

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Aço carbono e estabilidade oxidativa do biodiesel de soja: efeito do tempo, temperatura, agitação e concentração de antioxidante
Yara P. da Silva¹, Edilene S. Auzani², Denise S. Azambuja³, Clarisse M. S. Piatnicki³

Abstract

Presently, there are numerous reports in the literature on biodiesel characterization, performance and chemical analysis studies. However, a relatively small number of them are devoted to changes in the biodiesel properties as a consequence of the chemical and physicochemical processes occurring in the storage step. In this study it is shown that, either in contact or not with carbon still and in the presence or absence of dissolved propyl gallate (PG), independently of this antioxidant concentration, the electrical conductivity of biodiesel increases with stirring and heating. This behaviour evidences that the conductivity of B100 depends mainly on its degradation rate. Moreover, it has been evidenced that PG is adsorbed on carbon still in cathodic regions, playing the role of corrosion inhibitor. This effect has been evidenced through open circuit potential (OCP) measurements for carbon still samples immersed in biodiesel: a displacement of the OCP values with time in the negative direction has been observed, this effect being accentuated for samples under heating. Therefore, if any dissolution of iron from carbon still occurs, it is not significant and does not affect the conductivity value, the variation of which is related to the B100 degradation.

Keywords: biodiesel, carbon still, propyl gallate, oxidative stability.

Resumo

Há numerosos estudos na literatura sobre a análise, caracterização e desempenho do biodiesel, porém em relação seu comportamento durante a armazenagem há poucos trabalhos. Sendo assim, faz-se necessária a elucidação dos diversos processos que ocorrem nesta etapa, especialmente os relacionados ao material utilizado nos tanques de estocagem, ao efeito do tempo de armazenamento e da temperatura. Neste estudo é evidenciado que, com ou sem contato com aço, em presença ou ausência de galato de propila (GP), a condutividade do biodiesel de soja aumenta com a agitação e com a temperatura, independentemente da concentração do antioxidante, evidenciando a predominância do aumento da taxa de degradação do B100 de soja no valor da condutividade. Por outro lado, a presença de GP desloca o valor do potencial de circuito aberto (PCA) do aço imerso em B100, tornando-o mais negativo com o tempo, sendo este efeito acentuado com o aumento da concentração de GP nas amostras de aço que ficaram sob aquecimento. Evidencia-se assim o efeito inibidor de corrosão do GP, via adsorção catódica. A dissolução de ferro do aço, se ocorrer, se dá em pequena extensão, e não influencia o valor da condutividade, cuja variação se deve majoritariamente à degradação do B100.

Palavras-chave: biodiesel, aço carbono, galato de propila, estabilidade oxidativa.

¹Mestre-Doutorando - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

²Graduando-IC - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

³Dr-Professor - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Introdução

Por constituir uma fonte energética sustentável, sob os aspectos ambiental, econômico e social, e pela perspectiva de redução da importação de óleo Diesel, o emprego de biodiesel como combustível se apresenta mais vantajoso do que o de combustíveis fósseis.

Atualmente, a literatura disponibiliza numerosos estudos sobre a análise, caracterização e desempenho do biodiesel, porém há poucos trabalhos relativos a seu comportamento durante a armazenagem. Sendo assim, faz-se necessária a elucidação dos diversos processos que ocorrem nesta etapa, entre os quais aqueles relacionados ao material utilizado nos tanques de estocagem, bem como o efeito do tempo de armazenamento.

No presente estudo optou-se por investigar esses processos utilizando aço carbono comercial, de maior interesse do ponto de vista industrial, em razão do baixo custo. Assim, o estudo da reatividade do aço carbono para armazenamento do B100 e suas misturas permitirá determinar parâmetros característicos diretamente relacionados com as especificações do produto.

O objetivo deste trabalho é aprofundar o conhecimento sobre as interações entre o aço carbono e o biodiesel de soja, trazendo informações até então não disponíveis, sobre a reatividade do aço e a estabilidade oxidativa dos ésteres oriundos de óleo de soja, ao longo do período de armazenamento. Foram investigados, respectivamente, no biodiesel, o índice de acidez (IA); condutividade elétrica e estabilidade oxidativa, e, no aço carbono imerso na solução de B100, a variação do potencial de circuito aberto (PCA).

1. Revisão bibliográfica

Estudos anteriores mostraram que os teores de peróxido e ácido graxo livre estão ligados diretamente à exposição do biodiesel ao ar, altas temperaturas, umidade, luz e natureza do material do recipiente de estocagem. Além disso, a presença de ácidos orgânicos livres promove a corrosão do material de estocagem e dos componentes metálicos de motores.¹⁻⁶ Assim sendo, é importante o controle desses parâmetros, para que sejam mantidas propriedades tais como viscosidade cinemática, índice de acidez e valor de peróxido.⁷

Para melhorar a estabilidade oxidativa e o comportamento de ésteres metálicos de ácido graxo de diferentes óleos durante a estocagem, diferentes tipos de antioxidantes sintéticos ou naturais, tais como, butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), *terc*-butil-hidroquinona (TBHQ) e galato de propila (GP) são adicionados.^{1-3,8,9} Esses antioxidantes, caracterizam-se pela presença de grupos fenólicos, dando origem a radicais livres estáveis com a conseqüente interrupção das reações em cadeia dos mesmos. Desta maneira, a oxidação do óleo (biodiesel) ou não se inicia, ou não se propaga.¹⁰ Porém, o mecanismo de interação destes antioxidantes presentes no óleo em contato com diferentes superfícies metálicas, entre elas o aço carbono do recipiente de estocagem, é desconhecido.

Sabe-se que o processo de corrosão de alguns metais em solventes orgânicos é semelhante ao que ocorre em meio aquoso. Por exemplo, estudos anteriores mostraram que alumínio e zinco são fortemente atacados por álcool combustível após 15 dias de imersão enquanto o aço inoxidável AISI 304 bem como o AISI 1010 não sofrem corrosão nas mesmas condições experimentais.¹¹ Quanto à corrosão de metais em contato com o biodiesel, há poucos estudos na literatura e, em geral, o efeito da reatividade do aço carbono é analisado apenas visualmente, ou seja, sem o emprego de métodos analíticos mais

sensíveis e adequados para avaliar tanto o material quanto o meio como qual ele está em contato.^{1,3,12}

2. Experimental

Foi utilizado neste estudo biodiesel (B100) na forma de ésteres metílicos de ácidos graxos de óleo de soja (biodiesel de soja), cedido por uma usina de biodiesel de Passo Fundo-RS.

Álcool iso-propílico 99,7 % e tolueno 99 %, ambos da Merck, hidróxido de sódio 97 % da Nuclear, galato de propila 98 % da Fluka, e água destilada e deionizada foram empregados na medida do índice de acidez potenciométrico utilizando a norma ABNT NBR 14448. Para a calibração do potenciômetro Digimed modelo DM 20 utilizaram-se soluções tampão padrão aquosas da Merck, com pH, respectivamente, 10,03 e 7,01 a 20 °C

As medidas de condutividade foram feitas em um condutivímetro Metrohm modelo 712 calibrado com KCl 0,01 mol L⁻¹ (1,413 mS a 25 °C) enquanto as medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2. Neste, empregou-se como eletrodo de trabalho uma placa de aço carbono comercial retangular com 6 cm² e eletrodos de platina como quase-referência.

Para a determinação de ferro por espectrometria de absorção molecular UV-Visível, utilizou-se um equipamento Perkin Elmer modelo Lambda 25 com feixe duplo no comprimento de onda 510 nm. Na construção da curva analítica foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato férrico 99 % da Reagen; cloreto de hidroxilamônio 98 % da Nuclear; acetato de sódio 99 % da Reagen e *o*-fenantrolina 99,5 %, da Merck.

A análise de estabilidade oxidativa do B100 foi realizada pelo Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos – CECOM - do Instituto de Química da UFRGS, empregando a norma EN ISO 14112. Enquanto a análise química do aço comercial utilizado neste estudo foi realizada pelo Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) do Instituto de Física da UFRGS empregando espectrometria de emissão óptica de acordo com a norma ASTM 415.

3. Resultados e discussões

Na Tabela I é mostrado o resultado da análise do aço empregado neste estudo, sendo a concentração de ferro determinada por diferença. De acordo com dados da literatura¹³ este aço pode ser classificado como aço liga. O aço liga contém outros elementos de liga ou residuais onde os principais elementos de liga presentes são cobre, cromo, níquel, molibidênio, vanádio, titânio e nióbio.¹³

Tabela I. Composição química do aço carbono comercial empregado. Análise realizada por espectrometria de emissão óptica de acordo com a norma ASTM 415

Composição Química do aço carbono						
Elementos	C	Mn	P	S	Cu	Cr
Média (% em massa)	0,10	0,46	0,01	0,10	0,01	0,18

O valor de estabilidade oxidativa do biodiesel utilizado neste estudo foi de 5,44 h (Norma EN ISO 14112) e o Índice de Acidez 0,37 mg KOH/g B100 (Norma ABNT NBR 14448).

A Figura 1 mostra a evolução dos valores do potencial de circuito aberto para o aço carbono imerso em B100 de soja, na ausência de antioxidante. Neste caso, após uma hora de medida, o potencial de circuito aberto para o aço carbono imerso em B100 de soja apresenta uma grande estabilidade para todos os tempos de imersão estudados. As diferenças nos valores de PCA para cada amostra serão discutidas logo a seguir juntamente com os valores de IA.

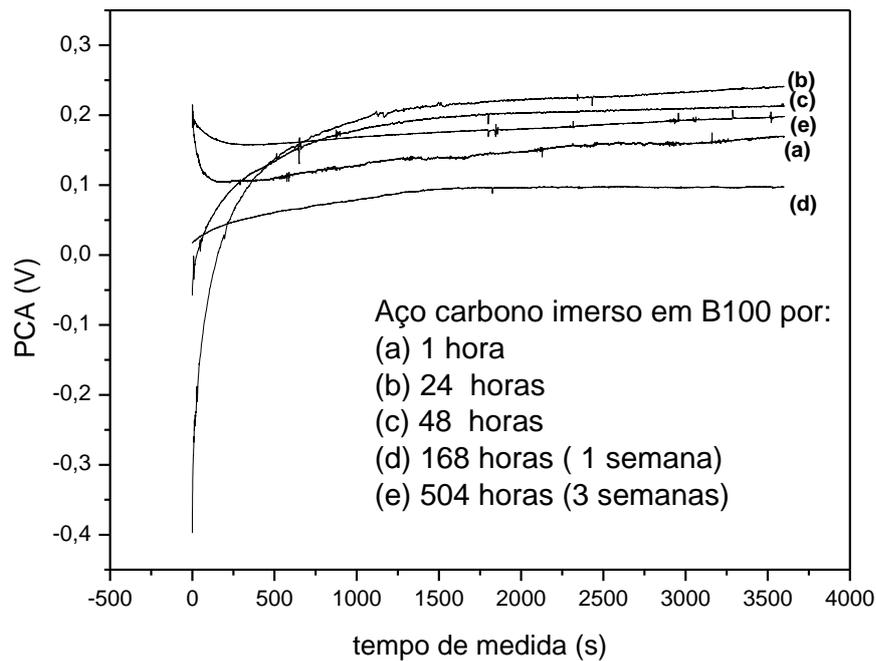


Figura 1. Potencial de circuito aberto após 1 hora de medida para aço carbono imerso em B100 de soja, na ausência de antioxidante, monitorado nos seguintes tempos de imersão: (a) 1 h, (b) 24 h, (c) 48 h, (d) 168 h (1 semana) e (e) 504 h (3 semanas). Eletrodo de platina como quase-referência. Monitoramento à temperatura ambiente.

Na Figura 2 são mostrados os valores de IA e de PCA para o B100 de soja, sem antioxidante, durante o período de quatro semanas. Verifica-se que os valores de índice de acidez aumentam com o tempo passando por um máximo (0,50 mg KOH/g B100), e em seguida diminuem na mesma magnitude. Por sua vez, os valores de PCA aumentam no período de 48 horas, diminuindo 50 % após uma semana e gradativamente tornam-se mais positivos, alcançando um valor de 0,20 V após 672 horas. Esses resultados indicam que existe uma dependência entre os valores de IA do B100 e do PCA da chapa de aço imersa neste biodiesel, que pode estar relacionada à reatividade do metal neste meio.

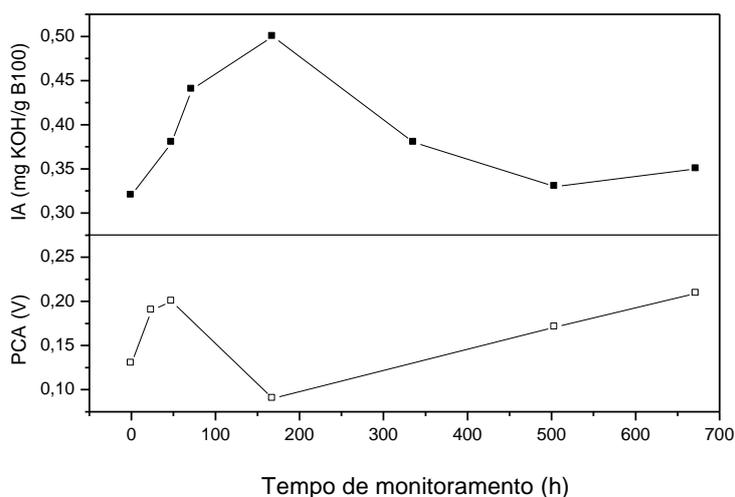


Figura 2: Evolução do índice de acidez (—■—) e do potencial de circuito aberto (—□—) para B100 de soja, sem antioxidante, durante quatro semanas (672 horas).

Os efeitos da agitação e da temperatura nos valores de condutividade de amostras de B100, com e sem a adição de galato de propila, na presença e ausência de aço carbono (6 cm^2 de área exposta) são mostrados na Figura 3.

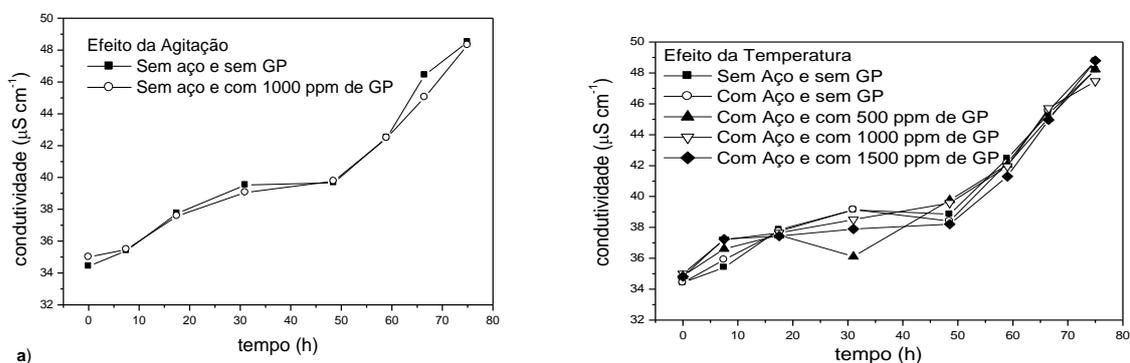


Figura 3. Variação da condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) com o tempo de imersão (h) para B100, a) sob agitação e b) sob aquecimento a $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Verifica-se que para o B100, seja sob agitação ou aquecimento, há uma tendência de aumento gradual nos valores de condutividade, seguindo-se um pequeno patamar e, após, uma taxa mais rápida de aumento, sendo a variação total seja de 1,4 vezes ou 40 % em relação ao valor inicial. Estes resultados sugerem que o aumento da condutividade desses meios está relacionado com o aumento da taxa de degradação do B100, em concordância com resultados já relatados na literatura.^{2,9} Um ensaio em branco, ou seja, o monitoramento da condutividade da amostra de B100, sem contato com aço carbono e na ausência de galato de propila, mostrou que os valores de condutividade se apresentam semelhantes aos das amostras com aço imerso. Pode-se portanto supor que, na hipótese de ocorrer dissolução de ferro do aço, esta se daria em pequena extensão e seria mascarada pela degradação do B100.

Para investigar a possível dissolução do ferro do aço imerso em biodiesel realizaram-se medidas de espectrometria de absorção molecular em amostras que ficaram sob agitação e aquecimento a 50 °C em contato com aço carbono por 75 h, após extração em meio ácido aquoso. Os resultados obtidos indicaram um teor de ferro nas amostras inferior a 0,1 mg L⁻¹, portanto com uma incerteza muito grande para que se pudesse considerar essa determinação quantitativa.

Por outro lado, com o mesmo objetivo, no substrato foram realizadas medidas de PCA. Na Tabela II, são mostrados os valores de PCA para as chapas de aço que foram imersas no biodiesel, após 75 horas de agitação ou aquecimento.

Tabela II. Valores de PCA para as chapas de aço que foram imersas em B100, após 75 horas de agitação ou aquecimento a 50 °C. Eletrodo de quase-referência de platina.

	Amostras	PCA (V)
Agitação	Aço em B100 sem GP	0,36
	Aço em B100 com 1000 mg L ⁻¹ GP	-0,17
Aquecimento	Aço em B100 sem GP	0,15
	Aço em B100 com 500 mg L ⁻¹ GP	-0,17
	Aço em B100 com 1000 mg L ⁻¹ GP	-0,20
	Aço em B100 com 1500 mg L ⁻¹ GP	-0,25

Observamos na Tabela II que, tanto para o aço que ficou imerso no sistema sob agitação, como o que ficou sob aquecimento, a adição de GP diminuiu os valores PCA, tornando-os mais negativos. Além disso o aumento da concentração de GP nas amostras que ficaram sob aquecimento diminuiu os valores de PCA do aço. Ou seja, a diminuição dos valores de PCA não são devidas à dissolução ou oxidação do ferro do aço carbono, mas sim ao efeito inibidor de corrosão do galato de propila, haja vista que todas as chapas de aço que ficaram imersas em B100 (agitação ou aquecimento) apresentaram uma superfície amarelada quando em presença de GP, sendo esta coloração intensificada com a concentração do antioxidante.

De acordo com a literatura¹¹, os inibidores de corrosão podem formar uma película sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo na reatividade eletroquímica do metal. Assim, provavelmente o galato de propila age como inibidor via adsorção, formando uma película na região catódica. Na Figura 4 é mostrada a estrutura química do antioxidante galato de propila, a qual evidencia uma elevada densidade eletrônica devido à presença de elétrons π na molécula, responsável pelas propriedades antioxidantes bem como de seu caráter inibidor de corrosão¹⁴.

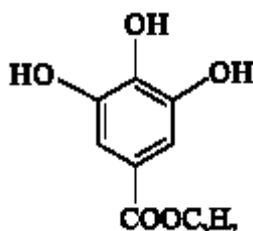


Figura 4. Estrutura química do antioxidante galato de propila.

Na ausência de galato de propila os valores de PCA para o aço no sistema sob agitação, apresenta um valor de PCA de 0,36 V, enquanto sob aquecimento ele é de 0,15 V,

ou seja, o aquecimento da chapa de aço neste meio diminui em 50 % o valor do PCA. Portanto, como esperado, o efeito da temperatura é mais significativo do que o da agitação.

Conclusões

Com ou sem contato com aço, em presença ou ausência de galato de propila, a condutividade elétrica do B100 aumenta com a agitação e com o aumento da temperatura, independentemente da concentração do antioxidante, evidenciando a predominância do aumento da taxa de degradação do B100 de soja no valor da condutividade.

A dissolução de ferro do aço aparentemente se dá em pequena extensão e não influencia o valor da condutividade, cuja variação se deve majoritariamente à degradação do B100.

Na ausência de galato de propila os valores de PCA aumentam quando o IA diminui, evidenciando a reatividade do metal no meio mais agressivo.

Além de atuar como antioxidante do biodiesel, o galato de propila também atua como inibidor de corrosão via adsorção catódica.

Agradecimentos: A CAPES pela bolsa de doutorado, a PROPESQ-UFRGS pela bolsa BIC e auxílio financeiro e à FINEP (convênio nº 01.06.1021.00) pelo suporte financeiro.

Referências bibliográficas

1. DU PLESSIS, L. M.; VILLIER, J. B. M.; VAN DER WALT, W. H., Stability Studies on Methyl and Ethyl Fatty Acid Esters of Sunflowersseed Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 62, n° 4, 748-752, 1985.
2. LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 250–256, 2005.
3. BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; LANZANI, A.; FEDELI, E.; VERONESE, S.; SALA, M. Storage stability of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 72, n° 6, p. 699-702, 1995.
4. GASPAROLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.104, n° 12, p. 777-784, 2002.
5. BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A. ; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, S.; TOSO, G. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 105, n° 12, p. 735-741, 2003.
6. BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A. ; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, S; LACOSTE, F. LAGARDERE, L. The prediction of biodiesel storage stability: Proposal for a quick test. *European Journal of Lipid Science and Technology*, V. 106, n° 12, p. 822-830, 2004.
7. DUNN, O. R. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1071-1085, 2005.
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*, v. 83, n° 11, p. 947-952, 2006.

-
9. DUNN, O. R. Effect of Oxidation Under Accelerated Conditions on Fuel Properties of Methyl Soyate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 79, n° 9, p. 915-920, 2002.
 10. DOMINGOS, A. K., SAAD, E. B., VECHIATTO, W. W. D., WILHELM, H. M., RAMOS, L. P. The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (Biodiesel). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, n° 2, p. 416-423, 2007.
 11. GENTIL, V. Corrosão; LCT 3ª edição, 1996.
 12. GELLER, D. G., ADAMS, T. T., GOODRUM, J. W., PENDERGRASS, J. Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: Specific gravity and viscosity. *Fuel*, v. 87, p. 92-102, 2008.
 13. PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A.-IPT, 1ª edição, 1993, vol. II, p. 299.
 14. GRANESE, S. L.; ROSALES, B. M.; OVIREDO, C.; ZERBINO, J. O. The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media. *Corrosion. Science*, v. 332, n° 9, p. 1439-1453, 1992.

* * *