



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR PALOTINA



# Controle de qualidade de biocombustíveis

Rodrigo Sequinel

Professor Adjunto – Química Analítica

Departamento – Engenharias E Exatas

Universidade Federal Do Paraná – UFPR/Setor Palotina

Bioenergia – 2018

# Controle de qualidade



## Qualidade:

- Primeiro conceito: enquadramento de um produto dentro de suas especificações técnicas.
  - Conceito relacionado à ausência de defeitos
  - Realização de inspeções.
  - Aprovação/desaprovação; aproveita/descarta
- Extensão do conceito para os processos:
  - Condições em que o produto é produzido
  - Possibilidade de tomada de ações: reversão de situações desfavoráveis
  - “Controle de qualidade”.
- Incorporado à prestação de serviços.

# Controle de qualidade



## Qualidade:

- Passou a englobar a satisfação ou superação das expectativas de todos os interessados, inclusive os clientes.
- Incorporação dos conceitos de “defeito zero”.
- Estudos sobre custo de qualidade.
- Conceito de “controle da qualidade total”: trabalho em conjunto de todos os que estão envolvidos no desempenho da organização.

# Controle de qualidade



No contexto do Inmetro:

- compreende o grau de atendimento (ou conformidade) de um produto, processo, serviço ou ainda um profissional a requisitos mínimos estabelecidos em normas ou regulamentos técnicos, ao menor custo possível para a sociedade.



# Controle de qualidade



## Avaliação da conformidade:

- Verificar se um produto, processo ou serviço atende a requisitos estabelecidos em normas e regulamentos técnicos

## Qual o objetivo?

- Informar e proteger o consumidor quanto a saúde, segurança e meio ambiente; propiciar a concorrência justa;
  - estimular a melhoria contínua da qualidade: está bom mas pode melhorar.

# Controle de qualidade



## História rápida no Brasil:

- Metrologia: tempo do Império, em função da necessidade de uniformizar um sistema de unidades de medida.
  - Busca de padronização
  - Adoção do sistema francês em 1862
- 1973: Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Sinmetro)
  - Entidades públicas e privadas: isonomia e isenção.

# Controle de qualidade



## Sinmetro:

### ➤ Constituído por:

- Conmetro: órgão normativo do Sinmetro
- Inmetro: secretaria executiva do Sinmetro
- Organismos de certificação, inspeção e treinamento.
- Laboratórios Acreditados – Rede Brasileira de Acreditação
- ABNT
- IPEM – Institutos Estaduais de Pesos e Medidas
  - *Paraná criado em 1967: possui sub-sede em Cascavel*
- Redes Metrológicas Estaduais
  - *Rede Paranaense de Metrologia e Ensaios*

# Controle de qualidade



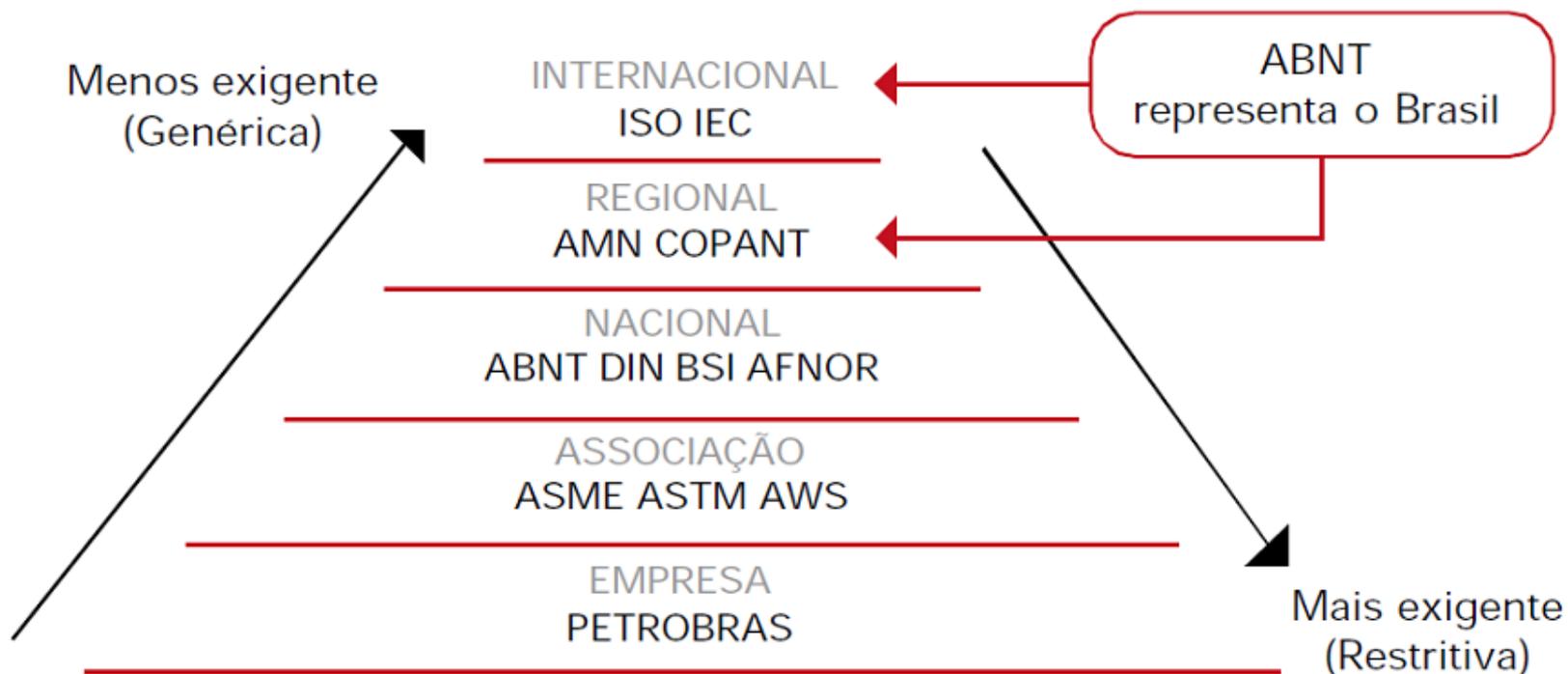
Inmetro – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia:

- Criado em 1973 junto com o Sinmetro.
- Dentre outras atribuições:
  - Executar as políticas nacionais de metrologia e da qualidade
  - Avaliação da conformidade de acordo com especificações descritas por normas e regulamentos técnicos.
    - *ABNT: normas*
      - ASTM, BS, EN, ISO....
    - *Anvisa, Inmetro, ANP....: regulamentos técnicos*

# Controle de qualidade



## ➤ No caso das normas:

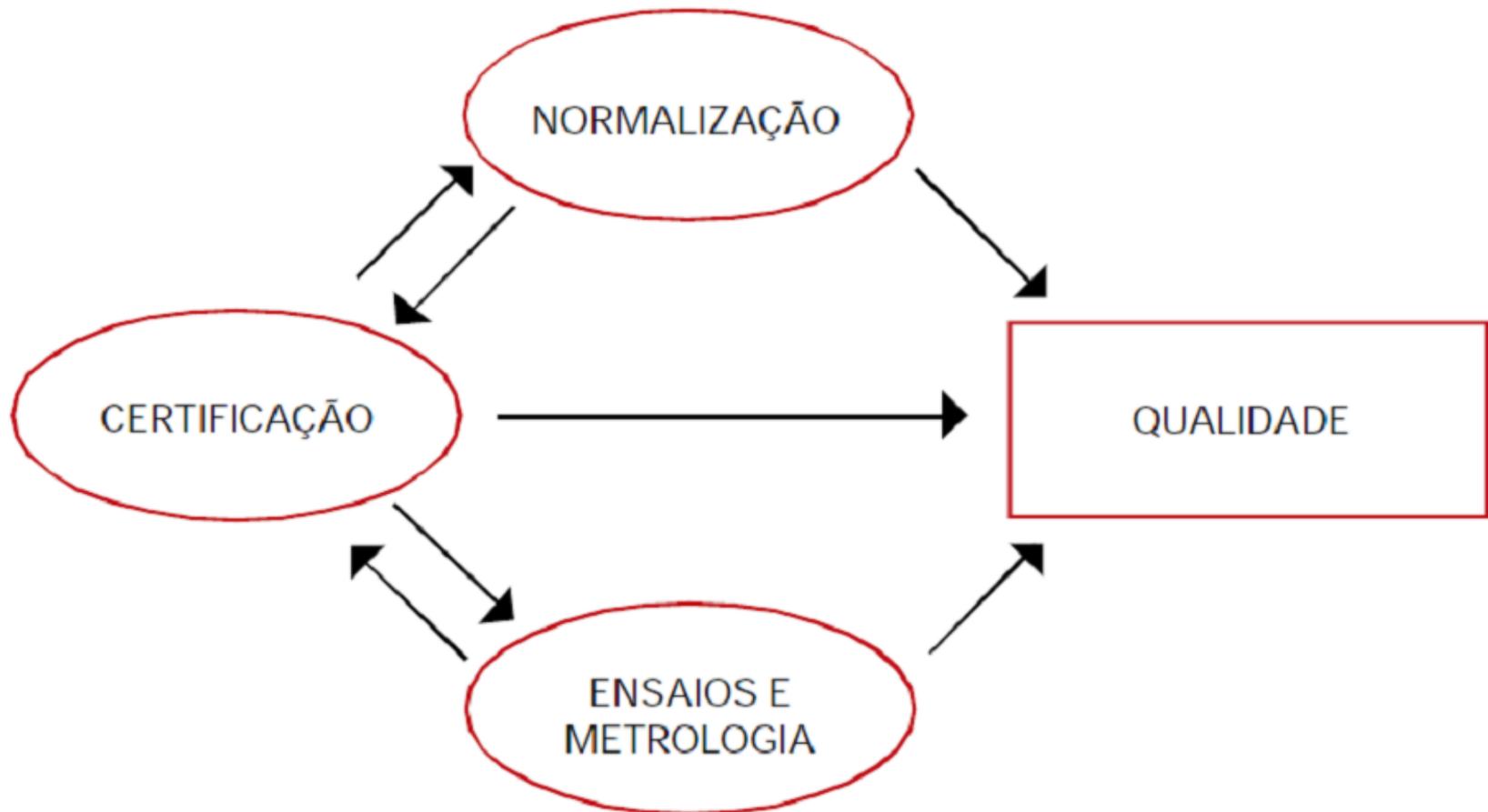


COPANT: Comissão Panamericana de Normas Técnicas

# Controle de qualidade



➤ Em suma, envolve:



# Controle de qualidade



No caso dos biocombustíveis:

- Devem seguir as especificações contidas nas resoluções e regulamentos técnicos da Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.
- Avaliação da conformidade é realizada de forma direta ou indireta pelo Inmetro
- São seguidas normas técnicas
  - *ABNT: normas*
    - ASTM, BS, EN....

# Controle de qualidade de biocombustíveis

**Biodiesel**

**Etanol**

**Hidrogênio**

**Biogás**

# Controle de qualidade de biocombustíveis

Controle de qualidade de combustíveis e biocombustíveis:

- Geralmente associado a adulteração, fiscalização, apreensão, processos judiciais.

**GASOLINA ADULTERADA**



# Controle de qualidade



## Segundo a ANP

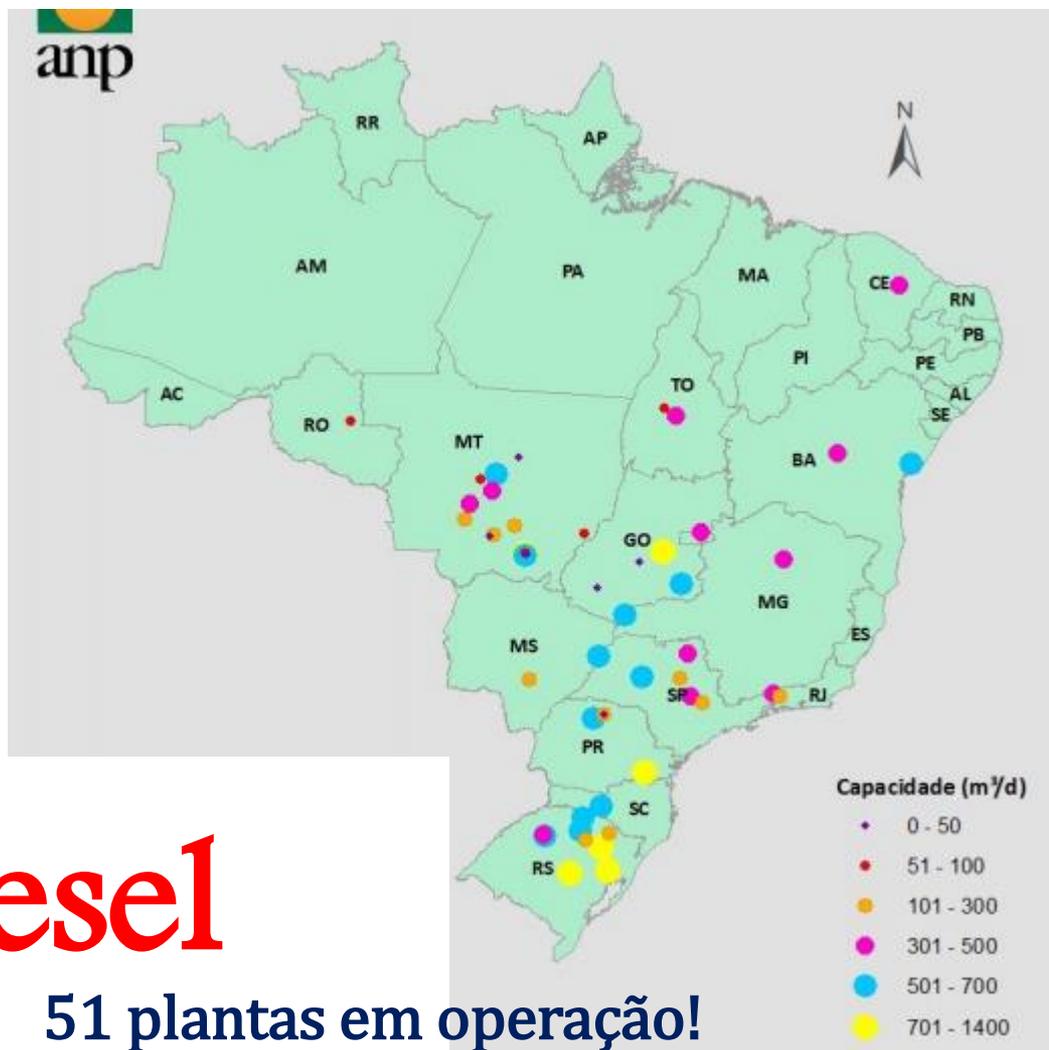
- Garantia da qualidade mínima necessária ao bom desempenho do produto.
  - Proteger os interesses do consumidor.
  - Proteger os interesse da sociedade: sustentabilidade
  - Promover a livre concorrência.
  - Estimular o desenvolvimento, por intermédio de especificações que induzam à evolução tecnológica.
  - Conferir credibilidade aos biocombustíveis;

# Controle de qualidade de biocombustíveis



Busca da qualidade e evolução tecnológica!





# Biodiesel

51 plantas em operação!

# Biodiesel



Recentemente o governo brasileiro anunciou o aumento do percentual de biodiesel a ser adicionado ao diesel de uso rodoviário.

- Lei 13.033/14: eleva a mistura de biodiesel ao diesel de 5% para 6% a partir de julho de 2014 e para 7%, em 1º de novembro de 2014.
  - Chegar a 10% até 2019.

[http://www.mme.gov.br/mme/noticias/lista\\_destaque/~destaque\\_999176.html](http://www.mme.gov.br/mme/noticias/lista_destaque/~destaque_999176.html)

**Governo cedeu às pressões dos produtores de biodiesel que desde 2012 pleiteavam o aumento.**

# Biodiesel



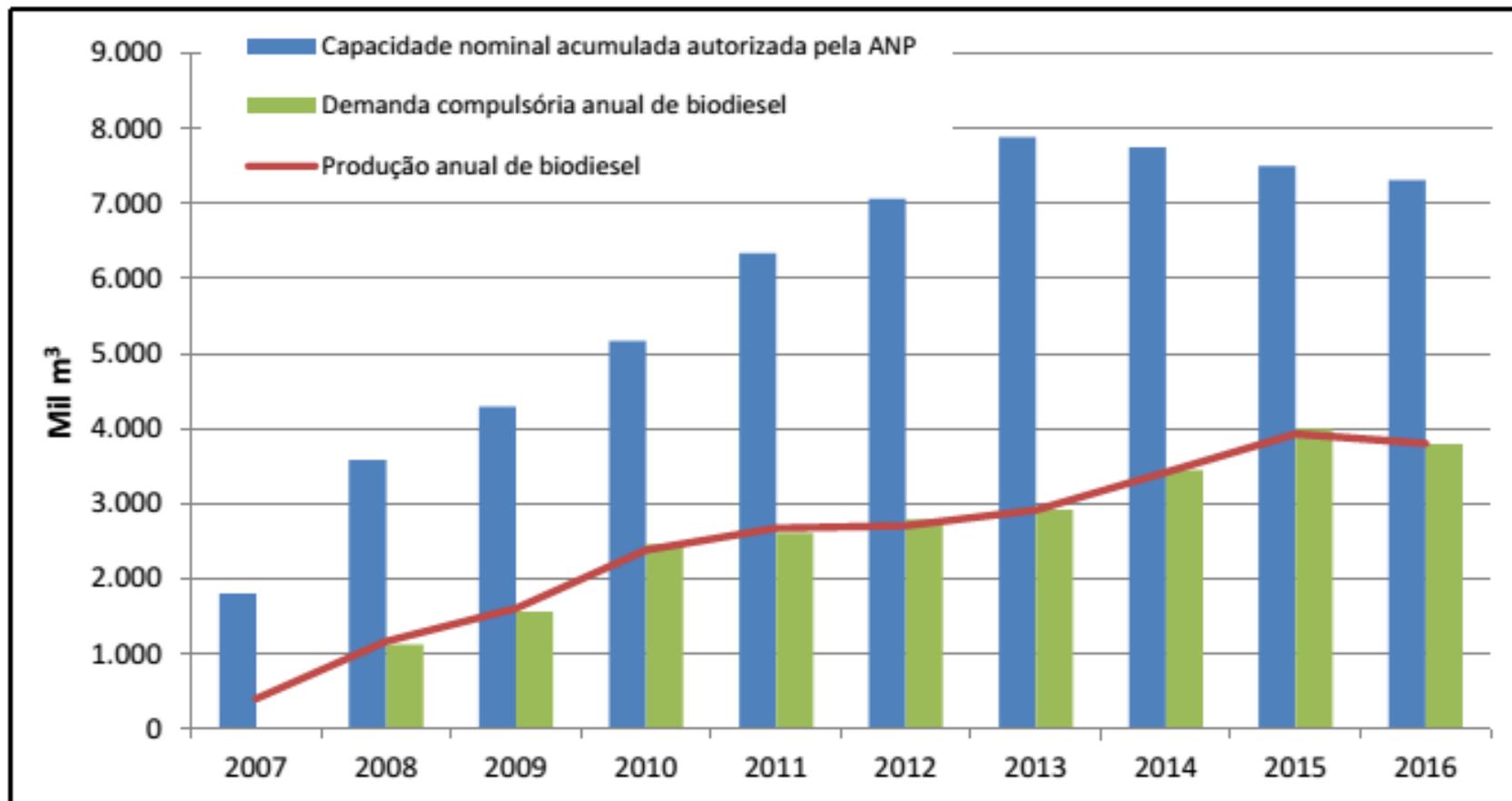
Breve histórico:

- **2003:** início do PNPB
- **2005:** liberação da comercialização, adição em caráter experimental de 2% de biodiesel no diesel de uso rodoviário.
- **2008:** adição compulsória de 2% de biodiesel
- **2010:** antecipação do cronograma. Adição de 5% prevista somente para 2013.

# Biodiesel

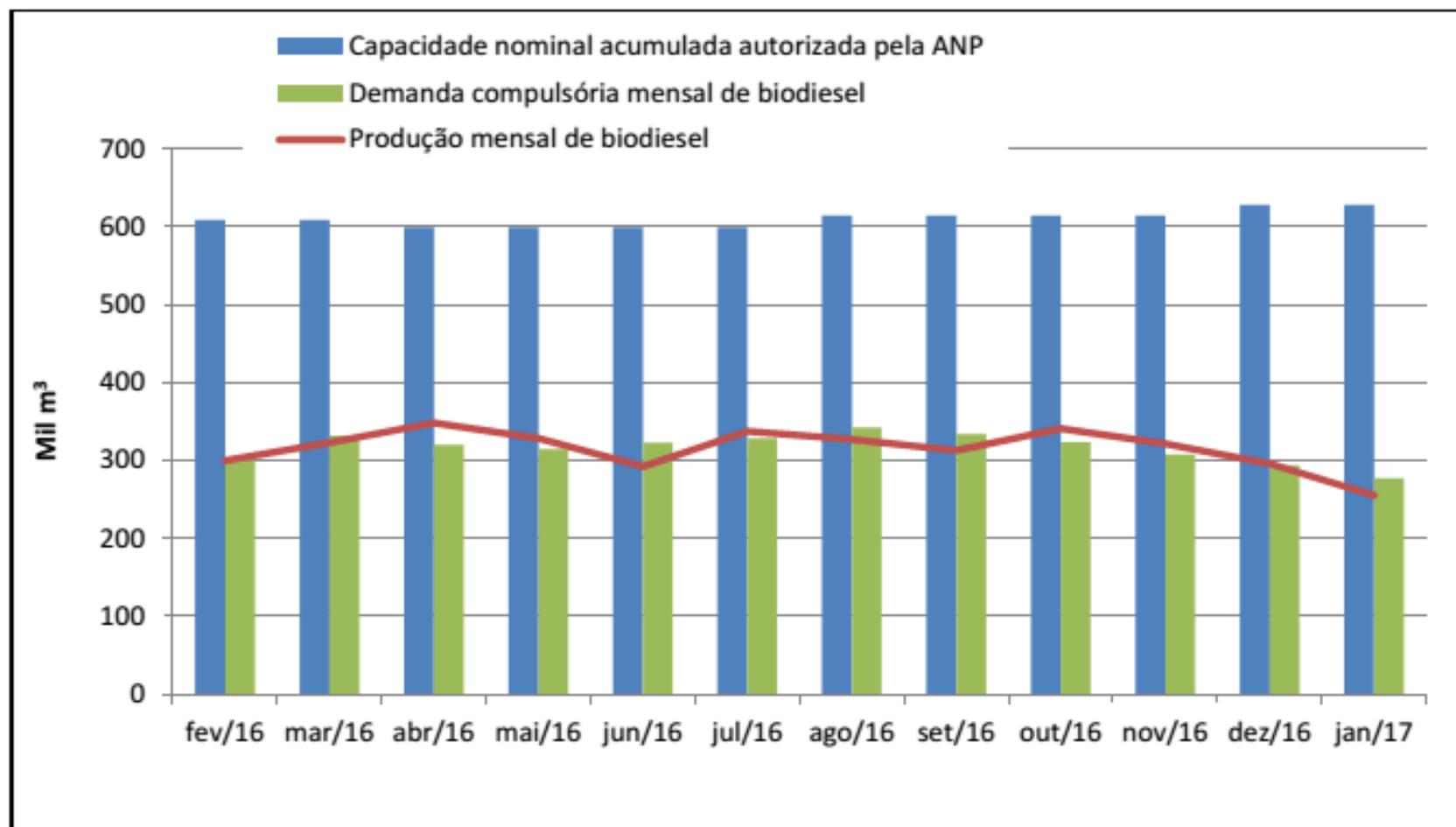


Breve histórico:



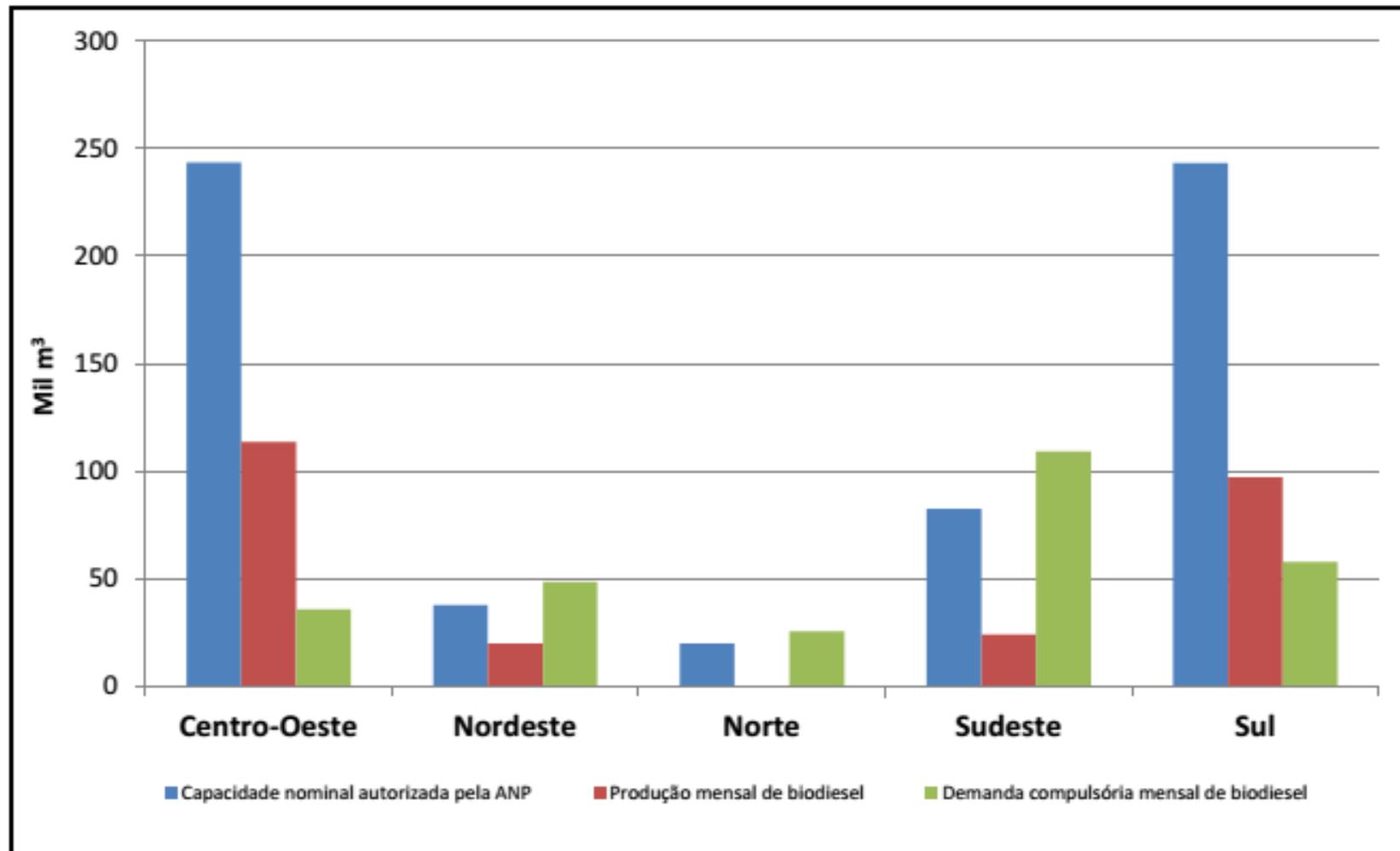
ANP. Boletim mensal do Biodiesel. Fevereiro de 2017. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)

# Biodiesel



ANP. Boletim mensal do Biodiesel. Fevereiro de 2017. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)

# Biodiesel

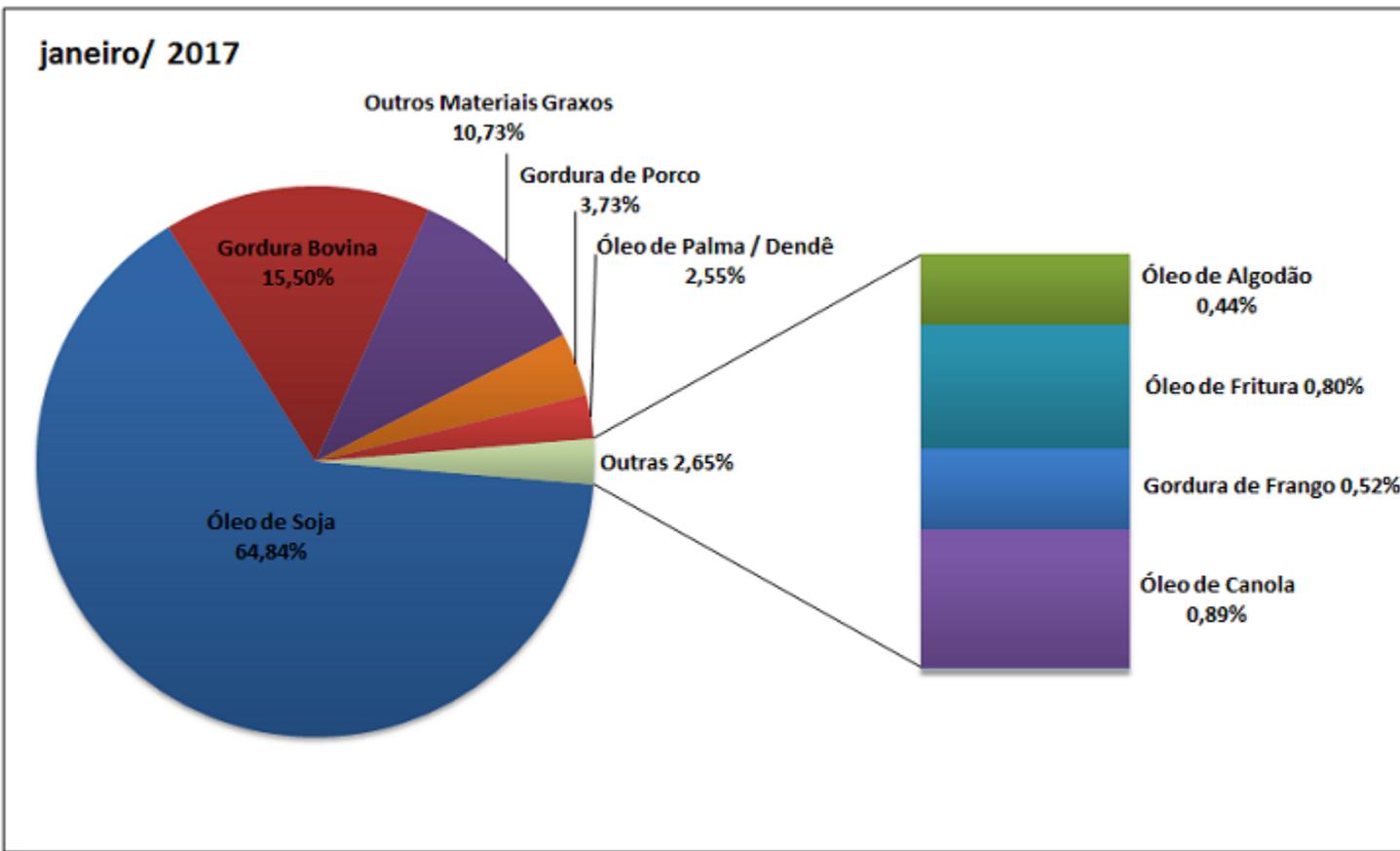


ANP. Boletim mensal do Biodiesel. Fevereiro de 2017. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)

# Biodiesel



## Breve histórico:

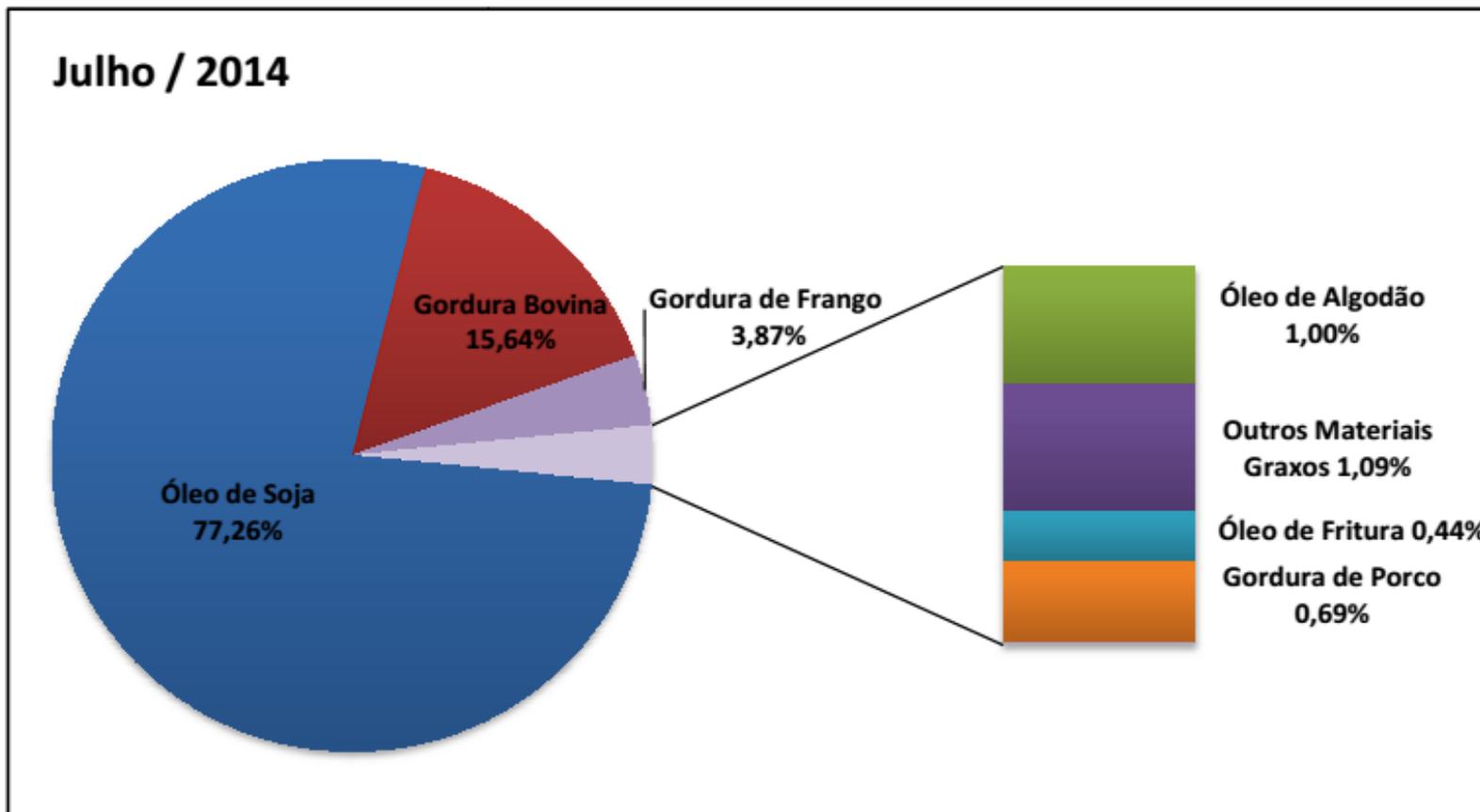


ANP. Boletim mensal do Biodiesel. Fevereiro de 2017. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)

# Biodiesel



Breve histórico:



ANP. Boletim mensal do Biodiesel. Agosto de 2014. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)

# Biodiesel



Breve histórico:

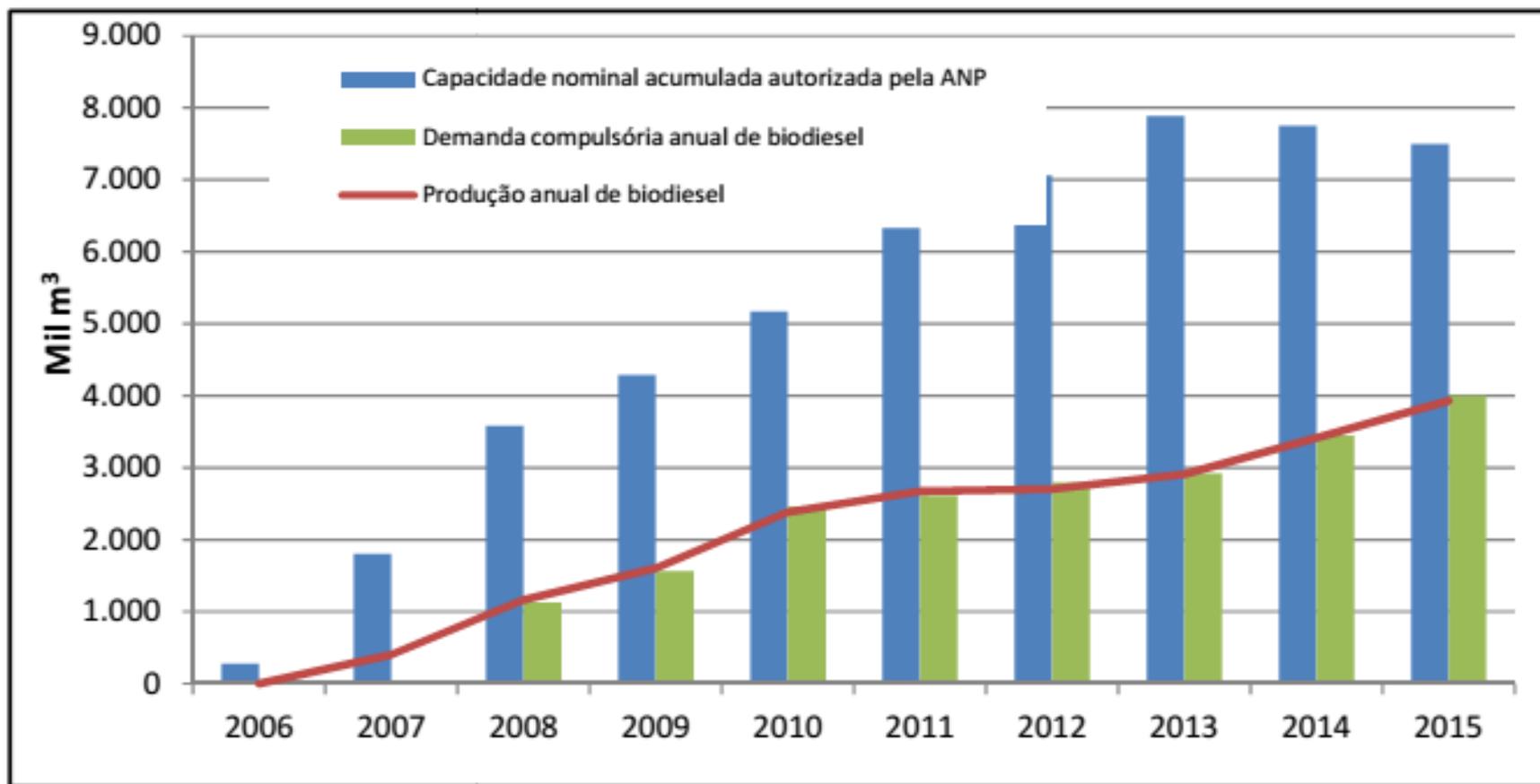
Matéria-Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja		47,02%	75,65%	26,72%	65,35%
Gordura Bovina	100,00%	20,61%	4,07%	52,34%	18,59%
Óleo de Algodão		5,77%			
Outros Materiais Graxos		7,08%	20,05%	1,37%	2,82%
Óleo de Fritura usado		0,03%	0,12%	7,26%	0,14%
Gordura de Porco			0,09%	0,01%	9,72%
Gordura de Frango			0,02%	1,18%	1,05%
Óleo de Palma / Dendê		19,49%	0,00%	11,11%	
Óleo de Colza/Canola					2,34%

ANP. Boletim mensal do Biodiesel. Fevereiro de 2017. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)

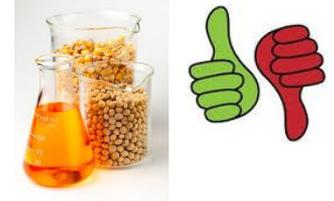
# Biodiesel



Voltemos à questão da relação capacidade nominal, produção anual e demanda compulsória.



# Biodiesel



- Desde 2011, um ano após a consolidação do B5 os produtores de biodiesel fazem pressão pelo aumento da mistura.
- Sempre existiu capacidade nominal para atender a demanda, até mesmo do B10.

Por que somente em julho de 2014 foi  
aprovado o aumento???

# Biodiesel



O aumento foi muito discutido.

Realização de ciclos de audiências com todos os elos envolvidos na cadeia produtiva:

➤ Viabilidade do aumento da mistura

- **Produtores de Biodiesel**
- **Grupo Petrobras**
- **Distribuidores e Revendedores de Combustíveis**
- **Agricultura Familiar, Trabalhadores/Produtores Rurais**
- **Fabricantes de usinas e equipamentos e de insumos químicos para o biodiesel**

# Biodiesel



Possíveis gargalos para o aumento da mistura

- Preço do biodiesel superior ao do diesel  $\Rightarrow$  Aumento da mistura pressiona preços ao consumidor, tendo impactos diretos e indiretos na inflação.
- Meta estabelecida em lei foi antecipada em três anos.
- Progressão da mistura compulsória depende de amparo legal.
- Maior inserção da Agricultura Familiar e das regiões mais carentes.
- Problemas de qualidade da mistura em distribuidoras, postos revendedores e em tanques de caminhões de transporte.
- Logística de armazenagem (bases de distribuição) e transporte.

**Disponibilidade de matéria prima: Dependência da soja!!!**

# Biodiesel



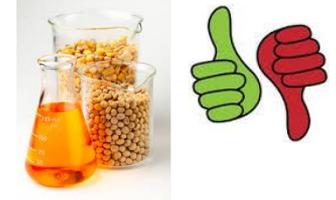
Constatações em relação ao cenário de 2014 (época do aumento).

- A agricultura familiar continua na periferia do PNPB: domínio dos grandes produtores.
- A dependência da soja continua mesma proporção.
- A limitação relacionada a logística continua.
- **Diminuição do preço do biodiesel:** leilões para suprir B7.

Um dos maiores gargalos sempre foi relacionado à qualidade.

- Manutenção da conformidade do produto ao longo de toda a cadeia.

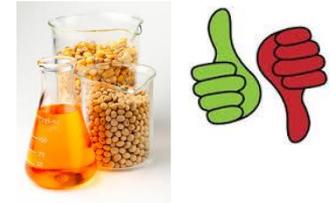
# Biodiesel



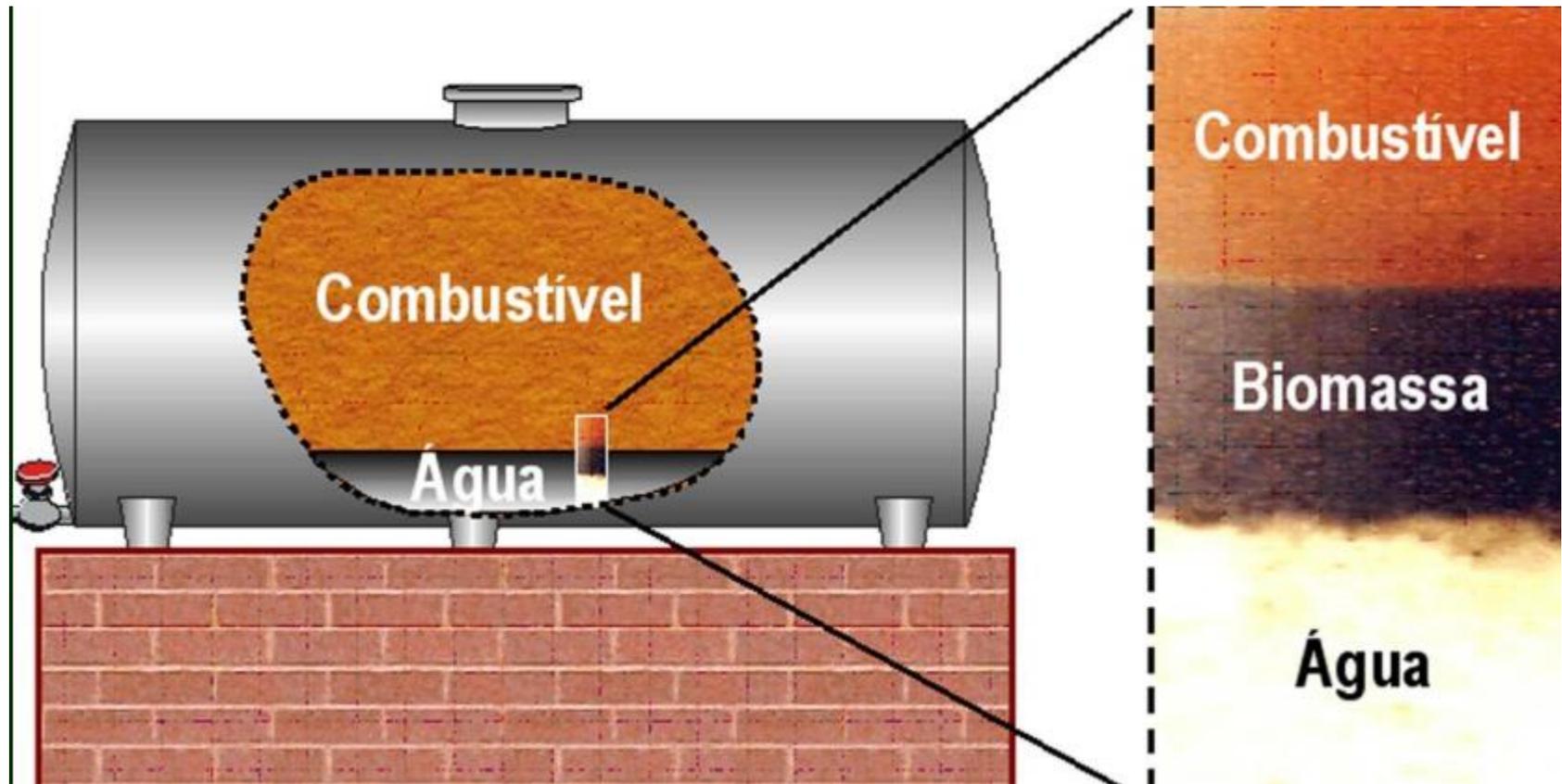
## Problemas de qualidade no meio e fim da cadeia

- Problemas detectados no transporte e armazenamento do B100 produzido nas usinas, na etapa de mistura realizada nas distribuidoras e nos tanques dos consumidores (depois de misturado ao diesel).
- As distribuidoras foram as partes que mais fizeram pressão contra o aumento da mistura.
  - Necessidade de maiores controles de qualidade e buscas de alternativas.

# Biodiesel



Problemas de qualidade no meio e fim da cadeia



# Biodiesel



Problemas de qualidade no meio e fim da cadeia

**B100:** antes de ser adicionado ao diesel



# Biodiesel

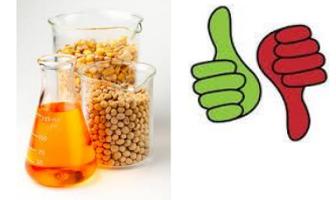


Problemas de qualidade no meio e fim da cadeia

**B100:** antes de ser adicionado ao diesel



# Biodiesel



Problemas de qualidade no meio e fim da cadeia

## Borras em Postos

**B5: já  
misturado ao  
diesel**



Fotos cedidas pela Fecombustíveis)

Alísio Vaz. 8º Fórum de debates sobre a qualidade de combustíveis. Rio de Janeiro, 2012.

# Biodiesel

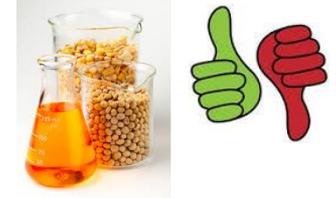


## Problemas de qualidade no meio e fim da cadeia

### ➤ Controle de qualidade é essencial

- Necessário no começo, meio e fim da cadeia produtiva
  - *Garantir o atendimento às especificações*
  - *Defesa dos interesses da sociedade (econômicos, saúde, meio ambiente)*
- Permite tomada de decisões visando:
  - *Eliminação de gargalos*
  - *Mudança de rotas*
  - *Avanços tecnológicos*

# Biodiesel



Já que o problema é a qualidade. **O que avaliar?**

- Dependendo da origem e da qualidade da matéria-prima utilizada no processo de produção do biodiesel, diferentes características físico-químicas podem ser agregadas ao produto final.
- Problemas ou alterações no processo de produção geram amostras de biodiesel de composição variada.
- Qualidade final está diretamente relacionada com a eficiência do processo de purificação e polimento.
- Qualidade durante armazenamento.

# Qualidade do biodiesel – o que avaliar???

## **Contaminantes da matéria prima**

- Fósforo e enxofre
- Cálcio e magnésio
- Massa específica
- Viscosidade
- Índice de iodo

## **Contaminantes da estocagem**

- Estabilidade à oxidação
- Teor de água
- Índice de acidez

## **Contaminantes processo produtivo**

- Aspecto
- Glicerina Livre e Total
- Teor de ésteres
- Ponto de fulgo
- Metanol/Etanol
- Teor de cinzas
- Sódio e potássio

# Qualidade do biodiesel – o que avaliar???

*Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009

## BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS

Revisão

**Ivon Pinheiro Lôbo e Sérgio Luis Costa Ferreira**

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Campus Universitário de Ondina, Universidade Federal da Bahia, 40170-290 Salvador - BA, Brasil

**Rosenira Serpa da Cruz\***

Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Santa Cruz, Rodovia Ilhéus/Itabuna, km 16, 45662-000 Ilhéus - BA, Brasil

Recebido em 19/8/08; aceito em 20/1/09; publicado na web em 14/7/09

CULTURA  
ACADÊMICA  
*Editora*

## BIOENERGIA

DESENVOLVIMENTO, PESQUISA  
E INOVAÇÃO

F R O N T E I R A S

25

### Avanços brasileiros no desenvolvimento de normas técnicas analíticas para certificação e controle da qualidade de biodiesel

*Danilo Luiz Flumignan,  
José Eduardo de Oliveira,  
Rafael Rodrigues Hatanaka,  
Rodrigo Sequinel<sup>1</sup>*

# Biodiesel

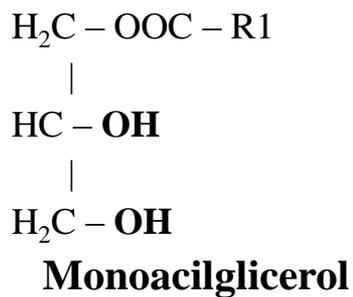
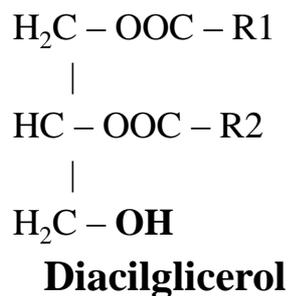
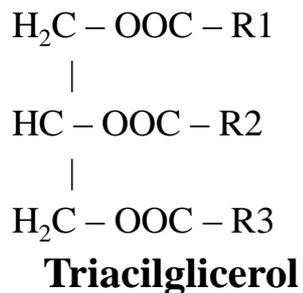


## Transesterificação

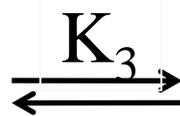
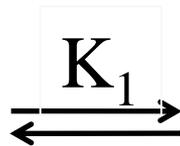
- Biodiesel: produto principal
- Glicerina: coproduto
- Produtos intermediários
- Insumos



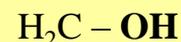
## Óleo ou gordura



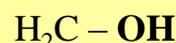
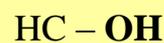
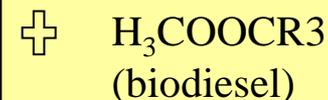
## Álcool + Catalisador



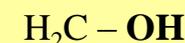
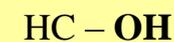
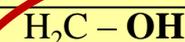
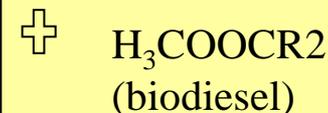
## Biodiesel + Coprodutos



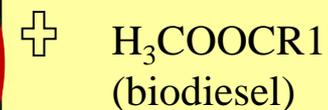
**Diacilglicerol**



**Monoacilglicerol**



**GLICEROL**



# Biodiesel



## Controle de qualidade

- Principais ações tomadas a partir de 2012:
  - Boas práticas em toda a cadeia
  - Revisão das especificações
    - *Estabelecimento de novos limites para certos contaminantes.*

[nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2014/agosto/ranp 45 - 2014.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%202014.xml)

**AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS**

**RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014**

### Seção I

#### Das Disposições Preliminares

**Art. 1º** Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

# Biodiesel



## Controle de qualidade do biodiesel comercializado no Brasil

[nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2014/agosto/ranp\\_45 - 2014.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp_45_-_2014.xml)

**AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS**

## **RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014**

### **ANEXO**

**REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 3/2014**

#### **1. Objetivo**

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel nacional ou importado e estabelece a sua especificação.

#### **2. Normas Aplicáveis**

A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

# Biodiesel



## Controle de qualidade do biodiesel comercializado no Brasil

### ANEXO

#### REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 3/2014

Tabela I - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937

# Biodiesel



- Maiores polêmicas em relação à qualidade do biodiesel

Notícias ▶ Qualidade ▶ Especificação ▶ Teor de água e ponto de entupimento

## Teor de água e ponto de entupimento são os pontos polêmicos da nova especificação do biodiesel

Sexta - 17 Fev 2012 . BiodieselBR.com

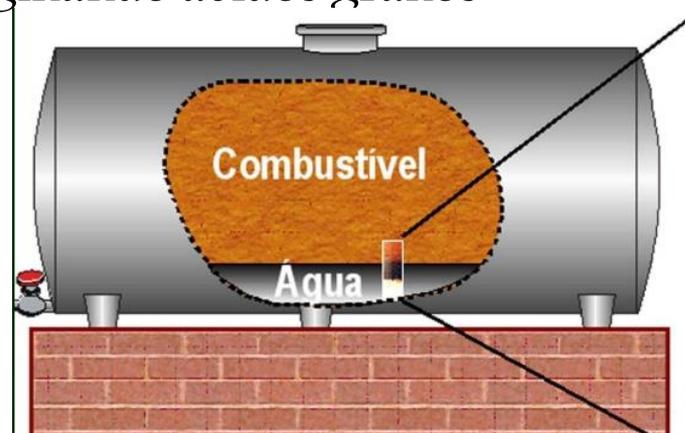
Foi realizada ontem na sede da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) uma audiência pública para ajudar a estabelecer a nova especificação do biodiesel. O evento recebeu sugestões de várias empresas e entidades, o que fez com que a sala de audiências ficasse quase lotada ([veja as fotos aqui](#)).

# Biodiesel



## Teor de água

- Diretamente relacionado ao processo de purificação e também ao armazenamento do biodiesel
- Característica higroscópica: absorver água do ambiente.
- Um dos parâmetros mais críticos para má qualidade.
- Problemas:
  - Indesejável hidrólise do biodiesel, originando ácidos graxos
  - Proliferação de microorganismos
  - Corrosão em tanques de estocagem



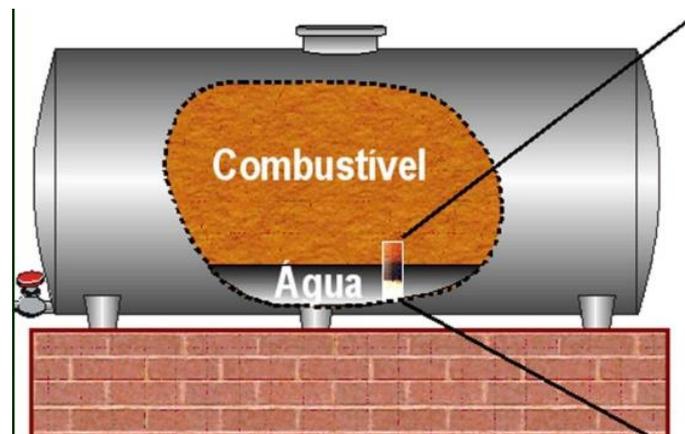
# Biodiesel



## Teor de água

- Limite de 500 ppm na resolução anterior (2008)
  - Frequentes observações de separação de fases.
- Resolução 14/2012
  - Limite de 380 ppm (60 dias após publicação – período de adaptação)
  - Limite de 350 ppm a partir de 2013
  - Limite de 200 ppm a partir de 2014

Grande resistência por parte dos produtores (Aprobio e Ubrabio): elevação de custos

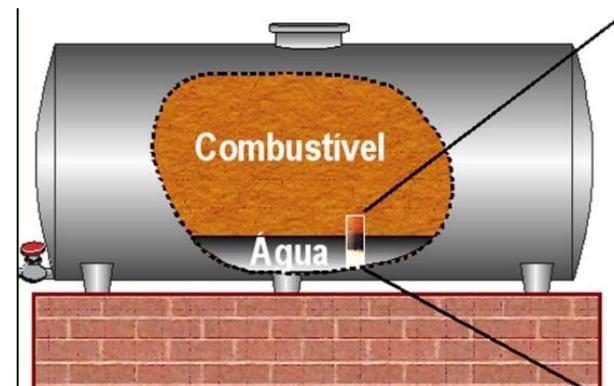


# Biodiesel



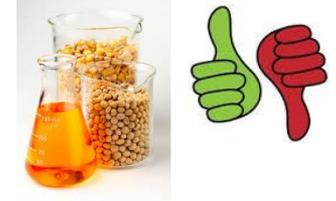
## Teor de água

- Determinação pelo método de Karl Fischer
  - Altamente preciso e exato
- Titulação coulométrica:
  - Princípio básico: oxidação do  $\text{SO}_2$  por iodo na presença de água, tendo metanol como solvente.
- Normas de referencia utilizadas para realização do ensaio:
  - ASTM D6304
  - EN ISO 12937.

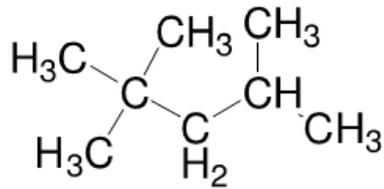




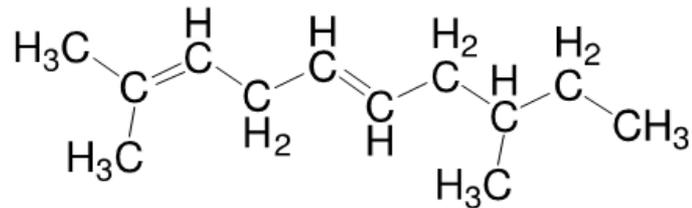
# Biodiesel



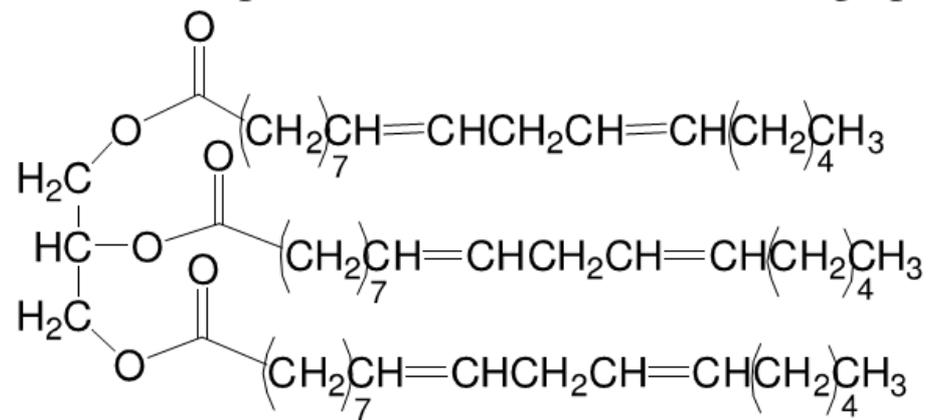
A título de comparação.



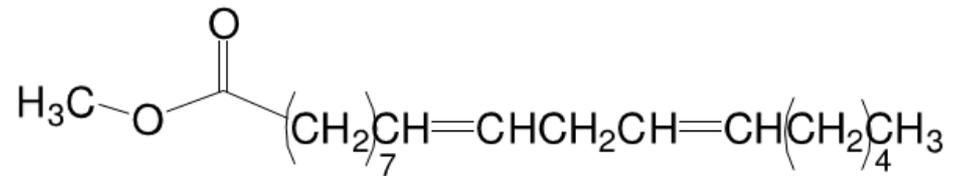
Isooctane (in gasoline)



Dimethyldecadiene (in diesel)

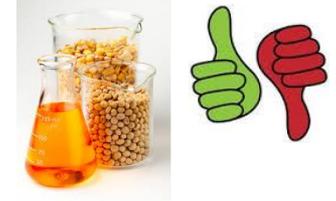


Glycerol trilinoleate (in soybean oil)



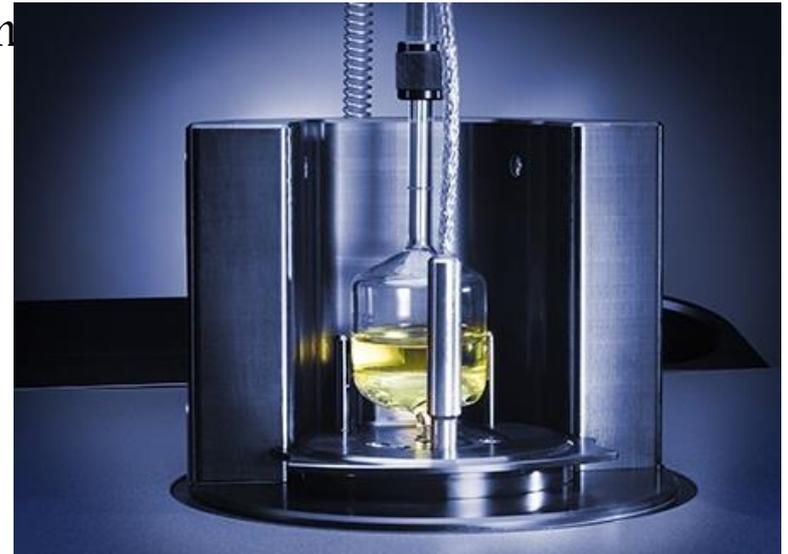
Methyl linoleate (in biodiesel)

# Biodiesel



## Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)

- Temperatura na qual o biodiesel deixa de passar pelo filtro
- Simular a passagem do biodiesel por filtro semelhante ao motor. Temperatura é sistematicamente diminuída.
  - O biodiesel começa a oferecer resistência na passagem
  - Sensor por tempo: pto de entupim



# Biodiesel

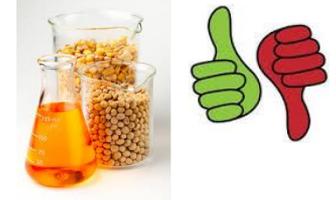


## Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)

- Numa comparação entre sebo e soja:
  - Biodiesel de sebo: PEFF próximo a 14 °C
  - Biodiesel de soja: PEFF próximo a 0 °C
- Sebo apresenta maior proporção de esteres com cadeia carbônica maior e principalmente saturados.
  - Maior tendência para formar sólidos em suspensão em temperaturas baixas



# Biodiesel



## Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)

### ➤ Problemas:

- Dificuldade de bombeamento em tanques
- Formação de depósitos em tanques
- Entupimento de bicos injetores, problemas de partida no motor

### **Problemas agravados à baixa temperatura.**

Biodiesel de sebo: PEFF próximo a 14 °C

Biodiesel de soja: PEFF próximo a 0 °C



# Biodiesel



## Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)

### ➤ O que diz a resolução?

#### – Primeira Resolução (2008)

(9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

---

---

#### – Resolução ANP N° 45/2014

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

# Biodiesel



## Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)

### ➤ Resolução ANP N° 45/2014

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Praticamente não é comercializado biodiesel de sebo nos meses de inverno.

Biodiesel de sebo: PEFF próximo a 14 °C

Biodiesel de soja: PEFF próximo a 0 °C

Uma alternativa é a utilização de BLEND.



# Biodiesel



## Outros parâmetros importantes:

- Teor de ésteres
- Teor de mono, di e triglicerídeos (produtos iniciais ou produtos intermediários remanescentes e/ou gerados na reação )
- Massa específica (densidade)

# Biodiesel



## Teor de ésteres

- Parâmetro diretamente relacionado ao processo produtivo;
  - Principal parâmetro de qualidade: relacionado à conversão do óleo em biodiesel.
- Especificação: mínimo 96,5% massa;
- Quanto maior é o valor, mais eficiente e limpa a combustão.
- NBR 15764: a amostra é analisada por CG-DIC, coluna capilar apolar de sílica fundida (30 m x 0,25 mm x 0,1  $\mu\text{m}$ ). Quantificação por padronização externa com C14\*.

# Biodiesel



## Teor de glicerina livre, mono, di e triglicerídeos

- Relacionado ao processo produtivo;
  - Glicerina: principal coproduto da reação.
- Indesejáveis no produto final e devem ser retirados na etapa de purificação;
  - Mede a eficiência do processo de purificação
- Após mistura com diesel, podem provocar a separação (decantação) nos tanques de estocagem.
- Formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores
- Emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel

# Biodiesel



## Teor de glicerina livre, mono, di e triglicerídeos

Parâmetro	Limite	NBR	ASTM	EN
Glicerol livre	0,02	15908* 15344 15342 15771	D6584	14105
Monoglicerídeo	0,7			
Diglicerídeo	0,2			
Triglicerídeo	0,2			
Glicerol total	0,25			

# Biodiesel

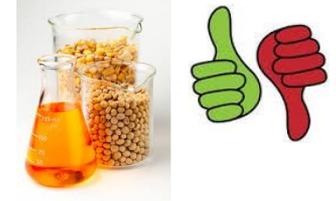


## Teor de glicerina livre, mono, di e triglicerídeos

### ➤ NBR15908

- CG-DIC, coluna capilar apolar de sílica fundida (30 m x 0,25 mm x 0,1  $\mu\text{m}$ ) para alta temperatura.
- Necessidade de derivatizar a amostra com o N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA)
  - *Diminuir o PE dos componentes e facilitar separação.*
- Curvas analíticas com glicerina, monoleína, dioleína e trioleína.
- Método de padronização interna: etilenoglicol e tricaprina
- Glicerina total: soma da glicerina livre e glicerina combinada.

# Biodiesel



## Massa específica

- Parâmetro relacionado às estruturas moleculares dos constituintes.
- Quanto maior a cadeia carbônica dos esteres constituintes do biodiesel maior será a massa específica.
- O valor decresce com aumento do número de insaturações.
- Limite: **850 a 900 Kg/m<sup>3</sup> a 20 °C.**
- Está relacionado à integridade da amostra.

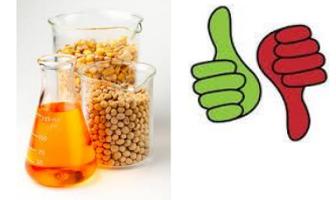
# Biodiesel



## Massa específica

- Todo biodiesel produzido acompanha um certificado.
  - prazo máximo de um mês para ser comercializado.
- Passado o prazo de um mês: necessidade de realizar nova determinação de massa específica.
  - Resultado difere até  $3,0 \text{ Kg/m}^3$  em relação ao certificado
    - *deverão ser novamente analisados: teor de água, índice de acidez e estabilidade à oxidação a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ .*
  - Resultado difere mais que  $3,0 \text{ Kg/m}^3$  em relação ao certificado
    - *Deverão ser reavaliados todos os parâmetros de qualidade.*

# Biodiesel



## Massa específica

- Ensaio pela NBR 7148:
  - Método do densímetro de vidro: transferir a amostra para uma proveta. Mergulhar o hidrômetro de vidro na amostra, deixando-o flutuar. Após alcançar a temperatura de equilíbrio, efetuar a leitura da escala e anotar a temperatura da amostra
- Ensaio pela NBR 14065
  - Equipamento automático.



# Biodiesel



## Demais parâmetros

- Todos são importantes para certificar que o produto está de acordo com a especificação.
  - Índice de iodo
  - Estabilidade à oxidação
  - Viscosidade
  - Corrosividade
  - Teor de metais...

# Biodiesel



## Controle de qualidade

- É o conjunto de todos os parâmetros que vai atestar a conformidade do produto.
- Produtor de biodiesel é obrigado a emitir o Certificado de Qualidade do produto.
  - Ensaio físico-químico realizado em laboratório próprio
  - Ou em laboratório terceirizado
  - Em ambos os casos os laboratórios devem ser credenciados à ANP

A veracidade dos valores reportados no certificado é confirmada com ações de monitoramento (PMQC) realizadas pela ANP em todo território nacional.



## ➤ Caso de sucesso



### **ANP vai a Curitiba para ver ônibus movidos 100% a biodiesel**

*Técnicos da Agência acompanharam operação da Linha Verde,  
sem uso de diesel mineral no transporte de passageiros*

**São Paulo, 7 de outubro de 2015** - A Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (APROBIO) acompanhou nesta quinta-feira (7/10) a visita de dois técnicos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a Curitiba, onde eles conheceram in loco o projeto da “Linha Verde”, uma frota de 34 ônibus movidos 100% a biodiesel, o chamado B100.

# Biodiesel



## Maiores informações

- Site da ANP
- Ebook Gratuito:
  - STRADIOTTO, N. R.; LEMOS, E. G. M. Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação. Ed. Cultura Acadêmica: São Paulo, 2012.
    - *Capítulo 25: Avanços brasileiros no desenvolvimento de normas técnicas analíticas para certificação e controle de qualidade de biodiesel*
- Biodieselbr: Tudo sobre biodiesel. Curitiba (circulação nacional – números bimestrais)
- Outros...