

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA



Controle de qualidade de biocombustíveis

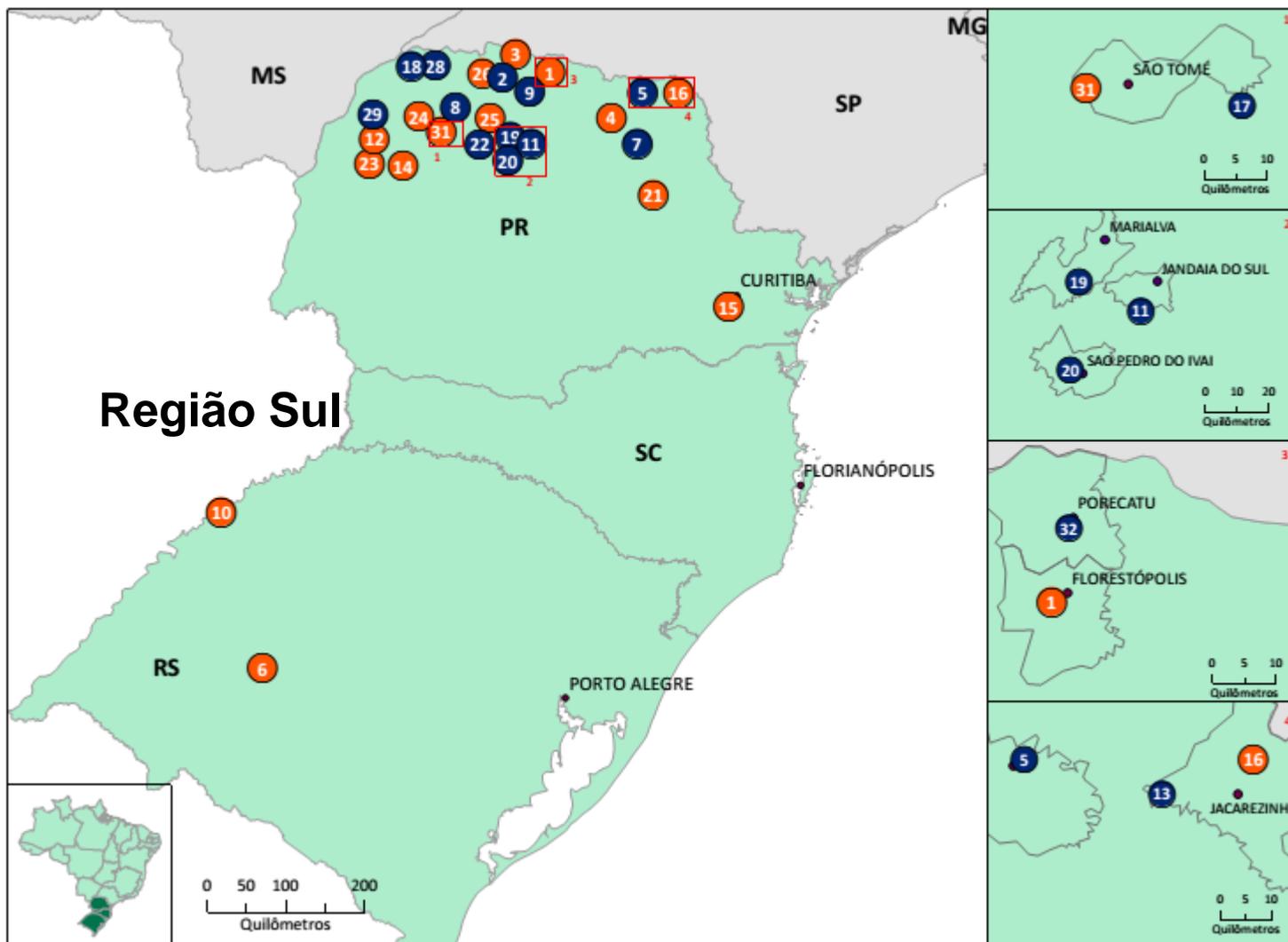
Rodrigo Sequinel

Professor Adjunto - Química Analítica
Departamento - Engenharias E Exatas
UFPR/Setor Palotina



Bioenergia – 2020

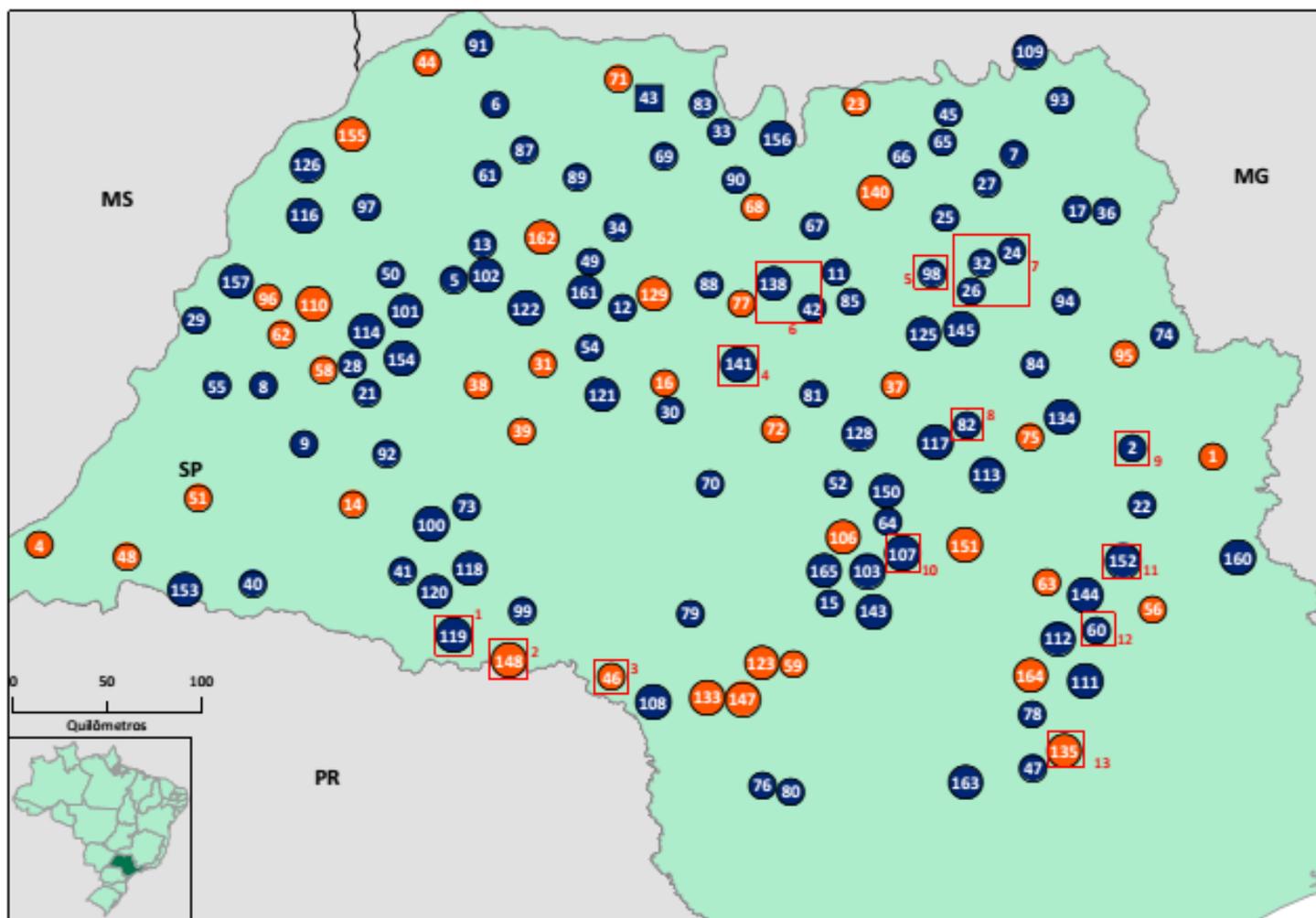
Etanol



Etanol



Estado de São



Etanol



Nº de plantas e capacidade de produção autorizada ANP

Região	Etanol Anidro (m ³ /d)	Etanol Hidratado (m ³ /d)	Número de Plantas
Norte	1.310	2.380	5
Sul	5.613	12.691	32
Nordeste	12.490	18.564	64
Centro-Oeste	23.256	53.937	68
Sudeste	63.802	118.879	214
TOTAL	106.621	206.451	383

Etanol



- Produzido a partir de diversas fontes vegetais, mas a cana-de-açúcar é a que oferece mais vantagens energéticas e econômicas.
 - Brasil: etanol de cana e de milho.
- Classificação:
 - Hidratado:
 - Anidro:

Etanol



- Produzido a partir de diversas fontes vegetais, mas a cana-de-açúcar é a que oferece mais vantagens energéticas e econômicas.
 - Brasil: etanol de cana e de milho.
- Classificação:
 - Hidratado: teor de etanol 94,5%, motores a etanol ou flex
 - Anidro: teor de etanol 98%. Misturado à gasolina, em proporções variáveis, sem prejuízo para os motores.



MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO

GABINETE DA MINISTRA

PORTARIA Nº 75, DE 5 DE MARÇO DE 2015

Art. 1º Fixar, a partir da zero hora do dia 16 de março de 2015, o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina, nos seguintes percentuais:

I - 27% na Gasolina Comum; e

II - 25% na Gasolina Premium.

Etanol



- Quantidade produzida em 2019*
 - Hidratado: 25,3 bilhões de litros
 - Anidro: 10,7 bilhões de litros
- Em 21/10/14* foi publicada autorização da primeira planta comercial de etanol de 2ª Geração no Brasil
 - Raízen – Costa Pinto
 - *Capacidade: 136 m³/dia de etanol anidro*

Onde podemos chegar?

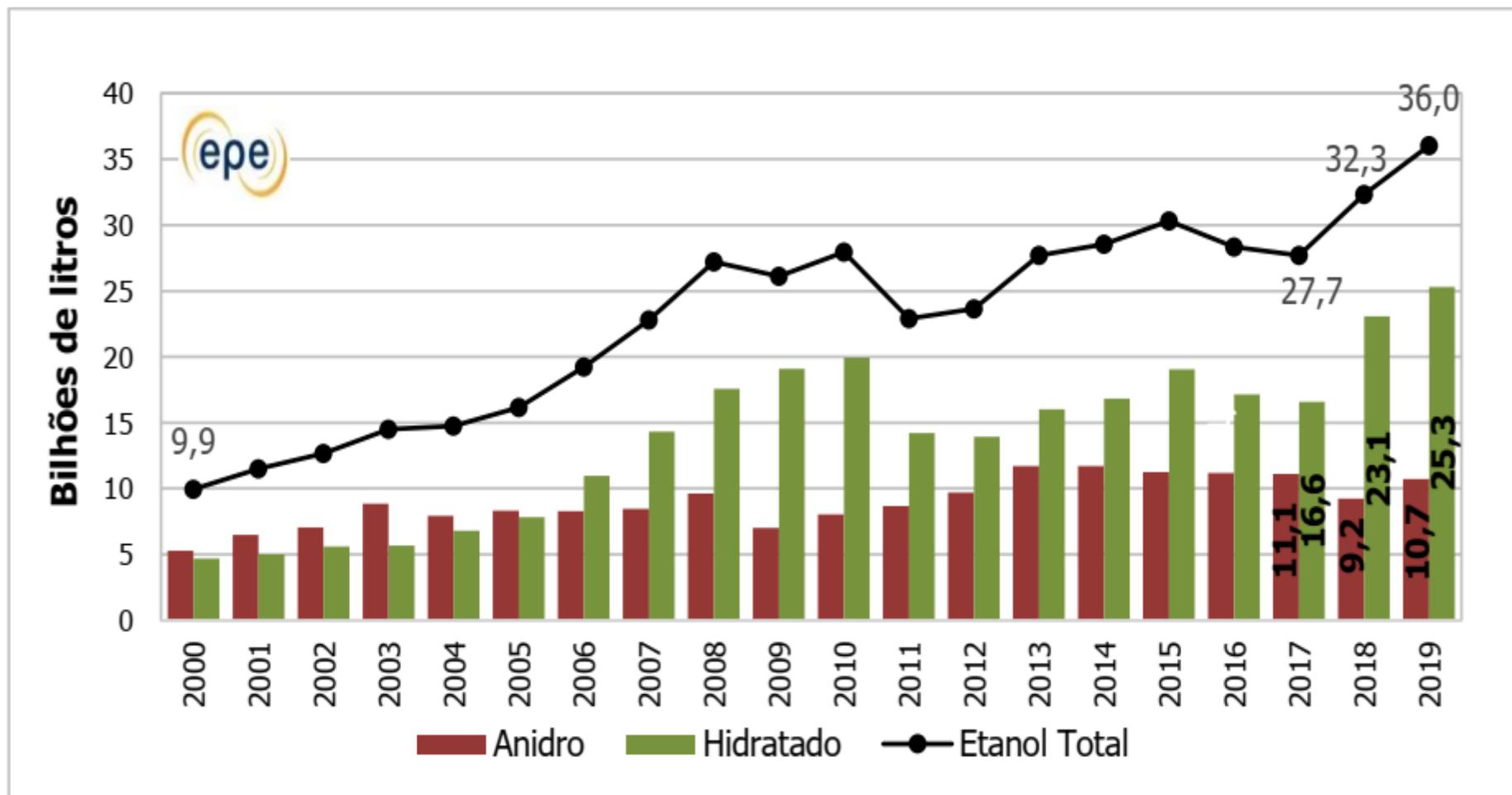
*https://www.epe.gov.br/sitespt/publicacoesdadosabertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-489/Apresentacao_Analise_Conjuntura_Ano_2019.pdf

**ANP. Boletim do Etanol n° 09/2017, Janeiro. Disponível em www.anp.gov.br

Etanol



Gráfico 7 – Produção brasileira de etanol





Unidades em operação no Brasil em 2019



usinas
sucroenergéticas

366

Capacidade efetiva de
moagem de cana
milhões de t / ano

745



4 full de milho

8 flex

Processamento de milho
milhões de t / ano

9,4

Produção de etanol
Bilhões de litros/ano

2,0



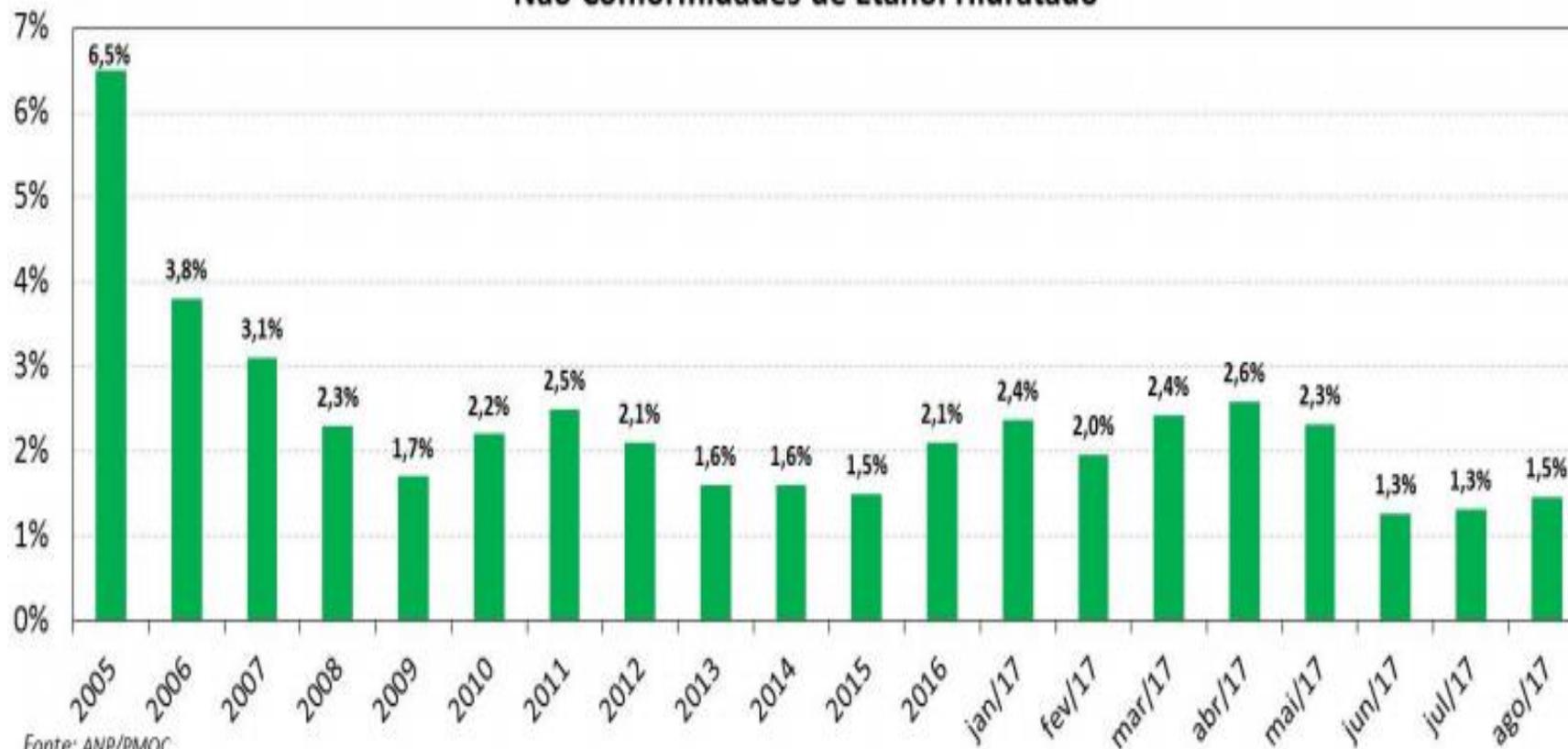
Controle de Qualidade

- Segue as especificações contidas na **Resolução ANP n° 19/2015**
- Descreve os parâmetros a serem analisados
- Estabelece os limites para cada parâmetro de qualidade
- Recomenda os métodos de ensaio (normas) a serem utilizados.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO	
		EAC	EHC	EHCP2	NBR	ASTM/EM/ISO
Aspecto ³	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)			Visual	
Cor	-	4	5		Visual	
Acidez total, máx. (em miligramas de ácido acético)	mg/L	30			9866 16047	ISO 17315
Condutividade elétrica, máx. ⁶	µS/m	300			10547	ISSO 17308
Massa específica a 20°C. ⁷	kg/m ³	791,5 máx.	805,2 a 811,2	799,7 a 802,8	5992 15639	D4052
Teor alcoólico ^{7,8,9}	% massa	99,3 mín.	92,5 a 94,6	95,5 a 96,5	5992 15639	-
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0		10891	-
Teor de etanol, mín. ¹⁰	% volume	98,0	94,5	96,3	16041	DD5501
Teor de água, máx. ¹⁰	% massa	0,7	7,5	4,5	15531 15888	E203 E1064
Teor de metanol, máx. ¹⁰	% volume	0,5			16041	



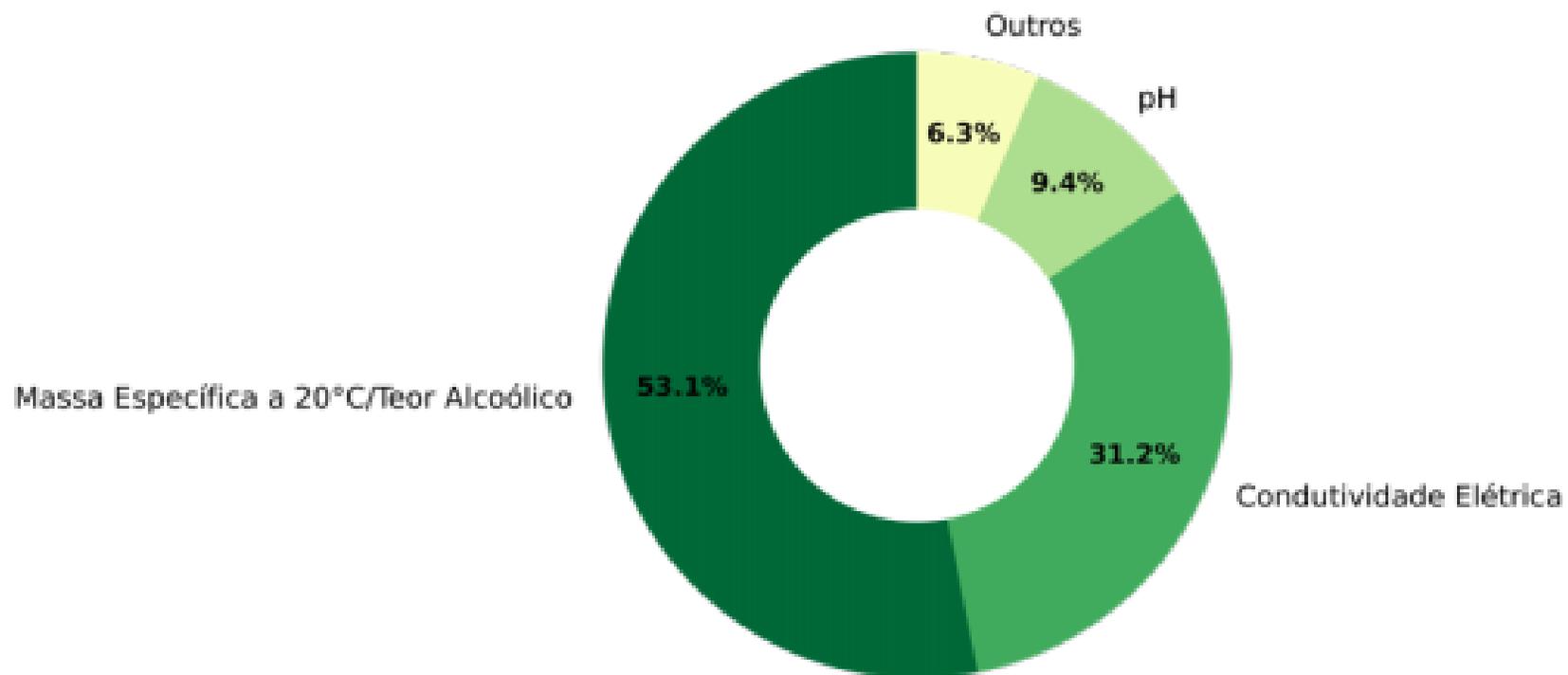
Não Conformidades de Etanol Hidratado



Fonte: ANP/PMQC
Elaboração: MME

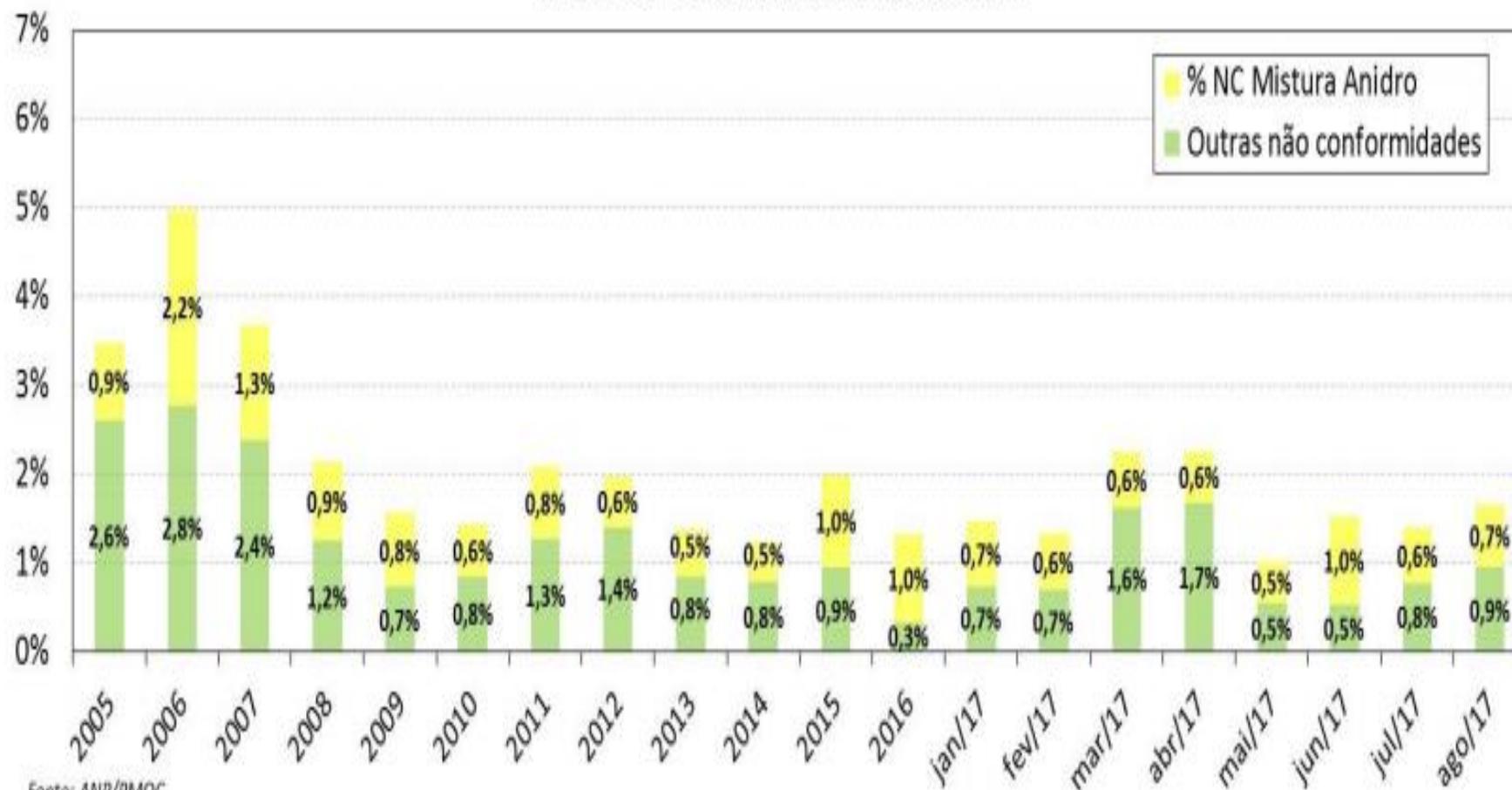


ETANOL





Não Conformidades de Gasolina C



Fonte: ANP/PMQC

Elaboração: MME

Etanol



Principais parâmetros de qualidade

- Massa específica e teor alcoólico
- Teor de Metanol
- Acidez e pH
- Teor de água
- Dentre os demais

Etanol de 2ª geração



Controle de qualidade

- ❖ Registro do produto é exigido um laudo com o perfil composicional, contendo:
 - ❖ Composição – hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, éteres e ésteres – a serem identificados e quantificados individualmente quando acima de 1 mg/kg
 - ❖ Análise elementar – além dos previstos na especificação, S, P, V, Mn, Co, Ni, Zn, As, Se, Hg, Cd, Pb.

Após registrado, segue mesmas especificações que o Etanol obtido por fermentação;

Etanol



Controle de qualidade:

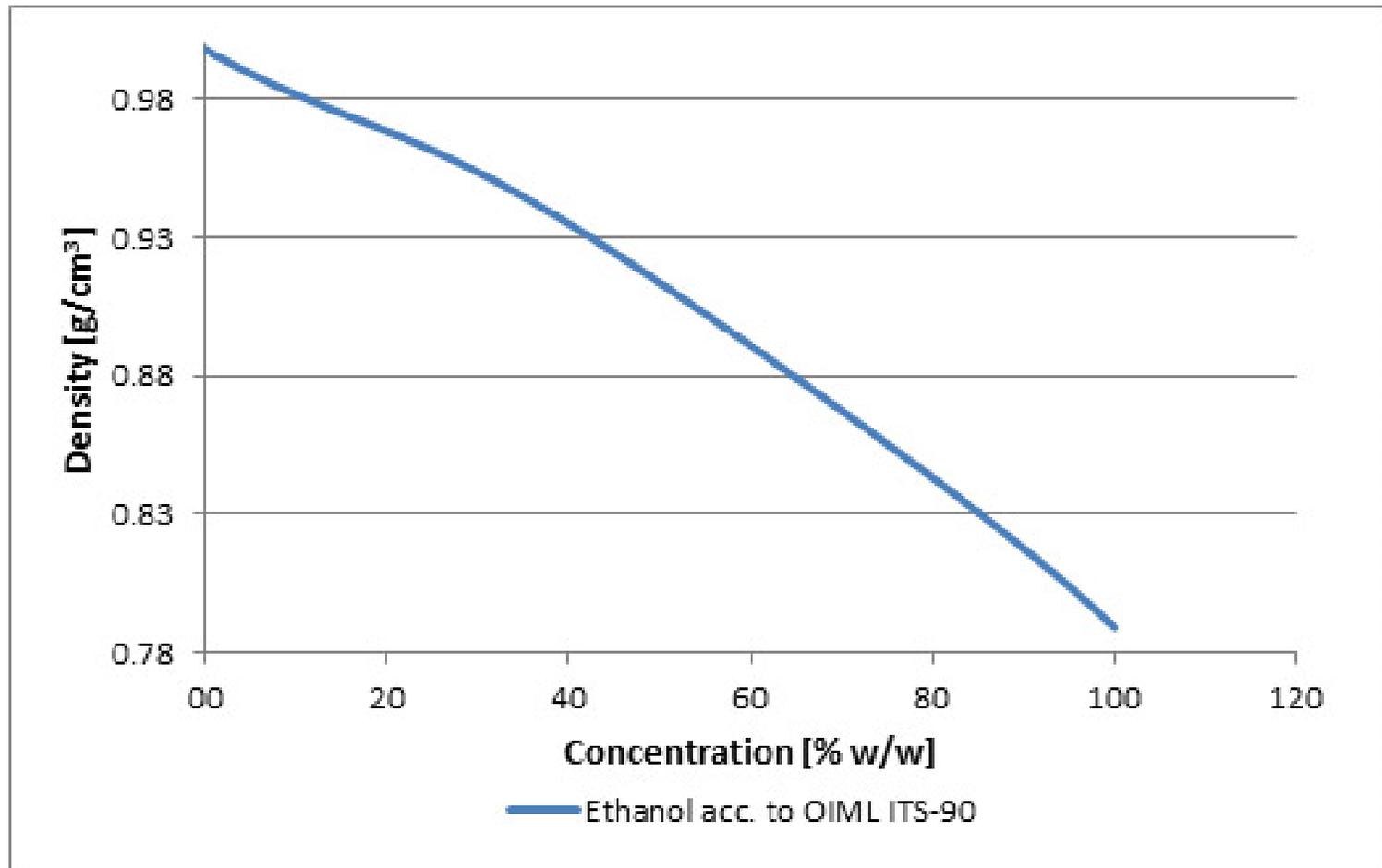
- Massa específica e teor alcoólico

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO	
		EAC	EHC	EHCP2	NBR	ASTM/EM/ISO
Massa específica a 20°C.7	kg/m ³	791,5 máx.	805,2 a 811,2	799,7 a 802,8	5992 15639	D4052
Teor alcoólico7,8,9	% massa	99,3 mín.	92,5 a 94,6	95,5 a 96,5	5992 15639	-

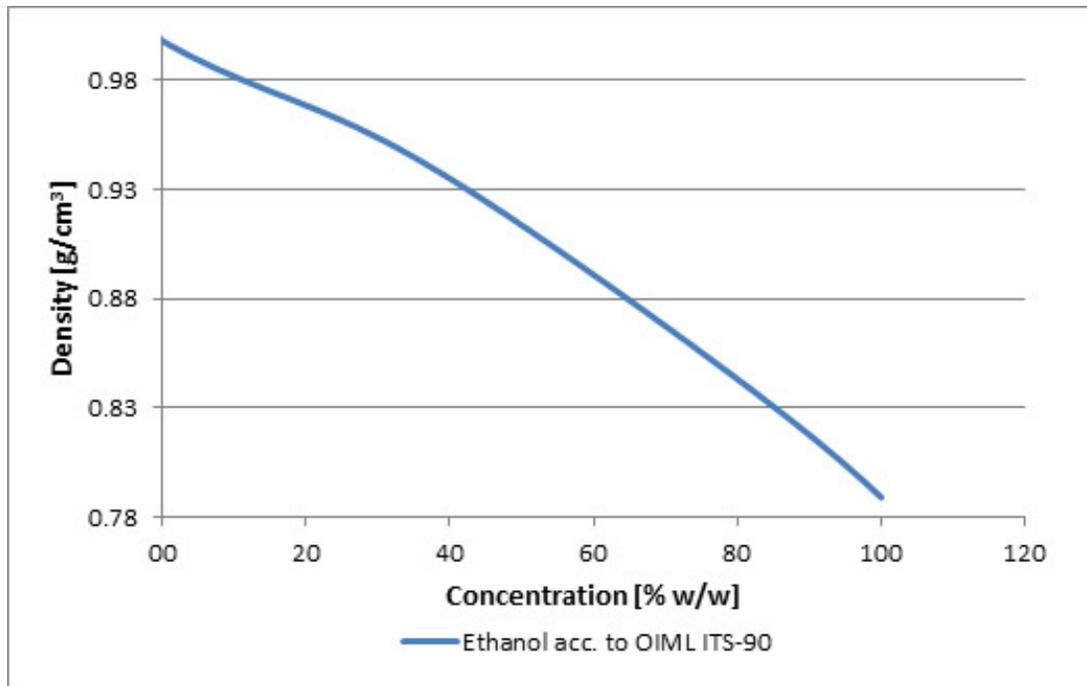
Utiliza-se um densímetro de vidro para a medida



Utiliza-se um densímetro de vidro para a medida



Utiliza-se um densímetro de vidro para a medida



$$d = m/v$$

Varia com a temperatura

Utiliza-se um densímetro de vidro para a medida

TABELA I

CONVERSÃO DE DENSIDADE PARA 20 GRAUS CELSIUS

0,820 A 0,829
25,0 A 50,0

TEMPE- RATURA OBSER- VADA CELSIUS	II	DENSIDADE OBSERVADA									
		0,820	0,821	0,822	0,823	0,824	0,825	0,826	0,827	0,828	0,829
		DENSIDADE CORRIGIDA PARA 20 GRAUS CELSIUS									
25,0	II	0,8234	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324
25,5	II	0,8237	0,8247	0,8257	0,8267	0,8277	0,8287	0,8297	0,8307	0,8317	0,8327
26,0	II	0,8241	0,8251	0,8261	0,8270	0,8280	0,8290	0,8300	0,8310	0,8320	0,8330
26,5	II	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324	0,8334
27,0	II	0,8247	0,8257	0,8267	0,8277	0,8287	0,8297	0,8307	0,8317	0,8327	0,8337
27,5	II	0,8251	0,8261	0,8271	0,8281	0,8290	0,8300	0,8310	0,8320	0,8330	0,8340
28,0	II	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324	0,8334	0,8344
28,5	II	0,8257	0,8267	0,8277	0,8287	0,8297	0,8307	0,8317	0,8327	0,8337	0,8347
29,0	II	0,8261	0,8271	0,8281	0,8291	0,8301	0,8310	0,8320	0,8330	0,8340	0,8350
29,5	II	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324	0,8334	0,8344	0,8353
30,0	II	0,8267	0,8277	0,8287	0,8297	0,8307	0,8317	0,8327	0,8337	0,8347	0,8357

BRASIL. Ministério de Minas e Energias. Resolução nº 6 – 70. Tabelas de coeficiente de correção de densidade. 25 jun, 1970



Temperatura	Massa específica lida kg/m ³	Massa específica a 20 °C kg/m ³	Resultado a 20 °C	
			Grau alcoólico % m/m	Grau alcoólico a 20 °C % v/v
25.0	810.85	815.20	91.00	93.99
25.0	810.58	814.93	91.10	94.07
25.0	810.31	814.66	91.20	94.14
25.0	810.04	814.39	91.30	94.21
25.0	809.77	814.12	91.40	94.28
25.0	809.50	813.85	91.50	94.35
25.0	809.23	813.58	91.60	94.42
25.0	808.96	813.31	91.70	94.50
25.0	808.69	813.04	91.80	94.57
25.0	808.41	812.76	91.90	94.64
25.0	808.14	812.49	92.00	94.71
25.0	807.87	812.22	92.10	94.78
25.0	807.60	811.94	92.20	94.85
25.0	807.32	811.67	92.30	94.92
25.0	807.05	811.40	92.40	94.99
25.0	806.78	811.12	92.50	95.06
25.0	806.50	810.85	92.60	95.14
25.0	806.23	810.57	92.70	95.21

E quando for necessário calcular...?

Como converter a concentração em volume do Etanol 96% para percentual em massa (%m/m), sabendo que sua densidade 20° C foi de 0,8089?

$$\text{INPM} = \frac{\text{ABV} \times \text{Me}}{\text{Mm}} \rightarrow$$

Onde: INPM = teor de Etanol em massa

ABV = teor de etanol em % volume;

Me = densidade do etanol absoluto (puro), medido a **0,79074**

Mm = densidade da mistura de etanol 96%

E quando for necessário calcular...?

Como converter a concentração em volume do Etanol 96% para percentual em massa (%m/m), sabendo que sua densidade 20° C foi de 0,8089?

$$\text{INPM} = \frac{ABV \times Me}{Mm}$$



$$\text{INPM} = \frac{96 \times 0,79074}{0,8089}$$



93,84 °INPM
ou
93,84% m/m

Onde: INPM = teor de Etanol em massa

ABV = teor de etanol em % volume;

Me = densidade do etanol absoluto (puro)

Mm = densidade da mistura de etanol 96%

Etanol



Controle de qualidade:

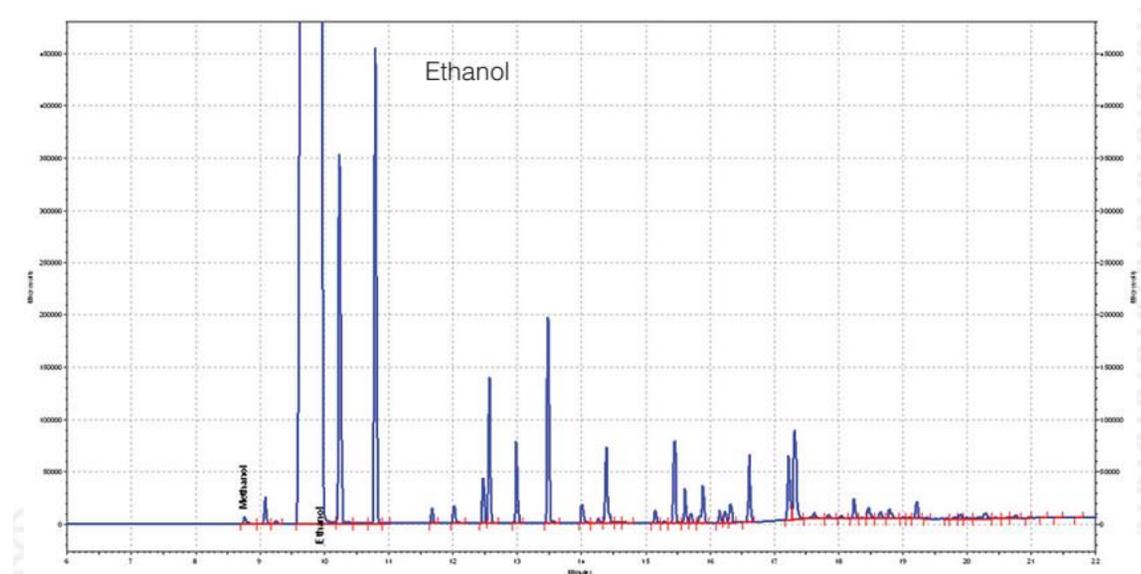
- Determinação do teor de metanol em etanol
 - Um dos parâmetros mais importantes
 - *Metanol é tóxico e mais barato que o Etanol (menos taxado)*
 - *Limite: máximo de 0,5%*

Etanol



Controle de qualidade:

- ABNT NBR 16041 – METANOL EM ETANOL POR CG-DIC
 - * *COLUNA PLOT: f.e. estireno-divinilbenzeno. Hidrocarbonetos do álcool não interferem.*
 - *Gasolina: coluna capilar de sílica fundida 100% dimetilpolisiloxano de 100m*





ASSOCIAÇÃO
BRASILEIRA
DE NORMAS
TÉCNICAS

Certificado de Participação

**O Organismo de Normalização Setorial de Petróleo,
Derivados e Biocombustíveis (ABNT/ONS-34)**

Certifica que Rodrigo Sequinel

Participou, como membro, das reuniões da Comissão de Estudo de Etanol Combustível (ABNT/CE- 34.007.01) do ABNT/ONS-34, na elaboração da norma ABNT NBR 16041:2012 - Etanol combustível — Determinação dos teores de metanol e etanol por cromatografia gasosa.

Rio de Janeiro, 12 de Novembro de 2013



João Batista Sarmet Franco
Secretário Técnico do ABNT/ONS-34

Etanol



Controle de qualidade:

- ANP autorizou o uso de um kit de monitoramento rápido
 - Reação colorimétrica: conversão do metanol em formaldeído na presença de KMnO_4

Kit Metan-OHL
Produto em conformidade
com a norma ISO 1388/ 8-1981

Tecnologia inovadora utilizada para a análise de combustíveis na indústria, para assegurar a qualidade do seu combustível.



Etanol



Teor de metanol:

- Proibida a adição
- Caso o Fornecedor de Etanol opte por não realizar a análise, deverá deixar em branco o campo "Resultado" do Certificado de Qualidade e
 - **assume toda e qualquer responsabilidade pelo não atendimento à especificação.**

Kit Metan-OHL
Produto em conformidade
com a norma ISO 1388/ 8-1981

Tecnologia inovadora utilizada para a análise de combustíveis na indústria, para assegurar a qualidade do seu combustível.



Etanol



Principais parâmetros de qualidade

➤ Acidez e pH

- pH abaixo de 6,5: corrosão de bicos e cilindros
- pH acima de 9: problema com as partes plásticas



Etanol



Principais parâmetros de qualidade

- ▶ Determinação dos teores de:
 - Cloreto
 - Chumbo e Fósforo
 - Cobre
 - Enxofre



Etanol



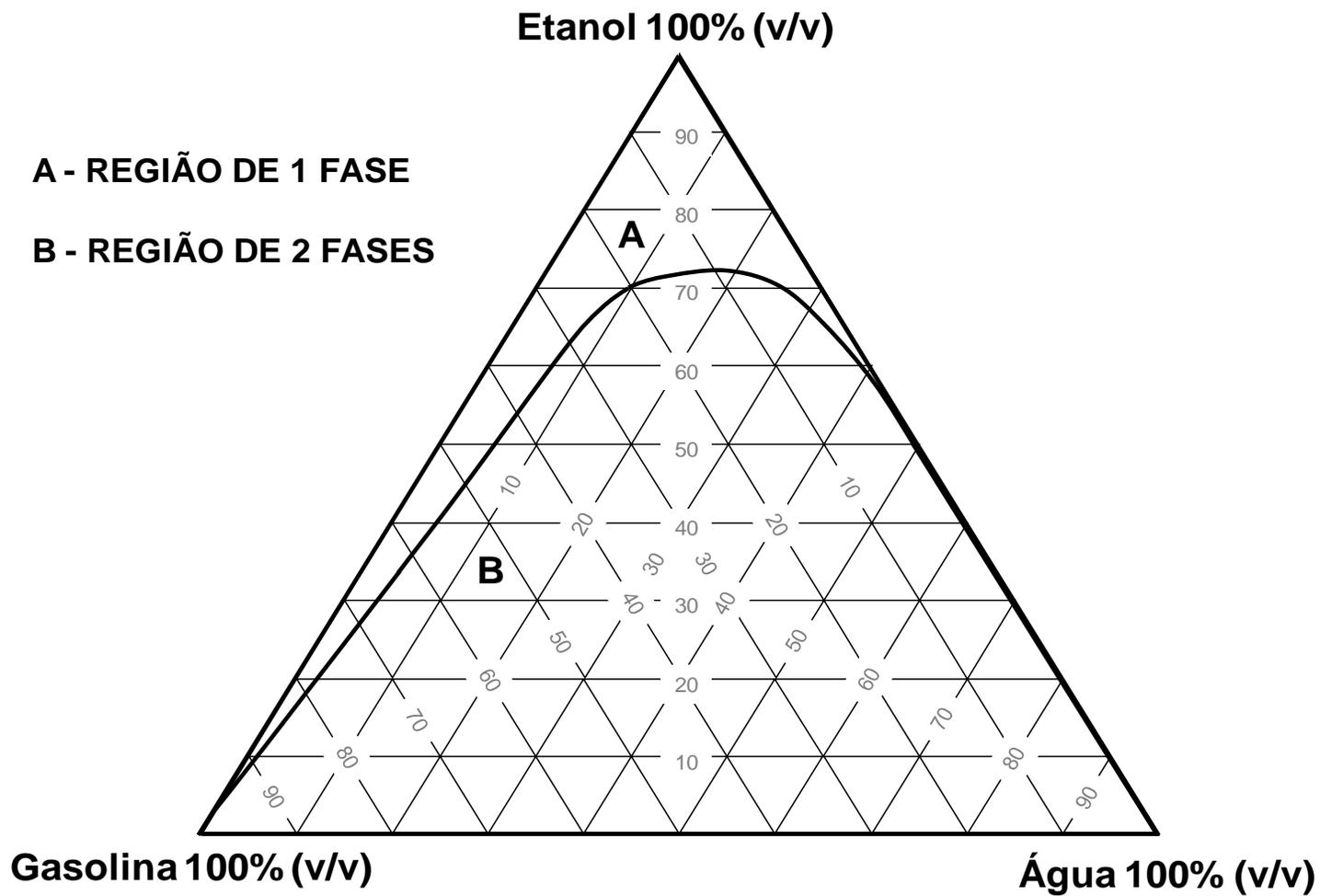
- Teor de água
 - Descalibração dos sensores dos VFF
 - Reduz poder energético
- Quando adicionado à gasolina
 - Pode levar à separação de fases
 - **Deve respeitar o diagrama de fases.**



Karl Fisher coulométrico segundo a ASTM E1064

Método utilizado para teores de água até 1%;
Acima de 1% - Karl Fischer volumétrico

Mistura de Etanol na Gasolina



Etanol



Possibilidades de aplicações e comercialização

- Consumo humano: bebidas (vodka, gim, licores...), vinagre, alimentos.
- Farmacêutico: extração de produtos medicinais de plantas, fabricação de vacinas, preparações e formulações em geral;
- Cosméticos: perfumes, desodorantes, cremes;
- Industrial: fabricação de detergentes, produtos de limpeza, tintas, herbicidas, bioplásticos, produção de biodiesel;





Hidrogênio



Hidrogênio



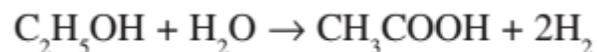
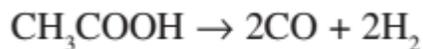
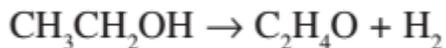
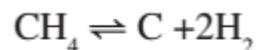
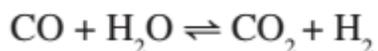
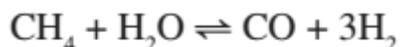
- É 2,75 vezes mais energético que os hidrocarbonetos derivados do petróleo.
- Considerado uma fonte de energia limpa.
 - *Tem a água como principal produto de reação*
- Principais meios de obtenção:
 - Combustíveis fósseis:
 - *Reforma a vapor CH₄*
 - *Oxidação de hidrocarbonetos e gaseificação de carvão*
 - Água
 - *eletrólise*
 - biomassa
 - *pirólise*

Hidrogênio

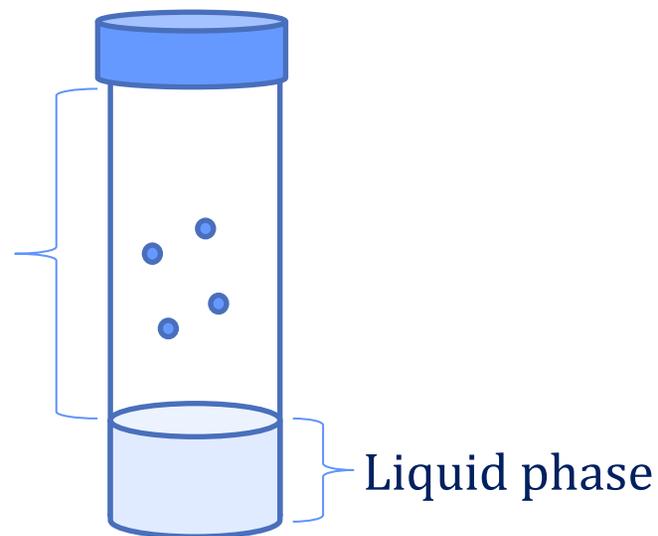


Reforma a vapor

- Além do Hidrogênio, podem ser obtidos diferentes produtos
 - Depende dos produtos de partida utilizados
 - Catalisador e das condições utilizadas



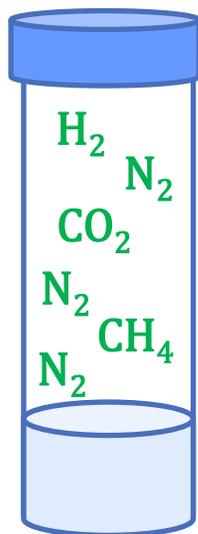
Headspace
(gas phase)



Hidrogênio



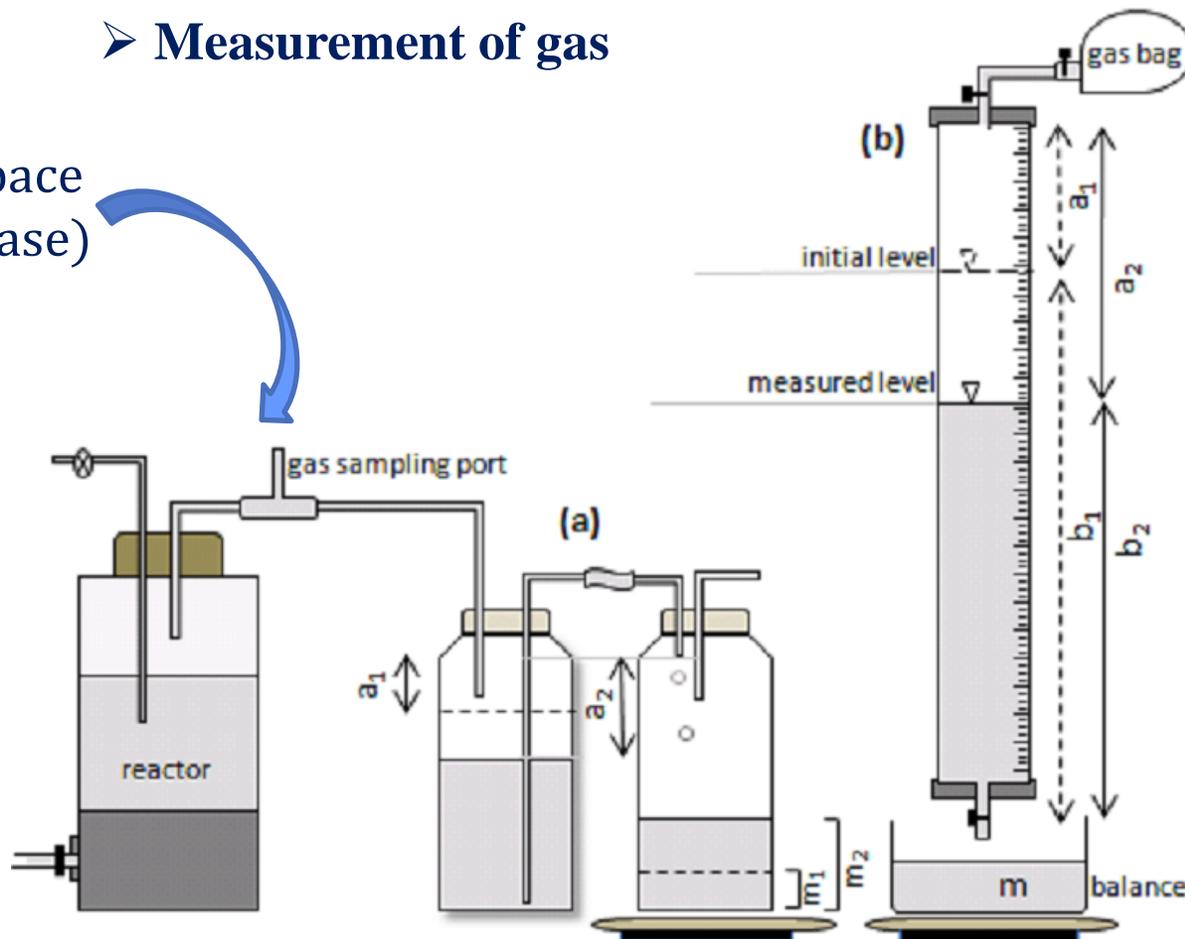
Controle de qualidade



Headspace
(gas phase)

➤ Measurement of gas

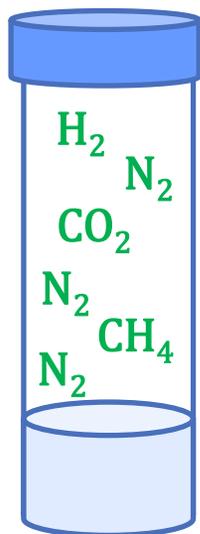
- a) Direct from reactor:
bottle meter
- b) Indirect: using
height meter



Hidrogênio



Controle de qualidade

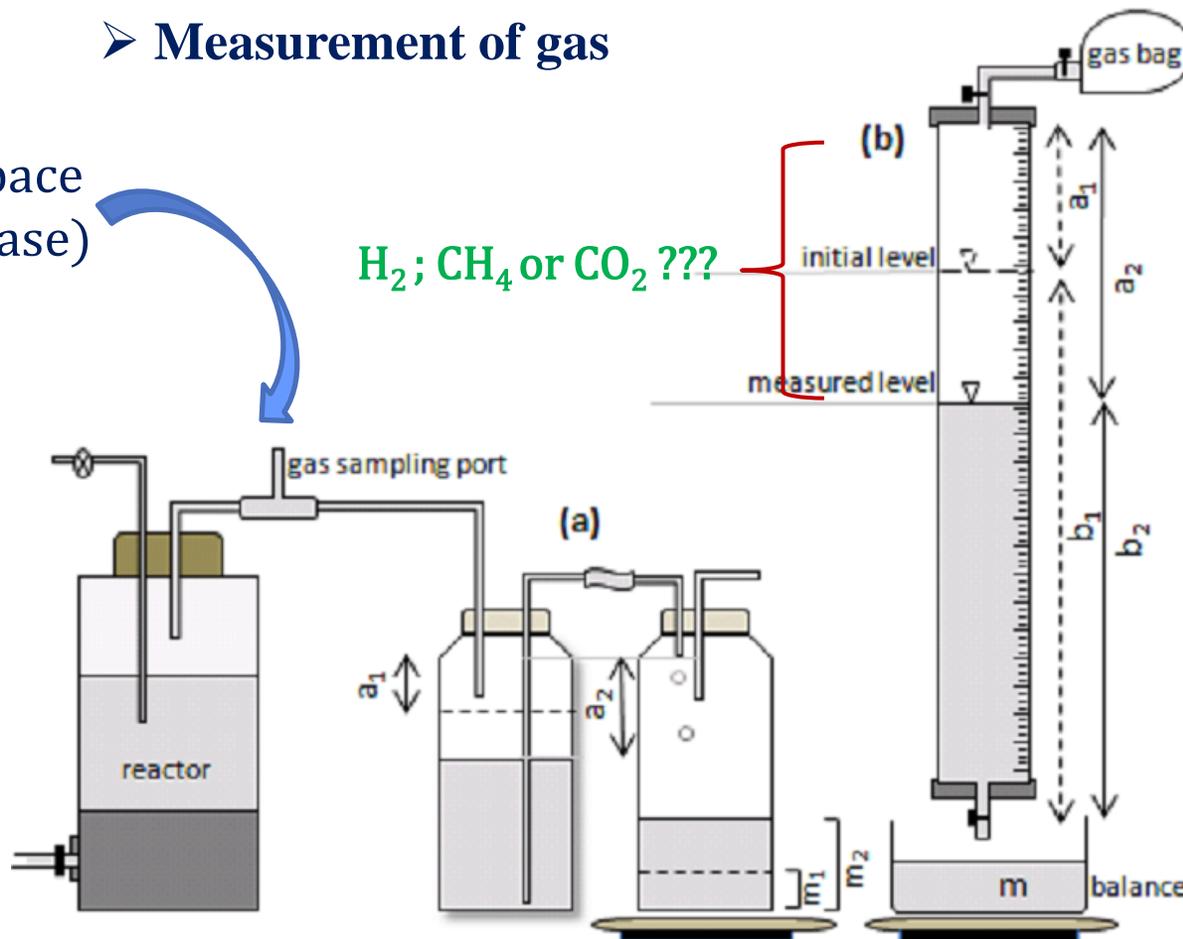


Headspace
(gas phase)

➤ Measurement of gas

H₂; CH₄ or CO₂ ???

- a) Diret from reactor:
bottle meter
- b) Indirect: using
height meter



Hidrogênio



Controle de qualidade

- Produtos gasosos formados
 - Hidrogênio
 - Metano, etano, eteno, etino, aldeídos, monóxido e dióxido de carbono, nitrogênio, oxigênio
- Todos monitorados por CG-TCD:
 - Análise em coluna PLOT fase estacionária de peneira molecular
 - Gás de arraste geralmente argônio

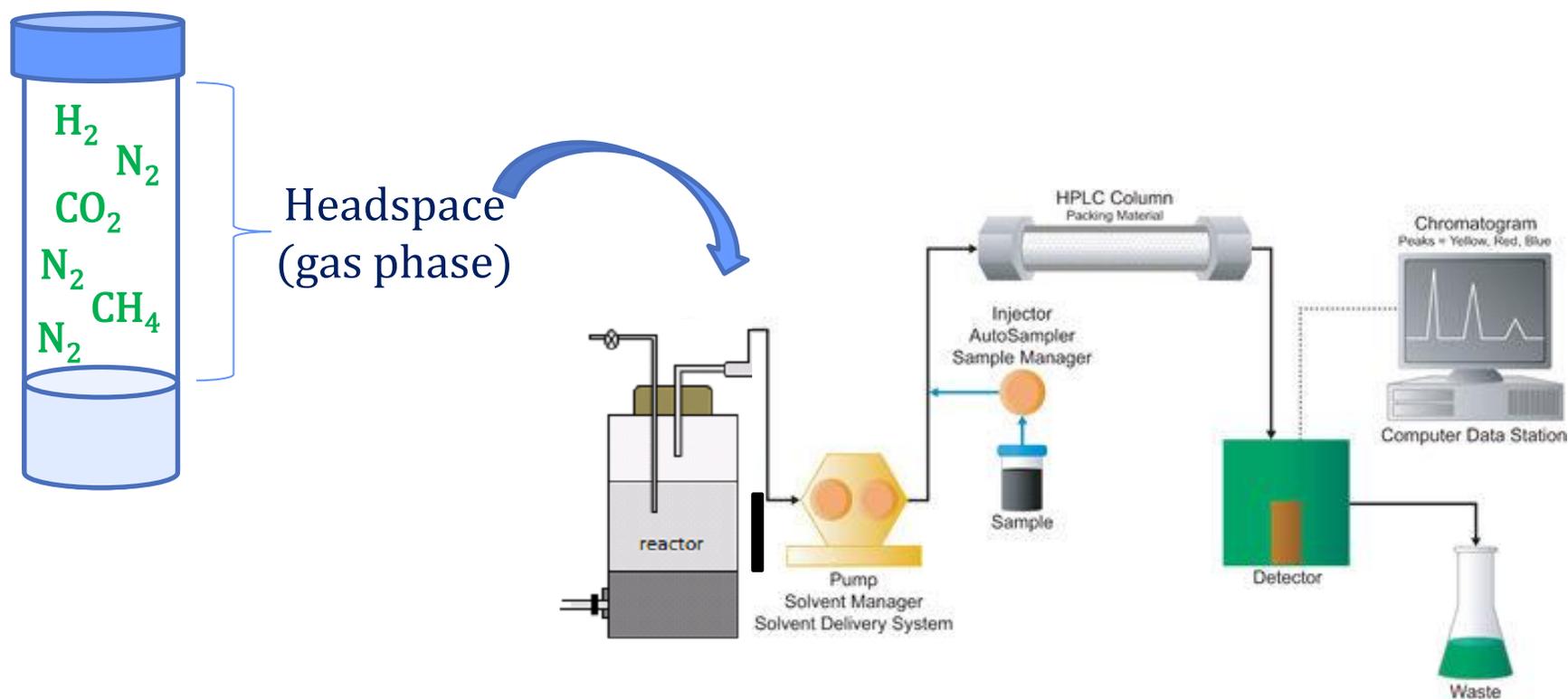
Importante determinar cada produto para se conhecer as rotas de produção de hidrogênio e para buscar a otimização dos processos de produção

Hidrogênio



Controle de qualidade

- Produtos gasosos
 - monitorados por CG-TCD:



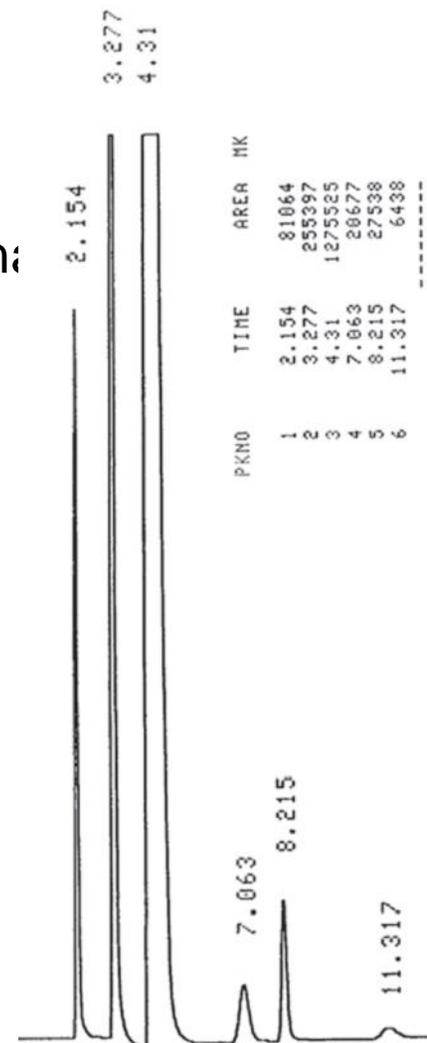
Hidrogênio



Controle de qualidade

- Produtos gasosos
 - monitorados por CG-TCD:
 - Análise em coluna PLOT fase estacionária de peneira molecular
 - Gás de arraste geralmente argônio

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.154	81064			4.8639	H2
2	3.277	255397			15.3241	O2
3	4.31	1275525			76.5328	N2
4	7.063	20677			1.2406	CH4
5	8.215	27538			1.6523	CO
6	11.317	6438			0.3863	CO2
TOTAL		1666639			100	



Hidrogênio



Produção biológica

➤ Processos fermentativos avançados

- Ex: produção de hidrogênio a partir do glicerol bruto proveniente de usinas de biodiesel



(1) Dióxido carbono



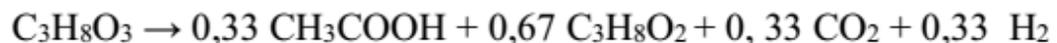
(2) Ác. butírico



(3) Butanol



(4) Etanol



(5) Ác. acético

Outros coprodutos: metanol, acetaldeído, acetona, ác. Propanóico, ác. Valérico...

Hidrogênio



Controle de qualidade

- Produtos líquidos formados
 - Ácidos, Álcoois, Acetonas e aldeídos
- Podem ser monitorados por HPLC-DIR
- Podem ser monitorados por CG-FID
 - Coluna polietilenoglicol (Wax)

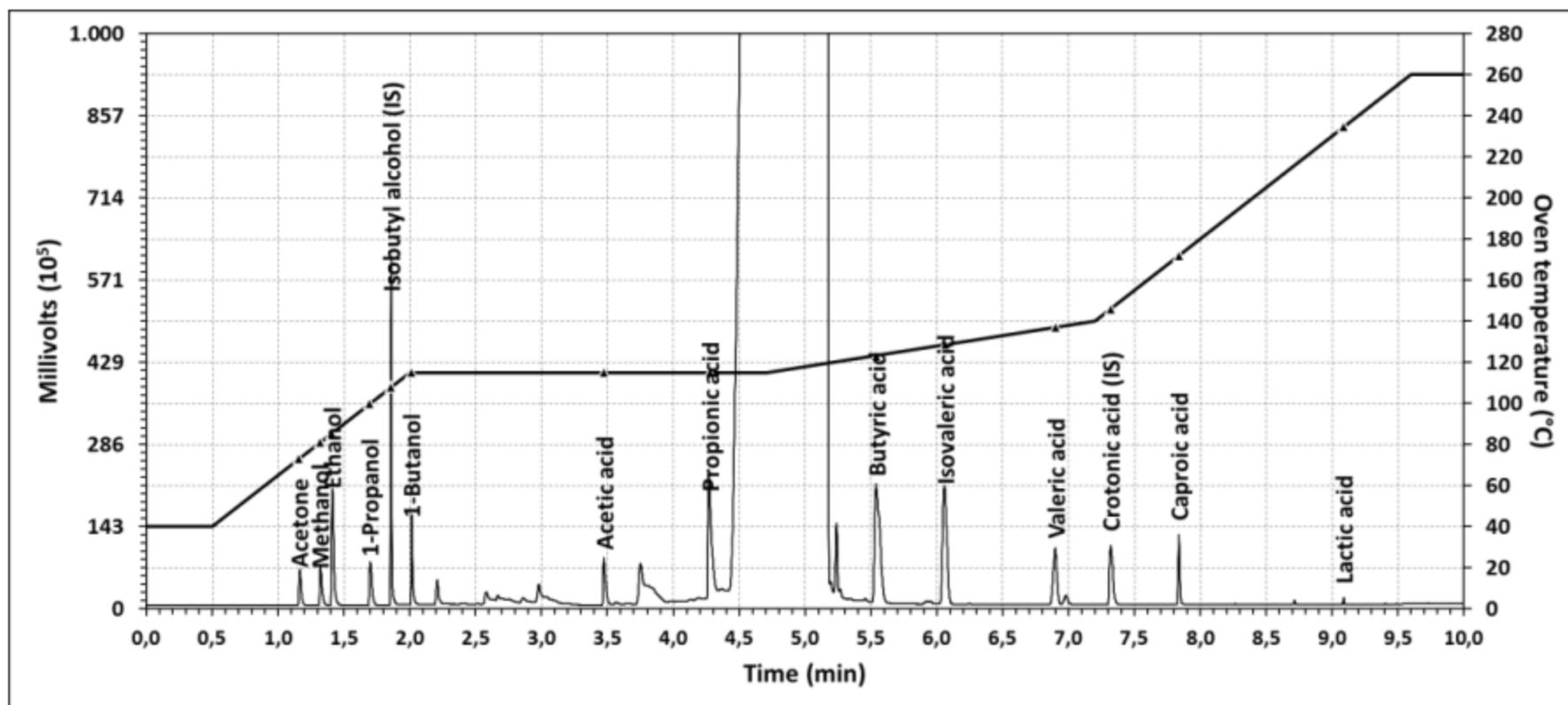
Importante determinar para cada um para se conhecer as rotas metabólicas de produção de hidrogênio e para buscar a otimização dos processos de produção

Hidrogênio



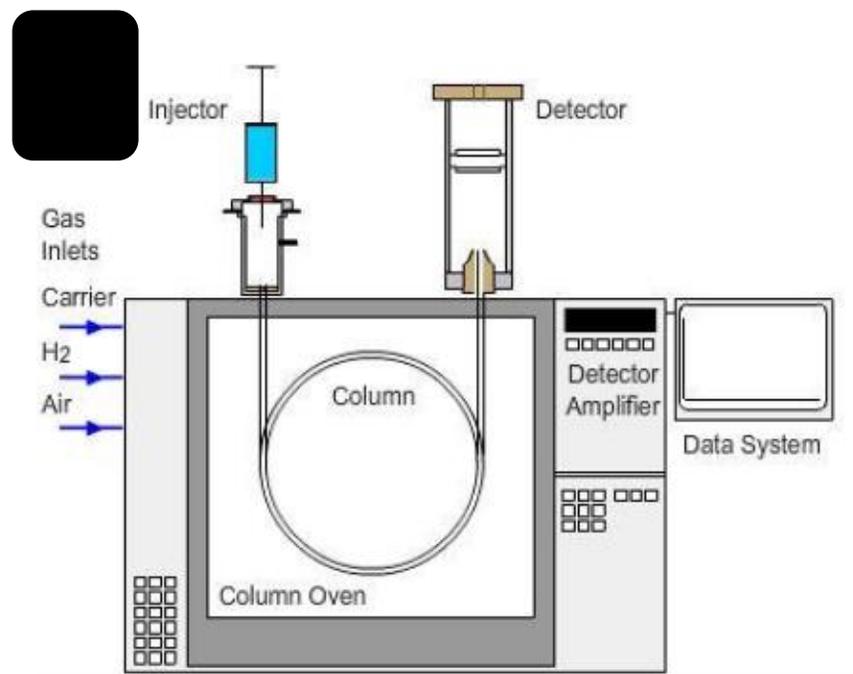
Dissertação de mestrado:

Desenvolvimento método analítico para análise de coprodutos gerados em reatores biológicos de produção de H₂



Hidrogênio

Controle de qualidade

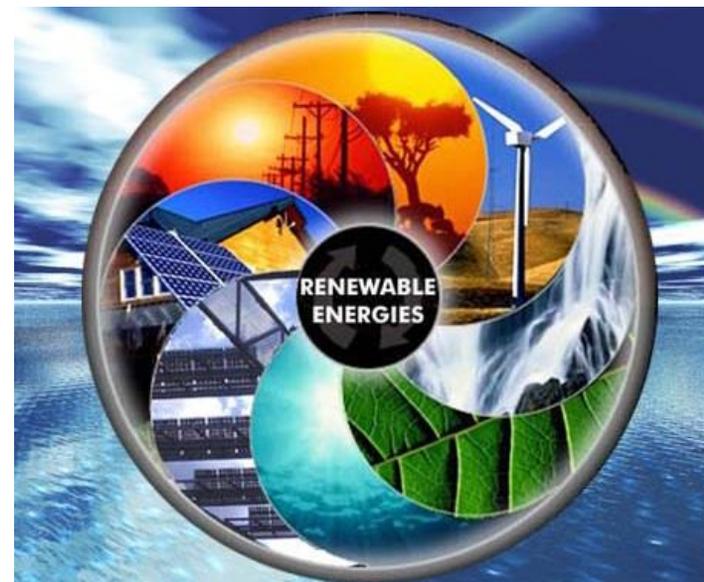


Hidrogênio



- Muitas pesquisas em andamento
 - Muitos ajustes vem sendo propostos tanto no processo de produção quanto nos processos analíticos
 - Trabalhos de inovação tecnológica
 - Eliminação de gargalos
- Vem ganhando importância dentro das formas de energias renováveis.

Ainda não há especificação!





Biogás





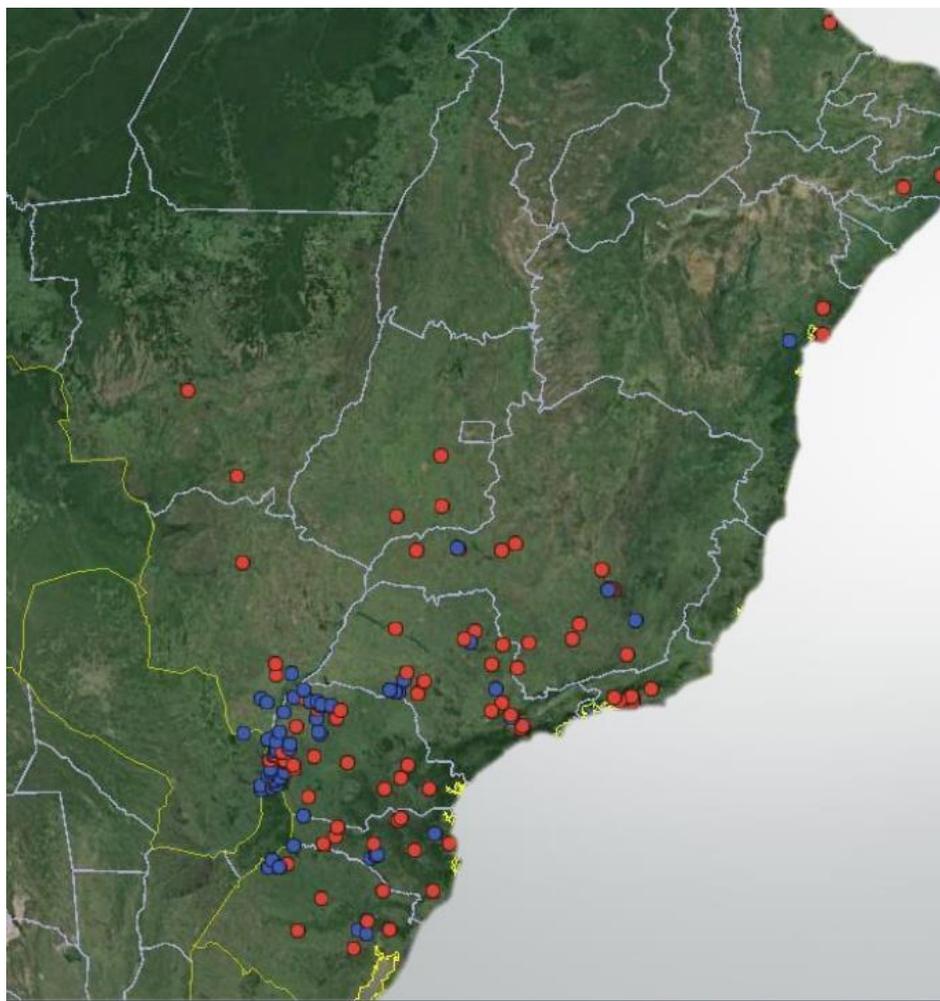
RESULTADOS PRELIMINARES DA ROTA 1

Unidades de produção e uso energético do
biogás encontradas
148 unidades

Validação dos dados com responsável
59 validadas (**pontos azuis**)
89 em processo (**pontos vermelhos**)



Quantidade de unidades tem relação com
maior distribuição geográfica e,
principalmente, mais geradores de energia ou
combustível de biogás no país.



Definições



- Biogás: gás bruto obtido da decomposição biológica de produtos ou resíduos orgânicos
- Biometano: biocombustível gasoso, constituído principalmente de metano, derivado da purificação do Biogás.
- Gás Natural: denominação do combustível gasoso, tipicamente proveniente do fontes de exploração de carvão, petróleo..., cujo componente principal é o metano.
- Gás Natural veicular: proveniente do Gás Natural ou Biometano ou mistura de ambos, destinado ao uso veicular, desde que observadas as especificações estabelecidas pela ANP.

Composição



	Biogás	Biometano
Metano	50-70% mol	96,5 mín. % mol
Oxigênio, máx.	0-2% mol	0,5% mol
CO ₂ , máx.	25-50% mol	3,0% mol
CO ₂ + O ₂ + N ₂ , máx.		3,5% mol
Enxofre total, máx.		70
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.	0-3%	10 mg/m ³
Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx.		-45 °C

Composição



Para o biometano: RANP n° 8 de 2015

Tabela I: Tabela de especificação do Biometano (1)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO		
		Região Norte - Urucu	Demais Regiões	NBR	ASTM	ISO
Metano	% mol.	90,0 a 94,0 (2)	96,5 mín.	14903	D1945	6974
Oxigênio, máx.	% mol.	0,8	0,5	14903	D1945	6974
CO ₂ , máx.	% mol.	3,0	3,0	14903	D1945	6974
CO ₂ +O ₂ +N ₂ , máx.	% mol.	10,0	3,5	14903	D1945	6974
Enxofre Total, máx.(3)	mg/m ³	70	70	15631	D5504	6326-3 6326-5 19739
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg/m ³	10	10	15631	D5504 D6228	6326-3 19739
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	°C	-45	-45	15765	D5454	6327 10101-2 10101-3 11541 (4)



Contato:



Rodrigo Sequinel

Professor Adjunto - Química Analítica

Departamento - Engenharias E Exatas

Universidade Federal Do Paraná - UFPR/Setor Palotina

rsequinel@gmail.com

rodrigosequinel@ufpr.br