

CARTILHA AEA DE BOAS PRÁTICAS – DIESEL COMERCIAL

ÓLEO DIESEL UTILIZADO NO BRASIL

CARACTERÍSTICAS, CUIDADOS E RECOMENDAÇÕES

A constante evolução dos combustíveis ao redor do mundo, visando oferecer uma eficiência cada vez maior para o funcionamento dos motores, com processos de combustão sempre mais precisos e limpos, com constante preocupação com o meio ambiente, resultou em mudanças recentes no óleo diesel comercializado no território nacional, seguindo tendência de vários países. As principais mudanças estão elencadas a seguir:

- 1. A adição obrigatória de biodiesel, em teor estabelecido pela legislação vigente.**
- 2. A redução gradual do limite máximo da característica teor de enxofre no óleo diesel.**

Com isso, o produto adquirido pelo consumidor final é o denominado óleo diesel B (chamado nessa cartilha de diesel comercial), que é diferente do óleo diesel A, neste texto chamado diesel mineral comum, pela adição de biodiesel. O biodiesel puro e o óleo diesel A não são comercializados diretamente ao consumidor, apenas a mistura de diesel com biodiesel (óleo Diesel B). Desde 1º de setembro de 2019, a mistura obrigatória em todo território nacional é de 11% de biodiesel adicionado ao diesel, chamado de B11. A partir de março de 2020 a mistura passa a 12%, ou B12, aumentando 1% ao ano até atingir B15 em março de 2023.

Rigorosamente, os cuidados que já eram requeridos para o diesel mineral comum devem continuar sendo aplicados, porém, esses procedimentos rotineiros, conhecidos como Boas Práticas, devem ser adotados com maior frequência conforme recomendado na Norma Brasileira ABNT 15.512. Basicamente, os principais focos de preocupação são: a degradação por envelhecimento (ou oxidação) e a contaminação microbológica ou por água. Esses problemas podem levar à formação de depósitos (precipitação de produtos da degradação do combustível no sistema de injeção); crescimento microbiano devido à presença de água nos tanques e que formam uma borra microbiana (degradação microbológica); formação de resina (entupimento e restrição ao movimento de peças móveis); formação de ácidos (corrosão) e formação de sabões (entupimento de filtros de combustível e formação de depósitos nos injetores).

A vida útil de seu equipamento depende diretamente dos cuidados que se tem com ele. O combustível é elemento que deve ser constantemente monitorado. Atitudes preventivas são normalmente muito menos onerosas do que reparos, tempo de parada e substituições de componentes.

De maneira geral, é FUNDAMENTAL estar atento, pois em toda a cadeia de distribuição, transporte e armazenamento, a drenagem, a limpeza e a troca de filtros são primordiais para a qualidade final do combustível.

Validade do combustível

Não existe, por parte dos fabricantes de componentes automotivos, distribuidores de combustíveis e da ANP, uma recomendação quanto à validade do diesel comercial. As condições de armazenamento têm grande influência na estabilidade do combustível e por essa razão é difícil indicar um prazo seguro. Considerando a adoção das Boas Práticas, a experiência mostra que não são observados problemas dentro de um prazo de 30 dias, que pode ser estendido em função das condições consideradas adequadas ao armazenamento. Esse é o menor período recomendado dentre todos os agentes que lidam com o diesel comercial e que foram consultados na pesquisa para elaboração desta cartilha.

Estabilidade à oxidação

Um combustível pode ser considerado estável ao armazenamento quando não sofre alterações físicas e químicas com sérias consequências para a sua utilização, como veremos a seguir. Segundo Cavalcanti (2008), são quatro os tipos de instabilidades mais comumente citados nas literaturas técnicas sobre o biodiesel:

- a) Oxidativa;
- b) Hidrolítica;
- c) Térmica e
- d) Foto-química.

Essas últimas duas modalidades de degradação não serão abordadas na presente cartilha, sendo a seguir enfatizada a contribuição nociva da água.

O diesel comercial pode apresentar maior ou menor estabilidade à oxidação dependendo do seu manuseio, armazenamento e uso. A degradação pode levar à formação de borras e sedimentos, aumento na viscosidade e consequente entupimento de filtros. O combustível com essas características **não** deve ser usado. Além disso, as insaturações presentes no biodiesel favorecem reações com oxigênio, gerando peróxidos que progridem para ácidos, formando sedimentos e borra química. O calor e a luz solar aceleram ainda mais esse processo.

Os combustíveis tendem a oxidar-se e sofrer um processo de degradação porque há presença de oxigênio nos espaços vazios dos tanques. Assim, manter o tanque cheio ou guardar o combustível em tambores selados pode aumentar a sua durabilidade, ou seja, em condições de uso por mais tempo.

Outro ponto importante, é que alguns metais são incompatíveis com o diesel comercial e agem como catalisadores, acelerando o processo de oxidação, não devendo, portanto, estar em contato com o combustível. São eles: cobre, bronze, chumbo, estanho e zinco. As ligas de latão também devem ser evitadas, pois são compostas de cobre e zinco. Desse modo é importante verificar o material onde o diesel comercial está sendo armazenado e as tubulações por onde circula.

A Figura 1 traz exemplos de peças que provavelmente estiveram em contato com combustível com problemas de estabilidade à oxidação.



Fonte: Bosch e Delphi

Figura 1 Dois exemplos de componentes com depósitos de produtos de envelhecimento de biodiesel após período de parada do equipamento e de um componente após rodagem com combustível que não causou depósitos.

É possível a utilização de aditivos que possam garantir maior vida útil para o combustível, desde que mantenham as características originais do combustível e sejam reconhecidos pelo fabricante do equipamento ou veículo.

A empresa que possui tanques de combustível para servir à sua frota deve verificar a estabilidade do combustível a cada duas semanas e, diante de valores fora do especificado, não deve utilizá-lo. Este deve ser adequadamente destinado, limpando o tanque e promovendo a sua substituição¹ de acordo com a legislação vigente e conforme recomendações do fornecedor do combustível.

Se a empresa não tiver equipamento para medir a estabilidade, alternativamente, pode-se medir a acidez do combustível, pois esse fator também indica problemas que poderiam ser atribuíveis à oxidação.

Na ausência de qualquer equipamento de verificação, a inspeção visual pode auxiliar, apesar de que um combustível mais turvo não significa necessariamente que esteja inadequado. Porém, aumentos na turbidez e escurecimento devem ser considerados como possíveis indicadores de problemas, como a presença de água dissolvida, por exemplo.

Água

A especificação do diesel comercial já contempla um produto com reduzidíssima quantidade de água (exigido máximo de 200 ppm). Face à elevada higroscopicidade do biodiesel, ocorre naturalmente uma maior absorção de água do que pelo diesel puro. A presença de água deve ser evitada ao máximo e motivo de verificações constantes, pois pode desencadear uma série de problemas, seja pelo contato com os componentes do sistema de combustível, seja pela falha de desempenho do motor ou ainda por favorecer o desenvolvimento potencial de microrganismos. A ação da água, isoladamente, desencadeia processos de corrosão que comprometem, com muita rapidez, o sistema de injeção. A água é o maior problema do combustível e boa parte das medidas contidas nesta cartilha têm na água sua razão de ser.

Notem na figura 2 o desgaste e o aspecto de corrosão e ferrugem pela presença de água, que dificulta a lubrificação dos componentes causando desgaste e corrosão.



¹O responsável pelo produto deverá verificar regularmente a qualidade do produto e tomar às medidas cabíveis, inclusive o próprio descarte, de acordo com o caso.



Fonte: Bosch e Delphi

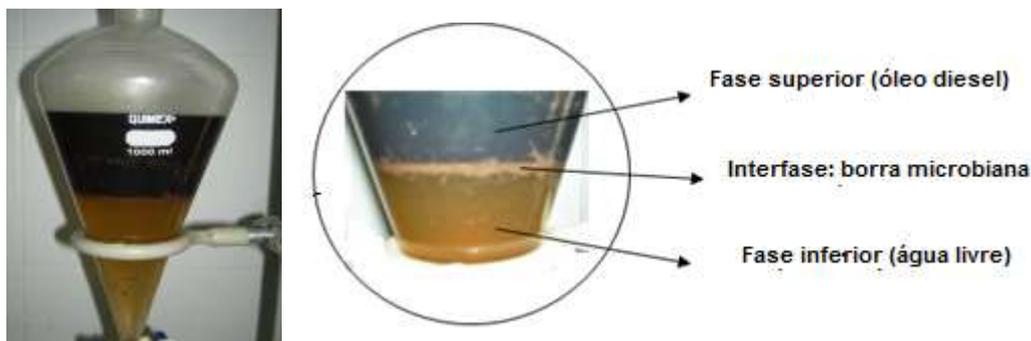
Figura 2 Componentes do sistema de injeção após ação de água livre causando oxidação, desgaste e depósitos de lodo.

Convém destacar que quando superados os limites de dissolução da água no combustível essa fica livre, ou seja, presente como uma nova fase no sistema no fundo do reservatório, induzindo uma série de problemas como veremos a seguir.

Contaminação biológica

Microrganismos estão presentes em todos os lugares, inclusive no combustível. Na presença de água, estes encontram as condições ideais para seu desenvolvimento. Um tanque contaminado com microrganismos é identificado facilmente pela presença de um lodo biológico que se concentra na interface óleo-água (Figura 3). Sendo assim, uma das formas mais efetivas de se evitar o desenvolvimento microbiano é o controle da presença de água no tanque. Dentre as medidas físicas de controle, o estabelecimento de rotinas semanais de drenagem é procedimento simples e muito eficaz, assim como, sempre que possível, manter o tanque cheio de combustível. Essa medida diminui a área de contato entre o combustível e a umidade presente no ar.

Exemplos de peças com sinais de contaminação microbiológica são apresentados na Figura 4. É importante notar que os microrganismos necessitam de água e, portanto, a simples presença de água pode significar uma contaminação microbiana antes mesmo que os efeitos desta contaminação se tornem perceptíveis. É comum também, diante de proliferações microbianas, impregnações que não estão firmemente agarradas às peças e mau cheiro.



Fonte: INT/LACOR

Figura 3 Borrás microbianas retiradas de tanques com presença de água livre (água de lastro) no fundo de tanques



Fonte: Bosch

Figura 4 Formação de depósitos biológicos e de produtos de envelhecimento de biodiesel dando aspecto “envernizado” ao componente de aço

Compatibilidade com materiais

Além dos metais e ligas não ferrosos mais usualmente empregados pela indústria, que tendem a apresentar problemas quando em contato com o biodiesel (cobre, bronze, chumbo, estanho, zinco e aço galvanizado), a experiência da indústria automobilística mostra que outros materiais costumam dar problemas e devem ser evitados no momento da substituição ou modificação de componentes do equipamento. Alguns tipos de borracha podem apresentar reações adversas com o combustível. São elas: borrachas nitrílicas, polipropileno, polivinil e Tygon. Esses materiais podem não ser resistentes a alguns tipos de biodiesel, dependendo de sua origem vegetal ou animal. Porém, ao adquirir o combustível, o proprietário desconhece a sua origem e, portanto, convém verificar ou evitar esses materiais. De maneira geral, o Teflon, Viton e nylon são bem resistentes. Aço carbono, inox e alumínio são compatíveis com o diesel comercial. Em caso de dúvida, verifique o manual do fabricante ou o fornecedor do componente.

Corrosão abiótica, bio-corrosão e borras

A corrosão pode ser definida como um processo de degradação de materiais metálicos, quando expostos a meio atmosférico, aquoso ou orgânico contaminado. Duas grandes famílias de processos corrosivos existem: (1) a corrosão espontânea, como a corrosão aquosa de materiais ferrosos, como o aço em contato com soluções ácidas ou salinas, e (2) as corrosões induzidas, como é o caso da corrosão induzida pela presença de microrganismos, também conhecida como bio-corrosão, sendo essa última comum de ocorrer na presença de bactérias e fungos.

No caso do biodiesel, a presença da umidade tende a promover dois grandes impactos na sua qualidade; o primeiro é a decomposição hidrolítica, associada à presença de água dissolvida, capaz de promover sua hidrólise e a liberação de ácidos graxos livres. Verifica-se a acidificação gradual do biodiesel, estimulando-se dessa forma o estabelecimento de processos de corrosão abiótica, como, por exemplo, ataques a tanques e tubulações de aço, de componentes de ligas não ferrosas, e/ou a formação de ferrugem e/ou de produtos insolúveis de corrosão. Um segundo e significativo conjunto de processos degenerativos diz respeito ao surgimento de água livre no fundo dos sistemas de tancagem, o qual promove o aparecimento de uma segunda fase no fundo, quando está presente uma contaminação microbiana, com uma proliferação

descontrolada de microrganismos, tais como fungos e leveduras que tendem a se concentrar na interface óleo/água livre. Estes processos já ocorriam em sistema à diesel, muitos anos antes da introdução do biodiesel no mercado. Também conhecidos como borra microbiana, bio-sedimentos ou bio-depósitos, são responsáveis por problemas de entupimento de filtros, como veremos a seguir.

A presença de bactérias e de fungos na água livre (ou água de lastro) no fundo de tanques, pode também induzir o estabelecimento de processos de bio-corrosão na interface metal-água. Tais processos - que já são comumente encontrados em sistemas de diesel puro - também ocorrem em sistemas contendo biodiesel, dada a natureza biodegradável do biocombustível. Resultam do metabolismo dos microrganismos que tende a excretar compostos ácidos na água livre e promovem o ataque em metais. Verifica-se que esse efeito ocorre de forma mais intensa em misturas do que no diesel puro, tendendo a provocar ataques corrosivos e entupimentos, notadamente na linha d'água e no fundo de tanques de estocagem (aéreos e enterrados), bem como em sistemas de alimentação, armazenamento e de injeção de veículos.

Borras

Conforme já destacado, o processo de oxidação (ou envelhecimento) pode deflagrar a formação de pequenos grãos de polímeros, notadamente na fase terminal do processo de oxidação do biodiesel, que tende a se agravar quando o biodiesel (que é uma molécula relativamente mais polar que os hidrocarbonetos do óleo diesel) é adicionado ao diesel de petróleo (que é um conjunto de moléculas extremamente apolares), resultando em problemas de perda de fluidez, entupimentos, redução da capacidade de filtração e de injeção nos sistemas de injeção eletrônica de veículos, máquinas e motores à diesel. Isso é fato notadamente em sistemas veiculares fora de estrada (mineração, construção, geração de energia), industriais e agrícolas que permanecem longos períodos paralisados, ou em veículos que ficam muito tempo estacionados em parques de montadoras, em que o combustível permanece estagnado e sujeito ao conjunto de degradações anteriormente mencionados.

Dois são os tipos de borras mais comumente encontrados:

a) as borras abióticas, ou químicas, resultantes da precipitação de produtos de oxidação e de hidrólise, bem como dos polímeros acima citados. Podem ser encontradas em fundos de tanques de veículos ou máquinas a diesel que permanecem muito tempo parados, que uma vez succionadas podem entupir filtros e tubulações ou permanecer aderidas aos sistemas primários de filtração, como ilustrado na figura 5.



Fonte: INT/LACOR

Figura 5. Borrás químicas retiradas de fundo de tanque veicular e presente na superfície de elemento filtrante de bomba de baixa pressão.

b) as borras microbianas resultantes dos processos de proliferação de bactérias, fungos e leveduras, quando se estabelecem em condições favoráveis para a formação de água livre no fundo dos tanques. Essas borras se formam na interface óleo/água livre dos tanques, onde os micro-organismos preexistentes se proliferam acentuadamente face aos nutrientes existentes e se acumulam na interface. A água livre originalmente presente passa a apresentar textura diferenciada, passando a exibir um caráter ácido, coloração turva e odor, características essas típicas da presença de degradação microbiana (cf. Figura 3).

Fragmentos dessas borras, quando presentes, a exemplo da borra química, tendem a ser carregadas pelo fluxo do combustível e a se alojar nos filtros (cf. Figura 6), provocando entupimentos, diminuição do poder de filtração e a redução da sua vida útil.



6a

6b

6c

Fonte: INT/LACOR

Figura 6. Exemplos de filtros de veículos que circularam 35 mil km com misturas B5:

6a) superfícies internas OK (apenas escurecidas pela passagem do diesel B5);

6b) superfícies inchadas, deformadas e com depósitos esverdeados, que impediam o funcionamento adequado do elemento separador e a passagem regular do diesel B5;

6c) Micrografia eletrônica de varredura da superfície de região do elemento filtrante mostrado em 6b contendo excesso de depósitos, ilustrando a presença de fungos filamentos (Aumento: 1000X).

Equipamentos de longa parada²

Alguns equipamentos são sujeitos a longos períodos sem utilização. É o caso de equipamentos em primeiro enchimento, geradores de emergência, colhedoras, equipamentos em reparo, ônibus escolares em período de férias etc. Algumas medidas podem prevenir problemas decorrentes de sua baixa ou intermitente utilização. Pede-se observar as recomendações constantes do manual do usuário.

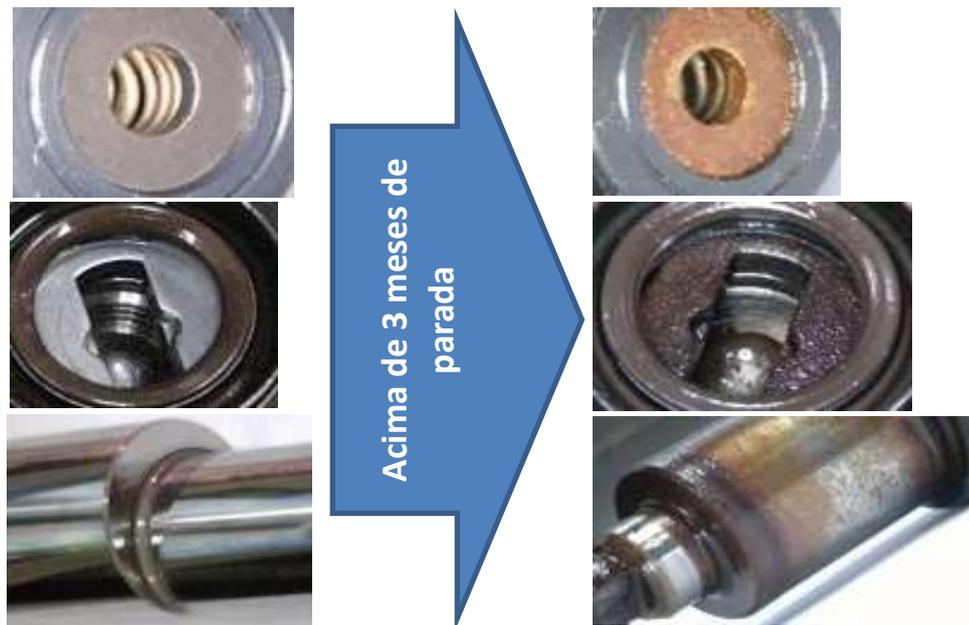
Os equipamentos que param para reparo podem passar por situações em que se aguarda a peça para a substituição por mais de 30 dias. Recomenda-se, nesses casos, encher completamente o tanque para diminuir o contato do combustível com o oxigênio e a umidade presente no ar.

Se o período sem utilização do equipamento for muito longo, o combustível precisa ser substituído, ou ainda, se a previsão de reparo for de muito tempo, pode-se alternativamente, deixar o equipamento sem combustível. Essa alternativa pode ser adotada também no início da parada, mas traz os inconvenientes de que o equipamento não pode ser ligado durante a parada, além da possibilidade de peças internas do sistema de injeção iniciarem o processo de oxidação pela falta de proteção do combustível.

Os equipamentos de emergência como os geradores “*stand by*” devem ter seu combustível substituído ou totalmente consumido a cada 30 dias para que se garantam as condições de uso, sobretudo por se tratar de acionamento obrigatório diante de situações de necessidade extrema.

Há fabricantes de equipamento de uso em emergência que recomendam a utilização de produtos (aditivos) visando aumentar o tempo de residência do combustível no tanque. Atentem para o que esses fabricantes recomendam. A adoção dessa medida não exclui os cuidados constantes que se devem ter com o combustível presente no tanque de um equipamento de emergência.

² As recomendações indicadas neste tópico são exclusivas da indústria automobilística.



Fonte: Bosch

Figura 7 Exemplos de vários componentes da bomba de alta pressão com formação de depósitos de produtos de envelhecimento de biodiesel após longo período de parada do equipamento

Tanques de armazenamento

As empresas que utilizam de tanques de armazenamento devem assegurar-se de que o mesmo seja confeccionado com material compatível com o combustível, conforme já mencionado. No caso de dúvida, consulte as especificações do fornecedor quanto à compatibilidade com diesel comercial. Tanques subterrâneos podem requerer a necessidade de bombas para drenagem. Recomenda-se também a utilização de sensores de presença de água e locais cobertos e ventilados para se evitar calor extremo, contaminação externa e incidência de luz solar. Além da drenagem adequada, é recomendável que, de tempos em tempos, se proceda uma limpeza completa do tanque, utilização de filtros para impedir que eventuais impurezas sejam transferidas para o equipamento diesel. O entupimento prematuro do filtro (antes do período normal de troca) é um forte indicador de presença de impurezas e o tanque deve ser limpo. O filtro, desde que possua poros reduzidos (**até 3µm**) pode ser também o indicador de que impurezas estão se formando, o que deve desencadear ações para se impedir a progressão do problema.

Ainda, é importante que o tanque destinado à utilização de diesel comercial, seja exclusivamente usado para esse produto. A utilização concomitante de óleos vegetais *in natura* ou outros produtos que prejudiquem a qualidade do óleo diesel não deve ocorrer.

Ao receber o combustível, o laudo da distribuidora deve ser verificado e os bocais e tubos cuidadosamente limpos, evitando que se contaminem. Na eventualidade da transferência de combustível se dar durante tempo chuvoso, proteja o bocal o máximo possível. É prudente recolher amostra inicial. Se houver presença perceptível de água ou impurezas, deve-se discutir a reposição do combustível com o fornecedor.

A vida útil de seu equipamento depende diretamente dos cuidados que se tem com ele. O combustível é elemento que deve ser constantemente monitorado. Atitudes preventivas são normalmente muito menos onerosas do que reparos, tempo de parada e substituições de componentes.

A Figura 8 mostra esquematicamente um exemplo de um tanque com acúmulo de água livre juntamente com depósitos de natureza orgânica e inorgânica (borra). A água pode estar presente na forma livre (fundo); emulsionada na interface óleo-água e na forma de gotícula dispersa na fase óleo.

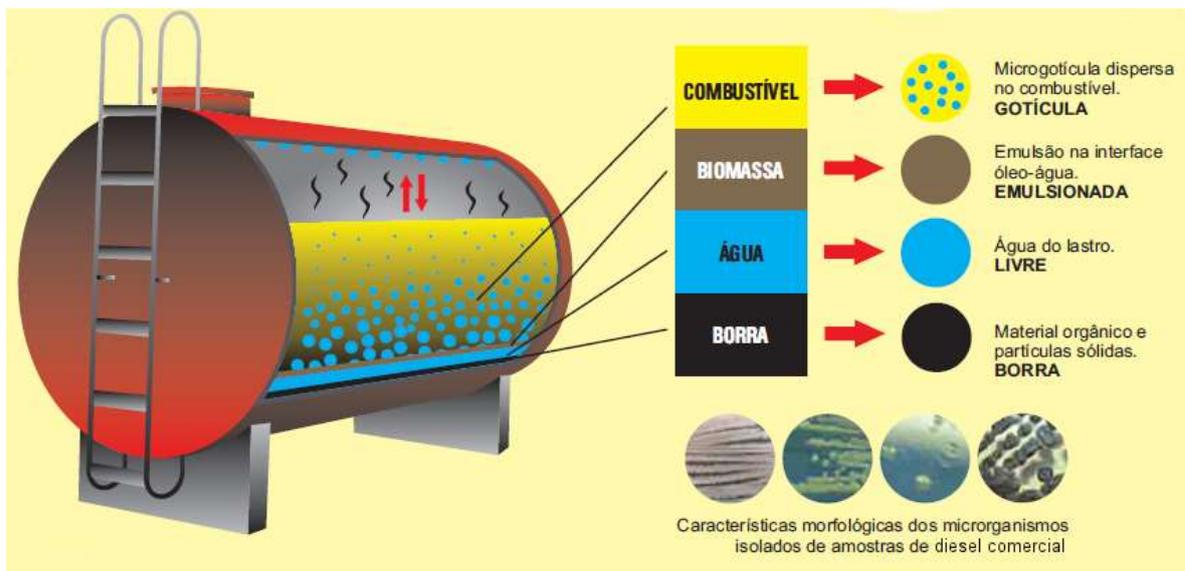


Figura 8 Aspecto de um tanque aéreo demonstrando as diferentes fases que podem ocorrer.

Cuidados Ambientais Tanques de Armazenamento

Nesta cartilha, muitos aspectos tratam dos cuidados com tanques de armazenamento do Diesel, sendo um deles o processo de drenar os tanques, eliminando a água e impurezas que se acumulam no fundo destes tanques.

Postos de combustível, oficinas mecânicas, lava-rápido, transportadoras, estacionamentos, usinas ou fábricas são obrigados a terem caixas separadoras de água e óleo.

É importante que as empresas, além do procedimento de drenagem periódico, se atentem ao tratamento dos resíduos provenientes desta drenagem, utilizando-se de meios de separação da água e do óleo. O meio mais comum são unidades de separação de água e óleo, denominadas caixas "SAO" (Caixa Separadora Água e Óleo).

Para atender a legislação vigente é necessário instalar caixas separadoras de água e óleo, visto que a preocupação do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) se deve ao fato de que, mesmo em pequenas quantidades, os óleos se acumulam nas tubulações e chegam às estações de tratamento de esgoto das cidades, dificultando o processo de tratamento. Também faz parte das preocupações do CONAMA evitar a poluição do solo e impedir que os resíduos de

combustível e óleo sigam para as tubulações de esgoto, onde pode haver a formação de gases e conseqüente perigo de explosões.

O assunto é coberto por legislação federal, estadual e municipal. Verifique a condição mais aplicável à sua localidade e preserve o meio ambiente de contaminação, que pode ser severa. Para maiores informações é preciso observar a resolução do CONAMA 273, de 29 de novembro de 2000 e suas sucedâneas:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res27300.html>

Resumindo:

De maneira geral, é necessária a adoção de rotinas rígidas de gestão do combustível, tais como a drenagem frequente dos tanques. A frequência dessas rotinas depende das condições e da incidência de problemas, mas nunca deve ser mais espaçada do que semanalmente. Indicações de combustível fora do especificado, como alterações de cor ou turvamento, devem ser motivo de sua substituição e limpeza do tanque, troca dos filtros e avaliação do sistema de injeção. Diante do aparecimento de borras químicas no fundo de tanques de veículos e biológicas (aspecto gelatinoso) na interface óleo-água, recomenda-se consultar um profissional da área ou empresa especializada.

Veja uma lista de problemas e efeitos para ajudar na identificação:

Água dissolvida: pode desencadear um processo de perda das características do diesel/biodiesel, ocasionando corrosão e entupimento de filtros.

Água livre: promove corrosão do sistema de injeção e serve de meio para a proliferação de microrganismos. Ocasiona corrosão e formação de borras biológicas e lamas/borras.

Glicerina: associada a problemas na especificação do biodiesel. Corrói os metais não ferrosos e se sedimenta em peças móveis alterando os ajustes do sistema de injeção. Dá origem a vernizes.

Alta acidez: promove a corrosão de todas as peças do sistema de injeção.

Polimerização: formam depósitos em qualquer parte. Entopem filtros e podem formar verniz em componentes.

CARACTERIZAÇÃO DE PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DO DIESEL

As imagens a seguir são ilustrativas e servem para orientar o usuário sobre como identificar problemas de degradação do Diesel:



Figura 9. Filtro com formação de “verniz” por depósito e degradação do combustível.



Figura 10. Depósito de sedimentos no fundo de um filtro separador.



Figura 11. Filtro separador saturado com água e sedimentos.



Figura 12. Filtro separador de trator com água e sedimento de origem microbiana.



Figura 13. Sedimento de origem microbiana, em haste de filtro separador.



Figura 14. Filtro de ônibus saturado - Oxidação e Sedimentos.



Figura 15. Pescador de ônibus com processo de oxidação e formação de borra.



Figura 16. Aspecto de óleo diesel extraído de filtro de caminhão em setor sucroalcooleiro, presença de água livre e biomassa na interface óleo-água.



Figura 17 Filtro separador com excesso de água e sedimentos, sem drenagem.



Figura 18. Filtro cesto com Diesel Oxidado e presença de borra.

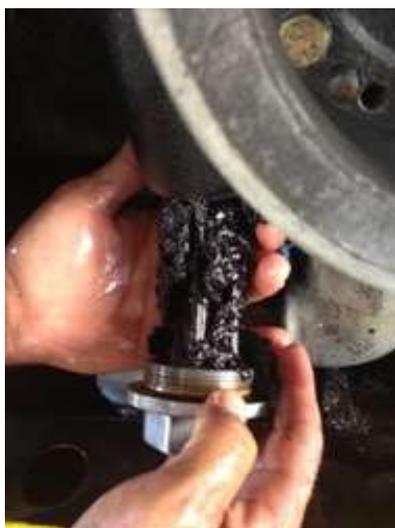


Figura 19. Filtro cesto de bomba de combustível de posto com formação de borras.



Figura 20. Aspecto de amostras óleo diesel coletadas em tanques que não são drenados corretamente.

As recomendações contidas nesta cartilha são baseadas em melhores práticas e experiências adquiridas pelos membros da Comissão Técnica de Diesel/Biodiesel da AEA e com o apoio técnico de universidades e institutos ligados ao tema.

A AEA e a ANP autorizam a divulgação e distribuição desta cartilha por qualquer meio, desde que não seja descaracterizada ou dividida.