

Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT/ANP)

Brasília, 08 de abril de 2019



Workshop ANP

Qualidade de Biodiesel e suas Misturas

Juan Diego Ferrés



ROTEIRO

✓ QUALIDADE (CONCEITUAL)

- QUALIDADE (ÂMBITOS/CADEIA)
- QUALIDADE (MANUSEIO)
- QUALIDADE (ARMAZENAMENTO)

✓ ESPECIFICAÇÃO

✓ USO: TESTES / DESVIOS

✓ OXIDAÇÃO / EVITAR OXIDAÇÃO

✓ EMISSÕES

✓ MODELOS TECNOLÓGICOS

✓ CONCLUSÕES

O que é qualidade?

1



Controle de Qualidade: Biodiesel

- Programa de Monitoramento da Qualidade ANP
 - Biodiesel B100
 - Misturas (B10, B11, B15, B20, B30)
- Especificação brasileira está em linha com as mais rígidas do mundo, aperfeiçoada 4 vezes (5 versões, desde 2003)

Manuseio e Armazenamento

- Guia ANP de Manuseio e Armazenamento do óleo Diesel B, desde 2012, com procedimentos estabelecidos em conjunto (governo, instituições e mercado);
- Monitorar a qualidade desde a estocagem de origem na produção até o consumidor final (aspectos, massa específica, viscosidade, teor de água e estabilidade à oxidação).

Especificação B100

Obrigatória participação de todos os agentes da cadeia:

- Matérias-primas
- Biodiesel B100 (produtores)
- Distribuição = Postos = Frotas

Especificação B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Especificação B100

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.
- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.
- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.
- (13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008)

USO

Sumário dos Testes Realizados com B15

EMPRESAS	CONSUMO ^A	PARTIDA FRIO	EMISSIONES ^B	DESEMPENHO BANCADA	DESEMPENHO VEÍCULO	FLUXO FILTROS	DURABILIDADE ^C	CONTAMINAÇÃO LUBRIFICANTE ^D	PARECER GERAL B15
CAOA	OK		OK						FAVORÁVEL
CNH-FPT	OK		OK	OK	OK	OK	OK	OK	FAVORÁVEL
CUMMINS				OK				OK	FAVORÁVEL
FCA		OK		OK	OK	OK	OK		FAVORÁVEL
FORD	OK	OK	OK		OK				FAVORÁVEL
MAN ^F						OK			FAVORÁVEL
MERCEDES BENZ	OK						Desvio 1		DESFAVORÁVEL
M W M			OK	OK			OK	OK	FAVORÁVEL
NISSAN ^F			OK				OK		FAVORÁVEL
PARKER ^E									
RENAULT	OK		OK			Desvio 2	OK	OK	DESFAVORÁVEL
SCANIA	OK				OK		OK		FAVORÁVEL
VOLKSWAGEN	OK				OK		OK		FAVORÁVEL
VOLVO	OK		OK	OK			Desvio 3		DESFAVORÁVEL

^A Considerou-se variação de até 1% como normal; ^B Considerou-se Ok, as emissões dentro do padrão PROCONVE vigente; ^C Peças como injetores, tanques, bombas (filtro considerado a parte); ^D Considerou-se OK quando o próprio fabricante aponta para solução na manutenção periódica do veículo; ^E Relatório Final pendente; ^F Essas empresas tiveram resultados favoráveis mas estão alinhadas com a Anfavea que não recomenda o aumento da mistura, por isso foram consideradas “favoráveis”

Desvios Encontrados nos Testes

Considera-se que nos três casos de testes com evidências de “não conformidades”, seus resultados afastam por completo a relação com o teor de biodiesel na mistura utilizada.

A diversidade e o rigor dos testes atestaram a qualidade do biodiesel e as condições necessárias e suficientes para início do cronograma B11-B15, conforme definido pela Resolução CNPE 16/2018.

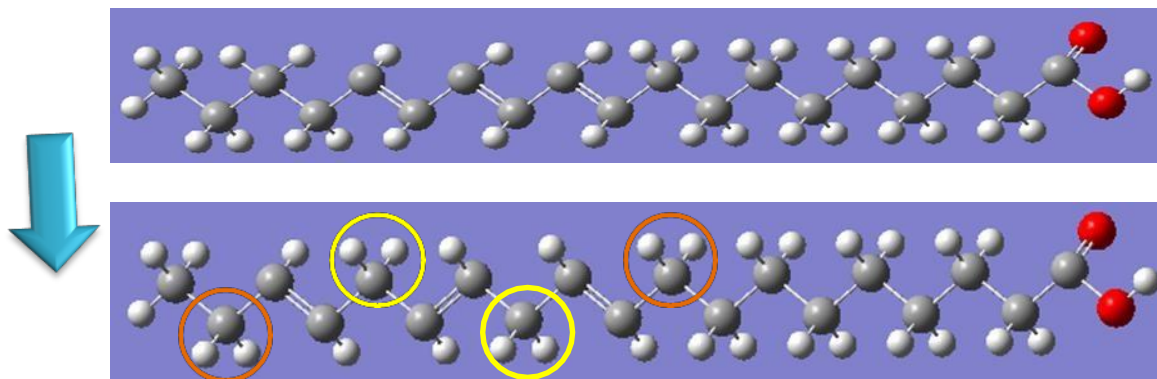
Processo de Oxidação dos Ésteres

Fatores que potencializam a oxidação de ésteres:

Aceleram	Inibem
✓ Alto teor de ácidos graxos poli-insaturados	✓ Alto teor de saturados
✓ Alta Temperatura	✓ Baixa Temperatura
✓ Presença de Metais com mais de um estado de valência	✓ Quelatos
✓ Presença de Água	✓ Ausência de Água
✓ Presença de Microorganismos	✓ Ausência de Microorganismos
✓ Ausência de Antioxidantes	✓ Presença de Antioxidantes

Mas por que e como a oxidação de ésteres ocorre?

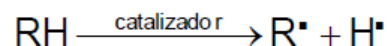
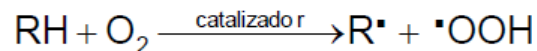
Estrutura molecular do FFA:



Auto oxidação Primária: Mecanismo de formação de radicais livres:

RH representa um composto olefínico, cujo hidrogênio H apresenta-se ligado a um átomo de carbono alílico. ($^1\text{O}_2$) é oxigênio singlete.

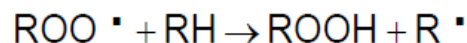
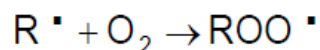
1 ° passo: iniciação



Remoção do
Halógeno

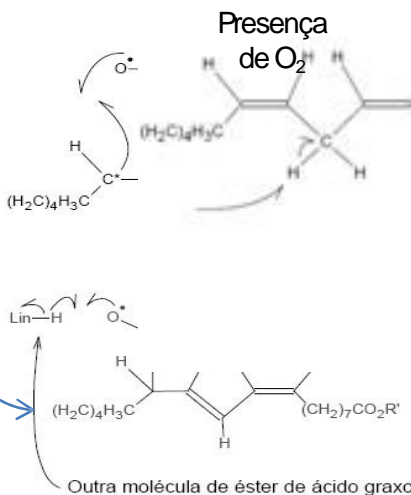
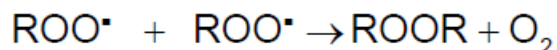
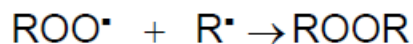
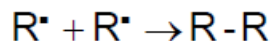
Formação do
radical de C
ressonante

2 ° passo: propagação

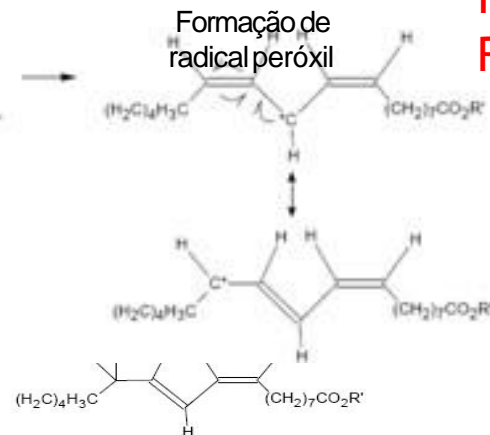


- reação em cadeia
- alto consumo de oxigênio
- rápido aumento do índice de peróxido

3 ° passo: término



Ataque do radical
peróxi à nova
molécula



Formação de
hidroperóxido e
outro radical de C



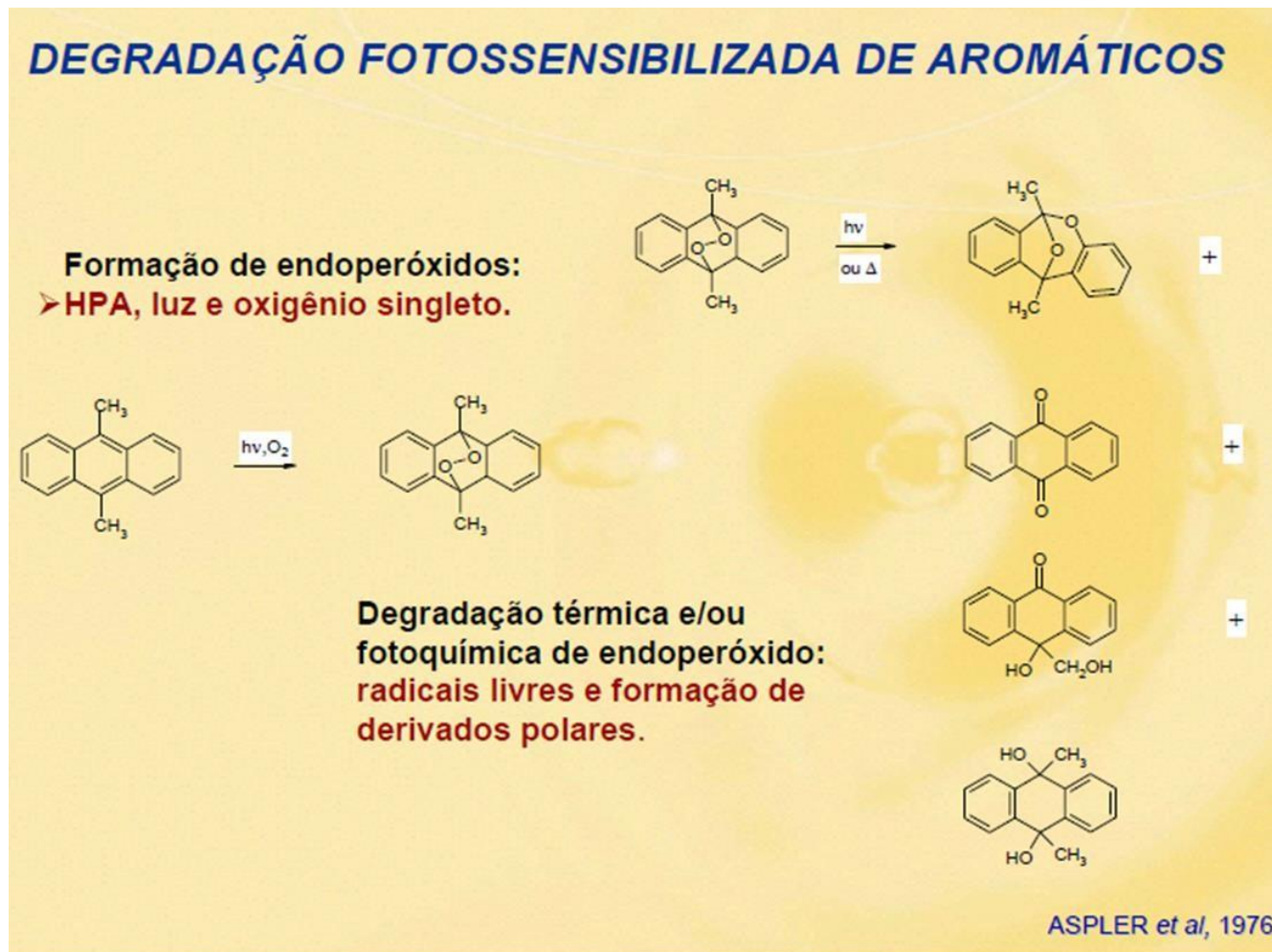
Ubrabio

União Brasileira do Biodiesel
e Bioquerosene

Quanto > Grau de Insaturação, > Oxidação.
Relação: 1 / 41 / 98 para oleatos, linoleatos e linolenatos

P
R
E
V
E
N
I
R
P
R
O
T
E
G
E
R

Aromáticos presentes no Diesel possuem alta sensibilidade à oxidação



- Prevenir
- Evitar
- Proteger
- Qualidade do produto
- Antioxidantes
- Manuseio
- Cuidados

Específicos:
 (Filtração/Umidade/Contato com ar/Temperatura)

Sistemas Híbridos x Elétricos Puros

Análise pelo retrovisor (a Pegada de Carbono)

Modelos Tecnológicos: Convencional/Híbridos/Elétricos Puros

Estão Vendo aquela
usina termoeletrica???
Ela é o cano de escape
do novo veículo
elétrico do papai!



Modelos Híbridos

- Recuperação da energia potencial (altura) e energia cinética (inercial)
- Motores menores e mais leves
- Regime constante, mais eficiente

A eficiência do motor diesel associada às vantagens ambientais do biodiesel, especialmente quando associados com sistemas híbridos, é mais eficiente e com menor pegada de carbono do que o carro elétrico.

Análise pelo escapamento: (1)

Emissões: Ciclo Otto x Ciclo Diesel

Paradigma: Etanol x Biodiesel



Volvo S60 T4 Kinectic Sedan 4dr

\$56,717 or \$206 PER WEEK

2.0 L, 140KW (Petrol - Premium ULP)

Sports Automatic

4 Doors, 5 Seats

5.8 L/100km (17km/l)

Front Wheel Drive

Volvo S60 T4 Kinectic Sedan 4dr

\$58,487 or \$212 PER WEEK

2.0 L, 140KW (diesel)

Sports Automatic

4 Doors, 5 Seats

4.2 L/100km (24km/l)

Front Wheel Drive

Veículo Diesel

40% mais

econômico!

Comparado com a Gasolina Brasileira (E27), a diferença é ainda maior

Eficiência
Termodinâmica

Fonte: RedBook.com.au (Austrália e Ásia-Pacífico)

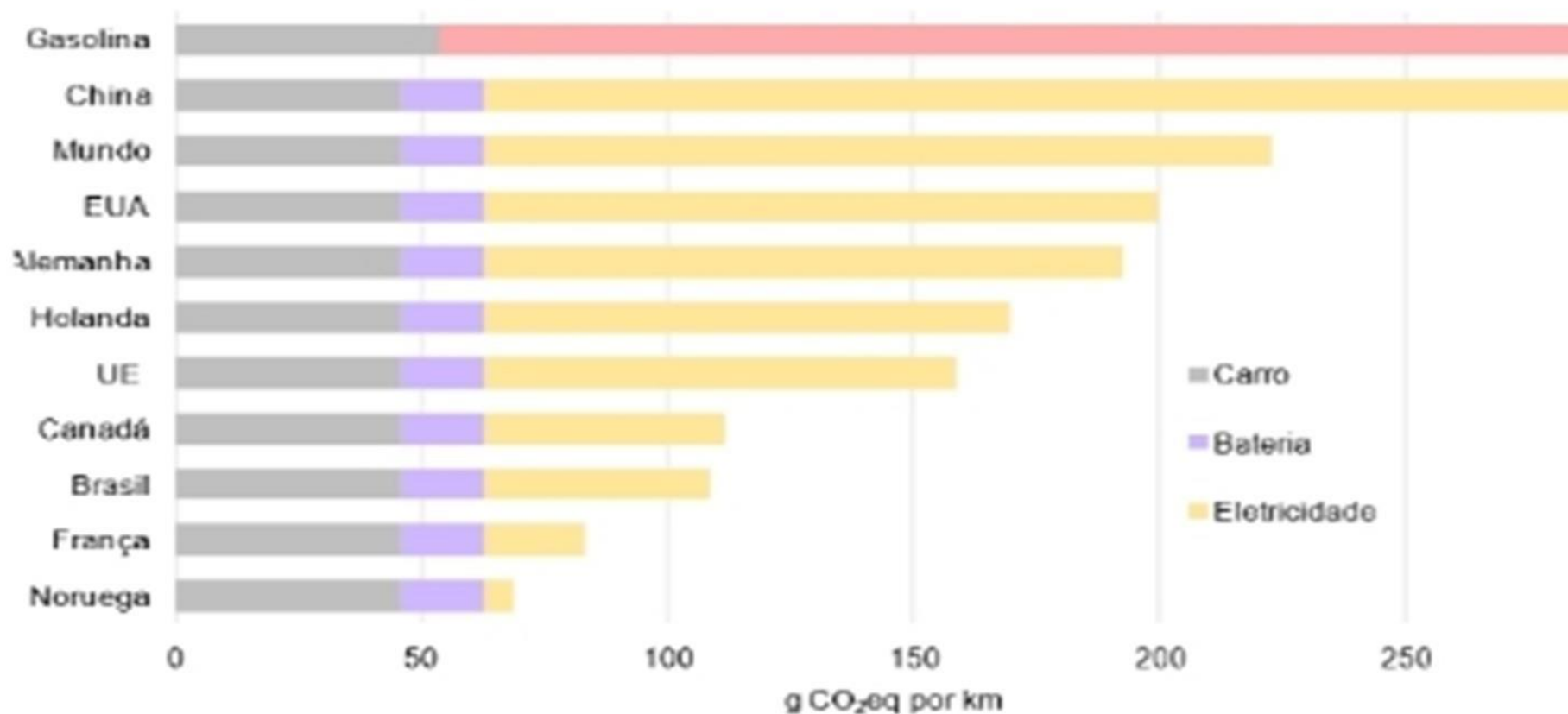
Novo paradigma: Convencional x Híbrido
(Tecnologia Disruptiva) Largada!

Análise pelo escapamento: (2)

Emissões Específicas de Veículos

Veículo	gCO ₂ /km
Carro elétrico Brasil	110
Carro Gasolina	216
Carro Etanol	95
Carro Diesel	160
Carro Biodiesel	88

Análise pelo escapamento: (3)



No Brasil, as emissões de CO₂/km no carro elétrico seriam em torno de 110 g CO₂/km

CONCLUSÕES: (1) QUALIDADE

- a) É mais do que fundamental: é Parte Indivisível para o sucesso do PROGRAMA
- b) ANP (Regulação e Fiscalização) deverão orquestrar as ações de toda a Cadeia “CADEIA DE QUALIDADE”
- c) Ninguém poderá ficar “fora” de contribuir com a “Confiabilidade da Qualidade”
 - 100% dos elos da cadeia (Processos)
 - 100% dos agentes da cadeia (Protagonistas)
- d) Normas, boas práticas, compartilhamento dos valores da qualidade, controle e fiscalização

CONCLUSÕES: (2) EVOLUÇÃO DISRUPTIVA: MODELOS

- a) Já foi dada a “largada”
- b) Visão abrangente: Escapamento (local) x Chaminés (distribuídas)
- c) Sustentabilidade e Eficiência andam “juntas”
- d) Modelos Híbridos farão uma “ponte” entre o presente e o futuro, pelo acréscimo de eficiência
- e) Livrando dos erros estratégicos (ANFAVEA) – opção preferencial pelos fósseis à prevalência da maior eficiência no Ciclo Diesel se transmitiria nos novos modelos híbridos de maior sustentabilidade

CONCLUSÕES: (2) EVOLUÇÃO DISRUPTIVA: MODELOS

- f) Nesse caso, os motores serão menores, mais leves, trabalhando em regime constante, otimizado por controles gerenciáveis de menores emissões, menor pegada de carbono e maior eficiência combinando com a recuperação de energia mecânica inercial e potencial (*KERS*)
- g) Durante a transição, duradoura, irão aparecendo novas tecnologias a custos viáveis de geração distribuída, inteligente, suficiente e não poluidora que possam viabilizar os investimentos em infraestrutura para os veículos elétricos puros

Obrigado

