Questão
Consulta do sr Eduardo T. Kabaya
EDUARDO T. KABAYA
Diretor Comercial Regional
Tel: (11) 4738-6615
Cel: (21) 9 6703-7987 / (11) 9 7527-6520 (WhatsApp)
e-mail: eduardo.kabaya@romaotecnologias.com.br
Romão Tecnologias Industriais

Estou com o meu time de analistas técnicos fazendo uma pesquisa a pedido do meu cliente que está tendo problemas de qualidade com o B100 (Biodiesel).
Esta pesquisa também vai nos ajudar a orientar os nossos clientes que ficam na dúvida com relação a instalação de corta-chamas final de linha, VAPV´s com ou sem corta-chamas ou selo flutuantes
De acordo com as Normas, o B100 tem um ponto de fulgor maior que 60°C portanto não há necessidade de proteger o tanque com uma medida de proteção.
Mas estamos procurando a seguinte informação:
Considerando uma umidade relativa do ar média de uma determinada região, considerando um TQ de diâmetro 10 metros, considerando a temperatura média do B100 dentro do tanque e a temperatura média do ambiente. Quanto o B100 absorve agua (ppm) em um determinado tempo, por exemplo 1 hora? ou em 24 horas?

Resposta
Primeiramente, não entendemos bem a relação entre a quantidade de absorção de água e a proteção contra sobrepressão do tanque.
De qualquer forma reunimos algumas informações, sobre o produto óleo biodiesel B100, que consideramos importantes e pode ajudar na análise de seu pessoal.

1. **Resumo das características do Biodiesel B100**

O biodiesel pode ser feito a partir de uma variedade de fontes renováveis, como óleos vegetais (soja, algodão, canola, milho ou outras culturas), graxa ou óleos de cozinha reciclados e/ou gorduras animais (sebo bovino, banha de porco), e várias combinações dessas matérias-primas.
Essas matérias-primas são usadas para fabricar uma mistura de produtos químicos chamados ésteres metílicos de ácidos graxos, também conhecidos como biodiesel.

Principais características do biodiesel B100:

- Ávido por água;
- Excelente solvente;
- Requer rigorosa limpeza dos equipamentos para não que não haja arraste de sujeiras para os usuários;
- Evitar contato com água, luz e ar;
- Materiais a evitar:
  Borracha natural e nitrílica
  Poliuretano;
  Polietileno e polipropileno;
  Concreto;
  Latão, bronze, Cobre, Chumbo, Zinco e suas ligas;
- Materiais compatíveis:
  Aço Carbono
  Aço inoxidável
  Alumínio
  Teflon, Viton, e Nylon.
- Degrada e forma polímeros a partir de 40ºC, que se precipitam no Biodiesel, levando a entupimentos;
- Formação de geo em baixa temperatura (inferiores a 15ºC), que solidifica e entope.

Outro fato relevante é o "ponto de entupimento" do B100, que não interfere na fluidez do produto, mas forma "flocos de gelatina transparente" nas baixas temperaturas (≤ +12ºC).
Isso obriga o uso de aquecedores flangeados nas bocas de visita dos tanques instalados nos locais mais frios.
Nos locais onde as temperaturas mínimas ambiente são inferiores às do ponto de fluidez do B100, prever o aquecimento do produto dentro do tanque.

2. Referências

- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP

Análise de impacto regulatório - Especificações Nacionais do Biodiesel (B100)
https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/analise-de-impacto-regulatorio-air/1607120-especificacoes-nacionais-do-biodiesel-b100.pdf

- Biodiesel Handling and Use Guide

https://afdc.energy.gov/files/u/publication/biodiesel_handling_use_guide.pdf

- Norma ABNT NBR 15512

Armazenamento, transporte, abastecimento e controle de qualidade de biodiesel e/ou óleo diesel BX.

3. Tancagem de biodiesel B100

As conclusões da literatura técnica, sobre o armazenamento do biodiesel B100, estão reunidas nas seguintes informações:

- Conforme o *post* do *petroblog* “Seleção de tipo de Tanque de Armazenamento em função do produto armazenado”:

Produto	Diâmetro nominal (m)	Tipo de tanque de armazenamento
Biodiesel puro B100	Até 15 Relação altura versus diâmetro H/D = 2	Tanque teto fixo conforme API STD 650 Anexo F, de aço carbono, inertizado com Nitrogênio, para evitar a exposição à luz que catalisa reações de oxidação. Usar Válvulas de Alívio de Pressão e Vácuo, calibradas acima da pressão máxima de inertização. Materiais a evitar: Cobre e ligas, Zinco e ligas e borrachas. Pintura interna total em resina epóxi NOVOLAC curada com poliamina Espessura 400 µm
	Opção para Tanques até 120 m³	Tanque teto Fixo com Teto Flutuante Interno em Alumínio. Norma de Projeto API SPEC 12F Razão altura/diâmetro (H/D) entre 1 e 2 A pressão de projeto deve ser, no mínimo, a especificada na coluna 2, tabela 1, do API SPEC 12F. O Respiro Aberto e todas as aberturas para a atmosfera do teto fixo devem ser protegidos contra entrada de água e com tela em aço inox AISI 304. A pintura de toda a superfície interna do tanque à base de resina epóxi NOVOLAC, sem solventes, curada com poliamina, espessura seca 400 micrômetros. A câmara de espuma, aplicável somente aos tanques com fluido de ponto de fulgor < 60 °C, deve ser do modelo MCS-9, de acordo com a TABELA 2 da N-1203.
	> 15 m	Tanque teto fixo API STD 650, de cobertura geodésica (domo), com teto flutuante interno de acordo com o Anexo G do API STD 650, para impedir a entrada de água, que levaria à decomposição

		microbiológica do óleo na interface água/óleo, com degradação do produto. A pintura de toda a superfície interna do tanque à base de resina epóxi NOVOLAC, sem solventes, curada com poliamina, espessura seca 400 micrômetros. O teto flutuante evita o contato contínuo com o Oxigênio do ar, que também poderia gerar degradação, por oxidação do óleo biodiesel.

- Conforme Norma Petrobras N-270 Projeto de Tanque de Armazenamento Atmosférico

Biodiesel.	— tanque atmosférico de teto fixo com teto flutuante interno; — tanque atmosférico para pequena pressão interna, segundo a API STD 650 "Annex" F.

4. Recomendações para o armazenamento

Para o armazenamento de Diesel, Biodiesel, HBio, QAV e Álcool é importante impedir a contaminação do produto com água da chuva.
O biodiesel e suas misturas com óleo diesel podem apresentar formação de sedimentos, decorrentes de reações de oxidação, quando em contato com materiais à base de bronze, cobre, chumbo, titânio e zinco.
Portanto, o uso desses metais deve ser evitado, tanto no transporte como no armazenamento do biodiesel e seus blends com diesel.
O biodiesel pode dissolver ferrugem e outras impurezas provenientes de tanques de armazenagem
A presença de ar nos tanques de armazenagem pode favorecer a oxidação do combustível, logo, como medida preventiva, é importante manter os tanques em seu limite máximo, reduzindo assim a quantidade de ar em contato com o combustível.
O biodiesel, por sua natureza química, possui um alto grau de hidrofilicidade, pois, é higroscópico (absorve água).
Essa característica tende a favorecer a incorporação de água ao produto, o que deve ser obviamente evitado.
Quando o biodiesel apresenta água na fase livre, a presença de água livre pode favorecer o crescimento microbiano de bactérias e fungos, ocasionando o entupimento de filtros e corrosão metálica. A água livre presente nas tubulações e tanques de armazenagem pode ainda propiciar o crescimento microbiológico, gerando a formação da chamada "borra".
A Petrobras Distribuidora, por exemplo, recomenda que o prazo ideal de estocagem seja de no máximo três meses, dando preferência para tanques de aço carbono.
Zinco, chumbo, estanho e ligas à base de cobre, como bronzes, e determinadas classes de borrachas, são por outro lado incompatíveis com o biodiesel.
Vale à pena também, consultar a norma brasileira ABNT NBR 15512 "Armazenamento, transporte, abastecimento e controle de qualidade de biodiesel e/ou óleo diesel BX".

Resumo dos requisitos para o armazenamento de Biodiesel:

- Teto fixo, de pequena pressão interna, inertizado ou teto fixo com teto flutuante interno;
- Sem entrada de água de chuva, pois favorece geração de microrganismos;
- Maior número de tanques pequenos, para manter sempre os tanques cheios;
- Usar aditivo antioxidante;
- Aquecimento para impedir s solidificação.

5. Absorção de água pelo biodiesel B100

Como o biodiesel é higroscópico, os tanques de biodiesel requerem cuidado especial.
A água é um dos piores contaminantes para esses produtos, porque eleva a acidez e favorece a formação de microrganismos, que podem acidificar e degradar os produtos.
O excesso de água pode levar à corrosão e fornece um ambiente para microrganismos.

A figura a seguir mostra o teor de água absorvida em amostras medido em experimentos. Como pode ser observado, as amostras de biodiesel absorvem uma grande quantidade de água.

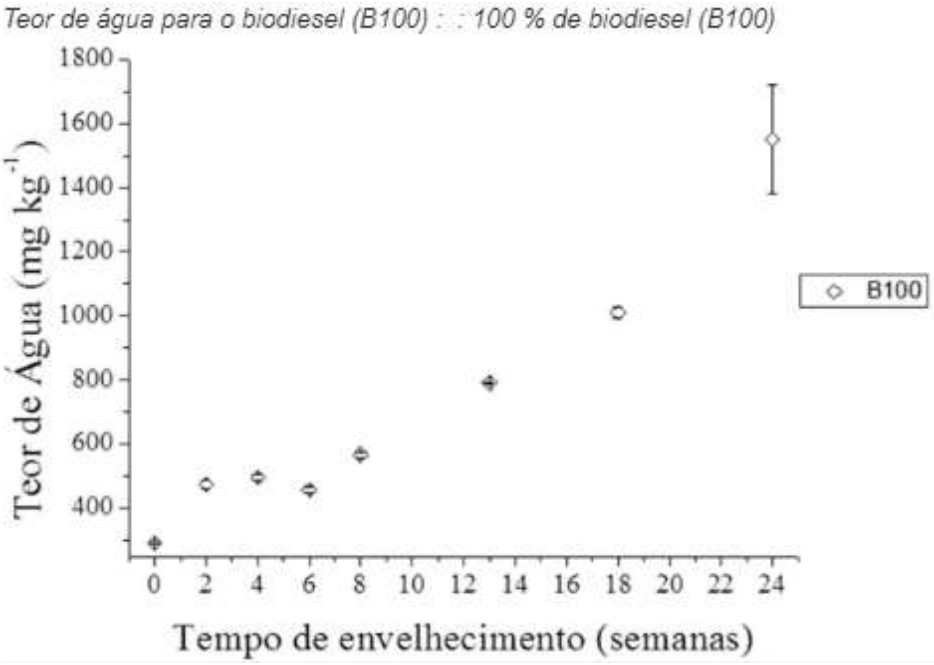
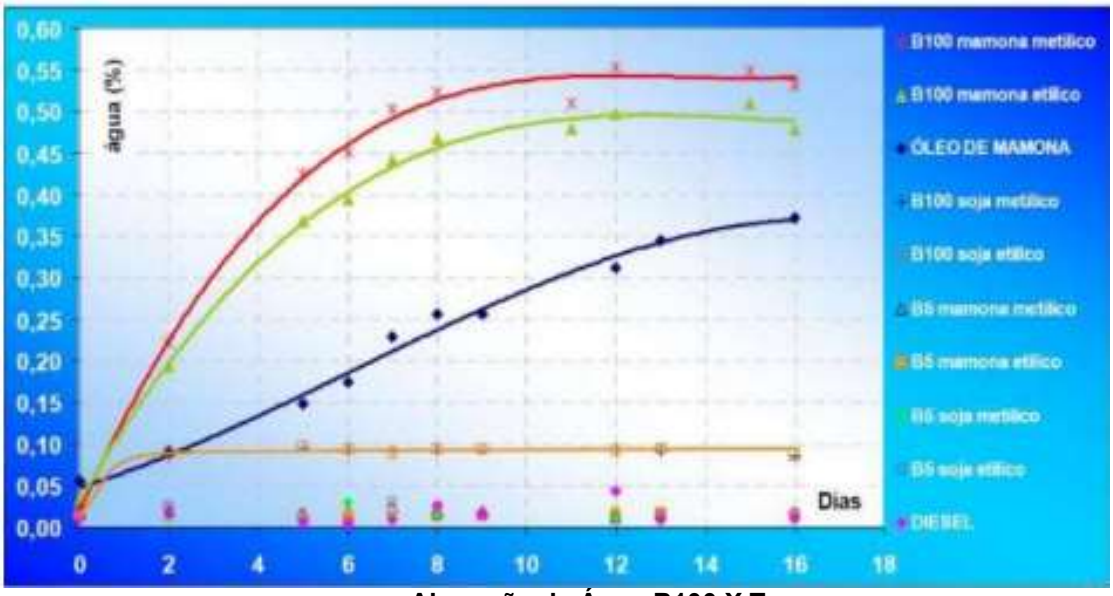


Figura: Teor de água absorvida no biodiesel (B100) : 100 % de biodiesel (B100)
Fonte: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/29804/29804_5.PDF

Em outra fonte, tem-se a mesma informação, sobre a absorção de água pelo biodiesel B100. O gráfico a seguir mostra o máximo de água que pode se dissolver em vários tipos de biodiesel e suas misturas com diesel, isto é, o limite de saturação por água que cada um pode ter. Para o biodiesel mais comum, o B100 de soja por exemplo, o limite máximo fica em torno dos 900 ppm.



Absorção de Água B100 X Tempo
Biodiesel absorção de água com o tempo – amostras expostas a umidade
Fonte: Qualidade do Óleo Diesel - Cuidados com Turbidez -
https://petrobras.com.br/data/files/08/93/66/4C/5A39C710E2EF93B7B8E99EA8/Qualidade_do_Oleo_Diesel_Cuidados_com_a_Turbidez-Assistencia_Tecnica_Petrobras.pdf

Os tanques de transporte ou armazenamento de biodiesel devem ser inspecionados em relação à presença de água, partículas sólidas, contaminação microbiana e impurezas uma vez

por semana. E os registros comprobatórios de cada inspeção realizada devem ser arquivados pelo produtor e distribuidor de biodiesel e deve estar à disposição da ANP pelo prazo mínimo de um ano

A ANP estipula, dentre outras propriedades, para o biodiesel B100: ponto de fulgor mínimo e o teor máximo de água retida.
Fonte: Resolução ANP Nº 45 de 25/08/2014
https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064

Ponto de fulgor, mín. (4)	ºC	100,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0

Nota:
Em outra fonte a informação é "água e sedimento, % de volume, máx. 0,050"

A ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, em um documento com o título Despacho do Superintendente Nº 892 em 11 de maio de 2009, sobre a construção de dois tanques atmosféricos cilíndricos verticais de 230m³, de teto fixo com selo flutuante em alumínio, adequado a armazenagem de biodiesel, estipulou os seguintes requisitos.
Fonte: https://atosoficiais.com.br/anp/despacho-n-892-2009?origin=instituicao

"Pela classificação de líquidos dada pela NBR 17505-2, o biodiesel é IIIB.
Os tanques verticais serão construídos atendendo normas API 650, NBR - 7821 e Norma Petrobrás N-270, em aço carbono, pintados internamente com resina epóxi Novolac, sem solventes, curada com poliamina, espessura seca de 400 micrômetros, a pintura externa segue norma Petrobrás N-1205."

"Combate a incêndio
Será ampliado o sistema fixo de combate a incêndio para atender à nova área de tancagem de biodiesel, em conformidade com a norma NBR 17505-7, para a qual quando o produto armazenado for Classe IIB em tanque de teto fixo, não é necessária a instalação de sistemas fixos de aplicação de espuma.
Os mecanismos utilizados para combate a incêndio serão:

a. Resfriamento de costado através de anel de aspersão de água;
b. Hidrantes e canhões monitores;
c. Aplicação de espuma para bacia de contenção através de um sistema móvel de LGE (líquido gerador de espuma).

A tubulação do sistema de combate a incêndio será ampliada para comportar mais dois hidrantes de quatro saídas com canhão monitor acoplado que contornará a bacia de contenção dos novos tanques de biodiesel."

6. Proteção de tanques de biodiesel

Os acessórios ou dispositivos de proteção dependem do tipo de tanque, se de teto fixo de baixa pressão interna ou teto fixo com flutuante interno.
No *petroblog* há informações detalhadas para:

- Proteção e Segurança de Tanques de Armazenamento com Teto Flutuante Interno e Teto Fixo
- Proteção e Segurança de Tanques de Armazenamento com Teto Fixo

Especificamente, quanto ao uso da Válvula de Alívio de Pressão e Vácuo-VAPV e de corta-chamas, neste caso independem do Ponto de Fulgor, pois, se o tanque é de teto fixo e baixa pressão interna, o uso é obrigatório.
Por outro lado, se o tanque for de teto fixo com flutuador interno, o alívio é dados pelas aberturas de ventilação no costado e no teto fixo.

Em seguida, as instruções que recolhemos do API Std 2000, sobre este tema.

Tabela e notas - Critérios da norma API Std 2000 7ª Edição, publicada em 2014

Ponto de Fulgor (ºC) do líquido armazenado	Dispositivo de Proteção do tanque de teto fixo
< 60ºC (140ºF)	Válvula de Alívio de Pressão e Vácuo + Corta Chamas fim-de-linha certificado para deflagração atmosférica e combustão contínua ("end-of-line deflagration flame arrester and endurance burning").
≥ 60ºC (140ºF)	Respiro Aberto + Corta Chamas fim-de-linha certificado para deflagração atmosférica e combustão contínua ("end-of-line deflagration flame arrester and endurance burning").
Quando o produto é aquecido à temperatura igual ou acima do ponto de fulgor.	Válvula de Alívio de Pressão e Vácuo + Corta Chamas fim-de-linha certificado para deflagração atmosférica e combustão contínua ("end-of-line deflagration flame arrester and endurance burning").
Quando o tanque for de projeto conforme Anexo F, do API Std 650	Válvula de Alívio de Pressão e Vácuo + Corta Chamas fim-de-linha certificado para deflagração atmosférica e combustão contínua ("end-of-line deflagration flame arrester and endurance burning").
Para Sistemas de Recuperação de Vapores emitidos de tanque	Válvula de Alívio de Pressão e Vácuo + Corta Chamas em-linha com sensores de temperatura e certificado para detonação instável e combustão de curta duração ("in-line instable detonation flame arrester and short burning");

Notas:

1. Para produtos ultraviscosos (exemplo: óleo combustível ultraviscoso e resíduo asfáltico), mesmo se aquecidos próximo ao ponto de fulgor, se deve usar respiro aberto sem corta chamas. A razão é que nesse caso, o uso de válvula de pressão e vácuo ou de respiro aberto, com corta-chamas, costuma causar problemas de entupimento por vapores que por condensação polimerizam e se solidificam nas sedes das válvulas ou nos elementos internos do corta-chamas, provocando o risco de pressurização ou vácuo do tanque.
2. A utilização de telas internas nos respiros abertos deve levar em consideração, em função do produto armazenado, a possibilidade de ser causa de obstrução do dispositivo.
3. O corta-chamas é utilizado em respiro aberto e em válvula de alívio de pressão e vácuo, porém no cálculo da vazão de alívio de pressão e de vácuo requeridos para o tanque, a perda de pressão introduzida com o corta-chamas deve ser levada em conta.

7. Conclusão

Finalmente, o biodiesel é muito suscetível à degradação microbiana e à oxidação pelo Oxigênio, daí o requisito de armazenagem em tanque de teto fixo de pequena pressão interna, de inertização, ou de teto fixo com teto flutuante interno..
A melhor maneira de lidar com esse problema é manutenção e monitoramento adequado do tanque de armazenamento de biodiesel, especialmente minimizando a água em contato com o combustível.
A água residual no fundo deve ser removida dos tanques e os tanques devem ser amostrados e testados, periodicamente, quanto à contaminação microbiana.
Quanto à preocupação com a absorção de água, sugerimos, para os estudos técnicos, trabalhar com o teor máximo admitido pelas normas, por ex. 200 mg/kg da ANP.

Outra recomendação é manter o Oxigênio sem contacto com biodiesel, para reduzir e até eliminar a oxidação do combustível e aumentar a vida útil de armazenamento.
Comercialmente, em tanques de teto fixo de baixa pressão interna (API Std 650 Anexo F) isso é feito com inertização, isto é, mantendo uma camada de Nitrogênio sobre a superfície do líquido armazenado,
E nos tanques de teto flutuante interno, pelo contato direto entre o teto e a superfície do líquido armazenado.

Os biocidas também são recomendados, quando houver risco de crescimento biológico.
Se ocorrer contaminação biológica, é provável ser contaminação pela água, porque os fungos aeróbicos, bactérias e microrganismos que utilizam hidrocarbonetos como levedura, geralmente crescem na interface água-combustível.