

# Necessidades Metrológicas para Etanol Combustível

**V Seminário Rio - Metrologia  
22 e 23 de Agosto de 2007  
José Felix Silva Junior  
Assessor UNICA / Copersucar**

# Objetivos

- 1. A especificação ou “statement of needs” deve ser clara, concisa e lógica em termos funcionais e performance**
- 2. A especificação deve ser atendida por diferentes processos e matérias-primas.**
- 3. A unidades devem ser expressas no SI**

# Objetivos

- 4. Métodos devem ser validados e aplicáveis por uma grande gama de laboratórios**
- 5. As medidas não devem exigir equipamentos e acessórios especiais que limitem o uso das mesmas no controle do processo e da qualidade.**
- 6. Os laboratórios devem ser capacitados a analisar etanol com confiabilidade.**

# ESPECIFICAÇÃO

# ESPECIFICAÇÃO

- **Definir uma especificação para etanol é um trabalho complexo, que exige a participação de técnicos dos produtores, clientes, usuários e governo.**
- **Atualmente existem inúmeras especificações para etanol combustível e algumas não apresentam significado relevante.**
- **Métodos são tão diferentes que somente um grande laboratório, com diversos equipamentos, seria capaz de analisar uma amostra.**

# ESPECIFICAÇÃO

- **Unidades de medidas são tão diferentes que é necessário convertê-las para aquelas que têm significado.**
- **Confiabilidade não é conhecida nas suas operações para todos os laboratórios envolvidos no mercado de etanol.**
- **Não existem materiais de referência que permitam aos laboratórios conhecer a confiabilidade nas suas operações.**

# Complexo X Simples

## Composição de papel para limpeza da **mãos e face**

- água, perfume
- PPG-1-Peg-9 Lauryl Glycol Ether
- Coceth-7
- Peg-40 Hydrogenated Castor Oil
- Imidazolidinyl Urea
- Methylisothiazolinone
- Methylchloroisothiazolinone

## Composição de Etanol para **combustível**

- Etanol (92,6 to 99,7%)
- Propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, isoamílico (650 mg/L)
- Cloreto (<1 mg/kg)
- Sulfato (< 4 mg/kg)
- Condutividade (< 500 uS/m)

**Etanol anidro é melhor que alguns reagentes ACS**

# Medições Volumétricas

Shore Measurements: S/T 130-1

		factor
API @ 60F	46,5	
BBLs @ 60F	76545,15	
Table 11 Long/T	9498,488	0,12409
Table 13 Metric/T	9651,578	0,12609
Table 3 API @ 60 to Density @ 15 C	794,6	
Table 52 Barrels @ 60 To Cubic Meters @ 15 C	12163,024	0,1589
Table 56 Weights in air to Weights in Vacuo m3 @ 20C	9664,608	1,00135
m3 a 20 ( BBLs @ 60F X 0.158987 to m3 and ÷ vcf 68F to 20C )	12221,012	0,158987
		vcf 68F 0,9958
Gallons @ 20 C	3.228.449,41	

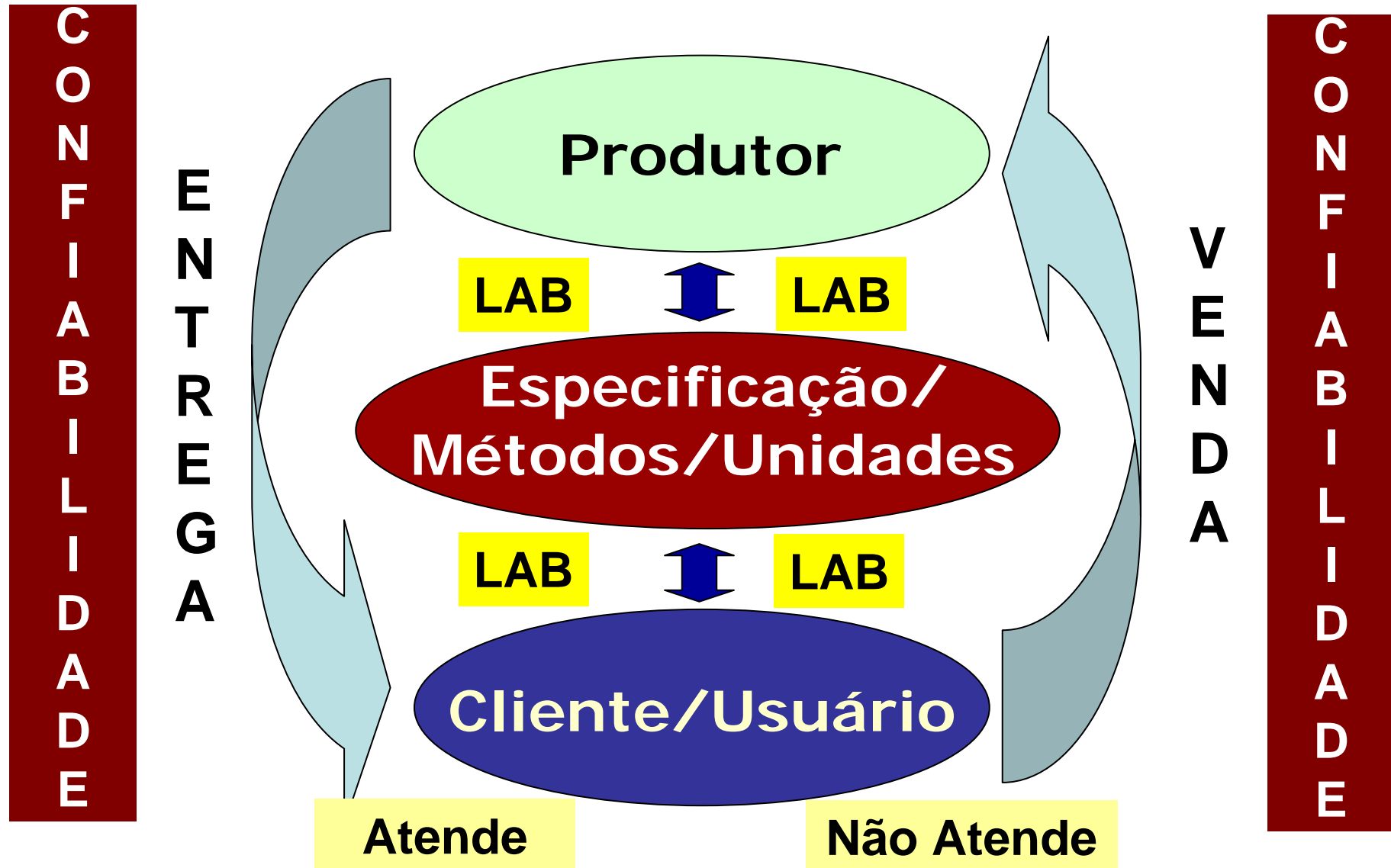
**Suficientemente confuso e desnecessário**

# COMERCIALIZAÇÃO

# Etapas da Comercialização

- **Cliente deseja comprar e envia especificação e volume necessário**
- **Trader avalia especificação, quando entende, e volume desejado. Usa “tradutor técnico” para esclarecer as necessidades**
- **Envia especificação ao produtor que avalia, quando entende, e informa que tem o álcool**
- **Trader informa ao cliente que existe o álcool e negocia termos do contrato**
- **Produto é analisado na indústria por lab. Independente**
- **Produto é transportado para o porto e analisado**
- **Produto é estocado e com tanque pronto é analisado**
- **Produto é transferido para navio e analisado**
- **Cliente recebe carga e analisa no porto de destino**

# Relação Cliente-Fornecedor



# Garantia da Qualidade - Confiabilidade

**Controle de Processo na Indústria**

Lab. da Indústria

**Controle de Qualidade nos Tanques da Indústria**

Lab. da Indústria

Lab. de terceira parte

**Controle de Qualidade nos Tanques de Porto**

Caminhão e Vagão Tanque

Lab. de terceira parte

**Controle de Qualidade Carga – Porto de Origem**

Lab. de terceira parte

**Controle de Qualidade na Carga – Porto de Destino**

Lab. de terceira parte

# TIPOS DE ETANOL ANIDRO E ESPECIFICAÇÕES

# Tipos de Etanol Anidro

- **Etanol de biomassa – fermentação**
- **Etanol de petróleo, gas ou carvão**

- **Etanol Anidro Desnaturado**

Etanol no qual se adiciona uma substância que o torna inadequado para bebidas. Pode ser adicionado um corante.

- **Etanol Anidro Não-Desnaturado**

Etanol puro sem nenhum aditivo químico.

# Especificações para Etanol Anidro Combustível

Especificações para Etanol Anidro					
Characteristics	Unit		Brasil	ASTM	Europa
Massa Específica (20°C)	kg/m <sup>3</sup>	max.	791,5	-	
Teor de Etanol (20°C)	%m/m	min.	99,3*	-	98,7**
Teor de Etanol (20°C)	%v/v	min.	99,6	92,1**	
Teor de Água	%v/v (%m/m)	max.		1,0	(0,3)
Acidez total	mg/L (%m/m)	max.	30	56 (0,007)	56 (0,007)
Condutividade Elétrica	uS/m	max.	500	-	
pHe	-		-	6,5 a 9,0	?
Cobre	mg/kg	max.	0,07	0,1	0,1
Cloreto	mg/kg (mg/L)	max.	-	40 (32)	(20)
Gomas Lavadas	mg/100 mL	max.	-	5,0	
Aspecto	-		Clear	Clear	Clear
Metanol	%v/v (%m/m)	max.	-	0,5	(1)
C3-C5	%m/m	max.	-	-	2,0
Teor de desnaturante	%v/v		-	1,96 a 5,0	
Enxofre	mg/kg	max.	-	30	10
Sulfato	mg/kg	max.	-	4	
Fósforo	mg/L	max.	-	-	0,5
Material não-volátil	mg/L	max.	-	-	100

\* Densimetria

\*\* Cromatografia a gás

ASTM International - D4806-06c Europe - Draft prEN 15376 (March 2006)

98,7 - Etanol + Alcoóis saturados superiores

# Outras Especificações (1)

PROPERTIES	SPECIFICATION / UNITS	METHOD
Alcohol Strength	minimum 99.4% weight	ASTM D5501
- Ethanol	minimum 98.4 %wt	
- Methanol	Maximum 0.6 % wt	
water content	0.6% weight max	ASTM D1744
Higher alcohols	max 200g/hl (= max 0.25% weight)	ASTM D5501
Acidity as acetic acid	max 100 ppm	ASTM D1613
<b>Chlorure</b>	<b>max 10 ppm</b>	<b>IMPCA-002</b>
<b>Esters</b>	<b>max 50 g/hl (= max 0.06% weight)</b>	<b>CEE.L.130</b>
<b>Aldehydes</b>	<b>max 50 g/hl (= max 0.06% weight)</b>	<b>CEE.L.130</b>
Sulfur	max 10 ppm (= max 0.001 % weight)	ASTMD-3961
Cyclohexane	max 20 ppm (= max 0.002 % weight)	ASTM D3054
Benzene	max 10 ppm (= max 0.001 % weight)	ASTM D4534
Iron	Max 1 ppm	
<b>pHe</b>	<b>&lt; 7.5</b>	
Suspended matters	Free	
Non volatiles	Max 50 ppm	

# Especificação de Cliente e Certificado

Analysis	Specification	Methodology	Unit	Results
<b>Ethanol</b>	<b>99,5 Min</b>	<b>ASTM D 5501</b>	<b>Vol %</b>	<b>99,4 *L</b>
Methanol	0,5 Max	GLC	Vol %	0,0069
Solvent - washed gum	5,0 Max	ASTM D-381	mg/100mL	1
Water	1,0 Max	ASTM E 203	Vol %	0,554
Chloride Content	32 Max	ASTM D-512	mg/L	< 1
Copper content	0,10 Max	ASTM D 1688	mg/kg	< 0,05
Acidity (Acetic acid)	0,007 Max	ASTM D 1613	Wt %	0,0011
pH	6,5 to 9,0	ASTM D 6423	--	6,5
Sulphur	10 Max	ASTM D 3120	ppm	3
Sulphates	4 Max	Turbidimetric	ppm	< 1
Appearance	Clear	Visual	--	Clear

# COMENTÁRIOS SOBRE AS ESPECIFICAÇÕES

# Especificações para Etanol Anidro Combustível

## “Tradução Técnica” é necessária

- ✓ Unidades em volume e massa – para etanol é uma grande diferença, cerca de  $\pm 20\%$ .
- ✓ Unidades expressas em %, mg/L, mg/100mL, hectolitres, ppm(?), ppm mass(?).
- ✓ Vários métodos para o mesmo parâmetro.

# Estas Características são Necessárias?

- **pHe (in 99,7% v/v)**
- **Metanol (0.5% v/v)**
- **Alcoóis C3-C5 (2.0% v/v)**
- **Fósforo (0,5 mg/kg)**
- **Enxofre (50, 10, 2 ,1 mg/kg)**
- **Gomas lavadas (5 mg/100 mL)**

**Qual a relevância?**

**Existem Pesquisas? Trabalhos técnicos?**

# Etanol Anidro - pHe

## Medida do pH

- pH é medido em água para indicar possível corrosão.
- Corrosão devida ao etanol é insignificante.
- “Steel underground storage tanks have been tested and found to be compatible with ethanol and methanol fuel blends”.

Compatibility of Steel with Oxygenated Fuels.  
Wayne B. Geyer. Steel Tank Institute. 16th Annual  
ILTA Conference, JUNE 10-11, 1996.

# Etanol Anidro - pHe

- Qual o significado?
- A medida é estável e reprodutível?
- O eletrodo de medida é disponível para todos?

No Brasil, pH não é especificado para etanol anidro (25% na gasolina), mas somente para etanol hidratado usado nos carros a álcool ou flexfuel.

Nenhum problema de corrosão tem sido informado pela indústria automobilística

# Corrosão

- **Todos os tanques para etanol anidro e hidratado, no Brasil, são de aço carbono.**
- **A vida útil é de mais de 20 anos.**
- **Não existem informações de vazamentos ou perda de etanol por corrosão**
- **Nenhum cuidado especial é necessário.**

# Etanol Anidro – Metanol e C3-C5

- Qual é a influência negativa do metanol (0,5% v/v) e de C3-C5 (2,0% v/v) no etanol combustível?
- No Brasil não são especificados, mesmo para etanol hidratado usado diretamente como combustível.
- Estes compostos contêm C, H e O e queimam da mesma maneira que o etanol.
- Nenhum problema é informado pela indústria automobilística.

# Etanol Anidro– Metanol e C3-C5

“A presença de aldeídos, esterres, e outros alcoóis com teores 4, 13 e 20 vezes maiores que o etanol hidratado padrão de emissões, não apresentaram diferenças significativas no teor das emissões nos gases de exaustão

• **Influência nas emissões veiculares do teor de aldeídos, esterres e alcoóis superiores e gasolina no etanol hidratado combustível.** Laerte Graner e Maurício C. Carmona. Volkswagen Emission Laboratory.

# Teor de Componentes na Mistura de Combustível

Componentes presentes na mistura em mg/L de combustível

Características	E5			E85		
	5L/100L			85L/100L		
	Brasil	ASTM	Europa	Brasil	ASTM	Europa
%Etanol	5	5	5	85	85	85
Teor de água (KF)	250	500	120	4.250	8.500	2.040
Acidez total	1,5	2,8	2,8	26	48	48
Cobre	0,003	0,004	0,004	0,05	0,07	0,07
Cloreto		1,6	1,0		27,2	17,0
Gomas lavadas		2,5			42,5	
Metanol		250	395		4.250	6.715
C3-C5			790			13.430
Enxofre		1,2	0,4		20,2	6,7
Sulfato		0,2			2,7	
Fósforo			0,03			0,43
Mat. Não-volátil			5,0			85
<b>Total (mg)</b>	<b>252</b>	<b>758</b>	<b>1.314</b>	<b>4.276</b>	<b>12.890</b>	<b>22.342</b>

# Possível Caminho

**Áreas de convergência: EUA, EU, e Brasil**

- Densidade
- Teor de álcool por densimetria
- Acidez
- Condutividade Elétrica
- Cobre
- Aspecto

**Áreas de divergência: EUA, EU, e Brasil**

- % Álcool por Cromatografia
- Água
- Desnaturante
- Sulfatos
- Cloreto
- Enxofre
- Fósforo
- Metanol
- C3-C5
- pHe
- Gomas/Não-voláteis

# Etanol Anidro Não-Desnaturado

## Proposta de Especificação para Discussão

Características	Unidade		Valor	Métodos
Massa Específica @ 20°C	kg/m <sup>3</sup>	max.	790,8	NBR 5992 / ASTM D 4052
Teor alcoólico @ 20°C	%m/m	min.	99,5*	NBR 5992 / ASTM D 4052
Teor Alcólico @ 20°C	%v/v	min.	99,7*	NBR 5992 / ASTM D 4052
Teor de água	%m/m	max.	0,5	ASTM E203 / E1064
Acidez total	mg/L	max.	30	NBR 9866 / ASTM D 1613-06
Condutividade Elétrica	uS/m	max.	500	NBR 10547
Cloreto	mg/kg	max.	1	NBR 10894, ASTM D 7319-07, ASTM D 7328-07e1
Aspecto			Clear	Visual
Enxofre	mg/kg	max.	10	ASTM D 2622, D 3120, D 5453, D 6428
Sulfato	mg/kg	max.	4	NBR 10894, ASTM D 7319-07, D 7328-07e1

Os métodos de testes e unidades devem ser homogêneos e validados

# Qualidade de Etanol Anidro – 2006/2007

Resultados médios em 99 amostras de 28 Destilarias  
Região de São Paulo

Características	Unidade	mValor	Média	MValor
Acidez Total	mg/L	4,8	10,8	29,6
Cloreto	mg/kg	< 0,1	0,2	0,3
Cobre	mg/kg	< 0,01	0,07	0,07
Condutividade	uS/m	9	69	346
pH CTC		2,7	6,8	7,9
pH Lab. Destilaria		1,4	5,9	7,9
Sódio	mg/kg	< 0,1	0,4	1,2
Sulfato	mg/kg	< 0,2	1	8,1
Metanol	mg/L	6,2	36,3	99,1
C3-C5	mg/L	33,7	649,8	2551,8

# MÉTODOS

# Métodos de Testes para Etanol Anidro

Características	Brasil	ASTM	Europa
Massa Específica (20°C)	NBR 5992 / ASTM D 4052	-	-
Teor de Etanol (20°C)	NBR 5992 / ASTM D 4052	-	-
Teor de Etanol (20°C)	ASTM D 4052	ASTM D 5501	EC/2870/2000 Method B
Teor de Água	-	ASTM E 203	prEN 15489
Acidez total	NBR 9866 / ASTM D 1613	ASTM D 1613-06	prEN 15491
Condutividade Elétrica	NBR 10547	-	-
pHe	-	ASTM D 6423	?
Cobre	NBR 10893	ASTM D 1688A	prEN 15488
Cloreto	-	ASTM D 7319-07, D 7328-07e1	prEN 15484 / 15492
Gomas Lavadas	-	ASTM D 381	-
Aspecto	Visual	Visual	Visual
Metanol	-	ASTM D 5501	EC/2870/2000, EN 1601 / EN 13132
C3-C5	-	-	EC/2870/2000 EN 1601 / EN 13132
Enxofre	-	ASTM D 2622, D 3120, D 5453, D 6468	prEN 15485 / 15486
Sulfato	-	ASTM D 7319-07, D 7328-07e1	-
Fósforo	-	-	prEN 15487
Material não-volátil	-	-	EC/2870/2000 , method II

ASTM - American Society of Testing Materials

NBR - Associação Brasileira de Normas Técnicas

EC - European Community

EN - European Norms / prEN - Draft method

# Métodos de Testes para Etanol Anidro

## Comentários

- ✓ Métodos desenvolvidos para outra matriz são usados para etanol. Quem testou?
- ✓ Métodos para etanol desnaturado são indicados para etanol não-desnaturado – Desnecessários.
- ✓ Tabelas e temperaturas (15°C, 15,56°C, 20°C) para massa específica são diferentes.– IUPAC, OIML, in air, in vacuum.

# Métodos de Testes para Etanol Anidro

## Comentários

- ✓ Não existem resultados de validação e comparação entre os métodos, para conhecer possíveis diferenças.
- ✓ Repetibilidade e reprodutibilidade não são conhecidas para todos os métodos.
- ✓ Incerteza não são conhecidas.
- ✓ Necessidade de instrumental especial para execução

# Medidas Simples

- **Pode ser executado em quase todos os laboratórios sem equipamentos especiais e técnicos com formação superior.**
- **Baixo custo para implantação e de manutenção e fácil calibração.**
- **Fácil validação.**
- **Usados facilmente para controle de processo e do produto.**

# Medidas Complexas

- **Realizadas em laboratórios bem equipados com instrumentos especiais e técnicos bem treinados.**
- **Alto custo para implantação e manutenção e calibração especial.**
- **Equipamento usado apenas para o controle do produto, sem qualquer outro uso para o processo. Baixo retorno do investimento.**
- **Difícil de validar.**

# Trabalhos em Execução

# Trabalhos em Execução

- **Revisão das Normas de Métodos Brasileiros para Etanol - ABNT**
- **Produção de Material de Referência Certificado para Etanol – INMETRO**
- **Teste de proficiência – INMETRO**
- **Teste de proficiência com laboratórios de indústrias – CTC**
- **Protocolo para desenvolvimento da especificação – INMETRO – NIST – UNICA-IETHA – Copersucar**

# Eficiência das Determinações em Álcool Anidro e Hidratado

**A  
N  
I  
D  
R  
O**

		Nº de Anál.	Nº *	Nº **	*%	**%	Efic *	Efic **
Teor Alcoólico	(°INPM)	162	7	5	4	3	96	97
Condutividade	(µS/m)	162	3	7	2	4	98	96
Acidez	(mg/L)	158	3	7	2	4	98	96

**H  
I  
D  
R  
A  
T  
A  
D  
O**

		Nº de Anál.	Nº *	Nº **	*%	**%	Efic *	Efic **
Teor Alcoólico	(°INPM)	204	5	6	2	3	98	97
Acidez	(mg/L)	194	8	8	4	4	96	96
Condutividade	(µS/m)	202	13	13	6	6	94	94
pH		204	18	18	9	9	91	91

# Programa Interlaboratorial

Institute for Interlaboratory Studies - BIOETHANOL / INDUSTRIAL grade 2006  
36 laboratórios em 20 países

Characteristics	Determination
Acidity	is not problematic.
Inorg.Chloride	is not problematic.
Density @20°C	is problematic for some individual laboratories.
Electrical Conductivity	is problematic.
Gum	Only two participants reported a numerical result. Therefore no significant conclusions could be drawn.
pH	is problematic.
Total Sulphur	is somewhat problematic .ASTM 5453:06.
Water	is not problematic for the coulometric and titrimetric mode
Methanol	is problematic for sample 0685 and 0686. In total five results were outside the estimated reproducibility limits.

# AÇÕES NECESSÁRIAS

# Ações Necessárias

- ➡ Definir as características essenciais para o etanol anidro não-desnaturado a ser usado como mistura em combustível. **Racional**
- ➡ Definir e padronizar métodos, unidades e limites aceitáveis para cada parâmetro. **Consideração da matriz**
- ➡ Validar a metodologia para a matriz etanol. **Metrologia**
- ➡ Realizar testes interlaboratórios para conhecer a repetibilidade e reprodutibilidade dos métodos. **Confiabilidade**

# Ações Necessárias

- Para cada método complexo ou instrumental encontrar um mais simples que possa ser realizado pela indústria, mesmo com baixa exatidão, mas que sejam comparáveis entre si. **Controle de processo**
- Produzir material de referência certificado para etanol anidro. **Confiabilidade de Laboratórios**
- Qualificar laboratórios para analisar etanol com confiabilidade. **Acreditação**

# Ações Necessárias

1. Conhecer a composição do etanol anidro não-desnaturado dos diferentes países (USA, Europe and Brazil). **Banco de dados e variação**
2. Limites de qualidade obtidos por diferentes matérias-primas e processos (Cana-de-açúcar, Milho, Trigo, Beterraba, etc.). **Processos**
3. Trocar amostras dos diferentes etanóis para ser analisada pelos métodos definidos em cada especificação. **Comparação de Métodos**

**Obrigado**

José Felix Silva Junior  
UNICA / Copersucar  
[jfelix@unica.com.br](mailto:jfelix@unica.com.br)  
[jfsilva@copersucar.com.br](mailto:jfsilva@copersucar.com.br)