



1º Workshop da RBIOCOMB 

11 a 13 de julho de 2016
Oceania Park Hotel, Praia dos Ingleses
Florianópolis, SC

Materiais de referência em biodiesel

Paulo Roque Martins Silva
Inmetro/Dimci/Divisão de Metrologia Química e Térmica



Sumário

“ Introdução

- “ ISO 17025:2005

- “ NIT-DICLA-030

“ Conceitos

- “ O que é um MRC (Material de Referência Certificado)

- “ Passos para obtenção de materiais de referência

“ Experiências do Inmetro na produção de MRCs de biodiesel

- “ Colaboração NIST

- “ Projeto Biorema

- “ Produção de um MRC nacional

“ Produção de um segundo lote de MRC

- “ Necessidade do mercado

- “ Desafios



Introdução

“ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005

“ Item 5.4.5 É Validação de Métodos

“ Uso de Padrões de Referência ou de Materiais de Referência

“ NIT-DICLA-030

Rastreabilidade Metrológica na Acreditação de Organismos de Avaliação da Conformidade e no Reconhecimento da Conformidade aos Princípios da BPL

“ Item 8.3

“ OAC ou a instalação de teste deve utilizar materiais de referência certificados



A Ciência analítica precisa da Metrologia



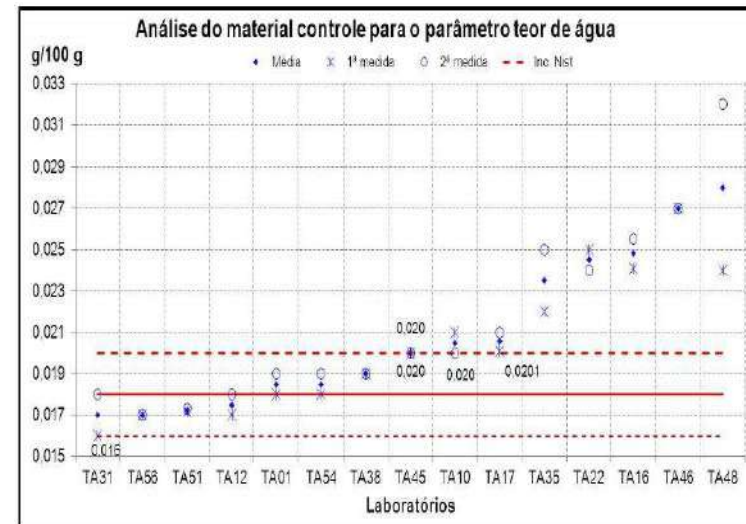
Qualidade → Controle → Medições confiáveis → **Metrologia**

A ideia do plug and play!



Análises químicas ou biológicas **não** são triviais!

✓ **CI organizada pelo Inmetro em biodiesel**
Teor de água



**Ferramentas metrológicas
são cruciais!!!**



**Materiais
de Referência**



ou



⇒ **Material de Referência:** material suficientemente **homogêneo** e **estável** em relação a uma ou mais propriedades específicas, que é suficientemente estabelecido para o seu uso em um **processo de medição**.

⇒ **Í Nome da família**



ISO REMCO

⇒ **MRC:** material de referência, caracterizado por um **procedimento válido metrologicamente** para uma ou mais **propriedades específicas**, acompanhado por um **certificado** que estabelece o valor das propriedades, sua **incerteza** associada e uma declaração da **rastreabilidade** metrológica.

Materiais de Referência

MRC

Materiais de Referência

MRC



Homogeneidade



Estabilidade

MRC



***Rastreabilidade,
Incerteza de medição
e Certificado***

MRC \Rightarrow VIM

✓ **Material de Referência Certificado:** Material de referência, acompanhado duma **documentação** emitida por uma **entidade reconhecida**, a qual fornece um ou mais **valores de propriedades** especificadas, com as **incertezas e as rastreabilidades** associadas, utilizando **procedimentos válidos**.

1ª Edição Luso-brasileira VIM - 2012



INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



ISO GUIDE 30:2015

2.3.5 reference material producer body (organization or company, public or private) that is fully Responsible for project planning and management; assignment of, and decision on property values and relevant uncertainties; authorization of property values; and issuance of a reference material certificate or other statements for the reference materials it produces.



A referência para a produção e a acreditação...



GUIDE 34



Norma: ISO 17034

**General requirements for the
competence of reference
material producers**

**ABNT ISO Guia 34:2012 – Requisitos gerais para a
competência de produtores de materiais de referência**



**ABNT ISO Guia
35:2012 Materiais de
referência - Princípios
gerais e estatísticos
para certificação (ISO
Guide 35:2006 está em
revisão)**

**ISO Guide 80:2014
Guidance for the in-
house preparation of
quality control
materials (QCMs)**

**ISO/TR 79:2015
Reference materials -
Examples of reference
materials for
qualitative properties**

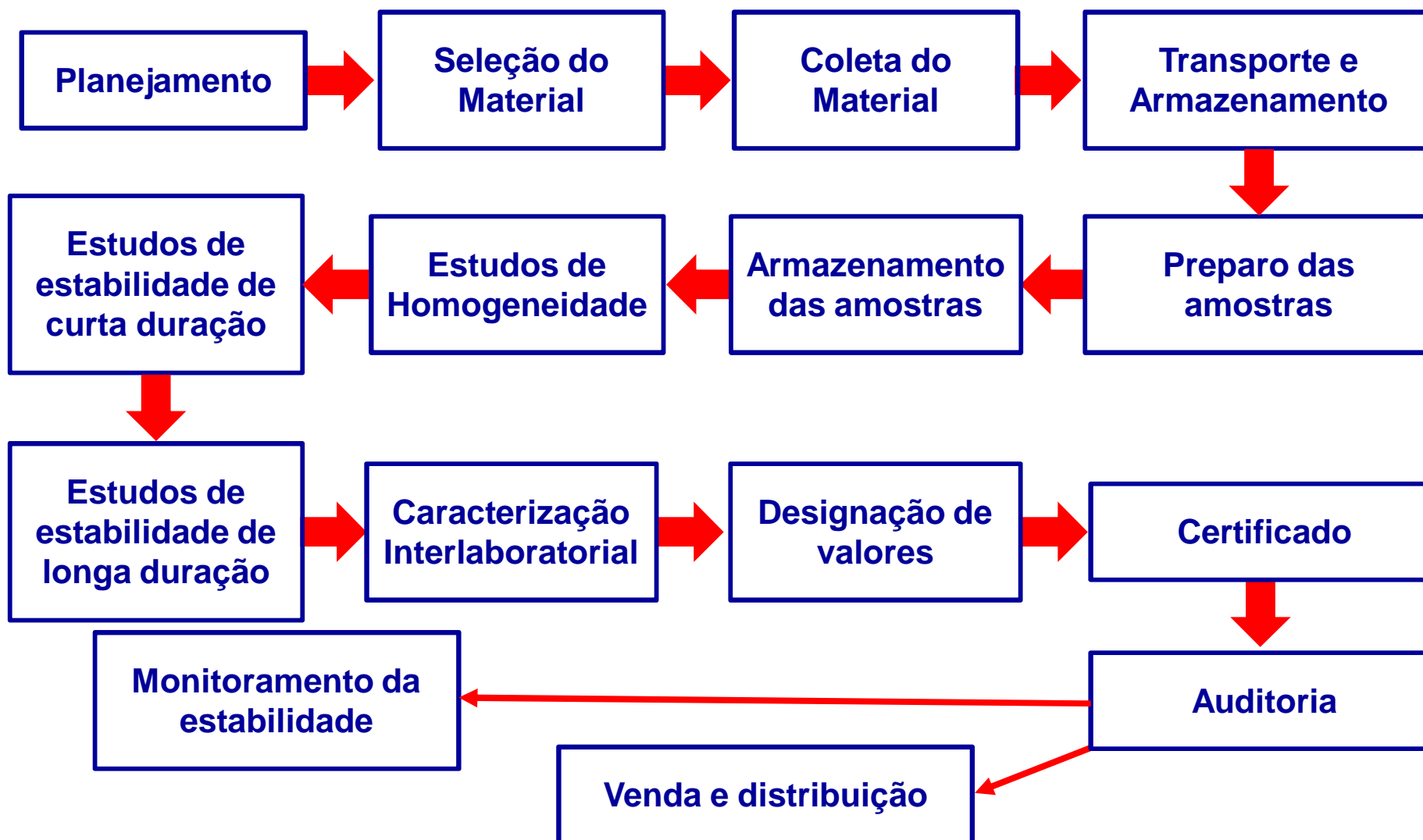
ISO Guide 30:2015 - Reference materials - Selected terms and definitions

**ISO Guide 31:2015 - Reference materials - Contents of certificates, labels and
accompanying documentation**

ISO Guide 33:2015 - Reference materials - Good practice in using reference materials



Etapas de preparação de um MRC



Rastreabilidade???

O que significa???

Como estabelecê-la???



Rastreabilidade

⇒ **Rastreabilidade metrológica: Propriedade dum resultado de medição, pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através duma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição.**

NOTA 1: a *Í referênci*al pode ser uma definição duma unidade de medida por meio de sua realização prática, ou um procedimento de medição que inclui a unidade de medida para uma grandeza não-ordinal, ou um padrão.



INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES





Rastreabilidade do Resultado de Medição

✓ Aspectos que devem estar sob controle para se estabelecer e demonstrar a rastreabilidade do resultado:

- Pureza dos reagentes, solventes e Í materiais purosÍ
- Calibração dos equipamentos e vidrarias
- Interferências no sinal da medição (ex.: cromatograma É picos)
- Técnicas estatísticas apropriadas para a realização dos cálculos
- Contaminações, perdas e falhas no processo de medição



Validação do método !!!

(ISO GUIDE 35:2006 É Item 9.2)



Certificado de Material de Referência

Identificação do Item

MRC: Etanol Hidratado Combustível

DIMCI 1453/2015

Número do Certificado

Certificador: Divisão de Metrologia Química (Dquim)
Divisão de Metrologia Mecânica (Dimec)

Rastreabilidade Metrológica

Os valores certificados dos parâmetros acidez total e pH possuem rastreabilidade metrológica garantida por uso de materiais de referência certificados e equipamentos calibrados. O parâmetro de condutividade eletrolítica é garantido por meio da caracterização do MRC realizada no sistema primário de condutividade eletrolítica. O valor certificado para o parâmetro de massa específica é fornecido por um densímetro digital rastreado ao sistema primário (de pesagem hidrostática), e por um picnômetro (calibrado pelo método gravimétrico).



Certificado de Material de Referência

DIMCI 1862/2014
Número do Certificado

Identificação do Item

MRC: Biodiesel de soja – parâmetro teor de água

Certificador: Divisão de Metrologia Química (Dquim)

Numeração do Lote: MRC 8307.0001

Código do Serviço: 8307

Metodologia Analítica

O teor de água em biodiesel foi determinado por titulação Karl Fischer coulométrica com solução de Hydranal coulomat AG, um eletrodo de geração de corrente de 400 mA e um eletrodo indicador de platina. A faixa de tensão aplicada foi de 50 a 70 mV. A titulação foi iniciada após a estabilização do equipamento com um *drift* de 20 µg/min em 120 s. As temperaturas utilizadas para a extração de água das replicatas das amostras foram de 140 °C e o valor de massa alvo adotado foi de 2,5 g.

A metodologia supracitada foi a utilizada pelo Laboratório de Análise Orgânica do Inmetro.

Rastreabilidade Metrológica

O valor certificado para o parâmetro teor de água possui rastreabilidade metrológica pelo uso das técnicas de titulação Karl Fischer coulométrica e gravimetria.



Experiências do Inmetro na produção de MRCs de biodiesel

“ Colaboração NIST/ INMETRO

“ SRM 2772 e SRM 2773 (2009)

“ Inmetro participou na caracterização dos materiais

“ 9 parâmetros



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 2772

B100 Biodiesel (Soy-Based)

Certified Values: Certified mass fraction values for eight fatty acid methyl esters and water are provided in Tables 1 and 2, respectively. Certified values for density at 20 °C and kinematic viscosity at 20 °C, 30 °C, and 40 °C are provided in Table 3. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or taken into account [1]. The certified values are based on the agreement of results obtained at NIST using one or more analytical techniques and additional results from the National Institute of Metrology, Standardization, and Industrial Quality (INMETRO), Brazil and Cannon Instrument Company (State College, PA) using different analytical techniques.



INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



Experiências do Inmetro na produção de MRCs de biodiesel

- “ Projeto BIOREMA (Reference Materials for Biofuel Specifications)
Objetivo: Comparar os resultados obtidos dos laboratórios participantes com os valores de referência dos MRCs preparados.
- “ MRC de biodiesel de Colza
 - “ 6 INM (Institutos Nacionais de Metrologia) participaram da caracterização



Experiências do Inmetro na produção de MRCs de biodiesel

” Produção de um lote de MRC de biodiesel de soja nacional
” 11 parâmetros avaliados

” Glicerina Livre
” Monoglicerídeos
” Diglicerídeos
” Triglicerídeos
” Glicerina Total
” Ésteres totais

” Estabilidade Oxidativa
” Índice de Iodo
” Índice de Acidez
” Teor de Água
” Massa Específica

Experiências do Inmetro na produção de MRCs de biodiesel

- “ Produção de um lote de MRC de biodiesel de soja nacional
 - “ Ao fim do período de estabilidade de longa duração
 - “ 3 parâmetros estáveis
 - “ Teor de Água
 - “ Massa Específica
 - “ Índice de Acidez

- “ Após Caracterização Interlaboratorial
 - “ 1 parâmetro certificado
 - “ Teor de Água





Certificado de Material de Referência

DIMCI 1862/2014
Número do Certificado

Identificação do Item

MRC: Biodiesel de soja – parâmetro teor de água

Certificador: Divisão de Metrologia Química (Dquim)

Numeração do Lote: MRC 8307.0001

Código do Serviço: 8307

Valor Certificado

O valor certificado com a sua respectiva incerteza expandida, para um nível de confiança de aproximadamente 95% ($k=2$) [4], está discriminado abaixo:

Teor de água: $(0,068 \pm 0,006)$ % m/m

Este valor certificado foi obtido com os resultados do Laboratório de Análise Orgânica da Divisão de Metrologia Química do Inmetro e os resultados dos laboratórios que participaram da Comparação Interlaboratorial em Biodiesel, organizada com o propósito de certificar este material de referência. Os laboratórios cujos resultados foram considerados aptos para entrarem no cálculo do valor certificado foram aqueles que declararam o seu método de medição como validado e que forneceram resultados válidos para a análise do material controle NIST SRM 2772 utilizado na comparação. A lista destes laboratórios é apresentada a seguir:

Próximos Passos

- “ Produção de um 2º lote de MRC de biodiesel
 - “ Necessidades do Mercado?
 - “ Os parâmetros estudados anteriormente são suficientes?
- “ Desafios
 - “ Biodiesel
 - “ Orçamento
 - “ Vendas



Próximos Passos

Código do Serviço	Descrição Para obter mais informações sobre um MRC, clique em sua descrição.	Apresentação	Quantidade desejada (somente números)
8307	MRC de Biodiesel de Soja - Parâmetro Teor de água Sem Previsão de Disponibilidade	5 ampolas de 10 mL	NÃO DISPONÍVEL
8298	MRC de BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (orto-, meta- e para-) em metanol Sem Previsão de Disponibilidade	5 ampolas de 1,5 mL	NÃO DISPONÍVEL
8653	MRC de Cachaça - Contaminantes Organicos (metanol, butanol, 2-butanol, propanol e isobutanol) Sem Previsão de Disponibilidade	Frasco com 6 mL	NÃO DISPONÍVEL
8637	MRC de Captopril Sem Previsão de Disponibilidade	Frasco com 500 mg	NÃO DISPONÍVEL
8507	MRC de Carbamato de Etila em solução hidroalcoólica Sem Previsão de Disponibilidade	Frasco com 6 mL	NÃO DISPONÍVEL
8117	MRC de Cloreto de Potássio Sem Previsão de Disponibilidade	Frasco com 25 g	NÃO DISPONÍVEL
8937	MRC de Diclofenaco Sódico Sem Previsão de Disponibilidade	Frasco com 500 mg	NÃO DISPONÍVEL
8897	MRC de Dióxido de Carbono em Nitrogênio Sem Previsão de Disponibilidade	Cilindro de alumínio com volume hidráulico de 5 L	NÃO DISPONÍVEL
8634	MRC de Emissões Automotivas em Nitrogênio Sem Previsão de Disponibilidade	Cilindro de alumínio com volume hidráulico de 5 L	NÃO DISPONÍVEL



**Obrigado a todos pela
atenção!**

Paulo R. M. Silva
prsilva@inmetro.gov.br



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

