INTERCORR2008_154

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da Corrosão de Aço Carbono em Misturas de B5 e B20

Denise S. Azambuja[1], Yara P. Silva[2], Clarisse M. S. Piatnicki[3]

Abstract

Changing from Diesel to biodiesel has already begun and its production is presently a concrete industrial reality. However, the diversity of vegetable oil species and production processes requires quality parameters of biodiesel and its mixtures with Diesel to be specified. Among others, degradation processes related to the material and time of storage must be investigated. The aim of this study is to study the corrosion of low alloy 1020 steel in B5 and B20 mixtures, through electrochemical measurements. Due to the high electrical resistivity of these media, corrosion potential values of steel plates in B100, B5 and B20 showed flutuations, thus hindering the detection of differences in electrochemical behavior directly related to the variation in composition. Nevertheless, all plates showed metallic shine after immersion for one week, evidencing the presence of a protective film. To surmount the difficulty of carrying measurements in these media, it was assumed that the lowering in the resistivity value could evidence electrochemical behavior resulting only from variation in the microemulsion (ME) oil phase composition. Then, MEs prepared with variable B100 content were used in the measurements, the results showing coherence with the respective Rs values. As for MEs of B100, B20 e B5, the Rs values increased with the lowering in biodiesel content.

Key words: corrosion, biodiesel, B5, B20, microemulsion.

Resumo

Os óleos vegetais constituem uma alternativa para a substituição do óleo Diesel por biodiesel, cuja produção já constitui uma realidade industrial. No entanto, o uso de diferentes oleaginosas e processos de obtenção requer parâmetros de qualidade para o B100 e suas misturas, especialmente aqueles relacionados ao material e ao tempo de estocagem visando a especificação do produto. O objetivo desse trabalho é investigar o processo de corrosão do aço carbono por medidas eletroquímicas em misturas de B5 e B20. Os valores de Ecorr para as chapas de aço carbono 1020 imersas em B100 e nas misturas B5 e B20 apresentaram flutuações em razão da elevada resistividade do meio. Todas as chapas apresentaram brilho metálico após uma semana de imersão, indicando a presença de um filme protetor sobre a superfície do aço. Admitindo que a diminuição na resistência do meio, se mantida constante, permite observar diferenças de comportamento eletroquímico devidas apenas às variações da composição da fase óleo, foram empregadas microemulsões variando o teor de B100. Os resultados obtidos mostraram-se coerentes com os respectivos valores de Rs. Para as MEs de B100, B20 e B5, a diminuição da concentração de biodiesel na microemulsão aumentou a resistência da solução.

[1] Professora associada, Departamento de Físico-Química - Instituto de Química -UFRGS
[2] Mestranda, Instituto de Química - UFRGS
[3] Professora titular, Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química -UFRGS

Palavras-chave: corrosão, biodiesel, B5, B20, microemulsão.

Introdução

Por ser uma fonte de energia renovável, apresentar bom rendimento, baixa toxicidade e miscibilidade em diversas proporções ao Diesel fóssil, o biodiesel torna-se uma importante alternativa energética para os próximos anos. A estabilidade de ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos por transesterificação do óleo de soja adicionados no Diesel em concentrações acima de 20%, está comprovada[(1)]. A transesterificação, processo mais utilizado atualmente para a produção de biodíesel, consiste numa reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com o álcool, acelerada por um catalisador. Dessa reação resulta também a glicerina, produto com aplicações diversas na indústria química[(2-4)].

O uso de diferentes oleaginosas e rotas de obtenção levam à necessidade de estabelecer parâmetros de qualidade para o B100 e suas misturas, tornando necessária a elucidação dos diversos processos presentes, entre os quais, os relacionados ao material e ao tempo de estocagem. Neste sentido, o estudo da estabilidade à corrosão do aço carbono para armazenamento do B100 e suas misturas permitirá determinar parâmetros característicos diretamente relacionados com as especificações do produto. Estudos anteriores mostraram que os teores de peróxido, ácido graxo livre e viscosidade em ésteres metílicos de ácidos graxos estão ligados diretamente a exposição ao ar, altas temperaturas, humidade, à luz e à natureza do material do recipiente de estocagem[(5-7)]. Porém, o tratamento destes ésteres com diferentes tipos de oxidantes sintéticos, tais como, vitamina E, BHA, BHT, TBHQ e PG melhoraram a estabilidade oxidativa, aumentando o tempo de indução, ou seja, o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente[(5-8)].

O emprego do óleo/graxa na forma de microemulsão (ME) permite usar métodos analíticos de caracterização que não são aplicáveis diretamente nestes meios, particularmente os métodos eletroanalíticos[(9-11)]. Assim, microemulsões de biodiesel (MEs) do tipo água em óleo (a/o) ou óleo em água (o/a) apresentam maior condutividade elétrica e menor viscosidade, consequentemente dimininuindo a resistência da solução (R_S). Neste caso, o estudo dos fenômenos relacionados ao transporte de carga na interface metal solução, por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) torna-se viável. Microemulsões (Figura 1) são constituídas por gotículas nanométricas dispersas em uma fase contínua de um solvente imiscível com a fase dispersa. Elas são compostas de água, um solvente hidrofóbico denominado “óleo”, um surfactante e, freqüentemente, um co-surfactante. Surfactantes são compostos anfifílicos empregados na formação de meios organizados. Os co-surfactantes são responsáveis pela redução adicional da tensão interfacial, necessária para a formação e estabilidade termodinâmica das microemulsões, especialmente quando surfactantes iônicos como o dodecil sulfato de sódio (SDS) [(12-14)] são utilizados.

1. Objetivos

O objetivo desse trabalho é investigar o processo de corrosão do aço carbono 1020, em B100 e misturas de B5 e B20 com o Diesel por medidas eletroquímicas.

2. Experimental

2.1. Materiais

O éster metílico de ácido graxo de óleo de soja (biodiesel de soja) foi cedido pela empresa BSBIOS e o Diesel comercial foi o metropolitano no mercado de Porto Alegre, RS.

O surfactante empregado nos estudos foi o dodecil sulfato de sódio 99% (ACRÓS, New Jersey, USA); 1-pentanol como co-surfactante com 99 % de pureza (ACRÓS, New Jersey, USA) e água destilada e deionizada. Utilizou-se como eletrodo de trabalho uma placa de aço carbono comercial 1020 e eletrodos de platina como contra eletrodo e quase referência (visto que o meio é orgânico).

2.2. Métodos

As medidas de potencial de corrosão (Ecorr) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2. Todas as medidas foram normalizadas pela área, quando necessário, e feitas em triplicata. As medidas de EIS foram realizadas em potencial de circuito aberto (OCP) com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV na faixa de freqüência entre 100 kHz – 10 mHz. As chapas de aço carbono 1020 com 3 cm^2 de área foram polidas com lixas de granulometria entre 280 e 1200 e desengorduradas com um mistura de clorofórmio/acetona, imediatamente antes da imersão em B100 e em misturas de B5 e B20, bem como em microemulsões o/a de B100, B20 e B5, cujas composições serão mostrada no ítem 3.1. Todas as amostras foram armazenadas na ausência de luz e isoladas do meio ambiente com filme de PVC. Medidas de condutividade elétrica e de viscosidade foram realizadas para composições intermediárias do domínio das MEs. Foram empregados nessas medidas, respectivamente, um condutivímetro Metrohm modelo 712 calibrado com KCl 0,01 mol L^{-1} (1,413 mS à 25 °C) e um equipamento Brookfield LVDV-II+ Instrument, à 25 °C, em banho termostatizado, utilizando uma velocidade de 100 rpm e um splinter S18 para todas as amostras.

3. Resultados e discussões

3.1. Amostras de B100, B20 e B5

De acordo com a Tabela I, os valores de Ecorr para as placas de aço carbono imersas em B100 e nas misturas B5 e B20 apresentaram flutuações, como esperado, pois estes meios apresentam elevada resistividade. Para o B5 observaram-se flutuações no valor do Ecorr, o qual alcançou 0,60 V vs Pt após 7 dias de imersão. Quando imerso em B20 o Ecorr deslocou-se de –0,20 no momento da imersão para 0,40 V após 7 dias de imersão. Todas as chapas permaneceram com um brilho metálico após uma semana, indicando a presença de um filme protetor sobre a superfície do aço.

Em razão da resistência elevada, o estudo dos processos de transferência de carga que ocorrem na interface do metal e cada um dos líquidos (B100, B20 e B5) não foi possível de ser realizado, mesmo com a utilização de alguns eletrólitos suporte como tetraborato de sódio e sais de amônio quaternário. Os estudos tiveram então prosseguimento utilizando microemulsões de B100, B20 e B5, as quais apresentam menor valor de R_S. A hipótese é que uma diminuição significativa na resistência elétrica do meio, desde que mantida constante, permitirá observar diferenças de comportamento eletroquímico devidos apenas às variações da composição da fase óleo.

3.2. Amostras de B100, B20 e B5 microemulsionadas

Ao utilizar-se o 1-pentanol como co-surfactante no preparo das ME de biodíesel de soja (B100), obteve-se um diagrama de fases pseudo-ternário com uma faixa de miscibilidade significativa, como mostrado na Figura 2.

Dentro do domínio de microemulsão obtido neste diagrama, foram selecionados 5 tipos de MEs representadas pelos pontos 1, 2, 3, 4, 5 da figura 1, e cujas composições são mostradas na Tabela I. Nestas MEs, o teor de água aumenta, enquanto o de biodiesel e pseudo-fase diminuem de ME1 a ME5. Como esperado, a condutividade das microemulsões aumenta com o teor de água (ver Tabela II). De acordo com os dados da mesma tabela, observa-se um aumento da viscosidade com o teor de água para as MEs a/o onde o meio contínuo é constituido de biodiesel e 1-pentanol. O valor máximo da viscosidade é alcançando logo após a inversão, ou seja, quando o sistema passa a ser o/a e o meio contínuo é predominantemente aquoso. No caso das MEs a/o, o aumento da viscosidade com o teor de água, pode ser explicado por um provável aumento do raio das gotículas. Já para as ME o/a, o aumento do teor de água ocorre no meio contínuo, conferindo a estas MEs uma menor viscosidade(15).

Na Figura 3 são mostrados os diagramas de Nyquist para as MEs de composição descritas na Tabela II. Observa-se que o aumento do teor de B100 na mistura aumenta a resistência da solução, verificando-se que a ME 1, a qual possui o menor teor de água e maior teor de B100, apresenta o maior valor de R_S, o que está de acordo com o seu menor valor de condutividade. Apesar de apresentar um maior valor de R_S, a composição da ME1 foi escolhida para a preparação das amostras de B100, B20 e B5 microemulsionadas, devido ao fato desta aceitar uma maior quantidade de biodiesel (fase oleosa) e menor quantidade de água.

Os valores de Ecorr para as chapas de aço carbono 1020 que foram imersas em amostras de B100, B20, B5 e diesel microemulsionadas e em diferentes tempos são mostrados na Tabela III.

Os potenciais negativos para todas as amostras são atribuídos à presença de 9% de água nas microemulsões. Todas as chapas apresentaram sinais de corrosão generalizada, após uma hora de imersão, observáveis a olho nu.

Observa-se na Figura 4 que a diminuição da concentração de biodiesel na ME, aumenta a resistência da mesma, ou seja, a ME com fase óleo B100 é menos resistiva que a com fase óleo B20 que por sua vez é menos resistiva que a com fase óleo B5. Esses diagramas apresentam o mesmo formato, com um arco capacitivo achatado em um amplo intervalo de freqüência. Verifica-se uma variação da freqüência característica de 0,420 Hz no B100 para 0,263 no B5, indicando que ocorre variação da cinética da reação com a composição das microemulsões.

4. Conclusões

Os valores de Ecorr para as placas de aço carbono imersas em B100 e nas misturas B5 e B20 apresentam flutuações, como esperado, indicando uma contribuição predominante da queda ôhmica no valor do potencial de circuito aberto. No entanto todas as chapas apresentaram brilho metálico após uma semana de imersão, indicando a presença de um filme protetor sobre a superfície do aço.

Com a utilização de microemulsões de B100 é possível observar diferenças de comportamento eletroquímico devidos apenas às variações da composição da fase óleo, coerentes com o aumento do teor de B100 na mistura, o qual aumenta a resistência da solução, em concordância com os valores de condutividade.

Para as MEs de B100, B20 e B5, a diminuição da concentração de biodiesel aumenta a resistência da solução em razão da maior viscosidade do Diesel. Consequentemente, a variação da freqüência característica observada nos diagramas de Nyquist indica que ocorre variação da cinética da reação de formação de filme sobre o aço carbono com a composição das microemulsões.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de mestrado e à FINEP (convênio n° 01.06.1021.00) pelo suporte financeiro.

6. Referências bibliográficas

[1]MUSHRUSH G. W.; BEA, E. J.; HUGHES, J. M.; WYNNE, J. H.; SAKRAN, J. V.; HARDY, D. R.. Biodiesel Fuels: Use of Soy Oil as a Blending Stock for Middle Distillate Petroleum Fuels**. Industrial and Engineering Chemistry Research,** Washington, v. 39, p. 3945-3948, June 2000.

[2] FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, *A.* N.. Biodiesel de soja-taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, **Química Nova,** v. 28, p 19-23, 2005.

[3] SILVA, Y. P.; Desenvolvimento de metodologia para análise química de biodíesel por eletroforese capilar. Monografia, UFRGS, Porto Alegre – Rio Grande do Sul – Brasil, 2006.

[4] MEYER, S. A.; MORGENSTEN, M.A.. Small scale biodiesel Production: A laboratory experience for general chemistry and environmental science students. **Chemical Educator**, v. 10, p. 130, 2005.

[5]DU PLESSSIS, L. M.; DE VILLIERS, J. B. M.; VAN SER WALT, W. H.. Stability studies on methyl and ethyl fatty acid esters of sunflowerseed oil. J**ournal of the American Oil Chemists' Society,** Pretoria, v. 62, n. 4, p. 748-752, april 1985.

[6]LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y.. Degradation of biodíesel under different storage conditions. **Bioresource Technology,** Hong Kong, v. 97, p. 250-256, april 2005.

[7]BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; LANZANI, A.; FEDELI, E.; VERONESE, S.; SALA, M.. Storage stability os biodíesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Milano, v. 72, n. 6, p. 699-702, march 1995.

[8]LOH, S. K.; CHEW, S. M.; CHOO, Y. M. Oxidative stability and storage behavior of fatty acid methyl esters derived from used palm oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society,** Selangor, v. 83, n. 11, p. 947-952, august 2006.

[9]MENDONÇA, C.R.B.; BICA, C.I.D.; PIATNICKI, C.M.S.; SIMÓ-ALFONSO, E.F., RAMIS-RAMOS, G.; Electrokinetic capillary chromatography in a polar continuous phase water-in-oil microemulsion constituted by water, sodium dodecyl sulfate, and n-pentanol. **Electrophoresis,** Valência, v. 26, p. 858-866, 2005.

[10]MENDONÇA, C.R.B.; BICA, C.I.D.; PIATNICKI, C.M.S.. Water in soybean oil microemulsios as medium for electrochemical measurements; **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 14, n. 4, p. 628-636, 2003.

[11]MENDONÇA, C. R. B.. Desenvolvimento de metodologia para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleo e meios não aquosos. Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre - Rio Grande do Sul - Brasil, 2005.

[12]VOSMASTOVÁ, L.; DEYL, Z.. Microemulsion and micellar electrokinetic chromatography of steroids. **Journal of Chromatography B, Biomedical Aplications**, v. 681, p. 107-113, may 1996.

[13]ALTRIA, K. D.. Highly efficient and selective separations of a wide range of analytes obtained by an optimised microemulsion electrokinetic chromatography method. **Chromatographia,** v. 49, n. 7/8, April 1999.

[14]ALTRIA, K.D.; MCLEEAN, R.. Development and optimisation of a generic micellar electrokinetic capillary chromatography method to support analysis of a wide range of pharmaceuticals and excipients. **Journal Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 18, p. 807–813, 18, 1998.

[15]SILVA. Y. S.; BÖCKEL, W. J.; MENDONÇA, C. R. B,; BICA, C. I. ; PIATNICKI, C. M. S.. Formação e caracterização de microemulsões de biodíesel, Em: II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 27, NOVEMBRO 2007, Brasília, DF:MCT/ABIPTI/2007, p. 107.

ANEXO

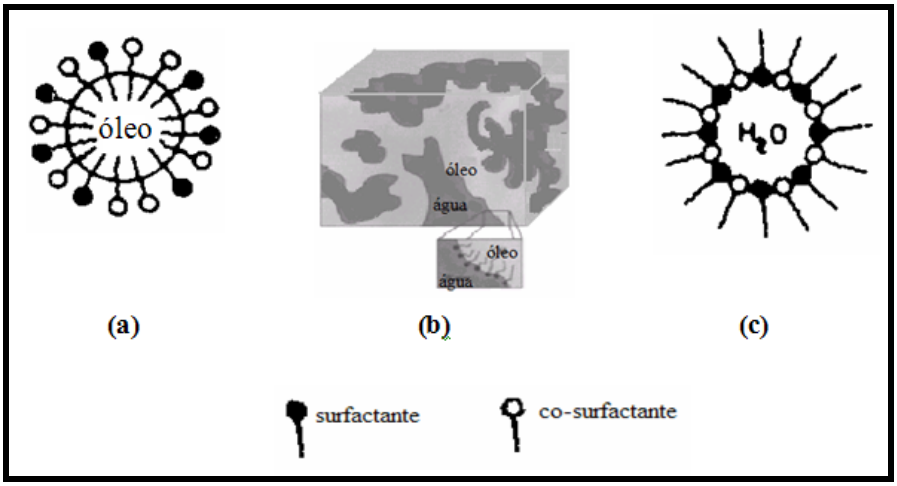

Figura 1. Representação esquemática dos tipos de microemulsões. (a) microemulsão de óleo em água; (b) microemulsão bicontínua e (c) microemulsão de água em óleo ou microemulsão reversa.

Tabela I. Evolução dos valores de potencial de corrosão (Ecorr) vs quase referência de Pt para aço carbono 1020 imerso em amostras de B100, B20 e B5 durante o período de uma semana, na ausêcia de luz.

Amostra	Ecorr (V)	
B100	0 h	0,56
	72 h	0,16
	1 semana	0,44
B20	0 h	-0,20
	72 h	0,26
	1 semana	0,40
B5	0 h	0,36
	72 h	0,95
	1 semana	0,60

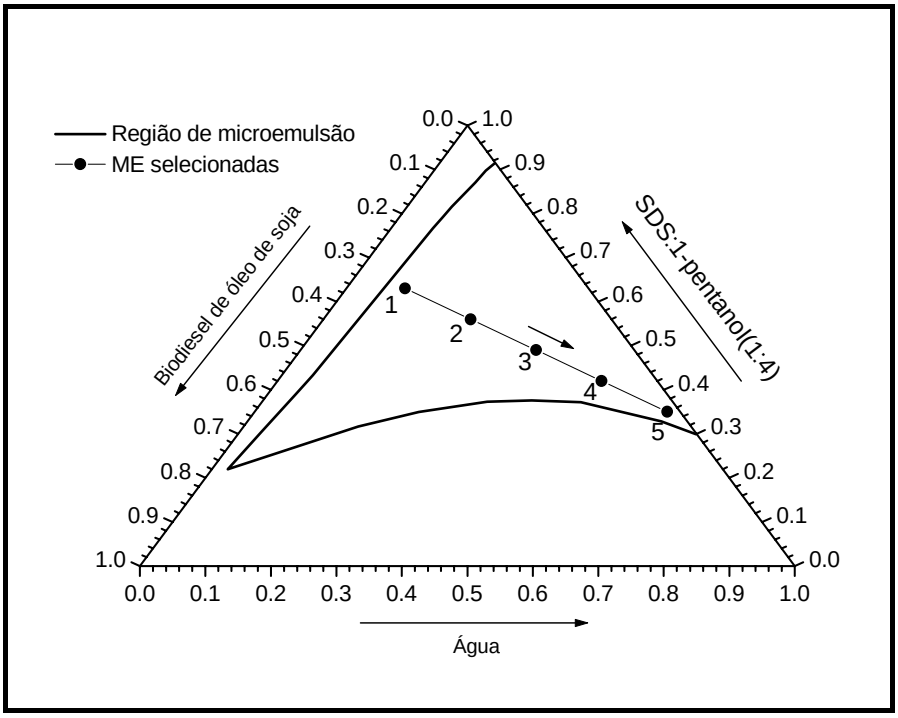

Figura 2. Diagrama de fases pseudo-ternário das misturas de água/biodíesel de soja/SDS e 1-pentanol como co-surfactante a 25 ^{o}C. Onde, —●— representa ME selecionadas.

Tabela II. Composição e valores de condutividade (κ) e vicosidades (η) das MEs selecionadas do diagrama de fases (Figura 2).

ME	% Água	% Biodiesel	% Pseudofase	κ (μS cm^{-1})	η (cP)

1	9,0	28,0	63,0	87,6	6,63
2	22,5	21,5	56,0	482,0	7,65
3	36,0	15,0	49,0	1855	8,13
4	49,5	8,5	42,0	4273	7,47
5	63,0	2,0	35,0	5867	7,02

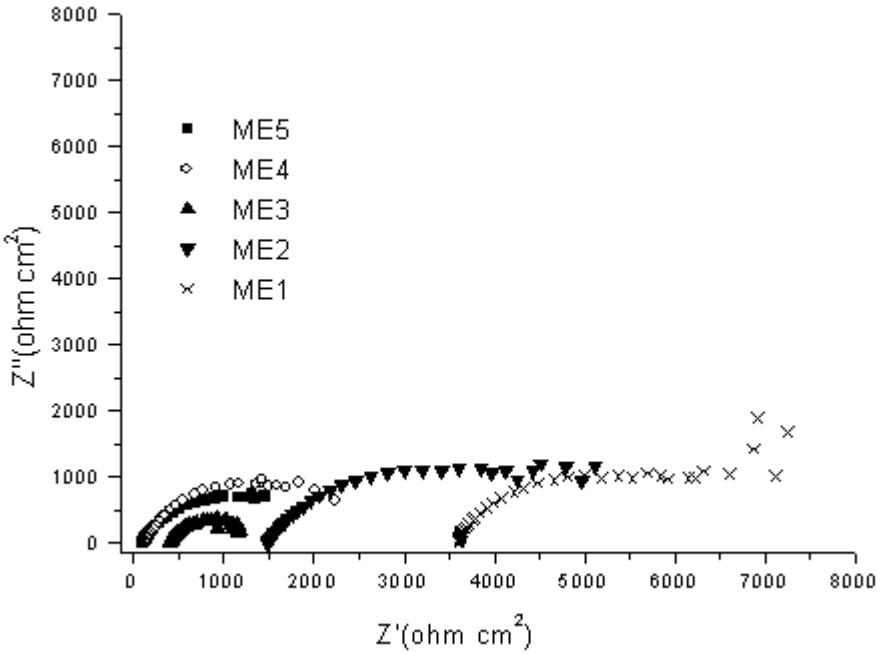

Figura 3. Efeito da concentração de B100 em EIS para aço carbono 1020 imersos em ME1, ME2, ME3 , ME4, ME5 (ver Tabela II).

Tabela III. Composição e valores de condutividade (κ) de MEs com composição: 9,0 % de água, 28 % de "óleo" (alternativamente, B100, B20 e B5) e 63 % de pseudo-fase (SDS:1-pentanol, 1:4) e potencial de corrosão (Ecorr) de aço carbono nestes meios.

Amostra	**Composição do "óleo"**	**κ (μS cm^{-1})**	**Ecorr (V)**	
ME1B100	B100	95,62	0 h	-0,65
			72 h	-0,55
			1 semana	-0,61
ME1B20	B20	82,89	0 h	-0,48
			72 h	-0,56
			1 semana	-0,50
ME1B5	B5	83,25	0 h	-0,47
			72 h	-0,47
			1 semana	-0,46

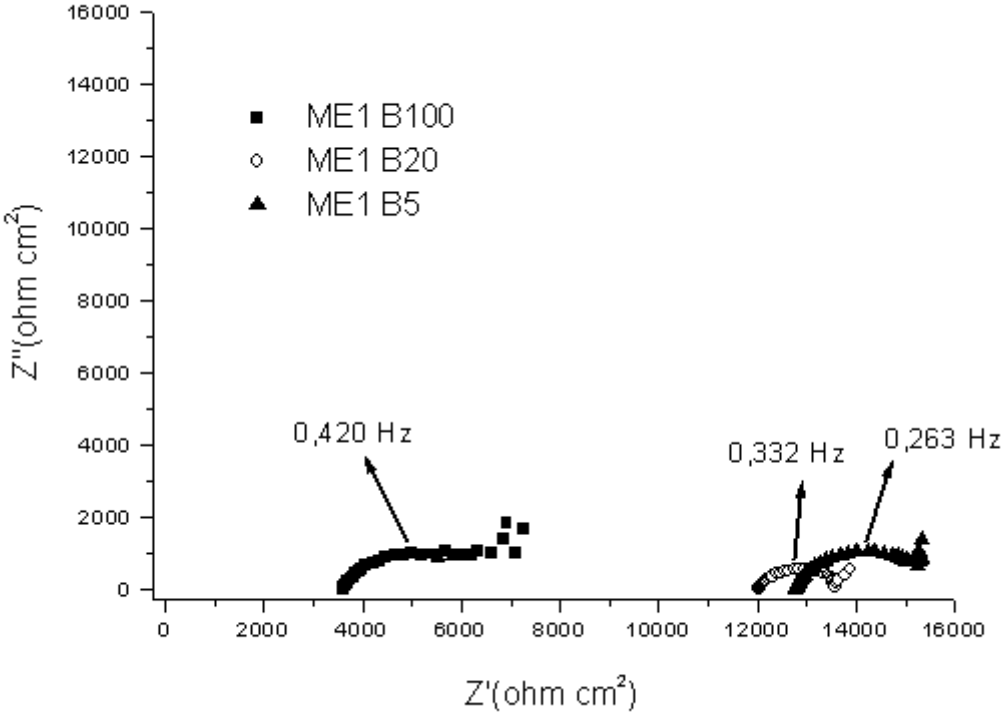

Figura 4. Efeito da concentração de B100 em EIS para chapas de aço carbono 1020 imersas em ME1B100, ME1B20 e ME1B5 (ver Tabela III).