



INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA



Estabilidade ao Armazenamento de Biodiesel e Misturas com o Óleo Diesel

Conceitos & Estudos em Andamento

Eduardo Cavalcanti
Divisão de Corrosão & Degradação
Laboratório de Corrosão

Programa de Formação de RHs da ANP
PEng^a Mecânica COPPE/UFRJ
Rio de Janeiro, 29 de outubro de 2010

Tópicos

- Antecedentes & Conceitos
- Estabilidade ao Armazenamento
- Relato dos Estudos em Andamento
- Conclusões & Desdobramentos



Histórico de Atuação do INT



1925 - 1ª experiência no país de utilização de etanol como combustível veicular – Validação do uso de etanol (70 °GL)



1975 - Proálcool – Estudos de adição de 20% de etanol anidro

1977 – Estudos pioneiros de produção de etanol a partir da mandioca

1980 – Controle da Corrosão na Produção e Uso do Álcool Combustível

2007 + : Bioetanol – Produção de Etanol por hidrólise enzimática da biomassa de cana de açúcar (bagaço de cana)



Histórico - Biodiesel



1977- Projeto FINEP – Testes em ônibus urbanos CTCRio com misturas ternárias: diesel + etanol <3% + óleo vegetal <20%

1980 - São destacadas as vantagens de se utilizar ésteres ao invés de óleos vegetais puros

Década de 80 – Programa OLEOS VEGETAIS



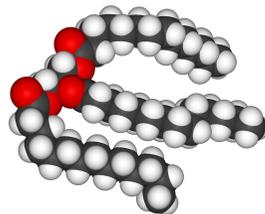
Biodiesel

Biodiesel - Combustível composto de alquil esteres de ácidos graxos de cadeia longa /metil ou etil esteres de cadeia longa (ANP)

Biodiesel - Pode produzido a partir de matérias graxas como óleos e gorduras vegetais e animais ou de resíduos graxos de biomassa

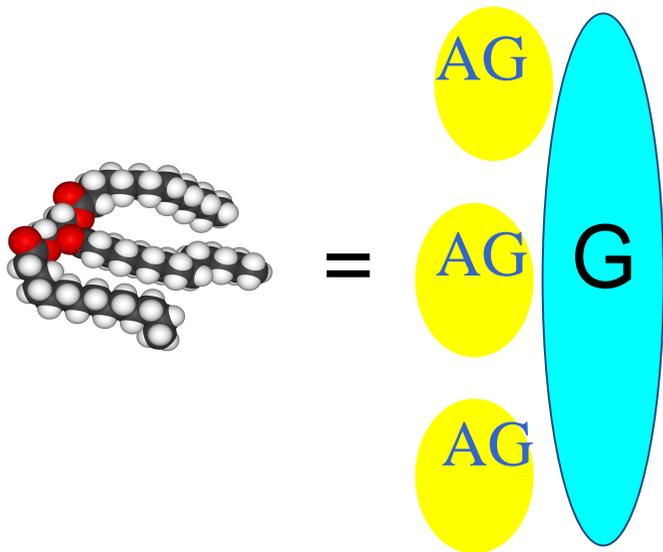
Principal Matéria Prima: Gorduras – Definição Webster Dictionary para Gorduras : “**esteres ricos em energia** encontrados naturalmente em animais e em plantas na natureza que são solúveis em solventes orgânicos como álcool, éter, etc. mas não em águas”

Gorduras – Consistem da união de três moléculas de ácido graxo esterificadas com uma molécula de glicerol, formando uma estrutura conhecida como triacilgliceróis ou triglicerídios (TAGs)



TAGs – podem ser utilizados como fontes de energia (bio ou agroenergia)

Triacilgliceróis ou Triglicerídeos (TAGS)



TGAS = Ácidos Graxos + Glicerol

- ✓ Óleos podem apresentar de 1 a 4 insaturações (duplas ligações na cadeia carbonica)
- ✓ Dependendo do tipo de óleo: predominam diferentes tipos de AGs
- ✓ AG saturados (SFA): láurico, palmítico
- ✓ AG moinsaturados (MUFA): oleico
- ✓ AG polinsaturados (PUFA): linoleico, linolenicos

Óleos Vegetais



Óleo de Soja: Principal matéria prima hoje disponível no mercado e c/ estrutura logística p/ fabricação de biodiesel no país

Composto de 11 AGs: 5 principais AGs c/ teores > 0,5%



AG Linoleico (54,5%): C18:2 -----=-----=

AG Oleico (22,3%): C18:1 -----=-----

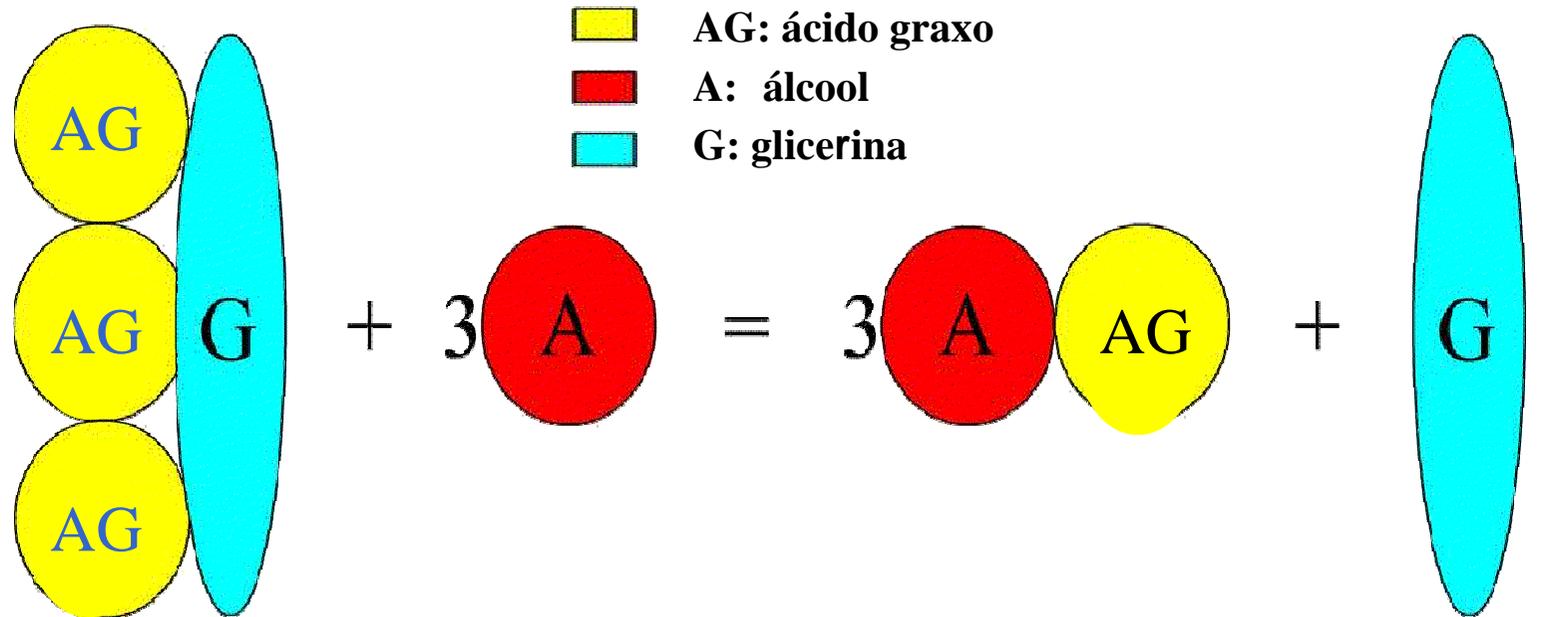
AG Linolenico (8,3%): C18:3 -----=-----=

AG Palmítico (10,5%): C16:0 -----

AG Estearico (3,2%): C18:0 -----

Produção de Biodiesel a partir de Óleos Vegetais

Processo mais comum: Alcoólise Metanólica ou Transesterificação Metílica



Óleo Vegetal

(ésteres derivados
de ácidos graxos, e.g. óleo de soja)

3 Álcool

(metanol)

3 Biodiesel

(éster metílico
de soja)

Glicerina



Diesel vs Biodiesel

- Molécula do biodiesel: similaridades c/ a do diesel mineral
- Apresenta entretanto algumas diferenças importantes, com implicações no seu comportamento e desempenho

Diesel

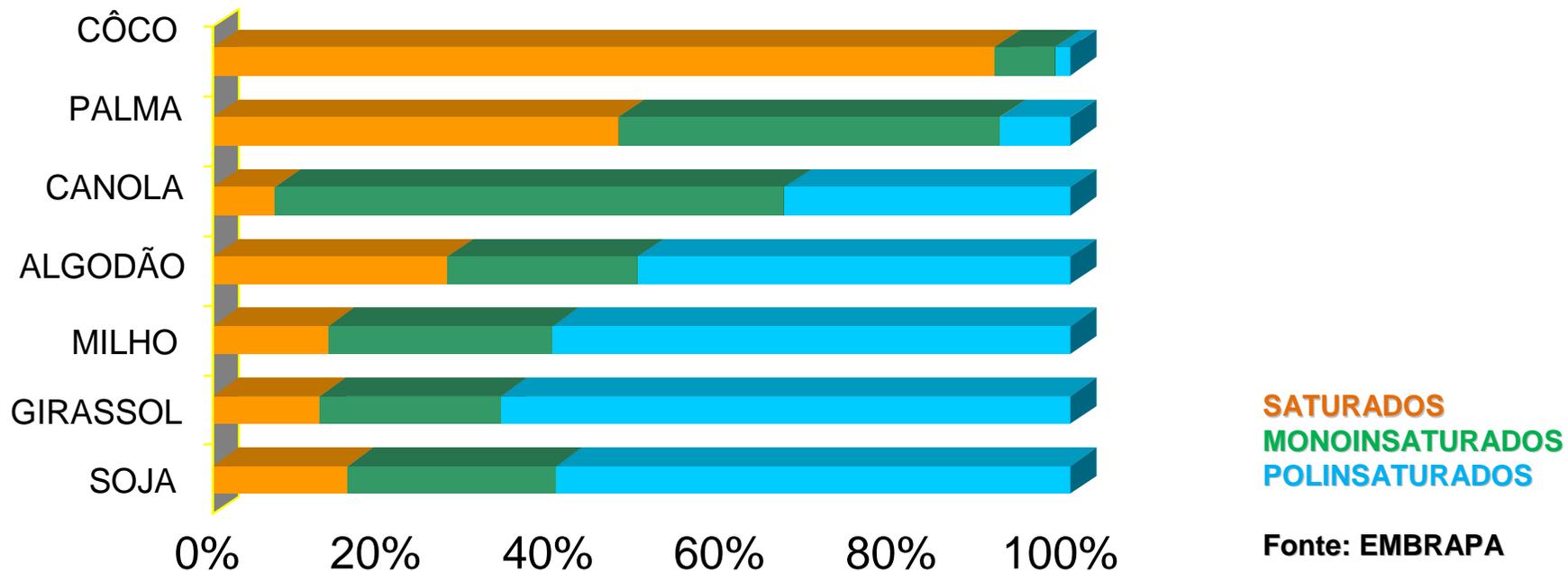
30/35% H-C aromáticos
65/70% parafínicos
Cadeias C10-C16 (+ curtas)
Livre de oxigênio
Presença de S
Maior estabilidade
Menor lubrificidade

Biodiesel

100% ésteres alquílicos
Cadeias C14- C22 (+longas)
Duplas ligações
11% de oxigênio
Ausência de S
Maior poder de solvência
Maior higroscopicidade



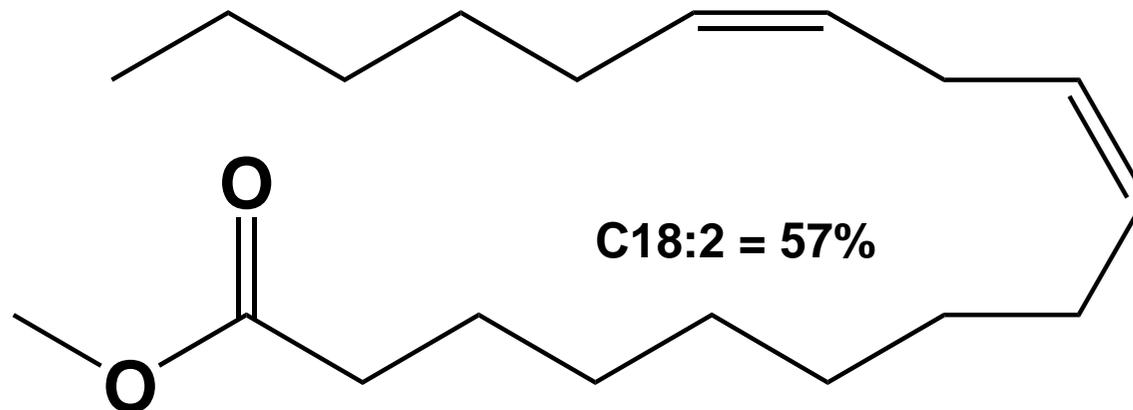
Composição dos Óleos Vegetais



Quanto maior o grau de insaturação das cadeias carbônicas presentes na matéria-prima, menor o ponto de fusão e maior a tendência à oxidação

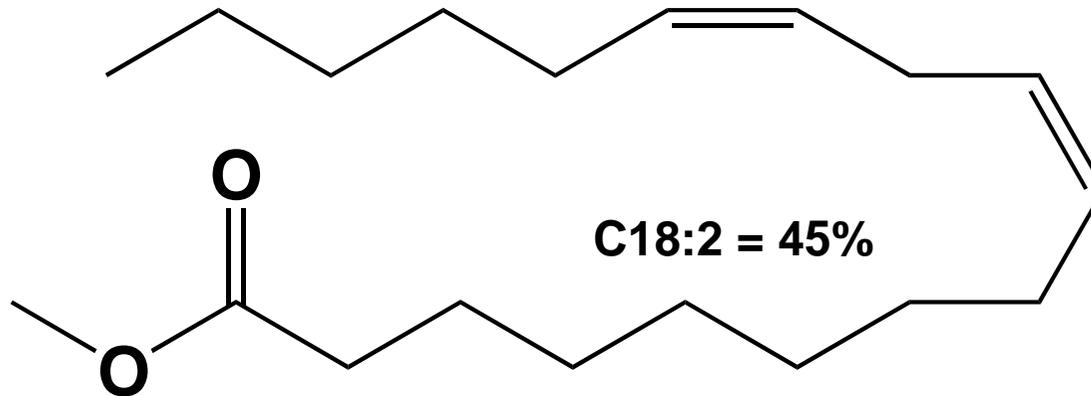


BIODIESEL DE GIRASSOL





BIODIESEL DE ALGODÃO



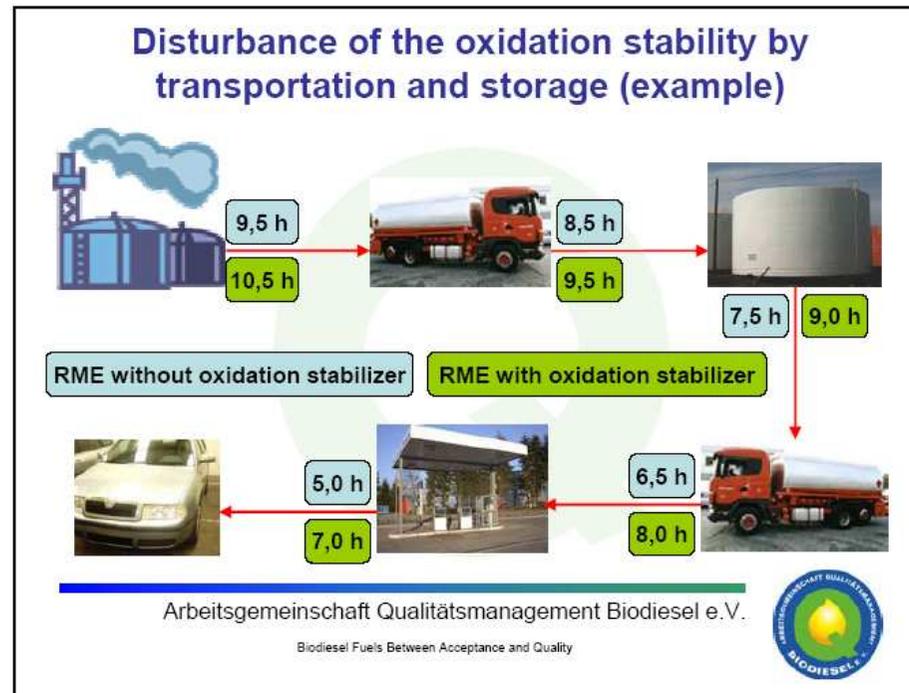
Qualidade do Biodiesel (B100) Experiência Alemã

-  Pioneirismo: Produção de FAME (a partir da colza)
- Venda direta aos postos
- A partir de 2001: crescente nº de relatos de problemas (corrosão, entupimentos, borras, depósitos e vazamentos em sistemas de alimentação, sistemas de injeção & bombas injetoras de alta pressão, etc.)



- Danos a imagem do produto
- Maior conscientização da importância da qualidade
- Criação da AGQM (Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V)
- Desenvolvimento de trabalhos de assistência tecnológica e de P&D integralmente custeados pelo setor ou em parceria com o governo alemão
- Projetos em parceria com a Associação de Petróleo e Gás da Alemanha

Exemplo Alemão



Caso Brasileiro :

São desconhecidas a evolução do Índice de Estabilidade Oxidativa (IEO) ou Período de Indução (PI) e do Teor de Água após a emissão do certificado de qualidade, bem como a evolução de demais parâmetros físicos e químicos de interesse ao longo de todos os elos da cadeia, ou seja, desde o fabricante (B100) até a completa queima da mistura B5 no interior do motor do veículo!

Estabilidade ao Armazenamento

É definida como a relativa resistência à mudanças químicas e físicas de um combustível durante o armazenamento

Principais Agentes e Fatores Intervenientes:

1. **Umidade do Ar – Efeito hidrolítico (água dissolvida, água livre e acidificação)**
2. **Oxigênio do Ar – Efeito oxidativo**
3. **Calor – Efeitos Térmicos (Contínuos e Intermitentes)**
 - 3.1 **Gradientes Térmicos: vinculados a intensidade e a velocidade do efeito**
4. **Luz Solar – Efeitos foto-oxidativos**
5. **Natureza dos recipientes e componentes que entram em contato**
Metais e Ligas Metálicas & Materiais Poliméricos
6. **Natureza do Fluxo & Tempo de Residência**
7. **Tipo de Tancagem & Procedimentos de Logística, Manuseio e Estocagem**



Estabilidade ao Armazenamento

Conceito amplo: congrega 5 tipos modalidades

1. Hidrolítica

2. Oxidativa

3. Térmica

3.1 $\uparrow\downarrow T$ na ausência de choque térmico (periodos longos & $T < 49^\circ\text{C}$) – Ditada pela ação do intemperismo local : sol & chuva
i.e. combustível sofre o efeito apenas da temperatura e da umidade : água dissolvida e água livre

3.2 $\uparrow T$ na presença de choque térmico (brandos e intensos)

3.3 $\downarrow T$ – fluxo a frio

4. Microbiana

5. Foto-oxidativa



Biodiesel & Misturas/Estabilidade, Armazenamento & Problemas Associados/Pontos de Partida a Considerar

Maior higroscopicidade do biodiesel em relação ao diesel A

Elevada tendência à oxidação do biodiesel

**Diferenciada em função da matéria prima: e.g. insaturações
processo de fabricação,
teor de umidade,
presença de cátions metálicos de transição,
temperatura,
luz e teor de antioxidantes preexistentes**



Biodiesel & Misturas/Estabilidade, Armazenamento & Problemas Associados/Pontos de Partida a Considerar

Maior solvência do biodiesel em relação ao diesel A

Variação de algumas características físicas e químicas em função do tempo de estocagem: e.g. aspecto, % água, densidade, viscosidade, IEO, contaminação metálica, contaminação microbiana, sólidos, etc.

Comportamentos diferenciados em função do tempo:

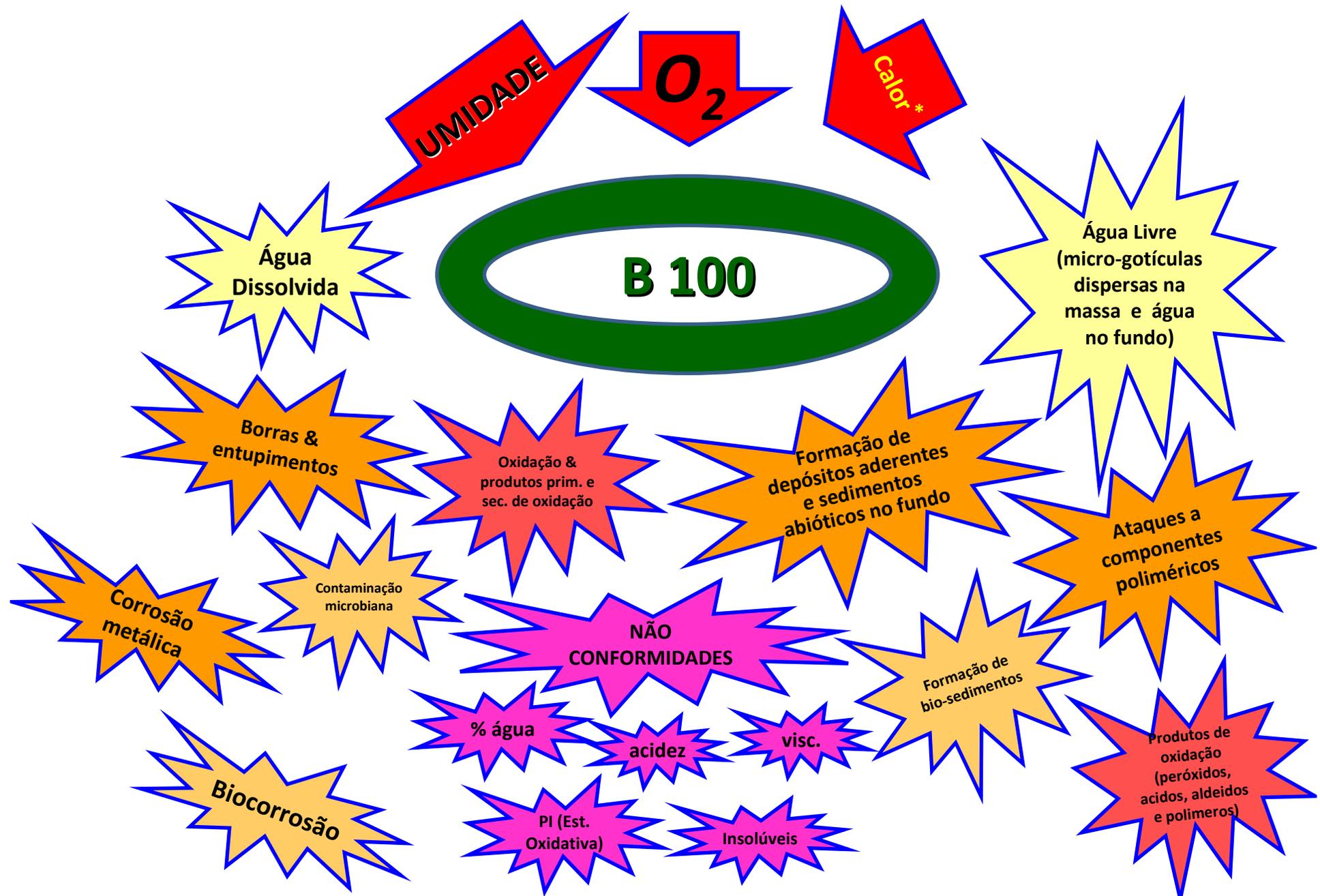
t_0 : por ocasião da emissão do certificado de qualidade por parte do produtor)

$t_{30\text{dias}}$: ao longo dos elos de transporte, distribuição e estocagem/ **Res ANP 07/2009 Art 4° § 3 Previstas medições de densidade, % água, acidez & IEO**

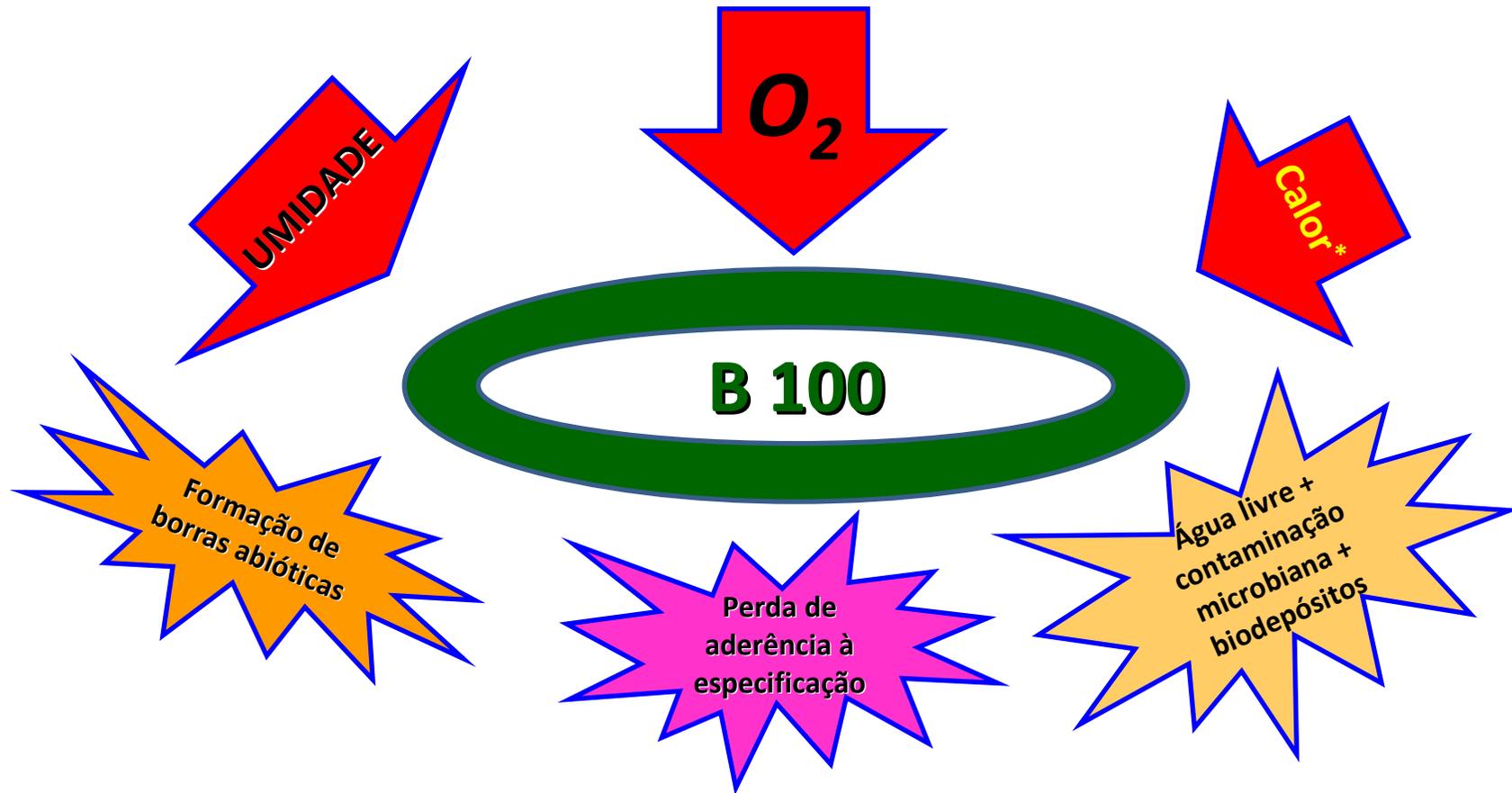
$t_{>30\text{dias}}$: incorporam-se alterações ao longo dos elos adicionais de revenda & varejo até a queima pelo consumidor



INSTABILIDADES HIDROLÍTICA E OXIDATIVA E SUAS IMPLICAÇÕES



INSTABILIDADES HIDROLÍTICA E OXIDATIVA E SUAS IMPLICAÇÕES



OBS: Necessidade de se avaliar % de água, formação de insolúveis (depósitos e borras abióticas), acidez, viscosidade, condensação no topo, água dissolvida, turbidez e de nível de água livre no fundo, filtros, contaminação microbiana e formação de bio-depósitos (borras microbianas: fungos, leveduras e bactérias)

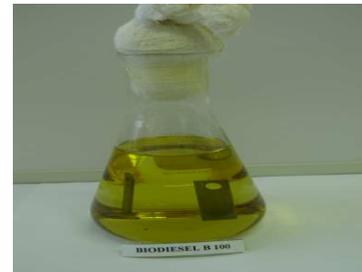
Biodiesel/Em resumo

- **Elevada solvência & reatividade superior em relação ao Diesel**
 - ✓ **Solvência intrínseca aos ésteres alquílicos: dissolvem determinados polímeros, elastômeros e borrachas, como as naturais e as nitrílicas, dependendo da composição**
 - ✓ **+ reativo quando em contato com:**
 - Ar → oxidação introduz alterações significativas**
 - Umidade → baixa estabilidade hidrolítica/dependo da matéria prima: 30X mais higroscópico**
 - Calor → choque térmico**
 - Luz → foto-oxidação**
 - Metais → catalise dos processos oxidativos**
- **Biodiesel: Baixa estabilidade ao armazenamento**



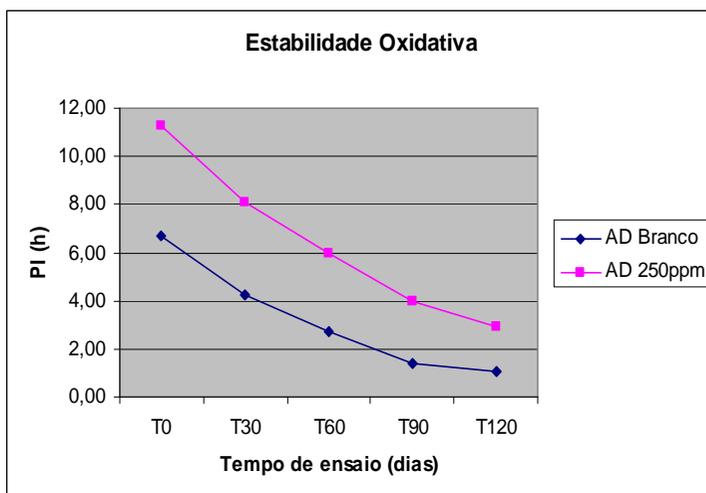
Trabalhos em andamento

- Perfil da estabilidade ao armazenamento do biodiesel metílico de soja em frascos de vidro
- Perfil de estabilidade ao armazenamento de biodiesel e misturas em recipientes de aço
- Perfil de estabilidade ao armazenamento de biodiesel e misturas em mini-tanques de aço



Estudo 1) Perfil da estabilidade ao armazenamento do biodiesel metílico de soja sem e com 250ppm de aditivo antioxidante durante 120 dias de armazenamento em frascos de vidro

Tempo	AD Branco	AD 250ppm
T0	6,72	11,28
T30	4,25	8,09
T60	2,69	5,94
T90	1,37	3,98
T120	1,09	2,95

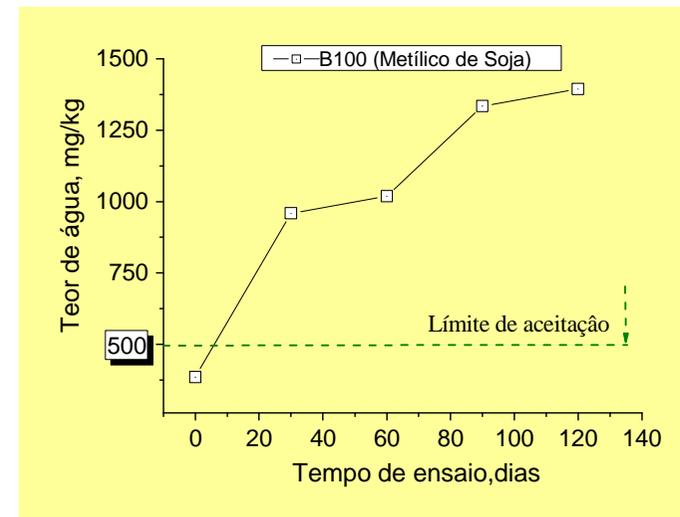
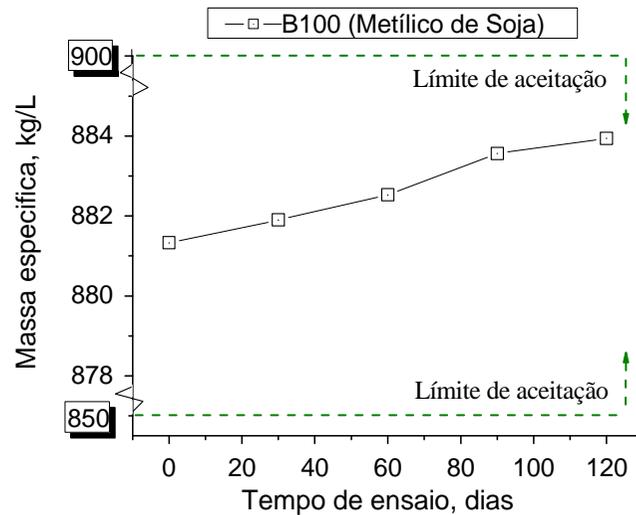
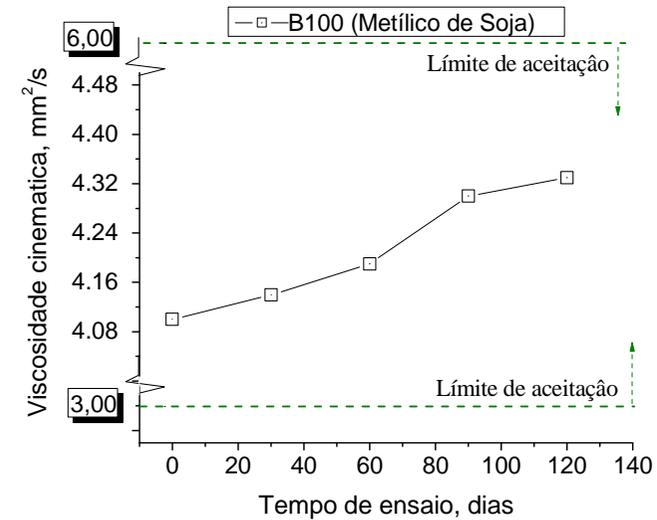


**Armazenamento
em frascos de vidro
Ambiente abrigado**

Comportamento frente a oxidação acelerada: Ensaio BS EN 15751:2009, tb conhecido como Ensaio Rancimat

Estudo 1) Evolução do % de água, densidade e viscosidade como tempo de estocagem em frascos de vidro

Tempo	Viscosidade cinemática, mm ² /s B100(MS)	Massa específica, kg/m ³ B100(MS)	Teor de água, (mg/kg) B100(MS)
T0	4.10	881.33	385.50
T30	4.14	881.90	959.10
T60	4.19	882.53	1018.40
T90	4.30	883.56	1334.40
T120	4.33	883.94	1394.40



Estudo 2) Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja (BMSO) em recipientes de aço com espaço livre na parte superior

Vida de prateleira de biodiesel metílico de soja durante estocagem em recipientes de aço de 1L e o efeito da adição de antioxidantes

Thais Mansur Fonseca (Bolsista INT/LACOR)

Objetivo: Avaliar o comportamento das seguintes propriedades: estabilidade oxidativa, teor de água, massa específica e viscosidade de biodiesel metílico de soja durante o seu armazenamento em recipientes de aço. Foi determinada a vida de prateleira do mesmo sem aditivo antioxidante, bem como a contribuição efetiva de quatro aditivos antioxidantes comerciais com os teores recomendados pelos seus fabricantes a um produtor qualificado de biodiesel, na faixa de 150 a 300 ppm.

Metodologia: As alíquotas mensalmente coletadas foram submetidas às seguintes análises físicas e químicas: a) teor de água: método EN ISO 12 937-Karl Fisher coulométrico; b) estabilidade oxidativa a 110°C: métodos EN 14112; c) densidade a 20°C: método ABNT NBR 14065; d) viscosidade cinemática: método ABNT NBR 10441. Foram os seguintes os aditivos utilizados, conforme indicado a seguir.



Aditivos utilizados e teores recomendados pelos fabricantes

Identificação	Teor de aditivo	Composição básica
Aditivo 1	300 ppm	Compostos fenólicos
Aditivo 2	300 ppm	Sais de Hidroquinona/ Glicol
Aditivo 3	150 ppm	Fenol
Aditivo 4	250 ppm	2,2-Metileno-bis(4-metil-6-tercbutil-fenol)

Estudo 2) Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja (BMSO) em recipientes de aço com espaço livre na parte superior

Conclusões

Com base nos resultados apresentados e nas condições de armazenamento estudadas, foi possível concluir que:

- a) a vida de prateleira nessas condições foi de 30 dias, observando-se alterações significativas em termos de estabilidade oxidativa e teor de água;
- b) os teores de antioxidantes sugeridos pelos fabricantes foram suficientes para manter as amostras dentro da especificação no período de máximo 30 dias.
- c) Nessas concentrações, entretanto os aditivos estudados não foram capazes de atuar como um extensor da vida de prateleira de um biodiesel metílico de soja para períodos superiores a 30 dias, o que deve ser desejado para um país como o Brasil em que grandes distâncias e esforço logístico e significativas variações climáticas são observadas.

4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel
7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel
05 a 08 de Outubro de 2010 - Expominas - Belo Horizonte - MG

Vida de prateleira de biodiesel metílico de soja durante estocagem em recipientes de aço de 1L e o efeito da adição de antioxidantes

Thaís Mauer Frazee (INTLACOR, thaismauer@intg.com.br), Luis Roberto Martins Pedrosa (INTLACOR, luis.pedrosa@intg.com.br), Letícia Costa Vasconcelos (INTLACOR, leticia.vasconcelos@intg.com.br), Thiago Guilherme Ramos Pacheco (INTLACOR, thiago.pacheco@intg.com.br), Elizabeth Rigamonti (INTLACOR, elizabeth.rigamonti@intg.com.br), Vera Almeida (INTLACOR, vera.almeida@intg.com.br), Álvaro Barreto (INTLACOR, alvaro.barreto@intg.com.br) & Eduardo H. de S. Cavalcanti (INTLACOR, eduardo.cavalcanti@intg.com.br)

Palavras Chave: Biodiesel, armazenamento, antioxidantes, estabilidade oxidativa e vida de prateleira

Introdução

O biodiesel pode ser definido como uma mistura heterogênea de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, que pode ser obtido a partir de fontes renováveis de matérias-primas, como, por exemplo, os óleos e gorduras vegetais e animais. Diversas publicações identificam os desafios sobre biodiesel focando a questão da estabilidade no armazenamento e de suas propriedades associadas, como de grande importância.¹

A Associação (ANPD) do ANP que regula a qualidade do biodiesel no país² mantém que "após a data de validade de controle de qualidade de amostra, constante do Certificado de Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 ano após, deverá ser novamente analisado e suas especificações a 30°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado de Qualidade seja superior a 0,01 kg/m³, deverá ser novamente analisado a teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 0,01 kg/m³, deverá ser realizada a reconstituição completa segundo esta Resolução".³ É importante ressaltar a importância dessa medida no controle da estabilidade e da qualidade do produto no decorrer dos primeiros vinte dias de armazenamento. Dentro as principais ações tomadas para minimizar essas problemas destacamos a adição de aditivos antioxidantes.⁴

No presente trabalho foi analisado o comportamento das seguintes propriedades: estabilidade oxidativa, teor de água, massa específica e viscosidade do biodiesel metílico de soja dentro o seu armazenamento em recipientes de aço. Foi determinada a vida de prateleira do mesmo sem aditivos antioxidantes, bem como a contribuição efetiva de quatro aditivos antioxidantes comerciais com os teores recomendados pelas suas fabricantes a um produtor de biodiesel, na faixa de 150 a 300 ppm.

Material e Métodos

Com o objetivo de se determinar a vida de prateleira e avaliar a contribuição de produtos antioxidantes comerciais comercialmente disponíveis ao biodiesel metílico de soja puro (B100) foram utilizados recipientes de aço de 1L tipo A1E1 1020, dotados de tampa rosqueada padlock e de respiro. A figura 1 ilustra o aspecto dos recipientes, os quais foram mantidos prontos à prova do controle interno de laboratório, sendo a temperatura e a umidade devidamente monitoradas. Os recipientes foram preenchidos com 90% do volume, de soja, mantendo-se um espaço livre de 10% entre o nível do biodiesel e a tampa. Foram planejadas amostras mantidas armazenadas durante de 20 % do volume de 1L, coletadas por um período de 30 semanas. Foi utilizado um biodiesel metílico de soja de origem comercial, que foi submetido a análises independentes pelo LACER/INT, sendo verificado que se encontrava integralmente de acordo as exigências e especificação da ANP.⁵



As amostras inicialmente coletadas foram submetidas às seguintes análises físico e químico: a) teor de água método EN 1292 12 037-Carl Fisher (controle); b) estabilidade oxidativa a 110°C: método EN 14111; c) densidade a 20°C: método ASTM D155; d) viscosidade cinemática método ASTM D1561 1944. Foram os seguintes os aditivos utilizados, conforme indicado na tabela 1 a seguir:

Identificação	Teor de aditivo	Composição química
B100	0 ppm	-
Aditivo 1	300 ppm	Composto sintético
Aditivo 2	300 ppm	Sal de Hidrogênio Óleo
Aditivo 3	150 ppm	Óleo
Aditivo 4	250 ppm	2,2-Metilpropanoato de 2-terc-butil-5-hidroxi-benzil

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para o período de 30 dias de armazenamento, que reflete a reserva antioxidante existente no biodiesel usado, encontram-se indicados na tabela 2. Já os valores encontrados no armazenamento de massa específica são indicados na tabela 3, bem como o teor de água e de viscosidade, são apresentados na tabela 4 e 5, respectivamente.

Referências

¹McCroskey, R. L., Westmark, S. R., Storage stability of biodiesel and biodiesel blends. Energy Fuels, 24, 690-698, 2010.

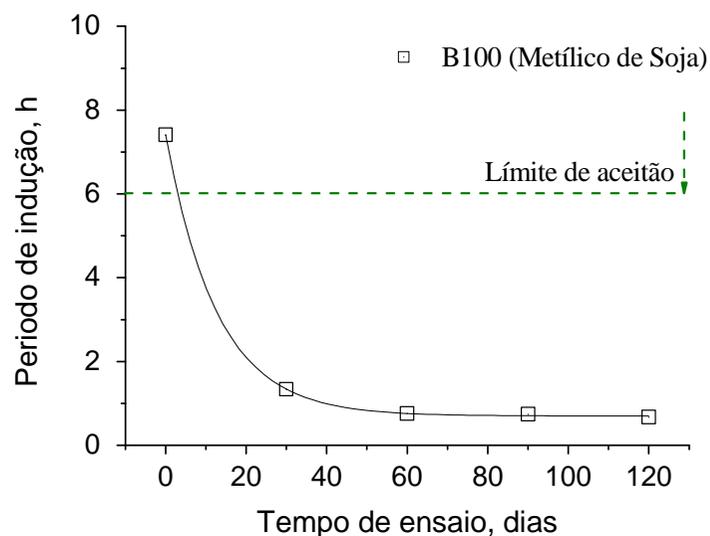
²Brasil, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 7 de 19/03/2008 (Diário Oficial nº 20/03/2008).

³Kozubek, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. Fuel Processing Technology, 88, 669-677, 2007.

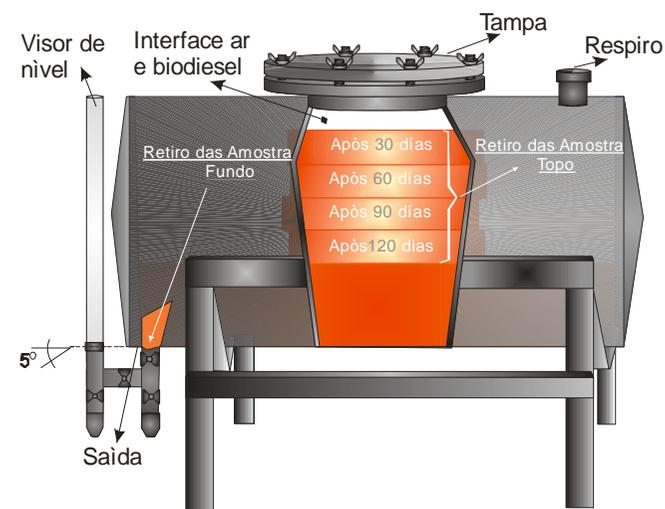
⁴Cavalcanti, E. Estabilidade do Biodiesel e Aditivos. Revista Brasileira, Ano 3, nº 13, p. 71-73, 2009.

Estudo 3) Perfil da estabilidade ao armazenamento do biodiesel de soja durante 120 dias de armazenamento em mini-tanques expostos ao intemperismo (c/ “head-space” inicial 12,5% e retiradas mensais)

Tempo (dias)	IEO(h)
T0	7,41
T30	1,34
T60	0,76
T90	0,74
T120	0,67



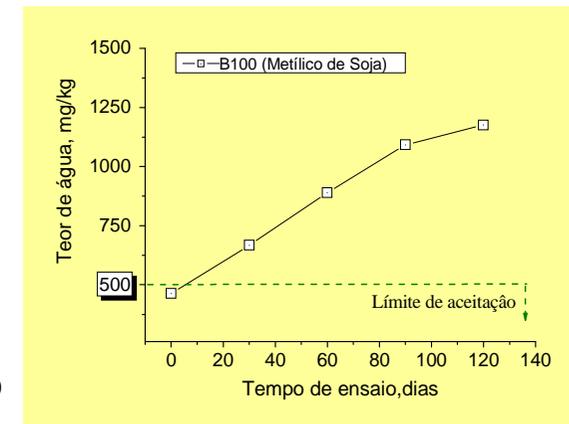
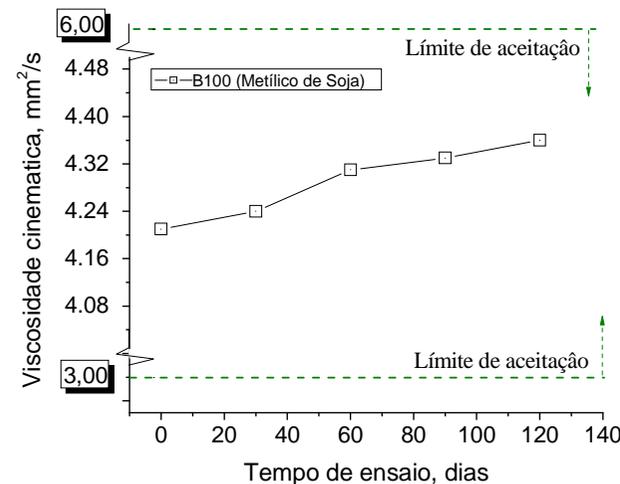
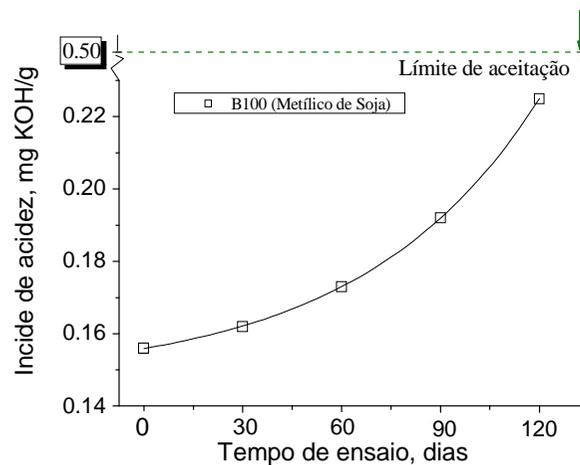
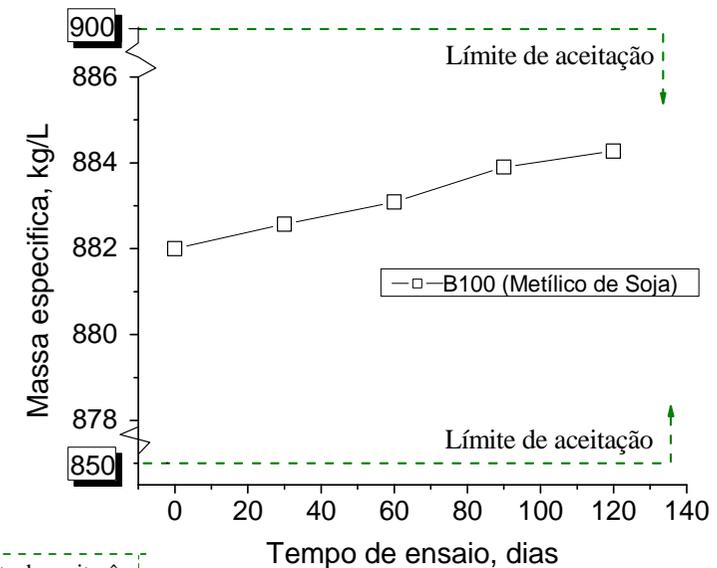
Comportamento da estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja, em mini-tanques



Monitoramento em mini- tanques horizontais c/ inclinação de 5°

Estudo 3 - Evolução do % de água, acidez, densidade e viscosidade com o tempo de estocagem em mini-tanques de aço (c/ "head-space" inicial 12,5% e retiradas mensais)

Tempo de ensaio, dias	Viscosidade, mm ² /s	Índice de acidez, mg KOH/g	Massa Específica, Kg/m ³	Teor de água, mg/Kg
T0	4,21	0.156	882,00	463,40
T30	4,24	0.162	882,57	667,10
T60	4,31	0.173	883,09	889,50
T90	4,33	0.192	883,90	1092,00
T120	4,36	0.225	884,27	1175,30



Variação da Viscosidade, Massa Específica e % de Água com o tempo: notar que apenas o % de água sai fora do valor limite

Estudo 4 (em andamento) : Estabilidade ao Armazenamento/Recipientes de Aço 1L (sem espaço livre)

4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel
7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel
05 a 08 de Outubro de 2010 - Expominas - Belo Horizonte - MG

Vida de Prateleira e Avaliação da Contaminação Microbiana de Biodiesel e de Misturas B5 e B20 Armazenados em Recipientes de Aço de 1L – Resultados Preliminares (30 dias de estocagem)

Hugo Guilherme Jimenez Pacheco (INTLACOR, hugo.jimenez@intl.gov.br); Thais Mansur Fonseca (INTLACOR, thais.mansur@intl.gov.br); Dalaine Carbonera Spadari (INTLACOR, dalaine.spadari@intl.gov.br); Laércio C. Vasconcelos (INTLACOR, laercio.vasconcelos@intl.gov.br); Eduardo H. de S. Cavalcanti (INTLACOR, eduardo.cavalcanti@intl.gov.br); Adriana Zinner (POBNAALIFROS, adriana.zinner@pobna.com.br); Francisco Rêhler (POBNAALIFROS, frêhler@pobna.com.br); Gislene Kellen Hartwig (pibranga.com.br); Fátima Menezes Bento (POBNAALIFROS, fatimabento@pibranga.com.br); Ricardo França (pibranga Produtos de Petróleo, rfranca@pibranga.com.br); Roberta H. Yatsuta (pibranga Produtos de Petróleo, roberta@pibranga.com.br) e Sergio Viscardi (pibranga Produtos de Petróleo, viscardi@pibranga.com.br)
Palavras-chave: Biodiesel, armazenamento, estabilidade oxidativa e vida de prateleira

Introdução

O biodiesel pode ser definido como uma mistura homogênea de ésteres de ácidos graxos, que pode ser obtido a partir de fontes renováveis de matérias-primas, como, por exemplo, os óleos e gorduras vegetais e animais. Ao contrário dos combustíveis derivados de petróleo, o biodiesel não é fonte atóxica e suas propriedades ao longo do tempo derivam a sua natureza fortemente biogênica e elevada susceptibilidade à oxidação. Tais processos degenerativos levam à perda de qualidade e do rendimento presente no ar, o que faz com que sua elevada instabilidade a estabilidade no tempo a preservação de suas propriedades físico-químicas, ou seja, do produto até o momento de aplicação no motor ou condição de mistura diesel/biodiesel [1].

Além disso, também são observados o crescimento de produtos biológicos com o tempo, a instabilidade microbiana associada à proliferação de bactérias, fungos e leveduras na presença de água livre [2]. Tal condição estabelece-se quando os níveis de contaminação por água dissolvida atingem concentrações elevadas de saturação grande volume de água livre, na mesma estocagem e condições de água livre descurada nas paredes e no fundo dos tanques. A partir do crescimento microbiano é possível ocorrer pelo sistema de microorganismos, tanto na fase oleosa como separada o sistema está suscetível à deterioração microbiana [3]. Foi verificada a aderência de um B100 metílico de soja adicionado com relação à flexão ANP (2006), que regula a qualidade do biodiesel no país, resultando em uma redução do teor de água, da densidade, viscosidade e índice de estabilidade oxidativa ao longo do tempo de armazenamento e a incidência de contaminação microbiana em amostras de biodiesel metílico de soja adicionado e de suas misturas B5 e B20. O presente trabalho trata-se de 30 primeiros dias de estocagem.

Material e Métodos

Fam avaliação de vida de prateleira do biodiesel metílico de soja e misturas B5 e B20, um total de 15 amostras permanecem armazenadas em recipientes de aço de 1L tipo AISI 1020, dotados de tampa rosqueada polimérica e de respiro. A figura 1 ilustra o aspecto dos recipientes, os quais foram esterilizados por autoclave a 121°C por 15 minutos no laboratório, sendo a temperatura e a umidade localmente monitoradas, que oscilou na faixa de 28 a 33°C e entre 60 a 80% de umidade relativa. De mesmas formas preenchidos até o topo, os quais, sem espaço livre entre o nível do biodiesel e mistura e o tipo da tampa, foram planejadas remoções mensais envolvendo alíquotas de 20% do volume de 1L original.



As amostras coletadas foram armazenadas em segretaria análise físico-química: a) teor de água metílico EN 590 12 057, utilizando-se o equipamento Karl Fisher condutimétrico Mettler mod. 756; b) estabilidade oxidativa: métodos EN 14112 e EN 15751, para biodiesel e misturas, utilizando-se o equipamento Rancimat Mettler mod. 743 e 871, respectivamente; c) densidade a 20°C: método AINTEK 1018 (1060), utilizando-se um densímetro digital AntonParr mod. 4500; d) viscosidade cinemática: método AINTEK 1018 (1041), utilizando-se um viscosímetro digital Brookfield E 200 em viscosímetros especiais do tipo Cannon. Foi utilizado um biodiesel metílico de soja de origem comercial contendo aditivo antioxidante da família BHT, que foi submetido a análise independente pelo LAC/LINT, sendo verificado que se encontrava integralmente de acordo as especificações de especificação da ANP, sendo logo após adicionado ao diesel tipo A, nas proporções de 5% e 20% (B5 e B20). Já a quantificação de microorganismos foi realizada, segundo a Norma ASTM D6974-04.

Resultados e Discussão

Análise Alélica:

Passados os primeiros trinta dias do experimento foram abertas os cilindros e retirada uma alíquota de 100 ml, de cada recipiente. Não se observou a presença de fase aquosa livre no fundo dos recipientes. Apresentou-se na análise 1 ou resultados alélicas mais significativos observados no teor de água e no índice de estabilidade oxidativa, também conhecido como período de latência (IP).

Especificação	Tempo (dias)	
	0	30
B100 sem aditivo	IP,3	3,34
	teor de água, ppm	239,0
B100 com aditivo	IP,3	11,21
	teor de água, ppm	239,0
B5 sem aditivo	IP,3	-23
	teor de água, ppm	71,0
B5 com aditivo	IP,3	-35
	teor de água, ppm	72,0
B20 sem aditivo	IP,3	12,18
	teor de água, ppm	121,0
B20 com aditivo	IP,3	14,30
	teor de água, ppm	115,0

Vida de Prateleira e Avaliação da Contaminação Microbiana de Biodiesel e de Misturas B5 e B20

Armazenados em Recipientes de Aço de 1L – Resultados Preliminares (30 dias de estocagem)

Hugo Guilherme Jimenez Pacheco (Bolsista INT)

METODOLOGIA:

Para avaliação da vida de prateleira do biodiesel metílico de soja e misturas B5 e B20, um total de 35 amostras permaneceram armazenadas em recipientes de aço de 1L tipo AISI 1020, dotados de tampa rosqueada polimérica e de respiro. Os mesmos foram mantidos próximos à janela do corredor externo do laboratório, sendo a temperatura e a umidade localmente monitoradas, que oscilou na faixa de 28 a 33°C e entre 40 a 80% de umidade relativa. Os mesmos foram preenchidos até o topo, ou seja, sem espaço livre entre o nível do biodiesel e misturas e o tipo da tampa. Foram planejadas remoções mensais envolvendo alíquotas de 20% do volume de 1L original.

Estudo 4 (em andamento) : Estabilidade ao Armazenamento/Recipientes de Aço 1L (entretanto sem espaço livre)

Vida de Prateleira e Avaliação da Contaminação Microbiana de Biodiesel e de Misturas B5 e B20 Armazenados em Recipientes de Aço de 1L – Resultados Preliminares (30 dias de estocagem)

Hugo Guilherme Jimenéz Pacheco (Bolsista INT)

RESULTADOS PARCIAIS

Passados os primeiros trinta dias do experimento foram abertos os cilindros e retirada uma alíquota de 160 mL de cada recipiente. Não se observou a presença de fase aquosa livre no fundo dos recipientes. Os resultados abióticos mais significativos observados indicaram teores de água na faixa de 600 ppm, que superou o limite teor de água máximo de 500 ppm estabelecido na especificação, bem como a redução significativa dos IEO para valores na faixa de 3h.

Já com relação às misturas B5 e B20 podemos afirmar que foram encontrados valores de teor de água na faixa de 100 ppm enquanto que com relação ao IEO foram observados valores para B5 superiores ao limite mínimo de $IP > 12$ hs estabelecidos na literatura europeia para B5.

CONCLUSÕES PARCIAIS

Nas condições de armazenamento estudadas observou-se a redução do limite de estabilidade oxidativa e superação do teor limite de água para valores fora dos padrões estabelecidos na especificação após 30 dias de estocagem para o B100.

Estudo 5 Compatibilidade de Materiais/Componentes Poliméricos

4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel
7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel
05 a 08 de Outubro de 2010 - Expominas - Belo Horizonte - MG

Avaliação da compatibilidade entre o-rings de fluorelastômero e borracha nitrílica do sistema de injeção de combustível com diesel, biodiesel e suas misturas

Leticia Costa Vasconcelos (INT, leticia.costa@int.gov.br), Eduardo Hansen de Siqueira Cavalcanti (DCCO/INT, eduardo.cavalcanti@int.gov.br) e Márcia Gomes de Oliveira (LAMA/INT, marcia.oliveira@int.gov.br)

Palavras Chave: compatibilidade elastômeros, fluorelastômero hidrófilo, compatibilidade, fluorelastômero e nitrílica

Introdução

Os veículos de transporte de carga, no Brasil, utilizam principalmente o óleo diesel derivado do petróleo como fonte de combustível, devido à sua eficiência, porém não é responsável por grandes emissões de gases poluentes na atmosfera. Diversos estudos têm proposto a substituição do diesel comum pelo biodiesel, que é um combustível limpo e derivado de fontes renováveis. Desse modo, com a expansão de um novo combustível no mercado, deve-se destacar a importância de ser avaliada a compatibilidade desses novos combustíveis com os materiais empregados, por exemplo, na indústria automobilística.

Diversos polímeros têm sido largamente utilizados como materiais-pré-mo de certos materiais de indústria automobilística, como por exemplo o copolímero butadieno-acrílonitrila (BR/AN), conhecida como borracha nitrílica e o fluorelastômero (fluoreto de vinilideno/butadieno), identificado como FKM pela norma ASTM D1418. Os componentes poliméricos fazem parte do sistema de injeção de automóveis e são diferenciados em termos de qualidade¹.

Para isso, estudos de compatibilidade como este em três dias têm para avaliar a degradação desses componentes frente ao combustível, pela a realização de testes e ensaios em motores é necessário inicialmente, para a validação do uso da mistura B10, em conjunto com os fabricantes de veículos e peças, com vista a assegurar ao consumidor final a manutenção de veículos e equipamentos. Ademais, a avaliação do uso de outros parâmetros (ex: B10, B20, B50, B100) é importante também para a sua correta utilização e para avaliar decisões referentes à aplicação do uso do biodiesel no país.

Material e Métodos

Materiais

Os corpos de prova utilizados foram o-rings de aço para o sistema de injeção, fabricados pela Bosch do Brasil e identificados como superior do corpo, vide figuras 1 e 2. As características medidas em cada corpo de prova foram espessura e diâmetro interno com o auxílio de micrômetro de espessura Vernier e paquímetro digital Digitalm, respectivamente.



Figura 1. O-ring de fluorelastômero (à esquerda) e o-ring de borracha nitrílica (à direita) que fazem parte do sistema de injeção de combustível.

Ensaios físico-químicos

O volume dos o-rings foi medido de acordo com o princípio do empuro, segundo o procedimento da norma ASTM D1992. Para tanto utilizou-se uma balança analítica de marca Sartorius de quatro casas decimais, água destilada como solvente e fita de nylon para suporte dos o-rings. A temperatura do líquido medido com o auxílio de termômetro. Estas medidas foram realizadas antes e após o período de imersão nos combustíveis.

Ensaios térmicos

Os resultados apresentados referem-se a ensaios de imersão realizados em biodiesel comum de soja (B100), suas misturas (B5 e B20) e diesel metropolitano (S500) por um período de 1008h (8 semanas) e 2016h (12 semanas) a 60°C. Os ensaios foram conduzidos em estufa com circulação forçada de ar, conforme as normas ASTM D471 e SAE J1748. Para tanto se utilizaram células de vidro de fluorelastômero após limpeza de polidropileno apenas de amostras de corpo de prova em 800 mL de combustível.

Ensaios mecânicos

A propriedade mecânica avaliada neste trabalho foi dureza. Os valores obtidos foram expressos como a variação dos módulos das cinco corpos de prova, antes e após a imersão, acompanhada de desvio padrão. Os ensaios de dureza foram realizados segundo a norma ASTM D2240 em um duretômetro Shore A.

Resultados e Discussão

No trabalho em tela, os resultados apresentados conferem uma grande diferença entre os dois componentes elastoméricos. A tabela 1 resume os resultados de variação de volume e de massa. As duas categorias de elastômeros tiveram grande resistência ao calor, em trabalhos contínuos, combinado com excelente resistência a produtos químicos. Os resultados com o fluorelastômero praticamente mantiveram o mesmo valor ao longo dos períodos de 1008 e 2016 horas, enquanto que os componentes de borracha nitrílica tiveram variações cerca de 10 vezes mais que os componentes fluorelastômero. Isso indica uma estabilidade dimensional dos o-rings de fluorelastômero quando imersos nos combustíveis. No entanto, se observarmos por outros materiais, que não houve variação de massa negativa, ou seja, não houve perda de massa, nenhuma extração de parte do componente que tenha feito por não ocorrer.

Avaliação da compatibilidade entre O-rings de fluorelastômero e borracha nitrílica integrantes de sistema de injeção de combustível com diesel, biodiesel e suas misturas

Leticia Costa Vasconcelos (Bolsista INT)

- Os resultados apresentados referem-se a ensaios de imersão realizados em biodiesel metílico de soja (B100), suas misturas (B5 e B20) e diesel metropolitano (S500) por períodos de 1008h (6 semanas) e 2016h (12 semanas) a 60°C, conforme as normas ASTM D471 e SAE J1748.
- Foram avaliadas variações de massa, volume e de dureza.
- Observou-se comparativamente ao diesel uma boa compatibilidade entre os elastômeros com o B100, B5 e B20. Ou seja, variações de massa, volume e de dureza inferiores a 10% (Critério de Gordon).
- Ligeira vantagem foi verificadas para os O rings de fluorelastômeros nas condições acelerada de ensaio, o que implica na preferência pela escolha por esses componentes.

Tabela 1. Variação de massa e volume dos o-rings após imersão

Compatibilidade	Fluido	1008 horas		2016 horas	
		AV (%)	AM (%)	AV (%)	AM (%)
FLUORELASTÔMERO	B10	3,00	1,64	2,00	1,10
	B20	2,30	1,54	2,34	1,60
	B5	2,30	1,37	2,30	0,91
	Diesel	2,40	1,33	2,50	0,87
BORRACHA NITRÍLICA	B10	22,13	17,48	-11,20	20,53
	B20	27,28	24,91	8,11	15,47
	B5	26,77	17,31	-40,63	21,48
	Diesel	14,15	11,32	-17,05	14,82

Os resultados de dureza, medida superficial dos componentes, mostrados na tabela 2 confirmam perfeitamente com o observado na tabela 1 em os fluorelastômeros onde a dureza é pouco afetada com as variações de volume e massa. Entretanto se comporta a borracha nitrílica com algumas maiores indicando sensibilidade ao calor e ao próprio fluido.

Tabela 2. Variação de dureza

Componente	T (h)	B10	B20	B5	Diesel
FLUORELASTÔMERO	1008 h	-0,00	-0,00	0	-0,00
	2016 h	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00
BORRACHA NITRÍLICA	1008 h	-17,00	-14,00	-13,00	-13,00
	2016 h	-29,00	-17,00	-14,00	-16,00

As variações de tensão e deformação mostram bastante diferença quando comparados ambos elastômeros como mostra a tabela 3. Os fluorelastômeros apresentaram valores muito parecidos com as outras propriedades sendo mais compatíveis com o diesel mais uma vez e foi o único componente que se manteve estável em B100 após o período de 2016 horas. Já a borracha nitrílica manteve a maioria dos valores acima dos 20%, indicando que houve uma penetração maior de combustíveis entre as células poliméricas podendo assim plastificar-las do que os fluorelastômeros. Avaliando todos os resultados independentemente de período, nota-se uma boa compatibilidade de ambos elastômeros com o B100 depois do diesel, mas levando em consideração o método estabelecido por Gordon et Al., os componentes de fluorelastômeros são mais compatíveis com o biodiesel, suas misturas com o diesel (definindo a faixa dos 10%), isso significa que a composição dos fluidos não afetou o desempenho mecânico dos componentes.

Tabela 3. Variação das propriedades mecânicas

Compatibilidade	Fluido	1008 horas		2016 horas	
		AV (%)	AM (%)	AV (%)	AM (%)
FLUORELASTÔMERO	B10	5,28	28,87	-21,24	50,86
	B20	-5,70	17,40	-22,40	70,04
	B5	-11,02	4,85	-7,60	6,70
	Diesel	-6,02	39,50	-25,70	32,21
BORRACHA NITRÍLICA	B10	-20,13	22,21	-41,50	50,77
	B20	-40,13	-7,20	-51,20	29,80
	B5	-41,00	-41,70	-42,30	-47,15
	Diesel	-7,80	25,00	-29,50	28,50

Cabe ressaltar que os fluorelastômeros são superiores não só em termos de qualidade como também em termos econômicos, pois são mais caros que a borracha nitrílica cerca de 5 vezes mais no mercado brasileiro. A indústria automobilística necessita e reporta iniciativas que tragam novas experiências sob a influência do biodiesel em seus veículos para criar uma atmosfera produtiva de discussão sobre os possíveis problemas, soluções e desafios para a utilização do biodiesel no Brasil. Outros trabalhos de compatibilidade em biodiesel como este sendo submetidos também neste congresso.

Agradecimentos
Os autores agradam ao MCT, à Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP - Conselho nº 01.06.0021 - Projeto Rede ARMAZEMBIO, ao CNPq (Processo Nº 30106/2008-4) e à Bosch do Brasil.

Bibliografia
1 Vasconcelos, L. C., Cavalcanti, E. H. & Oliveira, M. G. Compatibilidade de componente polimérico do sistema de injeção de automóveis com biodiesel e suas misturas. XII Encontro Nacional de Inovação Tecnológica de Química (ENIQ), Rio de Janeiro, RJ (2009).
2 Marques, G. G. Jr., J. J. Biodiesel: visão da indústria automobilística, pp. 177 - O futuro da indústria: Biodiesel, colheitas de origem. Brasília, DF (2000).
3 Silva, E. M. - Avaliação do efeito do 1,2-epóxido em fluorelastômeros. In: BR, SP (2008).
4 Manual de O-ring Parker - Catálogo 3700 BR. Maio (1997).
5 Misfeldt O., Weismann M. and A. - Tallberg Sealing Solutions - Elastomer selection for bio-fuel systems a systems approach. Chemistry (2009).

Conclusões dos Ensaios de Avaliação do Perfil de Estabilidade ao Armazenamento (Vida de Prateleira)

Mudanças sensíveis nos teores de água e período de indução de oxidação acelerada foram constatadas, enquanto alterações pouco significativas em termos de densidade e viscosidade foram observadas para um biodiesel metílico de soja, originalmente dotado de certificado de qualidade em consonância com as especificações da ANP, que foi submetido a condições de estocagem em ambiente abrigado tanto em frascos de vidro quanto em recipientes de aço por um período de quatro meses.

Proposição: Monitoramento dessas características ao longo de todos os elos da cadeia, i.e. do produtor de biodiesel até a bomba (bico) de abastecimento do B5 nos postos, notadamente após a emissão do certificado no tocante ao teor de água, estabilidade oxidativa e contaminantes.



Estudos em Campo – Recentemente Iniciados e a Iniciar

Estudo da vida de prateleira do biodiesel, blendas e misturas em tanques de armazenamento em diferentes regiões do Brasil

Atividades Previstas: Etapa I/Recipientes de aço 1L

Iniciada: RJ (INT): 1º julho de 2010

RGS (UFRGS): 1º julho de 2010

A iniciar regiões nas regiões de SP, CO, NE e N

Mini-tanques

Monitoramento da vida de prateleira de B100s, blendas e Bxs

Monitoramento da temp. & umidade dos ambientes externos e

Monitoramento interno (Head-space, fundo e meio dos tanques)

Coletas mensais de amostras para análise

Análises de prop. físicas e químicas e contaminação metálica

Análises de borras & resíduos (abióticas e microbianas)

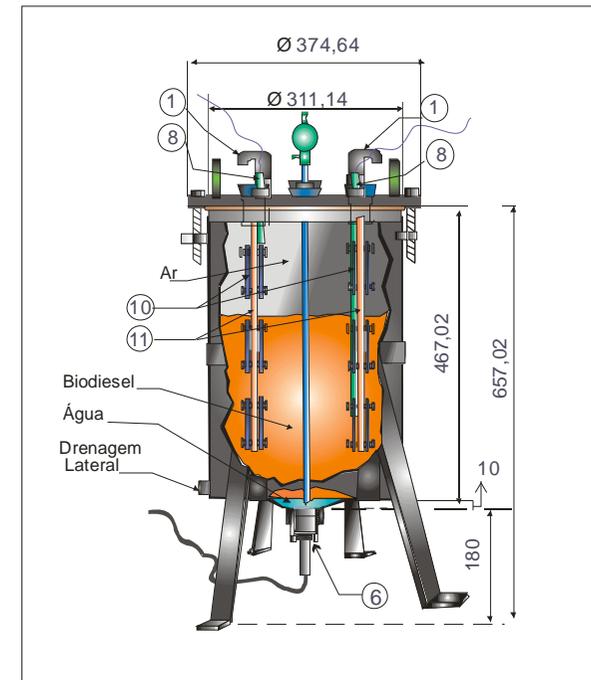


Estudos em Campo – Recentemente Iniciados e a Iniciar

Coletas mensais (topo, meio e fundo)

Análise dos parâmetros mencionados no Art. 4º - § 3 da especificação 07/2008 (Reg. Técnico ANP Nº 1/2008)

- Massa específica a 20°C
 - Teor de água & acidez
 - Estabilidade à oxidação a 110°C
- , bem como:
- Viscosidade
 - Teor de insolúveis
 - Glicerídeos (Mono, Di e Tri) & Contaminações: Metálicas & Microbianas



Estudos nas regiões Sul (RGS) e SE (RJ): OK;

Demais regiões (e.g. SP, CO, NE & N: em fase de divulgação e de adesão de novos parceiros;

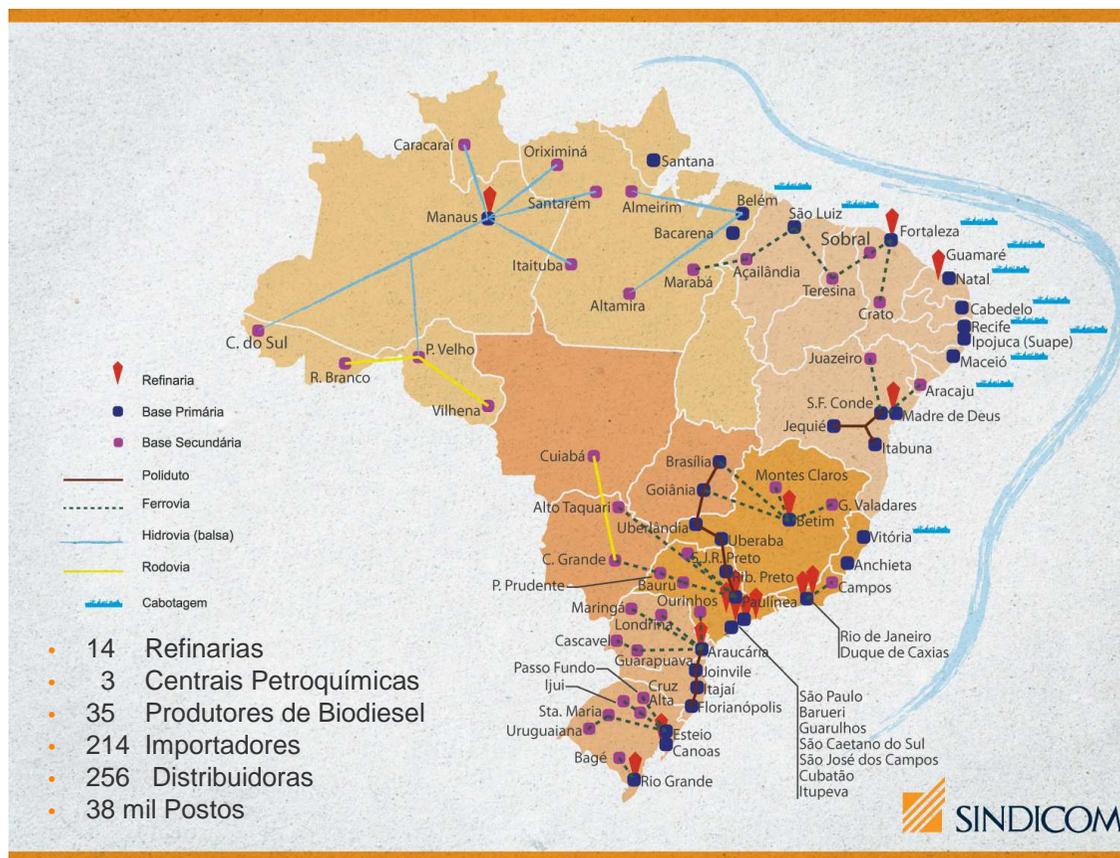
Publico alvo: fabricantes de biodiesel e associação de fabricantes, grandes distribuidores (terminais e bases - mini-tanques verticais), redes de postos, grandes frotistas e empresas (mini-tanques horizontais); fabricantes de aditivos

Recursos: ~ 2/3 já garantidos pela FINEP & ~1/3 a serem captados junto a empresas, segmentos da cadeia de biodiesel e misturas, consorcio de empresas, empresas, federações & sindicatos interessados

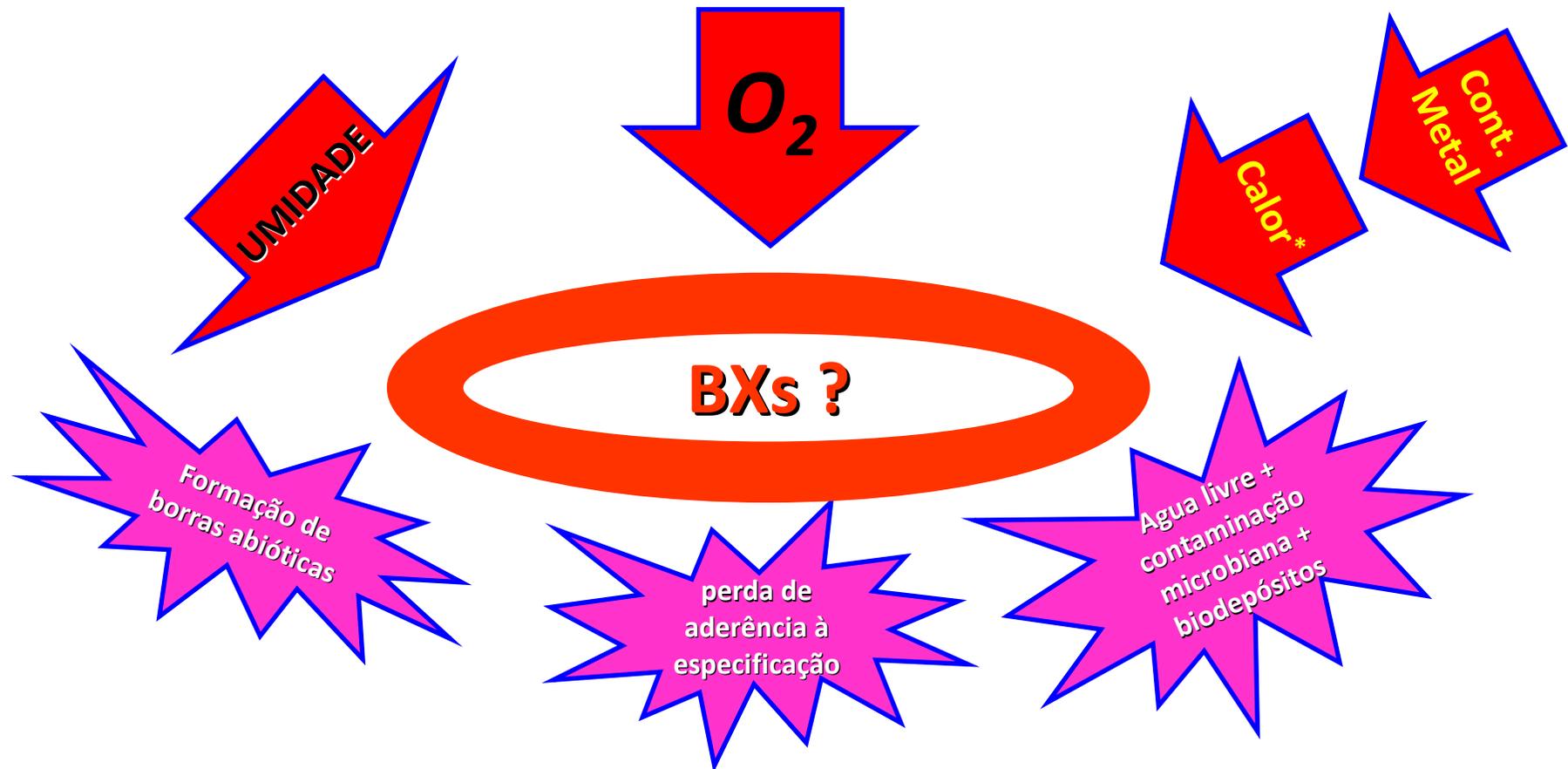


Biodiesel & Misturas/Estabilidade, Armazenamento & Problemas Associados/Pontos de Partida/B5

**Dimensões continentais do país; Diversidade de climas e biomas
PNPB: g^{de} esforço logístico > Inúmeros intervenientes envolvidos**



INSTABILIDADES HIDROLÍTICA E OXIDATIVA E SUAS IMPLICAÇÕES/B5



Necessidade da adoção de boas práticas e de estudos envolvendo o monitoramento de: % de água, formação de insolúveis (depósitos e borras), acidez, viscosidade, presença de condensação no topo, água dissolvida e de água livre no fundo, filtrabilidade, contaminação metálica & microbiana

Biodiesel & Misturas/Estabilidade, Armazenamento & Problemas Associados/Pontos de Partida/B5

Diesel A extremamente estável

Uma vez estocado caso sejam adotadas boas praticas de armazenamento, manuseio e transporte > OK

Biodiesel cria borra e bactérias nos motores, dizem distribuidoras – reportagem publicada pela Agência Estado, em 14 maio 2010

LINK ANP

<http://www.anp.gov.br/?pg=33968&m=diesel&t1=&t2=diesel&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1285444544410>

LINK INT

http://www.int.gov.br/Novo/INTEgracao/integracao_208_biodiesel-armazenamento.html

Histórico de más práticas de manuseio e de tancagem em condições inadequadas com o diesel A

Seriam hoje pontuais ou estatisticamente significantes para o diesel A? E para o diesel B?



Recomendações & Desdobramentos

Importância preservação da qualidade (adoção "real" de boas práticas) da "plantação à injeção"

Revisão da norma e elaboração de guias e manuais

Norma ABNT 15 512 & Novos Guias de Procedimentos de Manuseio e Armazenagem de Óleo Diesel B/ANP

Necessidade do monitoramento das características + susceptíveis a degradação abiótica, com destaque para teor de água, IEO e contaminação metálica, bem como para a degradação microbiana, como o nível de contaminação microbiana, ao longo de toda a cadeia (T_{30+})

Oportunidade para estudos e trabalhos em parceria, prestação de serviços, assistência tecnológica, projetos multivalentes de pesquisa & desenvolvimento tecnológico & inovação



REDE ARMAZBIODI : ESTRUTURA ATUAL



Ministério da
Ciência e Tecnologia



MA – UFMA
RN – UFRN
PB – UFPB & UFCG
PE – UFPE
BA – UNIFACS
DF – UNB & “CPT-ANP”
GO – UFG
RJ – INT & UFRJ & PUC-RIO
SP – “DELPHI”
PR – UFPR, TECPAR & “BOSCH”
RS – UFRGS

2010/2011: Projeto fase 3; novas parcerias : novos projetos, PSTE, convênios & contratos e adesões a rede e prestação de serviços



Agradecimentos



Agradecimentos

INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA **INT**
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA



UFPB



UFMA



UFRN



UFPE



UNIFACS



UNB



UFG



UFRJ



PUC
RIO



UFPR
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ



TÈCPAR
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ



UFRGS
UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL



ANP
Agência Nacional
do Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis



BOSCH



FINEP
FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS

Ministério da
Ciência e Tecnologia

Informações Adicionais:

Dr. Eduardo Cavalcanti

INT/DCOR/LACOR

e-mail: eduardo.cavalcanti@int.gov.br

Tel. (21) 2123 1198/1210