chama (FID)

Os detectores de ionização de chama são altamente eficientes e fornecem uma ampla faixa linear e detecção sensível de compostos de gás e vapor orgânicos.



Matéria-Prima Biológica caracterização

A análise de composição exata e precisa da biomassa é fundamental para entender e avaliar a tecnologia de conversão de biomassa. Métodos analíticos que fornecem um alto grau de confiança são necessários para cálculos precisos de rendimento e balanço de massa, que por sua vez são necessários para estimativas de custo seguras para a produção de biocombustíveis.

Figura 1. A curva de calibração por mínimos quadrados parciais (PLS) para medição de xilose demonstra a capacidade da espectroscopia NIR para fornecer análise rápida de componentes críticos da matéria-prima do processo em poucos segundos. Os valores de concentração primária para desenvolvimento do método NIR são fornecidos pelos métodos cromatográficos descritos abaixo.

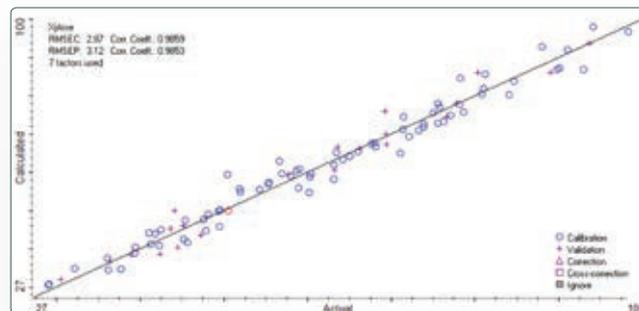


Figura 2. Aqui, hidroximetilfurfural (HMF), um subproduto e inibidor do processamento de etanol, foi detectado em palha de milho hidrolisada com ácido sem interferência dos demais açúcares usando cromatografia de troca aniônica de alto desempenho (HPAE)-PAD. O tempo total de execução para fornecer alto rendimento de amostra usando uma coluna Dionex CarboPac™ PA 1 da Thermo Scientific foi de 15 minutos, sugerindo que esse método é o ideal para monitoramento on-line de HMF durante o processamento de biomassa.

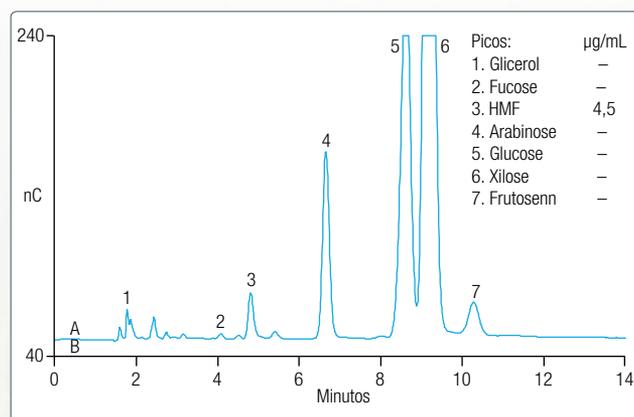
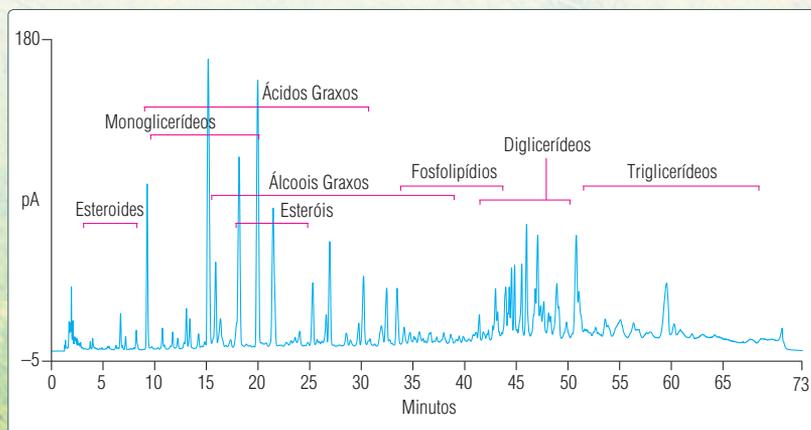


Figura 3. Este método analítico de fase reversa caracteriza efetivamente amostras de lipídios obtidas de extratos de óleo de algas. LC de alto desempenho (HPLC) com detecção por aerossol carregado tem a sensibilidade de detectar compostos de baixo nível para o pesquisador ou químico analítico e tem requisitos químicos reduzidos (os analitos só precisam ser não voláteis) para permitir que uma ampla gama de espécies moleculares seja medida.



Bioálcool

monitoramento de fermentação

Uma etapa crítica no desenvolvimento de combustíveis celulósicos é determinar as condições mais favoráveis para converter carboidratos complexos em açúcares fermentáveis com hidrólise enzimática. Essas reações geralmente duram até quatro dias ou mais, durante os quais as misturas complexas de carboidratos, ácidos orgânicos e outros inibidores de fermentação devem ser analisadas. A otimização dos processos de fermentação é fundamental para maximizar os rendimentos do produto final e ao mesmo tempo garantir a qualidade consistente do produto, mesmo durante o aumento da produção de biocombustíveis.

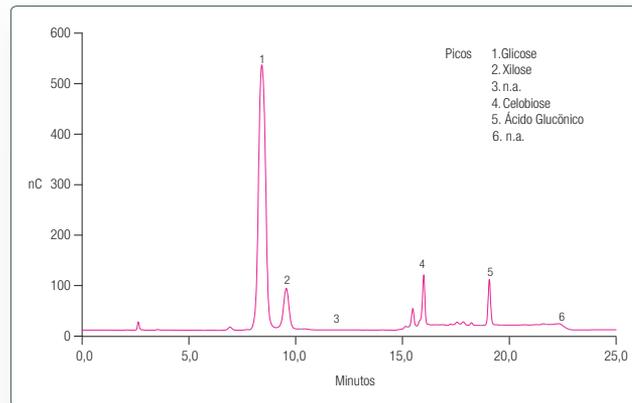


Figura 4. A análise de sacarificação requer alta sensibilidade para monitorar a atividade enzimática à medida que a biomassa é hidrolisada em açúcar. Tempos de execução rápidos em que misturas complexas de açúcares e subprodutos, como ácidos orgânicos, são totalmente resolvidas são essenciais para a quantificação de rotina precisa por HPAE-PAD.

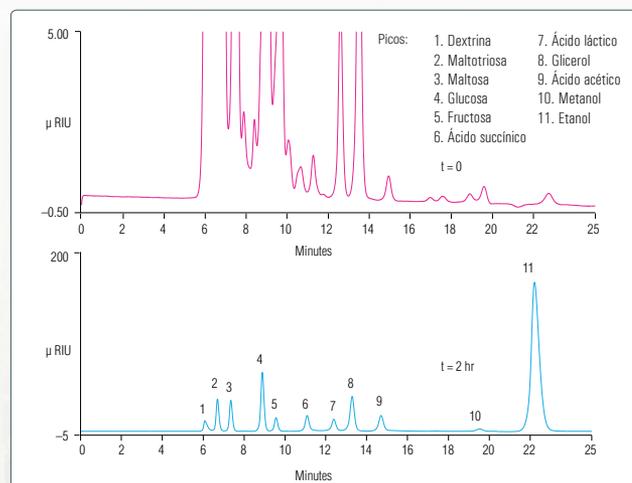


Figura 5. Durante o processo de fermentação, três parâmetros essenciais (incluindo oito componentes) podem ser facilmente monitorados e analisados quantitativamente por HPLC-RI: 1) a quantidade de etanol sendo produzida por HPLC-RI; 2) a quantidade de açúcares fermentáveis (dextrina, maltotriose, maltose e glicose) no caldo de fermentação; e 3) a concentração de subprodutos indesejados (ácido láctico, ácido acético e glicerol) que são produzidos.

controle de qualidade

A ASTM International mantém procedimentos analíticos escritos aprovados para garantir a qualidade de álcoois combustíveis desnaturados. Esses testes regulatórios visam estabelecer especificações mínimas de qualidade que todos os produtores de bioálcool devem atender para distribuir álcool combustível.

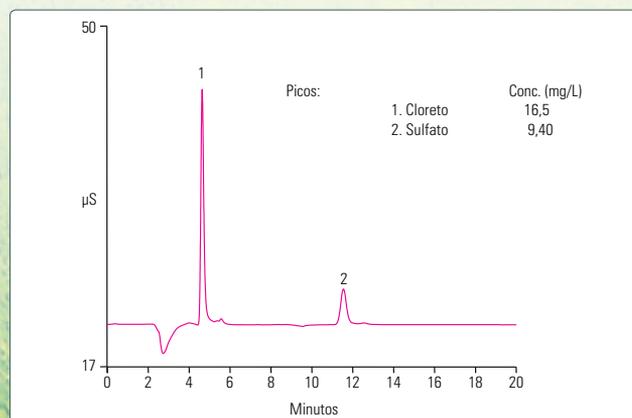


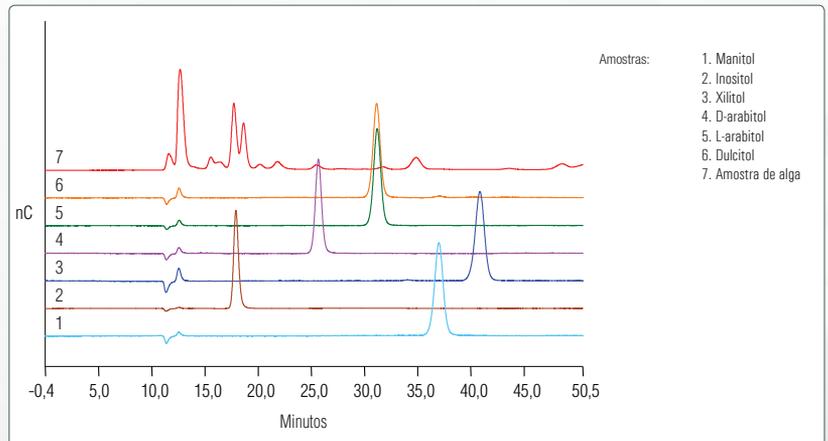
Figura 6. Os resultados mostrados aqui são de uma abordagem IC de injeção direta para determinar sulfatos totais e potenciais e cloreto total em butanol. O tempo de execução foi inferior a 15 minutos usando uma coluna de troca aniônica com eluente de carbonato Dionex IonPac™ AS22 da Thermo Scientific e detecção de condutividade suprimida.

Biodiesel

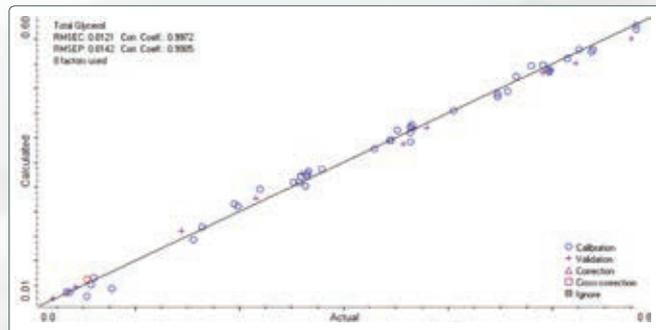
monitoramento e otimização de processos

A produção eficiente de biodiesel a partir de microalgas requer a análise de todos os produtos celulares, incluindo carboidratos, lipídios e proteínas. Uma caracterização completa dos produtos de degradação de carboidratos é essencial para a reciclagem de nutrientes para determinar quais açúcares são mais bem absorvidos pelas algas

▶
Figura 7. Este perfil de separação de carboidratos em amostras de microalgas mostra que mais de uma dúzia de picos foram observados. Como muitos mono e dissacarídeos têm proporções de massa para carga idênticas, os perfis IC HPAE-PAD de padrões de carboidratos foram comparados com o perfil da amostra. A comparação de seus tempos de retenção com padrões de monossacarídeos usando uma coluna Dionex CarboPac MA1 ajudou a identificar os picos.



▶
Figura 8. A curva de calibração para a medição de glicerol demonstra a capacidade da espectroscopia NIR de monitorar continuamente o processo de produção de biodiesel em tempo real para componentes críticos do processo.



Biodiesel controle de qualidade

Um processo típico para a produção de biodiesel é uma reação de transesterificação catalisada por base de um óleo ou gordura. O óleo (triglicerídeo) é reagido com excesso de metanol na presença de hidróxido de sódio para produzir FAMES, comumente conhecidos como biodiesel. A capacidade de caracterizar o teor de FAME e quantificar vestígios de contaminantes no biodiesel é importante para otimizar o processo de produção de biodiesel e garantir a qualidade do produto final.

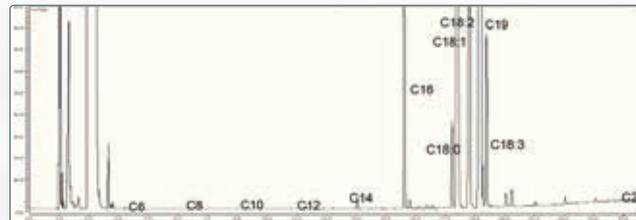


Figura 9. Este cromatograma GC ilustra a determinação do teor de FAME e ácido linolênico em uma amostra real de biodiesel, analisada de acordo com a EN 14103 desenvolvida pela European Standards Organization (CEN).

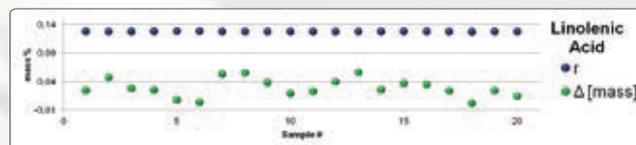


Figura 10. A repetibilidade do sistema foi avaliada na amostra de biodiesel. A repetibilidade da concentração de ácido linolênico em 20 injeções consecutivas mostra que os resultados excedem em muito o desempenho mínimo especificado na EN 14103, onde Δ pode ser superior a r apenas em um caso em 20 execuções. Aqui r é sempre maior que Δ .

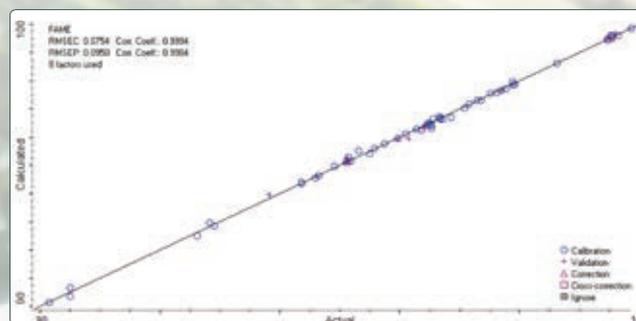


Figura 11. Esta curva de calibração PLS de uma análise FAME mostra que a qualidade do produto final pode ser determinada com um erro relativo inferior a 1% por espectroscopia NIR.

Biodiesel controle de qualidade

Impurezas prejudiciais, como glicerol, metanol e metais alcalino-terrosos, podem causar danos, obstrução, corrosão, baixo desempenho em clima frio e outras condições problemáticas no sistema de combustível. A determinação de glicerol total em biodiesel é desafiadora, pois essas impurezas não são voláteis e não possuem cromóforos, impossibilitando o uso de detecção de fluorescência por UV ou HPLC. Se não for controlado, o alto teor de glicerol pode levar à formação de depósitos nos bicos injetores, pistões e válvulas.

Metanol residual em biodiesel 100% não modificado (B100) em até mesmo pequenas quantidades pode reduzir o ponto de fulgor do biodiesel. Além disso, o metanol residual pode afetar bombas de combustível, vedações e elastômeros e pode resultar em propriedades de combustão ruins.

Metais alcalinos e alcalino-terrosos no biodiesel podem causar corrosão e formar sabões, que podem causar depósitos prejudiciais nos motores e danificar os sistemas de controle do motor. Para evitar danos causados por combustíveis misturados, esses cátions são limitados a concentrações inferiores a 5 ppm para sódio e potássio combinados e inferiores a 5 ppm para magnésio e cálcio combinados, conforme especificações da ASTM D6751.

Figura 12. Um método simples de fase normal usando o sistema UltiMate 3000 HPLC com o detector de aerosol carregado Dionex Corona™ ultra RS™ da Thermo Scientific fornece uma medição rápida e precisa de todos os gliceróis livres e acilados em uma única análise. O biodiesel em processo, B100 acabado e biodiesel com petróleo misturado (20% biodiesel e 80% petrodiesel, ou B20) podem ser diluídos e analisados diretamente em menos de 25 minutos e quantificados de acordo com as especificações ASTM D6584 atuais.

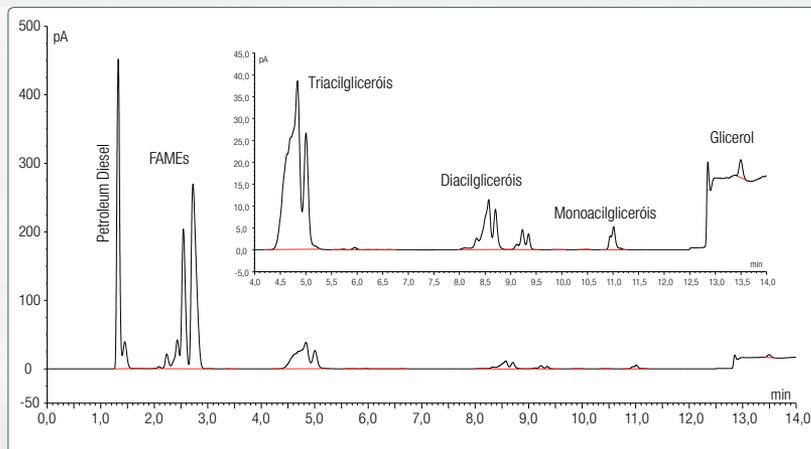
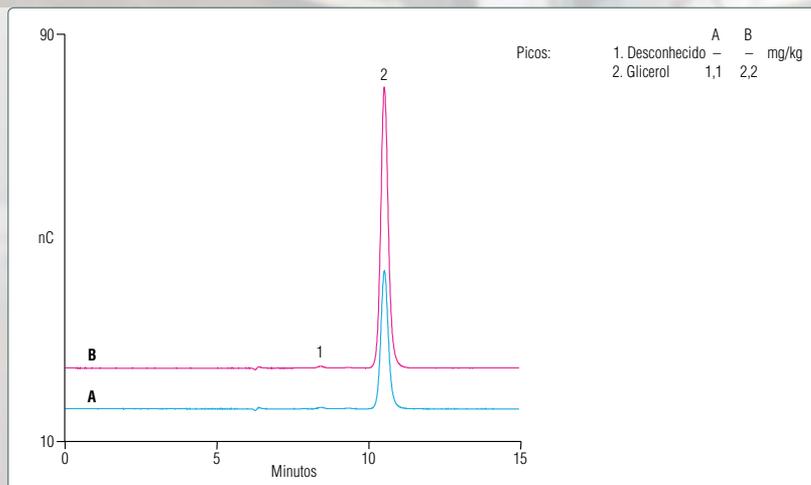


Figura 13. IC HPAE-PAD é outro método bem estabelecido que pode determinar carboidratos e glicóis sem derivatização da amostra. A coluna Dionex CarboPac MA1 fornece a seletividade que permite que o glicerol seja retido por mais tempo nesta coluna do que em outras, resultando na resolução do glicerol de outros compostos e na determinação do glicerol livre e total em uma amostra de biodiesel. Aqui estão os resultados para glicerol livre.



Biodiesel

controle de qualidade

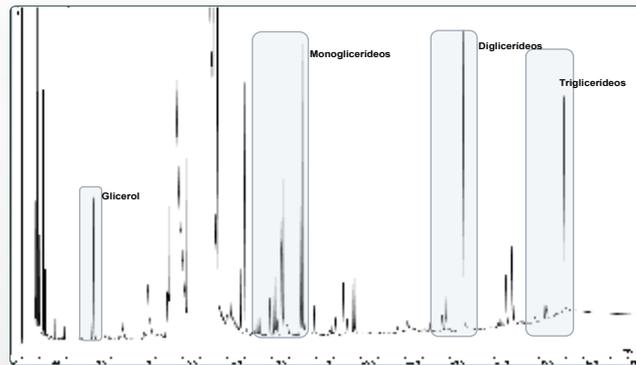


Figura 14. Este é um cromatograma de uma amostra de biodiesel analisada com GC/FID de acordo com a EN 14105. As áreas onde foram detectados glicerol, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos estão destacadas.

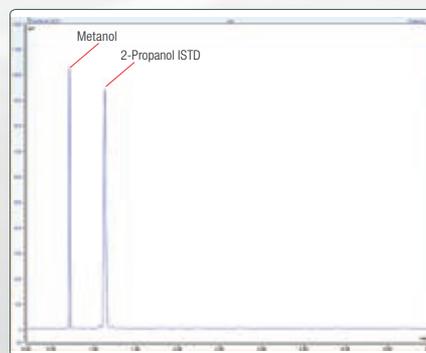


Figura 15. É apresentado um cromatograma de uma amostra de biodiesel analisada com GC/FID de acordo com EN 14110 para a determinação do teor de metanol, usando 2-propanol como padrão interno.

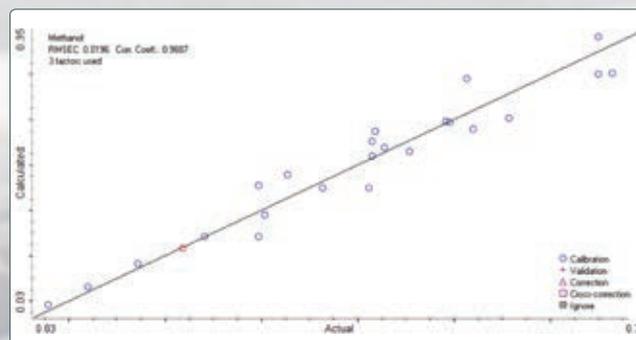


Figura 16. O metanol residual no biodiesel pode ser medido em poucos segundos por espectroscopia NIR abaixo do seu limite de aceitação de 0,2% com um erro absoluto de 0,02%.

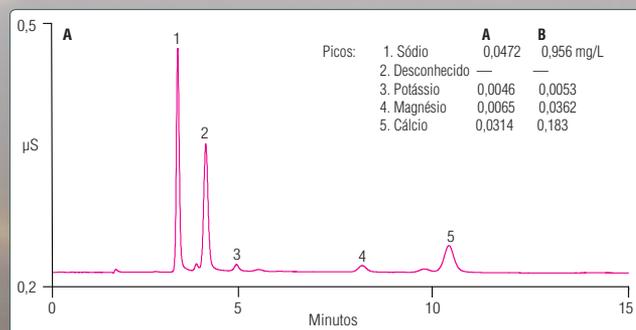


Figura 17. Neste cromatograma de extração de B99 (99% biodiesel e 1% diesel de petróleo) e B20, os quatro cátions são bem resolvidos entre si e facilmente quantificados em menos de 15 minutos usando uma coluna Dionex IonPac CS12A. A concentração combinada de sódio e potássio determinada em B99 foi de 0,991 mg/mL com uma concentração combinada de magnésio e cálcio de 0,207 mg/mL, ambas bem abaixo dos limites da ASTM.

Aplicações para Monitoramento de Processos e Análises de Biocombustíveis

Analito		Aplicação
Biodiesel	AN 40967:	Análise de Biodiesel Usando o ICP série iCAP 6000 (Analysis of Biodiesel Using the iCAP 6000 Series ICP)
Biomassa	AN 363:	Usando Extração Acelerada por Solvente em Pesquisa de Combustível Alternativo (Using Accelerated Solvent Extraction in Alternative Fuel Research)
Carboidratos	AN 282:	Determinação Rápida e Sensível de Açúcares de Biocombustível por Cromatografia de Íons (Rapid and Sensitive Determination of Biofuel Sugars by Ion Chromatography)
	LPN 2827-01:	Métodos para Determinação de Açúcares e Hidroximetilfurfural em Biomassa (Methods for Determining Sugars and Hydroxymethylfurfural in Biomass)
Carboidratos, Lipídios	LPN 2168-01:	Análise de Carboidratos e Lipídios em Biomassa de Microalgas com HPAE-MS e LC/MS (Analysis of Carbohydrates and Lipids in Microalgal Biomass with HPAE-MS and LC/MS)
Cloreto, Sulfato	AN 290:	Determinação de Sulfato Total e Potencial e Cloreto Total em Etanol de acordo com o Método ASTM D 7319 (Determination of Total and Potential Sulfate and Total Chloride in Ethanol According to ASTM Method D 7319)
	AN 297:	Determinação de Sulfato Total e Potencial e Cloreto Total em Combustível Butanol Pela ASTM D7319-09 (Determination of Total and Potential Sulfate and Total Chloride in Fuel Grade Butanol Per ASTM D7319-09)
FAME	AN 51258:	Análise de Biodiesel (FAME) por FT-IR (Biodiesel (FAME) Analysis by FT-IR)
FAME, Ácido Linolênico	AN 10212:	Determinação de FAME e Éster Metílico de Ácido Linolênico Totais em Biodiesel Puro (B100) por GC em Conformidade com a EN 14103 (Determination of Total FAME and Linolenic Acid Methyl Ester in Pure Biodiesel (B100) by GC in Compliance with EN 14103)
FAME, Monoacil-, Diacil-, e Triacilgliceróis, Glicerol	PN 70046:	Um Único Método para a Determinação Direta de Gliceróis Totais em todo Biodiesel Usando Cromatografia Líquida e Detecção por Aerosol Carregado (A Single Method for the Direct Determination of Total Glycerols in All Biodiesels Using Liquid Chromatography and Charged Aerosol Detection)
Glicerina	AN 10192:	Determinação de Glicerina Livre e Total em Biodiesel B-100 através do Método ASTM D6584 (Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel via Method ASTM D6584)
	AN 10215:	Determinação de Glicerina Livre e Total em Biodiesel Puro por GC em Conformidade com a EN 14105 (Determination of Free and Total Glycerin in Pure Biodiesel (B100) by GC in Compliance with EN 14105)
Glicerol	AN 255:	Determinação de Glicerina Livre e Total em amostras de Biodiesel por HPAE- PAD (Determination of Free and Total Glycerol in Biodiesel Samples by HPAE-PAD) Cromatografia
	AN 1049:	Um Único Método para a Determinação Direta de Gliceróis Totais em todo Biodiesel Usando Cromatografia Líquida
	AN 51853:	Determinação de Glicerol Livre em Biodiesel com o Espectrofotômetro de UV Visível Evolution Array (Determination of Free Glycerol in Biodiesel with the Evolution Array UV-Visible Spectrophotometer)
Metais Grupo I e II	AN 203:	Determinação de Cátions em Biodiesel Usando um Sistema de Cromatografia Iônica Livre de Reagentes com Detecção de Condutividade Suprimida (Determination of Cations in Biodiesel Using a Reagent-Free Ion Chromatography System with Suppressed Conductivity Detection)
Lipídios, Glicerol, Metanol	AN 51544:	Análise de Vestígios de Contaminantes em Biodiesel com um Analisador FT-NIR Antaris II (Trace Contaminant Analysis in Biodiesel with an Antaris II FT-NIR Analyzer)
Metanol	AN 10216:	Determinação do Teor de Metanol em Biodiesel Puro (B100) por Headspace-GC em Conformidade com a EN 14110 (Determination of Methanol Content in Pure Biodiesel (B100) by Headspace-GC in Compliance with EN 14110)
Teor de Óleo	CAN 301:	Determinação do Teor de Óleo em Matéria-Prima de Biodiesel por Extração Acelerada por Solvente (Determination of Oil Content in Biodiesel Feedstock by Accelerated Solvent Extraction)
Enxofre	AN 42164:	Determinação de Enxofre em ULSD, Biodiesel e Combustível de Jato usando um Analisador Série iPRO 5000 da Thermo Scientific em Conformidade com a ASTM D5453 (Determination of Sulfur in ULSD, Biodiesel and Jet Fuel using a Thermo Scientific iPRO 5000 Series Analyzer According to ASTM D5453)
	AN PI2044.0207:	Análise de Vestígios de Enxofre na Produção de Biocombustíveis (Trace Sulfur Analysis in the Production of Biofuels)

www.thermoscientific.com/dionex

A imagem da pista utilizada na capa é uma cortesia do Pacific Northwest National Laboratory, PNNL 5611334365_5448f5d41d.

A imagem da pista utilizada na capa é uma cortesia do Pacific Northwest National Laboratory, PNNL 5611334365_5448f5d41d.

©2012 Thermo Fisher Scientific Inc. Todos os direitos reservados. ISO é uma marca registrada da Organização Internacional Normalização. Todas as outras marcas comerciais são propriedades da Thermo Fisher Scientific Inc. e suas subsidiárias. Especificações, termos e preços estão sujeitos a alterações. Nem todos os produtos estão disponíveis em todos os países.

Entre em contato com seu representante de vendas local para mais detalhes.

Austrália +61 3 9757 4486
Áustria +43 1 616 51 25
Benelux +31 20 683 9768
+32 3 353 42 94
Brasil +55 11 3731 5140

China +852 2428 3282
Dinamarca +45 36 36 90 90
França +33 1 39 30 01 10
Alemanha +49 6126 991 0
Índia +91 22 2764 2735

Irlanda +353 1 644 0064
Itália +39 02 51 62 1267
Japão +81 6 6885 1213
Coréia +82 2 3420 8600
Singapura +65 6289 1190

Suécia +46 8 473 3380
Suíça +41 62 205 9966
Taiwan +886 2 8751 6655
Reino Unido +44 1276 691722
Estados Unidos e Canadá +847 295 7500



Os produtos Dionex da Thermo Scientific são projetados, desenvolvidos e fabricados sob o Sistema de Qualidade ISO 9001.

Thermo
SCIENTIFIC

Parte de Thermo Fisher Scientific