

ENVELHECIMENTO DE MISTURAS B5 E B20 EM TANQUES DE VEÍCULOS SUV

Ivna Oliveira da Cruz¹, Maria Clara Kremer Faller¹, Mauro Iurk Rocha¹, Tadeu Cavalcante Cordeiro de Melo¹, Antonio Carlos Scardini Vilella, Carlos Vinicius Costa Massa¹

¹ CENPES, Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A.

ivna-oliveira@petrobras.com.br

mcfaller@petrobras.com.br

miurk@petrobras.com.br

tcm@petrobras.com.br

antonio.vilella@petrobras.com.br

cmassa@petrobras.com.br

RESUMO

O presente trabalho objetivou a avaliação, com foco em estabilidade, de misturas de biodiesel em óleo diesel nos percentuais de 5% e 20% v/v (B5 e B20) armazenadas nos tanques de veículos. Os testes foram conduzidos em veículos do tipo Sport Utility que permaneceram estacionados durante 9 meses. Durante o envelhecimento, foram retiradas amostras para análise de Estabilidade à Oxidação a 110°C, Estabilidade à Estocagem, Número de Hidroperóxido, Número de Acidez Total, Teor de Zinco e de Cobre e também de Teor de Água. Para avaliar a dirigibilidade e o tempo de partida, foram realizadas duas partidas nos veículos, sendo a primeira com 4 meses de armazenamento e a outra, ao final do teste, após 9 meses. As amostras de B20, em comparação com B5, apresentaram resultados mais elevados de Insolúveis Totais, Índice de Acidez, Número de Hidroperóxidos e Teor de Água e resultados inferiores de Estabilidade de Oxidação, mas que não foram suficientes para impactar o tempo de partida dos veículos. Não foram constatados problemas de dirigibilidade com os veículos abastecidos com B5 e B20.

INTRODUÇÃO

No Brasil, a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira ocorreu em 2005, pela Lei 11.097. Inicialmente, ficou estabelecido o uso autorizativo de 2% [1] em volume de biodiesel no óleo diesel comercializado, assim como a obrigatoriedade desta adição a todo o óleo diesel comercializado em território nacional a partir de 1º de janeiro de 2008.

Uma das principais preocupações técnicas acerca do uso do biodiesel como combustível diz respeito à suscetibilidade à oxidação dessas substâncias quando em contato com o ar atmosférico. Essa característica está relacionada ao número de insaturações presentes nas cadeias carbônicas dos alquilésteres. Produtos de

oxidação, como sedimentos e borras, podem se depositar no sistema de injeção dos veículos, afetando sua dirigibilidade. Sendo assim, com o avanço na tecnologia de motores do ciclo diesel e, pensando em um futuro aumento do teor de biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel, essas preocupações técnicas relacionadas à estabilidade aumentam.

Na literatura [2-8], há diversos trabalhos sobre efeito da adição do biodiesel em emissões, desempenho e durabilidade dos veículos. No entanto, em relação ao efeito do biodiesel durante a estocagem em tanques de veículos, por um longo período, poucos trabalhos são encontrados.

Kono *et al.* [2] estudou o envelhecimento de misturas B20 em tanques de veículos. Em todos os veículos avaliados, não ocorreram problemas em até 7 meses de estocagem. Nos veículos equipados com tanques de metal, foram detectadas falhas no sistema de injeção e na partida do motor em diferentes períodos entre 8 e 18 meses. Os problemas foram relacionados à pressão insuficiente de combustível que ficou instável nos sistemas de injeção do tipo common rail.

Dentro desse contexto, o objetivo desse trabalho é avaliar o envelhecimento de misturas de óleo diesel com biodiesel, nos teores de 5 a 20% em volume, armazenadas em tanques de veículos do tipo Sport Utility (SUV).

1. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

1.1. Combustíveis

A avaliação foi realizada com misturas B5 e B20, formuladas com óleo diesel S50 e biodiesel comercializados na época de sua condução (2012). Como premissa adotada, o biodiesel deveria apresentar estabilidade à oxidação limítrofe (6 horas). A tabela 1 apresenta os resultados de análise do biodiesel, utilizado nesse trabalho, de acordo com a especificação ANP nº 14 de 2012 [9].

Tabela I – Caracterização do biodiesel

Propriedades	Unidade	Método	Resolução ANP 14/2012	Biodiesel
Aspecto	-	-	LII	LII
Densidade a 20°C	kg/m³	ASTM D 4052	850 - 900	881,8
Ponto de Fulgor	°C	ASTM D 93	100	128,8
Viscosidade a 40°C	cSt (mm²/s)	ASTM D 445	3-6	4,156
Microresíduo de Carbono	% massa	ASTM D 4530	0,05	0,00
Cinzas Sulfatadas	% massa	ASTM D874	0,02	0,005
Corrosividade ao Cobre	-	ASTM D 130	1	1A
Teor de Água	mg/kg	ASTM D6304	380	244
Teor de Glicerina Livre	% massa	ASTM D 6584	0,02	0,01
Teor de Glicerina Total	% massa	ASTM D 6584	0,25	0,20
Teor de Monoglicerídeo	% massa	ASTM D 6584	0,80	0,60
Teor de Diglicerídeo	% massa	ASTM D 6584	0,20	0,15
Teor de Triglicerídeo	% massa	ASTM D 6584	0,20	0,14
Teor de Metanol	% massa	CENPES	0,20	0,11
Contaminação Total	mg/kg	EN 12662	24	3,86
Número de Acidez	mg KOH/g	ASTM D 664	0,50	0,25
Estabilidade a Oxidação a 110°C	EN 14112	h	6	6

1.2.Veículos

Foram utilizados quatro veículos na avaliação, do tipo Sport Utility (SUV) com sistema de injeção tipo common rail, ano 2011, baixa quilometragem de rodagem (inferior a 6000 km) e que atendiam aos limites de emissão do Proconve L4. Dois veículos foram abastecidos com a mistura B5, identificados como B5-1 e B5-2, e mais dois veículos foram abastecidos com B20, identificados como B20-1 e B20-2.

1.3.Procedimento do Teste de Envelhecimento

No teste de envelhecimento, os veículos permaneceram estacionados durante 9 meses em uma área descoberta, exposta ao tempo, com incidência de sol, chuva e umidade do ambiente. Durante o período de estocagem, amostras de combustíveis foram coletadas para caracterização físico-química e os veículos também foram analisados quanto à dirigibilidade e tempo de partida. A etapa inicial da avaliação consistiu de um estresse térmico do combustível após abastecimento dos veículos, que rodaram no dinamômetro em 5ª marcha, velocidade constante e rotação de 2000 rpm até que a temperatura do combustível atingisse 70°C. Em seguida, os veículos foram levados para a área descoberta e permaneceram parados para início do teste de envelhecimento.

1.4.Métodos Analíticos

A avaliação físico-química dos combustíveis teve como foco a estabilidade. Durante os primeiros quatro meses de teste, a coleta de amostras foi quinzenal e, em seguida, passou a ser mensal até os 9 meses restantes. Os combustíveis coletados foram analisados quanto à estabilidade termo-oxidativa, formação de hidroperóxido, teor de metais e acidez. Em relação aos veículos, a avaliação da dirigibilidade e tempo de partida foi realizada duas vezes, uma após 4 meses e outra no final do teste.

2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos na avaliação de envelhecimento dos combustíveis nos tanques dos veículos B5-1, B5-2, B20-1 e B20-2 nos tanques dos veículos durante 9 meses são apresentados nas figuras 1 a 6.

A figura 1 contempla os resultados de Insolúveis Totais, determinados pelo método acelerado de estabilidade à estocagem durante 16 horas a 90°C [10]. No eixo x, encontra-se o tempo em dias, onde o t125 (4 meses) representa a primeira partida dos veículos e o t260, representa a segunda partida já no final do teste.

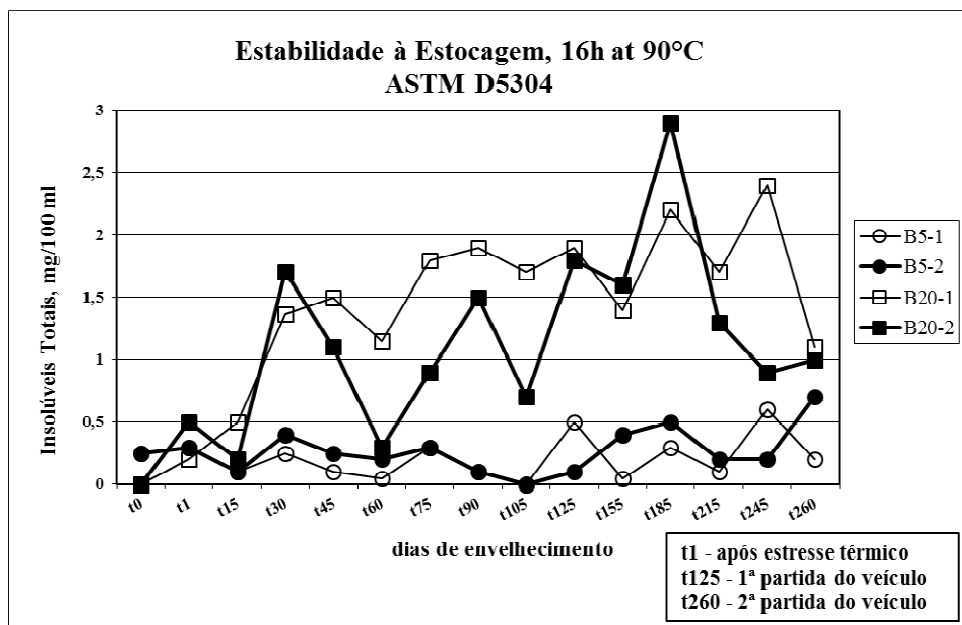


Figura 1 – Resultados de Insolúveis Totais durante envelhecimento

As amostras de B5 apresentaram níveis mais baixos de Insolúveis Totais, quando comparadas com B20. No entanto, as amostras de B20 continuaram atendendo a especificação ANP n° 65 de 2011 [11] de 2,5 mg/100ml máximo, considerando a elevada reprodutibilidade do método, na ordem de 1,4 mg/100ml.

Os resultados de Período de Indução, determinado pelo método Estabilidade à Oxidação a 110°C [12], estão na figura 2.

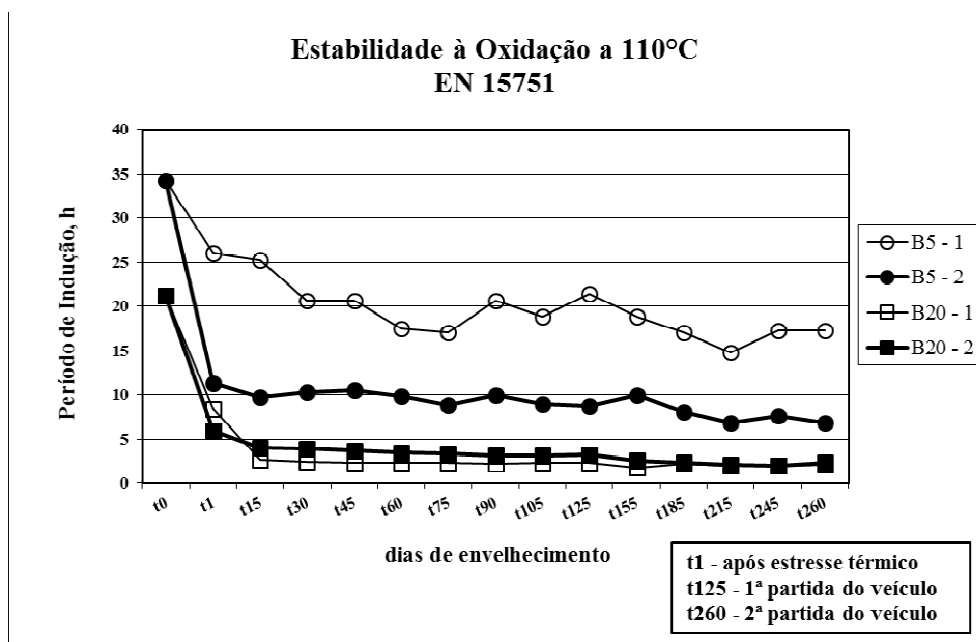


Figura 2 – Resultados de Período de Indução durante envelhecimento

Durante o envelhecimento, amostras de B5 apresentaram comportamento diferenciado. Enquanto a amostra B5-1 apresentou uma leve redução do período de indução após o estresse térmico do combustível, foi observado na amostra

B5-2, um decréscimo significativo na estabilidade, assim como as amostras de B20. Porém, no caso de B20, as amostras B20-1 e B20-2, passaram a não atender ao limite de 20 horas de estabilidade à oxidação constante da especificação ANP nº 2 de 2011 para misturas B6 a B20 [13].

A figura 3 apresenta os resultados da formação de hidroperóxido durante envelhecimento.

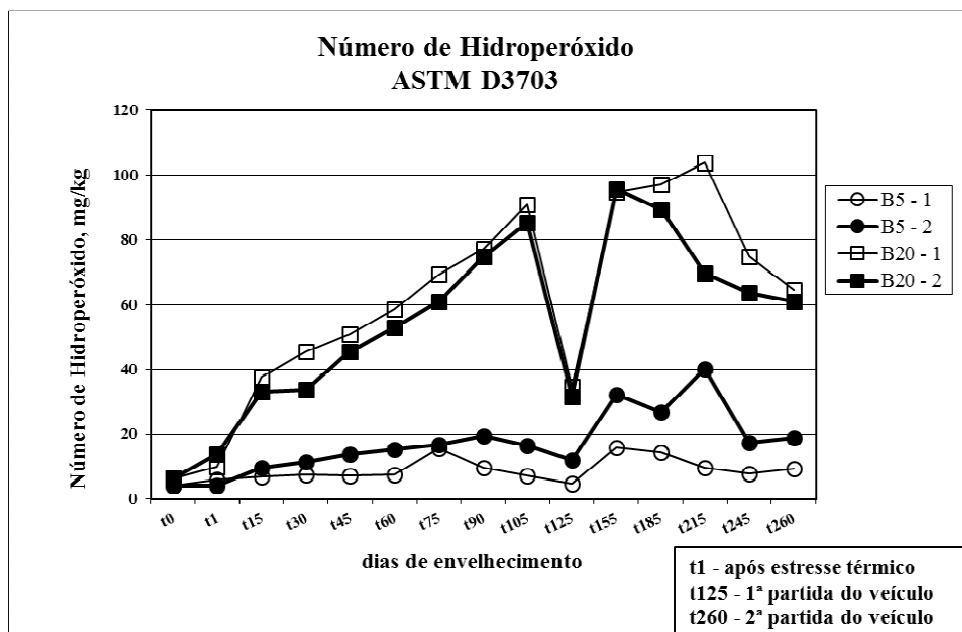


Figura 3 – Resultados de Hidroperóxido durante envelhecimento

As formulações avaliadas apresentaram um aumento do número de hidroperóxido com o tempo em função da ocorrência das reações de oxidação, principalmente nos primeiros 4 meses do envelhecimento (t125), sendo mais significativo nas amostras B20-1 e B20-2. Após a primeira partida dos veículos, foi observada uma tendência de queda na formação de hidroperóxido nas misturas B20, que pode ser atribuído ao esgotamento do processo oxidativo.

A acidez das amostras coletadas também foi analisada e os resultados estão dispostos na figura 4.

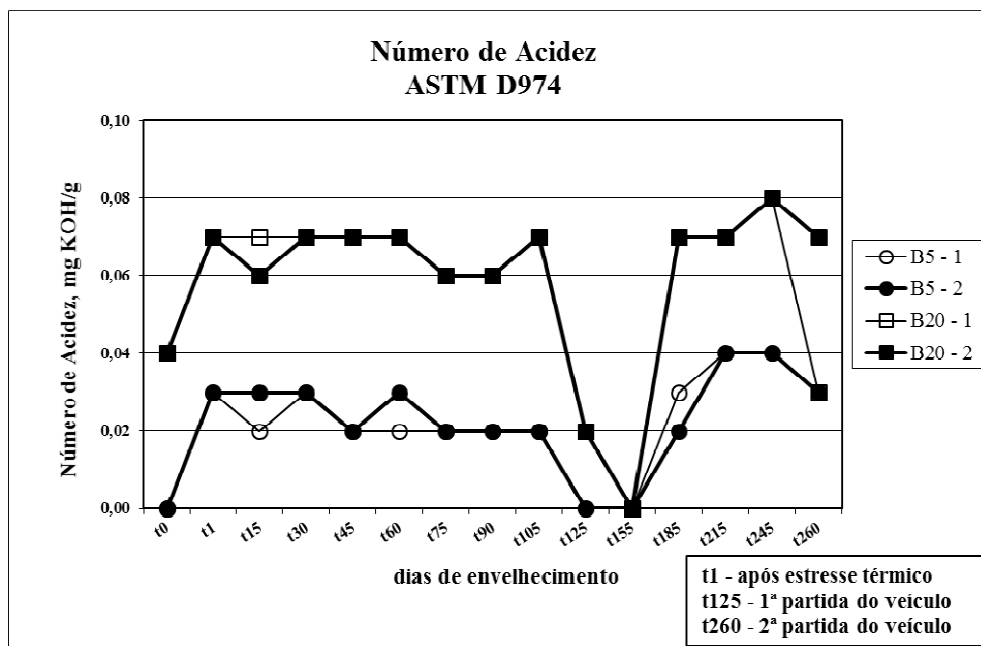


Figura 4 – Resultados de Número de Acidez durante envelhecimento

Não foram observadas alterações significativas do Número de Acidez das formulações B5 e B20 durante os 9 meses de envelhecimento. Como já era esperado, as amostras B20 apresentaram acidez mais elevada que as amostras de B5.

Os resultados das análises de metais (Teor de Cobre e Teor de Zinco) estão apresentados nas figuras 5 e 6.

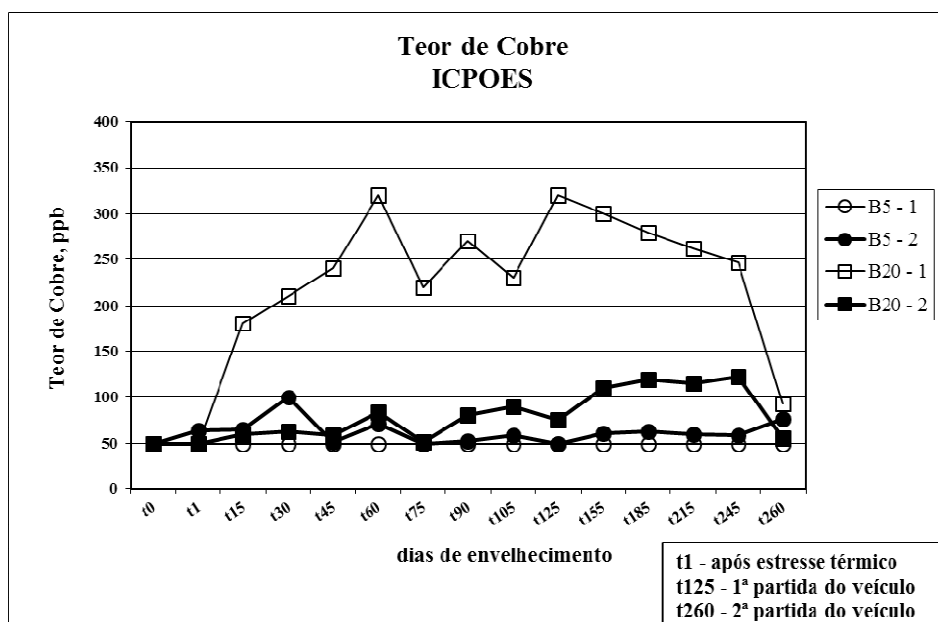


Figura 5 – Resultados de Teor de Cobre durante envelhecimento

As formulações de B5 apresentaram baixos teores de cobre, sempre inferiores a 100 ppb. Por outro lado, amostras de B20 apresentaram comportamento diferenciado nos veículos avaliados. Enquanto B20-2 apresentou teores de cobre

inferiores a 150 ppb, a amostra do outro veículo, B20-1, apresentou teores bem mais elevados durante o envelhecimento.

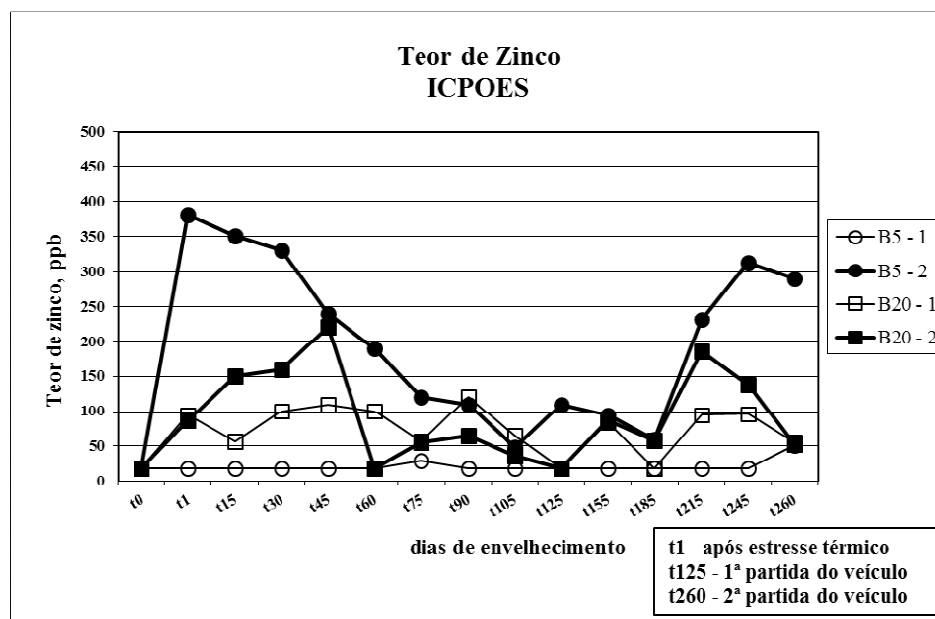


Figura 6 – Resultados de Teor de Zinco durante o envelhecimento

Assim como ocorreu com o cobre, os teores de zinco nas amostras avaliadas foram diferentes. Enquanto as misturas B20 apresentaram teores de zinco baixos, uma amostra de B5 mostrou um aumento significativo desse metal durante o envelhecimento. Vale ressaltar que teores de metais, tais como zinco e cobre, mesmo na faixa de 20 ppb, podem catalisar reações de oxidação, levando a formação de insolúveis que tendem a provocar entupimento do sistema de injeção e de filtro.

Para finalizar, na tabela II, são apresentados os resultados de tempo de partida, em segundos, dos 4 veículos SUVs usados no trabalho.

Tabela II – Resultados de tempo de partida

Veículo	Tempo de partida (s)	
	Primeiro teste (t125)	Segundo teste (t260)
B5-1	0,777	1,156
B5-2	1,033	2,603
B20-1	0,774	1,012
B20-2	0,773	1,160

Não foram observados problemas de dirigibilidade durante as duas partidas realizadas (t125 e t260). Por outro lado, em relação ao tempo de partida, o

veículo abastecido com B5-2 apresentou um atraso mais significativo em comparação aos demais, porém isso não comprometeu sua dirigibilidade.

CONCLUSÕES

Os resultados da avaliação físico-química mostraram que a deterioração das misturas de 5% e 20%, em volume, de biodiesel em óleo diesel, B5 e B20, armazenadas em tanques de veículos parados por um período de 9 meses não foi suficiente para impactar no tempo de partida e na dirigibilidade de veículos.

As formulações de B5 (B5-1 e B5-2) e de B20 (B20-1 e B20-2) avaliadas atenderam às especificações da ANP e apresentaram valores baixos de Número de Hidroperóxido, Teor de Água e Índice de Acidez, assim como estabilidades à estocagem e à oxidação adequadas, no caso de B5, e Período de Indução limítrofe para B20.

Durante o envelhecimento, as amostras B20-1 e B20-2, em comparação com B5-1 e B5-2, apresentaram resultados mais elevados de Insolúveis Totais, Índice de Acidez, Número de Hidroperóxidos e Teor de Água e resultados inferiores de Estabilidade à Oxidação, não atendendo ao limite mínimo de 20 horas da especificação ANP para uso experimental de B6 a B20.

Por fim, vale ressaltar que tais resultados são pontuais e obtidos em condições adequadas de manuseio e estocagem dos combustíveis. Sendo assim, novas avaliações de misturas contendo 20% de biodiesel em óleo diesel são necessárias considerando as variabilidades presentes em aplicações reais de campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. RESOLUÇÃO ANP Nº 42 de 24.11.2004.

[2] Kono, N., Yamamori K., Furukawa, T., Noorman, M., "FAME Blended Diesel Fuel Impacts on Engine/Vehicle Systems", SAE Technical Paper 2011-01-1944, 2011.

[3] Richard Fraer, Han Dinh, Kenneth Proc, Robert L.McCormick, Kevin Chandler, BuchholzBruce Buchholz, "Operating Experience and Teardown Analysis for Engines Operated on Biodiesel Blends (B20)", SAE Technical Paper 2005-01-3641, 2005.

[4] Kenneth Proc, Robb Barnitt, R. Robert Hayes,Matthew Ratcliff, Robert L. McCormick, Lou Ha,Howard L. Fang, "100,000-Mile Evaluation of Transit Buses Operated on Biodiesel Blends (B20)", SAE Technical Paper 2006-01-3253, 2006.

[5] Robert Quigley, Robert H. Barbour, "Biodiesel Quality Improvement with Additive Treatment", SAE Technical Paper 2004-01-1859, 2004.

[6] Itsuki Miyata, Yasunori Takei, Kazushi Tsurutani, Masanori Okada, "Effects of Bio-Fuels on Vehicle Performance: Degradation Mechanism Analysis of Bio-Fuels", SAE Technical Paper 2004-01-3031, 2004.

[7] Barbara Terry, Robert L. McCormick, Mani Natarajan, "Impact of Biodiesel Blends on Fuel System Component Durability", SAE Technical Paper 2006-01-3279, 2006.

[9] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural Biocombustíveis. RESOLUÇÃO ANP Nº 14 de 11.05.2012.

[10] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D 5304 – 11: Standard Test Method for Assessing Middle Distillate Fuel Storage Stability by Oxygen Overpressure: ASTM International, 2012.

[11] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. RESOLUÇÃO ANP Nº 65 de 9.12.2011.

[12] EN 15751 Automotive fuels — Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel — Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method. CEN, 2009.

[13] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. RESOLUÇÃO ANP Nº 2 de 12.01.2011.

