

**CURSO USO EFICIENTE DE BIOMASSA DO PRH/ANP – UFRJ – 03/10/2010**

# **Caracterização e Controle da Qualidade do Biodiesel no Apoio Tecnológico ao Setor Produtivo**

**INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA - INT  
LABORATÓRIO DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES - LACOL  
ALVARO JOSÉ BARBOSA BARRETO**

## 1 - Capacitação Laboratorial

- Aquisição de Instrumental analítico específico e complementar
- Formação de equipes técnicas capacitadas na caracterização e controle da qualidade ao biodiesel B100 e misturas diesel/biodiesel
- Credenciamento ANP e acreditação INMETRO com assessoria CELAB
- Participação em Programas Interlaboratoriais da ANP e CELAB

## 2 - Caracterização e Controle da Qualidade do Biodiesel com Repasse Tecnológico para o Setor Produtivo e Suporte a Instituições de Pesquisa no Desenvolvimento de Projeto

### 2.1 – Metodologia

- Análise do biodiesel de acordo com a sua especificação ANP
- Identificação de não conformidade
- Recomendações de ações corretivas
- Acompanhamento das implantações
- Análise do biodiesel até conformidade total com a especificação

### 2.2 – Quadro Geral dos Relatórios Técnicos

Ano	Conformidade %	
	Não	Sim
2008	47	53
2009	57	43

Contaminantes	% de ñ conf.		Especificação	Sugestões de Ações Corretivas para Adequação a Especificação
	Métodos de Ensaio	2008	2009	
Aspecto (visual)	3,8	2,1	Límpido e isento de impurezas(LII)	- Filtar e desumidificar.
			- Queda no desempenho e entupimento gradativo dos filtros	
			- Presença de água e material particulado	
Teor de água (mg/kg) EN ISO 12937 ASTM D 6304	29,5	18,0	Max. 500	- Utilizar matéria desumidificada; - Evitar contaminação durante processo; - Desumidificar o produto final.
			- Aumento de consumo, perda de potência e comprometimento de sistemas de injeção	
			- Mudança do método de ensaio	
Contaminação total (mg/kg) EN ISO 12662	2,6	30,5	Max. 24	- Minimizar por filtração o material particulado no produto para retirada de particulados.
			- Entupimento precoce dos filtros	
			- Alteração na Norma, membrana 0,8 µm. para 0,7 µm - Uso de matérias-primas não convencionais e residuais	
Cinza sulfatada (% massa) NBR 6294 ASTM D 874 EN/ISO 3987	1,2	-	Max. 0,02	- Minimizar inorgânicos na matéria prima; - Evitar contaminação durante o processo; - Lavar ou adotar procedimento para eliminar residuais do catalisador.
			- Depósitos abrasivos	
			- Presença excessiva de compostos inorgânicos na matéria prima e ou deficiência na retirada dos residuais de catalizador	

Contaminantes	% de ñ conf.		Especificação	Sugestões de Ações Corretivas para Adequação a Especificação
	Métodos de Ensaio	2008	2009	
Enxofre total (mg/kg) ASTM D 5453	1,28	-	Em função do diesel S50 max.50 - Maior emissão SOx para atmosfera - Uso de ácido sulfurico ou sulfônico na esterificação de ácidos graxos	- Neutralizar para retirada do residual de catalisador ácidos; - Usar catalisadores heterogêneos na esterificação.
Sódio + Potássio (mg/kg) ABNT NBR 15553/54/55 ABNT NBR 15556 EN 14108/09 EN 14538	5,1	9,5	Max. 5 - Depósitos abrasivos - Uso de matérias-primas não convencionais e residuais, que exigem maior concentração de catalisador e lavagem eficiente.	- Utilizar catalisadores heterogêneos; - Retirar por lavagem os residuais dos catalisadores; - Destilar à pressão reduzida o produto final.
Cálcio + Magnésio (mg/kg) ABNT NBR 15553 ABNT NBR 15556	1,3	2,1	Max. 5 - Depósitos abrasivos - Uso de matérias-primas não convencionais e residuais	- Monitorar as presenças na matéria-prima ou retirar no produto final.

Contaminantes	% de ñ conf.		Especificação	Sugestões de Ações Corretivas para Adequação a Especificação
	Métodos de Ensaio	2008	2009	
Fósforo (mg/kg) ABNT NBR 15553 ASTM D 4951 EN 14107	-	1,0	Max. 10	- Realizar a degomagem do óleo vegetal para retirada dos fosfolipídeos e desumidificar.
			- Comprometimento dos catalisadores de emissões dos motores diesel	
			- Possível presença de fosfolipídeos.	
Metanol ou Etanol (%massa)	2,6	-	Max. 0,2	- Minimizar a presença através de lavagem eficiente, ou recuperar por destilação.
			- Abaixa o ponto de fulgor, reduz o nº de cetano e o poder calorífico, assim como diminui a lubricidade, causando desgastes prematuros nos sistemas de injeção.	
			- Metanol ou etanol não foram retirados.	
Glicerol livre (% massa) NBR 15341 ASTM D 6584 EN 14105/06	9,0	-	Max. 0,02	-Promover a separação eficiente da mistura glicerina / álcool. - Efetuar lavagem do biodiesel, centrifugar, ou adotar outro procedimento adequado para a retirada destes residuais
			- Eleva a viscosidade, reduz o poder calorífico e o nº de cetano	
			- Separação e lavagem deficientes	
Índice de acidez (mgKOH/g) NBR 14448 ASTM D 664 EM 14105	6,4	5,3	Max. 0,5	- Elevar eficiência da esterificação, neutralizar ácidos graxos livres não convertidos, ou ácidos inorgânicos residuais do catalizador; - Lavar e desumidificar.
			- Corrosão de componentes	
			- Uso de matérias-primas não convencionais e residuais	

Fluidez	% de ñ conf.		Especificação	Sugestões de Ações Corretivas para Adequação a Especificação
Métodos de Ensaio	2008	2009	Causas na Utilização / Motivos	
Viscosidade cinemática a 40°C (mm²/s) ABNT NBR 10441 ASTM D 445	1,3	3,2	3,0 – 5,0	- Inferior, eliminar contaminação por solventes  - Superior, evitar o uso de óleo de mamona como matéria-prima, promover conversão eficiente para minimizar os teores de mono, di e triglicerídeos.
			- Inferior – compromete a lubricidade - Superior – Atomização deficiente do combustível e pressões elevadas nos sistemas de injeção	
Massa específica a 20°C (kg/m³) ABNT NBR 7148 ou 14065 ASTM D 1288 ou 4052 EN ISO 3675	-	3,2	850 – 900	- Evitar o óleo de mamona como matéria-prima
			- - Superior – Uso do óleo de mamona	
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-	-	Min. 19	- Resfriar e filtrar a frio para retirada do material solidificado - Usar aditivos redutores do ponto de entupimento - Misturar com óleo diesel
			- Dificuldades operacionais para transferência - Entupimento dos filtros, quando utilizado nas regiões frias em percentuais superiores a 5%	

Armazenagem/Transporte	% de ñ conf.		Especificação	Sugestões de Ações Corretivas para Adequação a Especificação
Métodos de Ensaio	2008	2009	Causas na Utilização / Motivos	
Ponto de fulgor (°C)	5,1	-	Min. 100 - Abaixo, o Biodiesel se torna inflamável, comprometendo a segurança na armazenagem, transporte e uso	- Evitar a contaminação com solventes e/ou a presença do álcool excedente no produto final
Índice de iodo (g/100) EN 14111	-	-	Anotar < 100 – pode dispensar aditivo > 100 – exige uso de aditivo	- Utilizar óleos vegetais, gorduras vegetais ou animais, misturas destes, com composição adequada
Estabilidade à oxidação EN 14112	20,3	17,0	Min. 6 horas - Tempo de armazenagem menor que 3 meses, em função de oxidação nas insaturações, formando polímeros, que causam combustão incompleta e deposição carbonosa excessiva. - Uso de matéria-prima com índice de iodo superior a 10 (semi secativos) - Ausência de aditivos antioxidantes	- Usar aditivos antioxidantes tradicionais ou alternativos em concentrações adequadas  - Compor a matéria prima com predominância de ácidos graxos saturados, no sentido de evitar o uso de aditivos antioxidantes
Corrosividade ao cobre ABNT NBR 14359 ASTM D 130 EN ISO 2660	-	-	Máx. 1	-

Conversão	% de ñ conf.		Especificação	Sugestões de Ações Corretivas para Adequação a Especificação
	Métodos de Ensaio	2008		
Teor de éster (% massa) ABNT NBR 15342 EN 14103	14,1	25,3	Min. 96,5	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elevar o grau de conversão, promovendo otimizações nas condições de reação</li> <li>- Transesterificar após separação da mistura da glicerina com o álcool excedente</li> <li>- Separar substâncias não transesterificáveis, ou não esterificáveis e contaminantes, por procedimento físico ou químico</li> </ul>
			<ul style="list-style-type: none"> <li>- Combustão incompleta</li> <li>- Deficiência na conversão pelo uso de matérias primas residuais</li> </ul>	
Glicerol total (% massa) ABNT NBR 1534 /15344 ASTM D 6584 EN 14105	14,1	21,1	Max. 0,25	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elevar a eficiência da conversão, para redução de mono, di e triacilglicerídeos ou retranssterificar</li> <li>- Tornar mais efetiva a separação da glicerina livre por lavagem, ou através de procedimentos adequados a esta finalidade</li> </ul>
			<ul style="list-style-type: none"> <li>- Altos níveis de glicerina livre, mono, di e triacilglicerídeos, que provocam combustão incompleta</li> <li>- Deficiência na conversão pelo uso de matérias-primas não convencionais e residuais</li> </ul>	
Mono, di e triacilglicerol (% massa) NBR 15342 NBR 15344 ASTM D 6584 EN 14105	5,1	26,3	<p style="text-align: center;">Anotar</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Queima incompleta e geração de depósitos carbonosos</li> <li>- Contribuição para elevação do glicerol total e consequentemente redução do teor de éster, (mono comanda em 90% dos casos)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Otimizar as condições de conversão</li> <li>- Retranssterificar para enquadramento dos teores de mono di e triacilglicerídeo para valores inferiores a 0,7%, 0,25% e 0,25% respectivamente</li> </ul>

Combustão Métodos de Ensaio	% de ñ conf.		Especificação	Sugestões de Ações Corretivas para Adequação a Especificação
	2008	2009	Causas na Utilização / Motivos	
Resíduo de carbono (%massa) ASTM D 4530	5,1	1,0	Max. 0,05	- Minimizar as presenças de inorgânicos formadores de cinzas, mono, di e triacilglicerídeos, glicerina livre e contaminantes particulados
			- Entupimento de bicos injetores - Ação abrasiva - Contaminação do lubrificante	
Número de cetano ASTM D 613/6890 EN ISO 5165	-	-	- Baixo nível de conversão - Presença de componentes inorgânicos	- Evitar o uso de mamona como matéria prima. - Evitar contaminantes com baixo número de cetano, que contribuem para aumentar o atraso de ignição
			Anotar.	
			- Queda no desempenho e aumento no consumo, combustão incompleta - Uso do óleo de mamona - Presença excessiva de álcool	

### **3 – Temas para Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico em Biodiesel**

#### **3.1 – Otimização Técnica, Econômica e Ambiental da Produção**

- Desenvolvimento de sistemas para controle da matéria prima e do biodiesel na unidade produtora.
- Procedimentos para elevar a eficiência de conversão e do tratamento, com redução do número de operações unitárias.
- Processos flexíveis que possibilitem a utilização da diversidade de oleaginosas nacionais, matérias primas residuais, rotas metílica/etílica e que favoreçam a separação instantânea da mistura glicerina, álcool e catalisador.
- Identificação de tecnologias visando o aproveitamento/valorização de substâncias geradas em toda a cadeia produtiva.
- Identificação de procedimentos para adequação das matérias primas aos respectivos processos de obtenção do Biodiesel.
- Desenvolvimentos de aditivos para o Biodiesel com funções antioxidante e redutora do ponto de entupimento de filtro a frio, para viabilizar o uso de matérias primas( triacilglicerídeos), com predominância tanto de ácidos graxos insaturados, como de ácidos graxos saturados.

#### **3.2 – Utilização**

- Identificação de formulações que permitam o uso dos diversos tipos de Biodiesel em percentuais volumétricos superiores a 30%, mantendo estas misturas com o óleo diesel em conformidade com a sua especificação da ANP.
- Adequação dos motores veiculares ao uso do B100 e dos motores estacionários para utilização de óleos vegetais não modificados.

## **Consideração Final**

Laboratórios de Caracterização e Controle da Qualidade do Biodiesel podem atuar efetivamente na pesquisa e desenvolvimento tecnológico, repassando inovações tecnológicas aos produtores, trazendo assim efetiva contribuição ao Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel