



CONTROLE DE QUALIDADE: GARANTIA DE QUALIDADE DE BIOCOMBUSTÍVEIS

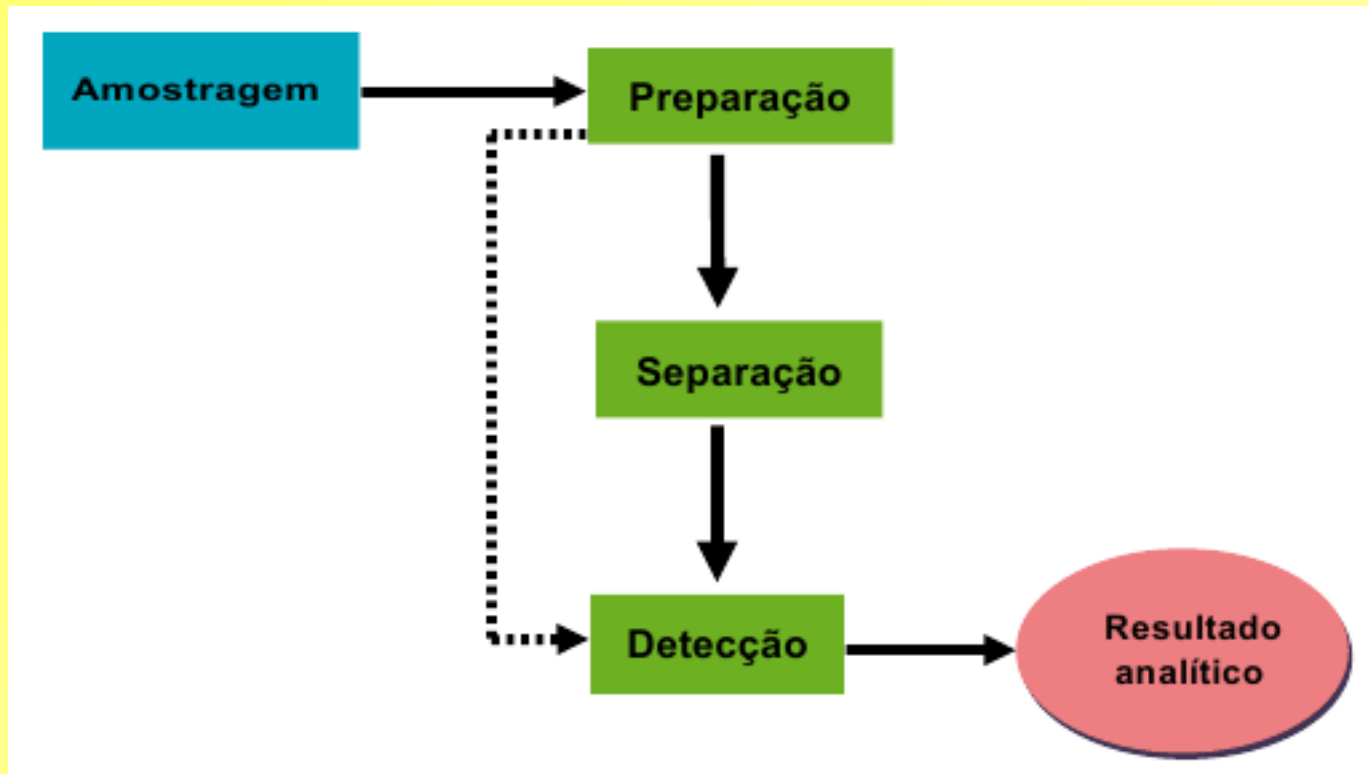
Docente: Prof. Me. Hanniel Freitas

O QUE É CONTROLE DE QUALIDADE?

- **Define padrões** em procedimentos, políticas e ações de maneira uniforme;
- Além do controle de qualidade interno, existem vários órgãos em todo o mundo que **regulamentam tais padrões e especificações técnicas**

O QUE É CONTROLE DE QUALIDADE?

TÉCNICAS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL



O QUE É CONTROLE DE QUALIDADE?

TÉCNICAS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL

ON-LINE → Integração e na maioria das vezes automatização:

PREPARAÇÃO - **SEPARAÇÃO** - **DETECÇÃO**

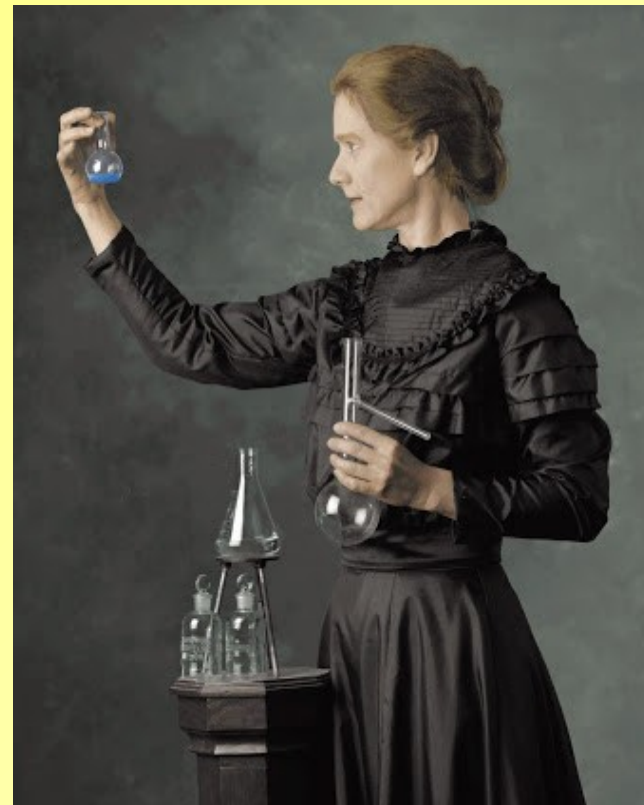
OFF-LINE → Não ocorre integração entre as etapas.

O QUE É CONTROLE DE QUALIDADE?

TÉCNICAS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL



ON-LINE



OFF-LINE

O QUE É CONTROLE DE QUALIDADE?

TÉCNICAS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL

→ **ELETROQUÍMICA**

→ **CROMATOGRAFIA**

→
ESPECTROSCOPIA

TÉCNICAS DE ANÁLISE QUÍMICA

ELETRQUÍMICA

→ BASEADAS EM PROCESSOS DE OXI-REDUÇÃO

Tabela 2. Características operacionais das técnicas eletroquímicas.

Técnica Eletroquímica	Tipo de uso	Aplicações	Matrizes Analíticas	Preparação	Tempo de Análise*
Amperometria	Determinação da concentração de espécies eletroativas orgânicas e inorgânicas em soluções estáticas ou dinâmicas.	Análises de espécies orgânicas e inorgânicas de interesse industrial e ambiental. Análises biomédicas.	Solúveis em solventes polares.	Separação de interferentes.	Alguns segundos -alguns minutos.
Potenciometria	Determinação seletiva de íons orgânicos e inorgânicos em solução.	Análise de íons em processos industriais em batelada ou contínuo. Análise e monitoramento de poluentes. Determinação do valor do pH do meio.	Líquidas e gasosas.	Ajuste de pH, dissolução.	5 seg – 1 min. 1 min – 5 min.

*Sem levar em conta o tempo de preparo da amostra.

TÉCNICAS DE ANÁLISE QUÍMICA

CROMATOGRÁFICA

→ TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO ACOPLADAS À DETECÇÃO,
USANDO PROPRIEDADES COMO SOLUBILIDADE, TAMANHO
E MASSA.

TÉCNICAS DE ANÁLISE QUÍMICA

Tabela 1. Características operacionais das técnicas cromatográficas.

Técnica Cromatográfica	Tipo de uso	Aplicações	Matrizes Analíticas	Preparação	Tempo de Análise *
Gasosa (de partição)	Separação e identificação de compostos orgânicos voláteis e gases inorgânicos.	Análise de matéria-prima, intermediários e produto final. Análises ambientais, forenses, farmacêuticas e clínicas.	Sólidas, líquidas e gasosas.	Extrações: líquido-líquido, sólido-líquido, <i>headspace</i> , fluido supercrítico.	1 min – 2 h.
Líquida (de partição)	Separação e identificação de compostos orgânicos, inorgânicos e biológicos, moleculares e iônicos, na maioria dos casos solúveis em água.	Análise de agrotóxicos e drogas. Análises ambientais e de controle de qualidade.	Líquidas.	Diluição, pré-concentração, derivatização.	5 min – 2 h.
Camada Delgada	Separação e identificação de compostos orgânicos, inorgânicos, biológicos, poliméricos e quirais e em casos que a preparação da amostra é difícil, indesejável ou impossível.	Análises ambientais de resíduos em águas. Análise de impurezas em fármacos. Análise de compostos biomédicos e análise de alimentos.	Líquidas.	Na maioria dos casos não é necessária.	3 min – 15 min.

O QUE É CONTROLE DE QUALIDADE?

lônica	Separação e identificação de íons e de espécies ionizáveis orgânicos e inorgânicos.	Análise de ânions e cátions inorgânicos em águas e efluentes. Análises de composição iônica de soluções biológicas. Análise de impurezas iônicas em produtos e processos .	Líquidos aquosos e amostras sólidas solúveis em água.	Diluição ou dissolução e filtração.	3 min – 2 h.
Exclusão por Tamanho (ou Permeação em Gel)	Determinação de concentração, tamanho e distribuição de partículas.	Análise de materiais poliméricos orgânicos e inorgânicos. Análise de particulados para fins ambientais e de controle de qualidade.	Sólidas, líquidas e gasosas .	Ajuste de umidade, diluição e dissolução.	10 seg – 5 min.

*Sem levar em conta o tempo de preparo da amostra.

TÉCNICAS DE ANÁLISE QUÍMICA

ESPECTROSCÓPICA

→ BASEADA NA INTERAÇÃO ENTRE O ANALITO E A RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA

TÉCNICAS DE ANÁLISE QUÍMICA

Tabela 3. Características operacionais das técnicas espectroscópicas.

Técnica Espectroscópica	Tipo de uso	Aplicações	Matrizes Analíticas	Preparação	Tempo de Análise*
Espectrofotometria de Absorção na Região do UV-Visível (molecular: transição de elétrons de valência)	Determinação quantitativa e estudo de cinética química.	Análise qualitativa de compostos moleculares e iônicos orgânicos e inorgânicos para fins ambientais e de controle de qualidade.	Sólida, líquida e gasosa.	Diluição, dissolução, filtração, complexação, ajuste de pH.	2 min – 30 min.
Espectroscopia na de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (molecular: vibrações moleculares)	Determinação qualitativa.	Análise estrutural de compostos orgânicos e organometálicos para controle de produtos e processos.	Sólida, líquida e gasosa.	Pastilha sólida de KBr. Dissolução em solvente líquido não-polar.	1 min – 10 min.
Absorção Atômica (atômica: transições eletrônicas)	Determinação quantitativa.	Análise quantitativa de elementos metálicos para fins ambientais e de controle de qualidade.	Sólida, líquida e gasosa.	Diluição, dissolução, filtração e digestão ácida ou em micro-ondas.	10 seg – 2 min.

TÉCNICAS DE ANÁLISE QUÍMICA

Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (atômica: transições eletrônicas)	Determinação quantitativa.	Análise quantitativa de elementos químicos para fins ambientais e de controle de qualidade.	Líquida.	Diluição, dissolução, filtração e ajuste de pH.	30 min – 60 min.
Espectrometria de Massas (molecular/atômica: fragmentação)	Determinação qualitativa e quantitativa.	Análise estrutural e quantitativa de compostos orgânicos e elementos químicos.	Líquida.	Diluição, dissolução, filtração e ajuste de pH.	5 min – 10 min.
Fluorescência Atômica (atômica: transições eletrônicas)	Determinação quantitativa.	Análise de metais e semi-metais para fins ambientais e de controle de produto. Análise elementar.	Sólida, líquida e gasosa.	Compactação, dissolução, adsorção.	Minutos – 24 h.
Ressonância Magnética Nuclear (atômica: transições de <i>spin</i> nuclear)	Determinação qualitativa.	Análise estrutural de compostos orgânicos.	Sólida e líquida.	Compactação, dissolução em solvente líquido deuterado.	5 min – 48 h.
Difração de Raios X (atômica: transições eletrônicas)	Determinação qualitativa.	Análise estrutural de compostos orgânicos e inorgânicos.	Sólida.	Pulverização.	Minutos – dias.

*Sem levar em conta o tempo de preparo da amostra.

TÉCNICAS DE ANÁLISE QUÍMICA

PARÂMETROS DE CONTROLE DO BIODIESEL

Tabela 4. Parâmetros analíticos para o biodiesel considerando-se somente o uso das técnicas instrumentais.

Característica (Parâmetro Analítico)	Unidade	Limite	Método Analítico	Técnica de Análise Instrumental
Teor de ésteres	% em massa	-	EN 14103	Cromatografia Gasosa/ Detector de Ionização à Chama
Enxofre total	% em massa	-	ASTM D 4294	Espectroscopia de Absorção Atômica
Sódio + potássio (máximo)	mg kg ⁻¹	10,0	ASTM D 4951	Espectroscopia de Absorção Atômica

Fonte: adaptado da Resolução nº. 42/2004 da ANP.

TÉCNICAS DE ANÁLISE QUÍMICA

PARÂMETROS DE CONTROLE DO ETANOL

Tabela 5. Parâmetros analíticos para o etanol considerando-se somente o uso das técnicas instrumentais.

Característica (Parâmetro Analítico)	Unidade	Especificações AEAC	Especificações AEHC	Método Analítico	Técnica de Análise Instrumental
Condutividade Elétrica (máxima)	$\mu\text{S m}^{-1}$	500,0	500,0	ABNT-NBR 10547	Eletroquímica (Condutividade Eletrolítica)
pH	-	-	6,0 - 8,0	ABNT-NBR 10891	Eletroquímica (Potenciometria Direta)
Íon cloreto (máximo)	mg kg^{-1}	-	1,0	ABNT-NBR 10894, 10895	Espectroscopia (Espectrofotometria na Região do Visível)
Íon Sulfato (máximo)	mg kg^{-1}	-	4,0	ABNT-NBR 894, 12120	Espectroscopia (Espectrofotometria na Região do Visível)
Ferro (máximo)	mg kg^{-1}	-	5,0	ABNT-NBR 11331	Espectroscopia de Absorção Atômica
Sódio (máximo)	mg kg^{-1}	-	2,0	ABNT-NBR 10422	Espectroscopia de Absorção Atômica
Cobre (máximo)	mg kg^{-1}	0,07	-	ABNT-NBR 10893	Espectroscopia de Absorção Atômica

Fonte: adaptado da Resolução nº. 36/2005 da ANP.

AEAC = Álcool Etílico Anidro Combustível, AEHC = Álcool Etílico Hidratado Combustível.

FONTES DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

OLEAGINOSAS

- ◆ Dendê/Palma (*Elaeis guineensis* / *Elaeis oleifera*)
- ◆ Abacate (*Persea americana*)
- ◆ Algodão (*Gossypium hirsutum*)
- ◆ Amendoim (*Arachis hypogaea*)
- ◆ Colza/canola (*Brassica campestris*, *Brassica napus*)
- ◆ Andiroba (*Carapa guianensis*)
- ◆ Soja (*Glycine max*)
- ◆ Babaçu (*Orbignya martiana* e *Orbignya oleifera*)
- ◆ Coco (*Cocos nucifera*)
- ◆ Girassol (*Helianthus annuus*)
- ◆ Gergelim, Sésamo (*Sesamun indicum*)
- ◆ Pinhão-Manso (*Jatropha curcas*)
- ◆ Linhaça (*Linun usitatissimum*)
- ◆ Macaúba (*Acrocomia sclerocarpa* e *Acrocomia intumescens*)
- ◆ Buriti (*Mauritia flexuosa* e *Mauritia vinifera*)
- ◆ Nabo forrageiro (*Raphanus sativus*)
- ◆ Pequi (*Caryocar brasiliense*, *Caryocar nuciferum* e *Caryocar villosum*)

FONTES DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

ÓLEOS RESIDUAIS

- ◆ Esgoto
- ◆ Óleo de fritura

GORDURAS ANIMAIS

- ◆ Sebo
- ◆ Óleo de peixe

◆ E OUTRAS FONTES

- **Matérias-primas clássicas para biodiesel:**
 - ▶ **Colza – Europa Central e do Norte;**
 - ▶ **Soja – EUA;**
 - ▶ **Girassol – Europa Mediterrânea;**
 - ▶ **Palma e Coco - Países Tropicais;**
 - ▶ **Diversas – Brasil.**

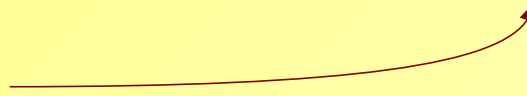
FONTES DE PRODUÇÃO DE ETANOL

- Cana-de-açúcar;
- Sorgo sacarino;
- Beterraba;
- Milho;
- Resíduo celulósico;
- Etc;

FONTES DE PRODUÇÃO DE ETANOL

- Cana-de-açúcar;
- Sorgo sacarino;
- Beterraba;
- Milho;
- Resíduo celulósico;
- Etc;

Etanol de 2^a geração!



ESFERAS DA GARANTIA DA GARANTIA DE QUALIDADE DO ETANOL

→ **PRODUÇÃO**

→ **TRANSPORTE**

→ **COMERCIALIZAÇÃO**

ATENÇÃO

→ **É PRECISO DIFERENCIAR:**

→ **ETANOL HIDRATADO**

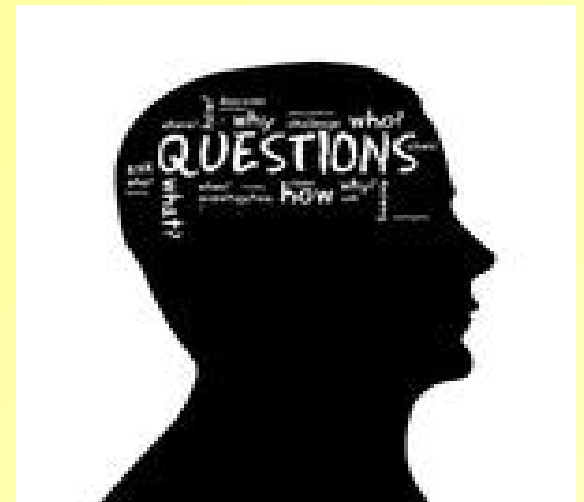
→ **ETANOL ANIDRO**

ATENÇÃO

→ **É PRECISO DIFERENCIAR:**

→ **ETANOL HIDRATADO**

→ **ETANOL ANIDRO**



QUAL A DIFERENÇA?

GARANTIA DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE ETANOL

→ PRODUÇÃO

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		EAC	EHC	NBR	ASTM
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)		Visual	
Cor	-	(2)	(3)	Visual	
Acidez total, máx. (em miligramas de ácido acético)	mg/L	30		9866	-
Condutividade elétrica, máx. (17)	µS/m	389		10547	-
Massa específica a 20°C (4) (5) (6)	kg/m³	791,5 máx.	807,6 a 811,0	5992 e 15639	D4052
Teor alcoólico (5) (6) (7) (8)	% volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0	5992 e 15639	-
	% massa	99,3 mín.	92,5 a 93,8		
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Teor de etanol, mín. (9)	% volume	98,0	94,5	-	D5501
Teor de água, máx. (9) (10)	% volume	0,4	4,9	15531 15888	E203
Teor de metanol, máx. (11)	% volume	1		cromatografia	
Resíduo por evaporação, máx. (12) (13)	mg/100 mL	5		8644	-
Goma Lavada (12) (13)	mg/100 mL	5		-	D381
Teor de hidrocarbonetos, máx. (12)	% volume	3		13993	-
Teor de cloreto, máx. (12) (14)	mg/kg	1		10894	D7328 D7319
Teor de sulfato, máx. (14) (15)	mg/kg	4		10894	D7328 D7319
Teor de ferro, máx. (14) (15)	mg/kg	5		11331	-
Teor de sódio, máx. (14) (15)	mg/kg	2		10422	-
Teor de cobre, máx. (15) (16)	mg/kg	0,07	-	11331	-

GARANTIA DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE ETANOL

→ **PRODUÇÃO**

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 21.2.2013 -
DOU 22.2.2013 - RETIFICADA DOU
15.4.2013

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		EAC	EHC	NBR	ASTM
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)		Visual	
Cor	-	(2)	(3)	Visual	
Acidez total, máx. (em miligramas de ácido acético)	mg/L	30		9866	-
Condutividade elétrica, máx. (17)	µS/m	389		10547	-
Massa específica a 20°C (4) (5) (6)	kg/m³	791,5 máx.	807,6 a 811,0	5992 e 15639	D4052
Teor alcoólico (5) (6) (7) (8)	% volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0	5992 e 15639	-
	% massa	99,3 mín.	92,5 a 93,8		
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Teor de etanol, mín. (9)	% volume	98,0	94,5	-	D5501
Teor de água, máx. (9) (10)	% volume	0,4	4,9	15531 15888	E203
Teor de metanol, máx. (11)	% volume	1		cromatografia	
Resíduo por evaporação, máx. (12) (13)	mg/100 mL	5		8644	-
Goma Lavada (12) (13)	mg/100 mL	5		-	D381
Teor de hidrocarbonetos, máx. (12)	% volume	3		13993	-
Teor de cloreto, máx. (12) (14)	mg/kg	1		10894	D7328 D7319
Teor de sulfato, máx. (14) (15)	mg/kg	4		10894	D7328 D7319
Teor de ferro, máx. (14) (15)	mg/kg	5		11331	-
Teor de sódio, máx. (14) (15)	mg/kg	2		10422	-
Teor de cobre, máx. (15) (16)	mg/kg	0,07	-	11331	-

GARANTIA DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE ETANOL

→ ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE (NBR-10547:2013)

CONDUTIVIDADE → CONDUTÂNCIA

Capacidade de permitir a passagem de corrente elétrica em seu seio

→ CONSEQUÊNCIA DA PRESENÇA DE IMPUREZAS, EM ESPECIAL ÍONS COMO K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , etc.

GARANTIA DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE ETANOL

→ ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE (NBR-10547:2013)

CONDUTIVIDADE → CONDUTÂNCIA

Capacidade de permitir a passagem de corrente elétrica em seu seio

→ CONSEQUÊNCIA DA PRESENÇA DE IMPUREZAS, EM ESPECIAL ÍONS COMO K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , etc.



→ ESSE LIVRO!

GARANTIA DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE ETANOL

→ **ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE (NBR-10547:2013)**



GARANTIA DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE ETANOL

→ QUANTIFICAÇÃO DE CLORETOS E SULFATOS (NBR-10894,885 E 12120)

→ REALIZADAS ATRAVÉS DE ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO VISÍVEL;

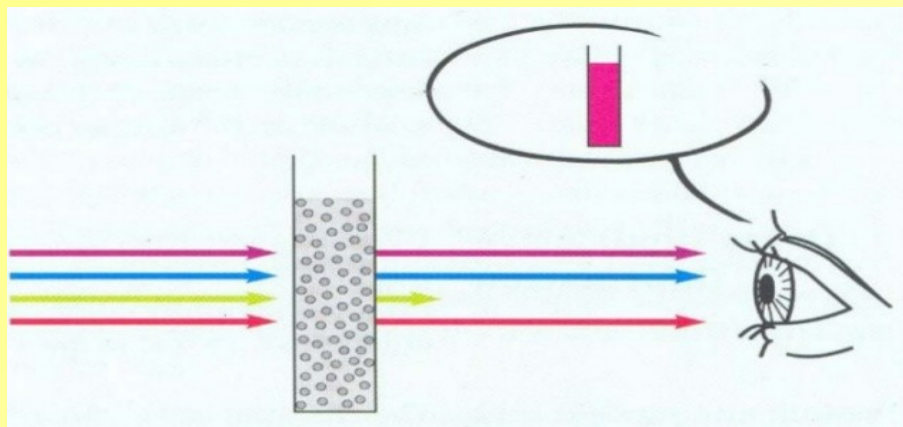
→ O MÉTODO APRESENTA COMO VANTAGEM UMA BOA SENSIBILIDADE E FÁCIL OPERAÇÃO.

GARANTIA DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE ETANOL

→ QUANTIFICAÇÃO DE CLORETOS E SULFATOS (NBR-10894,885 E 12120)

→ REALIZADAS ATRAVÉS DE ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO VISÍVEL;

→ O MÉTODO APRESENTA COMO VANTAGEM UMA BOA SENSIBILIDADE E FÁCIL OPERAÇÃO.

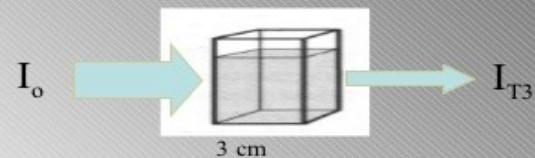
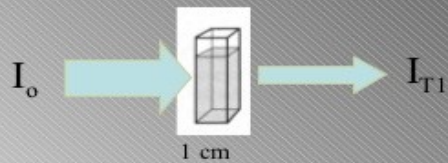


GARANTIA DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE ETANOL

→ QUANTIFICAÇÃO DE CLORETOS E SULFATOS (NBR-10894,885 E 12120)

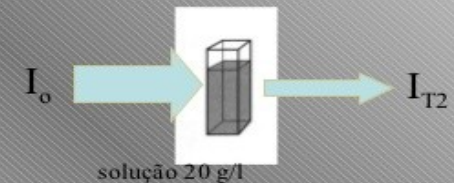
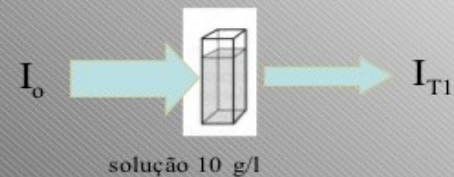
Teoria da Espectrofotometria

• Lei de Lambert



$$I_t = I_o 10^{-Kl}$$

• Lei de Beer



$$I_t = I_o 10^{-K'c}$$

GARANTIA DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE ETANOL

→ QUANTIFICAÇÃO DE CLORETOS E SULFATOS (NBR-10894,885 E 12120)



GARANTIA DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE ETANOL

→ QUANTIFICAÇÃO DE FERRO, SÓDIO E COBRE (NBR-11331,10442,10893)

→ REALIZADAS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA;

→ A AMOSTRA É ASPIRADA, ATOMIZADA E QUEIMADA EM FOTÔMETRO DE CHAMA.

→ CRIA-SE UMA CURVA DE CALIBRAÇÃO COM BASE EM VOLUMES CRESCENTES DE UMA SOLUÇÃO DE CALIBRAÇÃO.

→ EM SEGUIDA, É REALIZADA A LEITURA DA AMOSTRA EM UNIDADES DE EMISSÃO.

GARANTIA DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE ETANOL

→ **QUANTIFICAÇÃO DE FERRO, SÓDIO E COBRE (NBR-11331,10442,10893)**

