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).

Avaliação da compatibilidade da glicerina frente a materiais Metálicos

André L. C. Bonfim[1], Luiz S. C. Júnior[2], Gutemberg S. Pimenta[3], Sonia M. C. Menezes[4], Helga S. M. Bodstein[5], Denise S. Freitas[6].

Abstract

Over the past years, glycerine has been produced on a large scale as a by-product of the production of biodiesel. The lack of business opportunities to drain the high volume of glycerin produced today resulted in its storage in tanks existing at the production plants. The aim of this study is to evaluate the compatibility of glycerine with two kinds of metallic materials used for transport and storage, focusing on the integrity of the facilities and the preservation of the fluid physical-chemical properties. The materials tested were carbon steel AISI 1020 (AC), stainless steel AISI 304 (AI) and stainless steel AISI 304 sensitized (AIS). These materials were immersed in glycerin obtained at the end of the process, collected before the purification step. The study was conducted over 6 months verifying the uniform corrosion rate and changes in the quality of glycerin under conditions of 35 º C, pH 6.5 and 4.5 and water content of 10 and 20% m / m. According to the results there was no change in the quality of glycerine exposed to the AI under the test conditions. However, for AC, there was an increase in the iron content at the most severe conditions tested. The materials exposed to glycerine showed uniform corrosion rates in the order of 0.0035 mm / year for the AC and 0.00010 mm / year for AI, at the most severe conditions tested.

Keywords: Glycerine, Corrosion, Biodiesel, Carbon Steel, Stainless Steel.

Resumo

Ao longo dos últimos anos, a glicerina vem sendo produzida em larga escala como um co-produto do processo de produção de Biodiesel. A inexistência de oportunidades de negócio capazes de escoar todo o volume de glicerina produzido atualmente tem ocasionado o seu armazenamento nos tanques existentes nas plantas produtoras. O objetivo deste trabalho é avaliar a compatibilidade da glicerina frente a diferentes materiais metálicos durante o transporte e armazenamento, focando a integridade das instalações e a preservação do fluido. Os materiais testados foram aço-carbono AISI 1020 (AC), aço inoxidável AISI 304 (AI) e aço inoxidável AISI 304 sensitizado (AIS). Esses materiais foram imersos em glicerina obtida no final do processo produtivo, coletada antes da etapa de purificação. O estudo foi realizado ao longo de 6 meses, verificando-se a taxa de corrosão uniforme e as alterações na qualidade da glicerina sob condições de temperatura de 35 ºC, valores de pH de 6,5 e 4,5 e teor de água de 10 e 20 % m/m. De acordo com os resultados obtidos não houve modificação na qualidade da glicerina exposta ao AI nas condições ensaiadas. No entanto, para o AC, houve aumento no teor de Ferro presente na Glicerina nas condições mais severas testadas.

[1] Químico Industrial, - PETROBRAS/CENPES
[2] Doutor, Químico – PETROBRAS/CENPES
[3] Mestre, Engenheiro Mecânico – PETROBRAS/CENPES
[4] Doutor, Química – PETROBRAS/CENPES
[5] Doutor, Engenheira.Química - INT
[6] PhD, Engenheira de Corrosão - INT

Do ponto de vista da corrosividade os materiais expostos a glicerina apresentaram taxas de corrosão uniforme, da ordem de 0,0035 mm/ano para o AC e 0,00010 mm/ano para o AI, nas condições mais severas testadas.

Palavras-chave: Glicerina, Corrosão, Biodiesel, Aço Carbono, Aço Inox**.**

Introdução

Ao longo dos últimos anos, a glicerina vem sendo produzida em larga escala como um co-produto da reação de transesterificação de óleos de origem vegetal e animal. A inexistência de oportunidades de negócio capazes de escoar todo o volume de glicerina atualmente produzido tem ocasionado o seu armazenamento nos tanques existentes nas usinas produtoras de biodiesel (1). Dentro deste contexto, realizou-se um estudo da compatibilidade da glicerina bruta obtida no final do processo de produção de Biodiesel, coletada antes da etapa de purificação, frente a dois diferentes materiais metálicos e sua evolução ao longo do tempo, focando a integridade das instalações durante o transporte, armazenamento e também na preservação da qualidade da glicerina. Os materiais estudados, de ampla aplicação industrial, foram o Aço Carbono AISI 1020 (AC), Aço Inoxidável AISI 304 (AI) e Aço Inoxidável AISI 304 Sensitizado (AIS). O AIS corresponde ao AI submetido a tratamento térmico visando a sensitização, a 675 ºC por uma hora, a fim de representar regiões soldadas em equipamentos e facilidades industriais. Os corpos de prova (CP) preparados em triplicata a partir dos materiais mencionados (figura 1), foram imersos separadamente em glicerina bruta, por um período de 1, 3 e 6 meses, verificando-se a Taxa de corrosão uniforme por perda de massa ao longo do tempo (2). Concomitantemente, os fluidos foram caracterizados ao final de cada período quanto aos parâmetros teor de Umidade, Índice de Acidez Total, Cor, Cinzas, Ferro, Manganês, Cromo e Níquel. Para avaliação da Taxa de Corrosão (TC), corpos de prova com dimensões 50x20x3mm foram preparados seguindo metodologia padronizada (3) onde se leva em conta a área do CP exposto ao fluido, a densidade do material, tempo de exposição e a variação de massa antes e após o ensaio, definida por,

$$TC\ (mm/ano) = 8{,}76 \times 10^4 \times \text{Var. Massa} / \text{Área} \times \text{tempo} \times \text{densidade}$$

Alterações no aspecto visual dos CP's também foram avaliadas ao longo dos testes, bem como, a ocorrência de corrosão localizada (*pitting*), por meio de microscópio óptico com aumento de 25x, utilizando como parâmetro a profundidade dos mesmos. Valores de TC uniforme inferiores a 0,025 mm/ano e de TC localizada menores que 0,127 mm/ano são interpretados como sendo o fluido testado de baixo potencial corrosivo.

Resultados

A matriz de testes foi planejada buscando se aproximar das condições de armazenamento em campo, estipulando desde condições típicas, até condições de descontrole do processo, considerando teor de água de 10% e 20%, valores de pH de 6,5 e 4,5 e temperatura de 35 ºC ao longo do período de armazenamento de 6 meses.

Foram utilizados água destilada e ácido nítrico para enquadrar os teores desejados de água e pH respectivamente. Os teores originais de cloreto estiveram em torno de 3,7% m/m. Paralelamente visando monitorar a absorção de umidade atmosférica e processos de degradação oxidativa da glicerina, os parâmetros Umidade, Índice de Acidez Total, Cinzas e Cor do meio em teste foram avaliados em cada amostra ao longo do tempo.

Os metais Fe, Mn, Cr e Ni foram determinados em cada amostra de glicerina ensaiada com o intuito de se verificar o possível incremento no teor desses metais no fluido, gerado por processos corrosivos nos materiais estudados.
O teor de cinzas em cada amostra ensaiada foi determinado com o intuito de se verificar o possível acúmulo de produtos de corrosão em larga escala (da ordem de grandeza de 0,1% em massa).
Na tabela 1 estão resumidas as propriedades da glicerina testada, típica desta etapa do processo produtivo, onde se verifica o alto teor de água e presença de cloreto de sódio. A seguir estão apresentados os resultados obtidos.

Teor de Metais

a) Resultados após 1 mês de exposição

Na figura 2 estão apresentados os teores de Fe, Mn, Cr e Ni na amostra de glicerina estudada, após o 1º mês de ensaio, em função do material, da acidez e do teor de água. Pode-se ver que entre os metais avaliados apenas o Ferro apresentou aumento significativo em relação ao branco. Os demais metais Cr, Mn e Ni, não sofreram alteração ou se mantiveram próximos do limite de detecção do método analítico. As variações nos teores de Ferro foram observadas apenas nas amostras de glicerina que estiveram em contato com o AC, onde os teores de Fe em solução estão acima daqueles encontrados na mostra original (Fe = 1,6 mg/Kg).
Avaliando-se os teores de Fe isoladamente (figura 3) pode-se ver que, após 1 mês de ensaio, a condição de maior acidez e maior teor de água são as que apresentam maior teor de Ferro em solução. Percebe-se um efeito sinérgico entre o teor de água e a acidez, ou seja, quando o pH = 4,5 e o teor de água = 20%, o teor de Fe em solução é máximo.

b) Resultados após 3 Meses de exposição

Após 3 meses de ensaio pôde-se verificar que similarmente ao primeiro período de teste apenas as amostras de glicerina que estiveram em contato com o AC apresentaram teores de Fe maiores que as amostras anteriores. Ao se comparar os teores de Fe encontrados para as amostras de glicerina em contato com o AC após 1 e 3 meses de exposição (figuras 2 e 4), pode-se perceber que houve um grande aumento do teor de Fe em solução. Os materiais AI e AIS não contribuíram para elevação do teor de metais em solução
Na figura 5 encontra-se detalhado os teores de Fe nas amostras de glicerina após 3 meses de contato.

c) Resultados após 6 Meses de exposição

Após o período máximo em contato com o AI e o AIS, de 6 meses, percebe-se que em termos dos teores de metais na glicerina não apresentaram alteração. Por outro lado as amostras em contato com AC apresentaram significativo aumento apenas no teor de Fe tanto quando comparado ao teor na amostra original quanto quando comparado aos períodos anteriores de 1 e 3 meses. Os fatores que mais estiveram relacionados a este aumento foram o aumento do teor de água e principalmente o aumento da acidez, representado pela redução de pH=6,5 para pH=4,5.

Umidade e Índice de Acidez Total

As amostras de glicerina ao longo do tempo de exposição não apresentaram modificação significativa no Índice de Acidez Total, o que é um indicativo da inexistência de processos de degradação oxidativa nestas amostras, catalisadas pelos materiais metálicos. O mesmo comportamento foi verificado quanto ao teor de água presente na glicerina no início do teste.

Cinzas

O teor de cinzas é um item da especificação da glicerina, está relacionado a compostos inorgânicos dissolvidos, como por exemplo, produtos de corrosão. Apesar do aumento dos teores de Fe em solução, estes não impactaram nos resultados de teor de cinzas verificados originalmente na amostra em branco. Uma vez que o teor de metais encontrados em solução é baixo (~100 mg/Kg) indicando uma baixa taxa de corrosão, os valores de cinzas não apresentaram variação ao longo do teste.

Cor

As análises das amostras de glicerina não apresentaram modificação significativa no aspecto cor o que também é um indicativo da ausência de processos de degradação oxidativa nestas amostras. Nem mesmo o acúmulo de Fe nas amostras que estiveram em contato com o AC apresentaram modificação do aspecto cor, em nível superior ao estabelecida pela especificação nas condições ensaiadas.

Taxa de corrosão

Os valores de taxa de corrosão encontrados nas condições testadas para os materiais AC, AI e AIS foram todos muito inferiores ao valor tomado como referência de baixa corrosividade do meio (0,025 mm/ano). Em termos relativos os CP's de AC apresentaram maior processo corrosivo que os demais materiais testados ao longo de 6 meses, mesmo com valores considerados baixos (0,00334 mm/ano) - figura 8.

Os materiais em Aço Inox e Aço Inox Sensitizado apresentam a mesma composição elementar de seus metais constituintes, no entanto, o processo de sensitização que ocorre quando o material passa por tratamento térmico (650 ºC) semelhante às condições de soldagem, altera a morfologia dos grãos que constituem a liga metálica. Nas amostras de AIS também não foram verificados processos corrosivos significativos.

Como citado anteriormente das condições testadas as mais propensas ao avanço de processos corrosivos são aquelas em que têm-se concomitantemente os menores valores de pH e os maiores teores de água o que está em acordo com os conceitos teóricos. Isto pode ser verificado pelos valores de TC e concentração de Ferro na glicerina testada após o período de exposição.

Nas tabelas 2 a 4 encontram-se os resultados de taxa de corrosão uniforme e teores de metais na glicerina em função do material, da acidez e do teor de água.

No que diz respeito à corrosão localizada, poucos "pites" foram encontrados apresentando profundidade da ordem de 40 mm. Com esta profundidade as TC calculadas, da ordem de 0,08 mm/ano, são inferiores ao valor tomado como referência para baixa corrosão localizada (< 0,127 mm/ano).

Conclusões

Do ponto de vista da manutenção da qualidade da glicerina, não houve modificação das propriedades nas condições ensaiadas com os materiais Aço Inoxidável AISI 304 e Aço Inox Inoxidável AISI 304 sensitizado. No entanto, para o material Aço Carbono AISI 1020, houve aumento dos teores de Ferro em solução da ordem de 100 partes por milhão desde o primeiro mês de exposição ao metal nas condições mais severas testadas, de pH = 4,5, teor de água de 20%, temperatura de 35ºC e após 6 meses de contato. Pode-se dizer ainda que, não houveram alterações nas demais propriedades físico-químicas avaliadas da glicerina, em nenhuma das condições ensaiadas, nem mesmo no aspecto cor.
Do ponto de vista da corrosividade da glicerina típica obtida da produção de biodiesel, os materiais são adequados para serviço com este tipo de fluido nas condições testadas, apresentando taxas de corrosão uniforme, da ordem de 0,0035 mm/ano para o Aço Carbono 1020 e 0,00010 mm/ano para o Aço Inox 304, considerado baixo nas condições mais severas testadas em relação ao valor tomado como referência (0,025 mm/ano). Quanto a corrosão localizada os valores encontrados são bem inferiores ao valor considerado como baixo potencial corrosivo (0,127 mm/ano).

Referências bibliográficas

1) SHAHIDI, FEREIDOON BAILEY'S; **Industrial Oil and Fat Products**, Volumes 1-6, 6ª ed., John Wiley & Sons.
2) ASTM Standard G31, 2004**, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals,** ASTM International West Conshohocken, PA, 2004, DOI: 10.1520/G0031-72R04, www.astm.org.
3) ASTM G1, 2003, **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, ASTM International West Conshohocken, PA, 2003, DOI: 10.1520/G0001-03, www.astm.org.

Ilustrações e Tabelas

Tabela 1: Características físico-químicas iniciais da glicerina Bruta utilizada nos testes.

Parâmetro	Resultado
Acidez	0,11 (mg KOH/g)
Água (Karl Fisher)	8,9 (% m/m)
Cl	3,72 (%m/m)
Na	2,51 (%m/m)
K	24,7 (mg/Kg)
Ca	1,9 (mg/Kg)
Si	6,7 (mg/kg)
Fe	1,6 (mg/kg)
Al	0,62 (mg/kg)
P	109 (mg/kg)
Metanol	121 a 145 (mg/Kg)
Glicerol	81,5 (%m/m)
Teor de Cinzas	6,55 (%m/m)
Massa específica	1273,1 Kg/m^3 (1,2731 g/mL)
Visc. cinemática a 40°C	81,32 mm^2/s (cSt)

Tabela 2. Resultados de taxa de corrosão do AC e teores de metais na glicerina após realização dos testes.

		p H	Tempo (meses)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cr mg/Kg	Ni mg/Kg
Aço Carbono 1020	10% Água	4,5	1	0,00180	21,0	0,3	0,5	< 0,2
			3	0,00238	51,5	0,4	0,6	< 0,2
			6	0,00269	66,5	0,2	0,6	< 0,2
		6,5	1	0,00109	2,7	0,2	0,7	< 0,2
			3	0,00057	8,6	< 0,1	0,6	< 0,2
			6	0,00100	31,4	0,5	0,6	0,3
	20% Água	4,5	1	0,00316	28,0	0,3	0,5	< 0,2
			3	0,00315	71,6	0,9	0,4	0,3
			6	0,00334	107,0	0,5	0,6	0,3
		6,5	1	0,00078	5,7	0,1	0,6	< 0,2
			3	0,00083	14,1	0,1	0,6	0,5
			6	0,00130	42,4	0,1	0,7	0,3

Tabela 3. Resultados de taxa de corrosão do AI e teores de metais na glicerina após realização dos testes.

		p H	Tempo (meses)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cr mg/Kg	Ni mg/Kg
Aço Inoxidável 304	10% Água	4,5	1	0,00009	1,0	0,6	0,8	< 0,1
			3	0,00000	8,6	< 0,1	0,7	< 0,2
			6	0,00001	1,1	0,1	1,2	0,2
		6,5	1	0,00014	0,5	< 0,1	0,9	< 0,2
			3	0,00001	0,6	< 0,1	0,6	< 0,2
			6	0,00010	1,3	0,1	0,8	0,2
	20% Água	4,5	1	0,00010	1,0	< 0,1	0,4	0,3
			3	0,00000	0,7	< 0,1	0,4	< 0,2
			6	0,00001	2,1	0,1	1,0	0,5
		6,5	1	0,00011	0,9	< 0,1	0,8	0,2
			3	0,00005	1,2	< 0,1	0,8	< 0,2
			6	0,00002	2,1	0,1	0,9	0,2

Tabela 4. Resultados de taxa de corrosão do AIS e teores de metais na glicerina após realização dos testes.

		p H	Tempo (meses)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cr mg/Kg	Ni mg/Kg
Aço Inoxidável 304 Sensitizado	10% Água	4,5	1	0,00007	0,8	< 0,1	0,7	< 0,2
			3	0,00010	0,5	< 0,1	0,7	0,3
			6	0,00000	0,9	< 0,1	0,3	< 0,2
		6,5	1	0,00011	0,7	< 0,1	0,3	0,2
			3	0,00000	0,7	< 0,1	0,6	< 0,2
			6	0,00001	1,2	< 0,1	0,4	0,3
	20% Água	4,5	1	0,00009	1,1	< 0,1	0,4	0,6
			3	0,00003	1,0	< 0,1	0,7	< 0,2
			6	0,00007	2,2	0,2	0,5	0,4
		6,5	1	0,00004	1,0	< 0,1	0,8	< 0,2
			3	0,00001	0,5	< 0,1	0,7	< 0,2
			6	0,00002	0,8	< 0,1	0,2	< 0,2

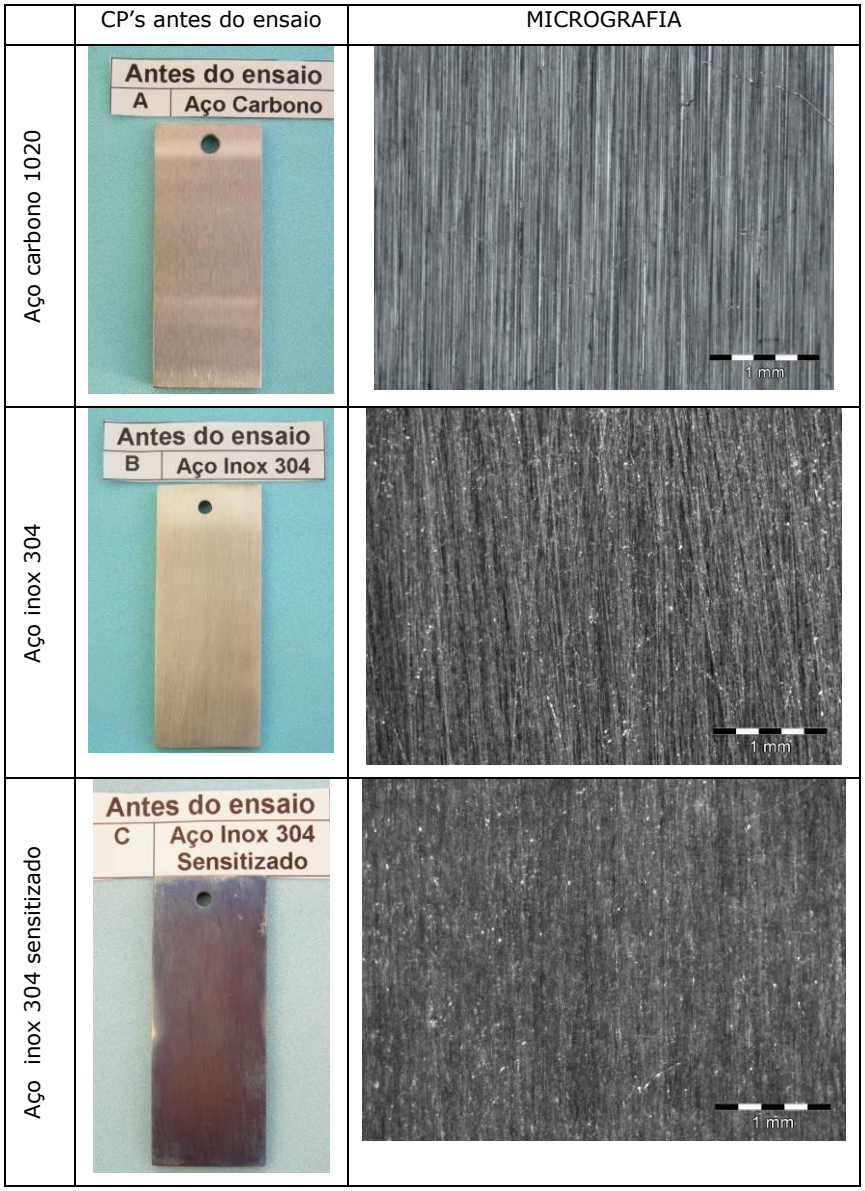

Figura 1 – Corpos de prova testados e micrografia (25x) dos materiais metálicos antes dos ensaios.

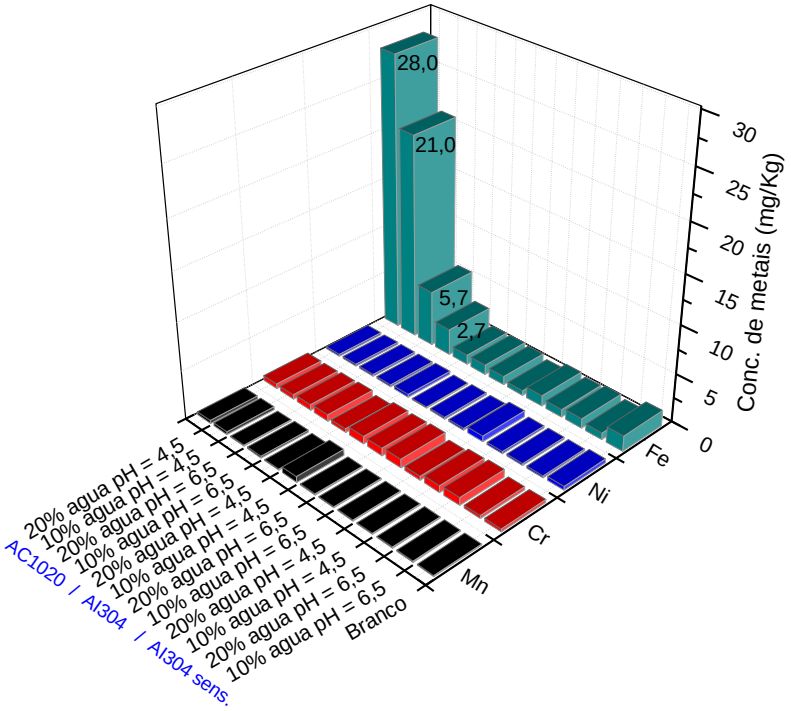

Figura 2. Resultado do teor de metais (Fe, Mn, Cr e Ni) na glicerina após 1 mês de exposição aos metais testados.

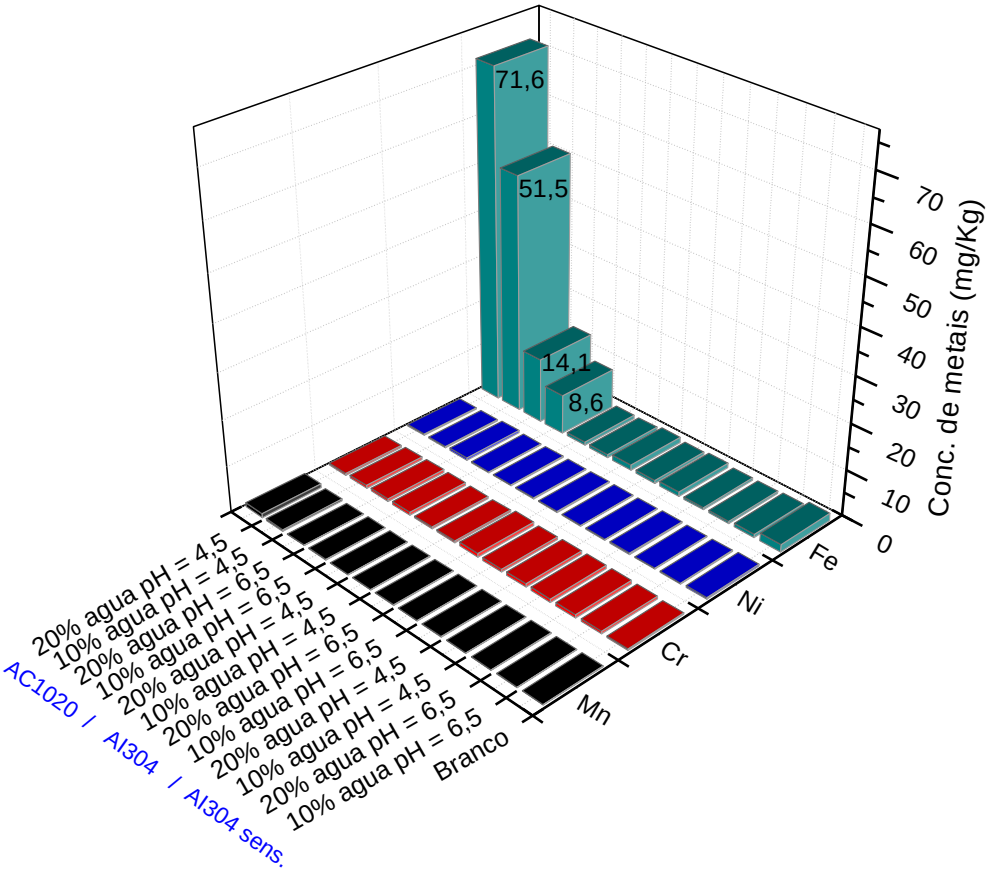

Figura 3. Concentração de Fe (mg/Kg) na glicerina após 1 mês de exposição

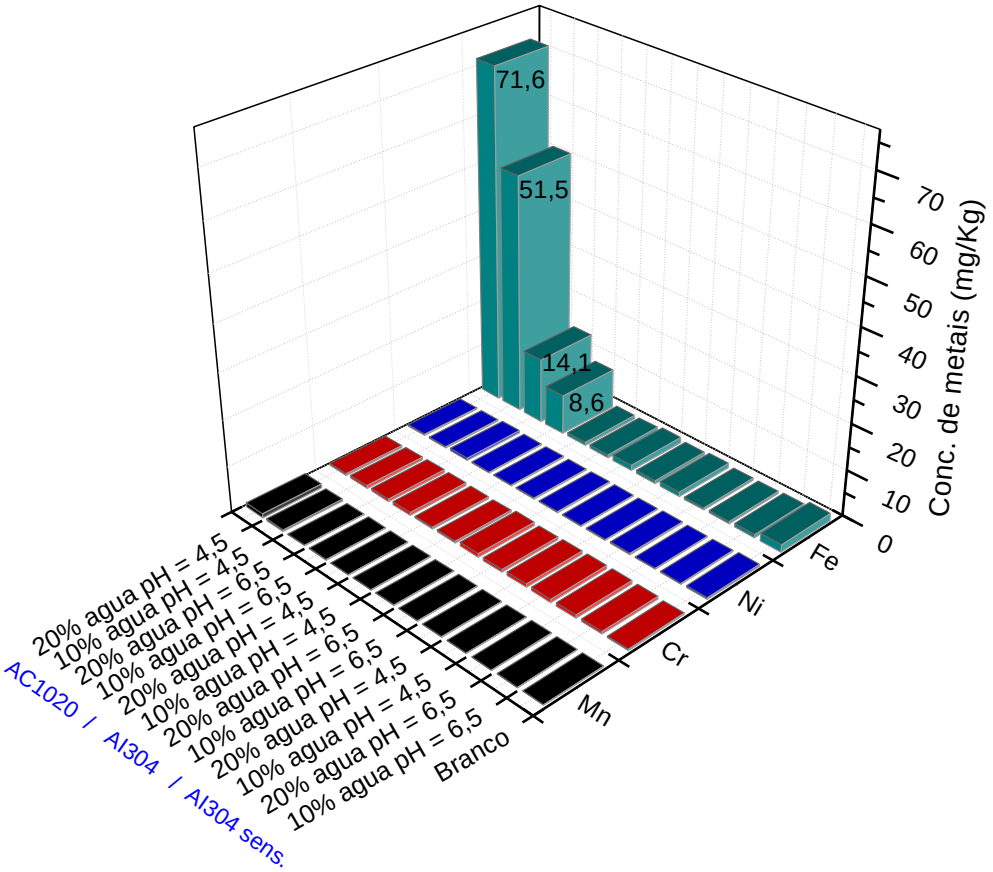

Figura 4. Teores de metais (Fe, Mn, Cr e Ni) na glicerina após 3 meses de exposição aos materiais testados.

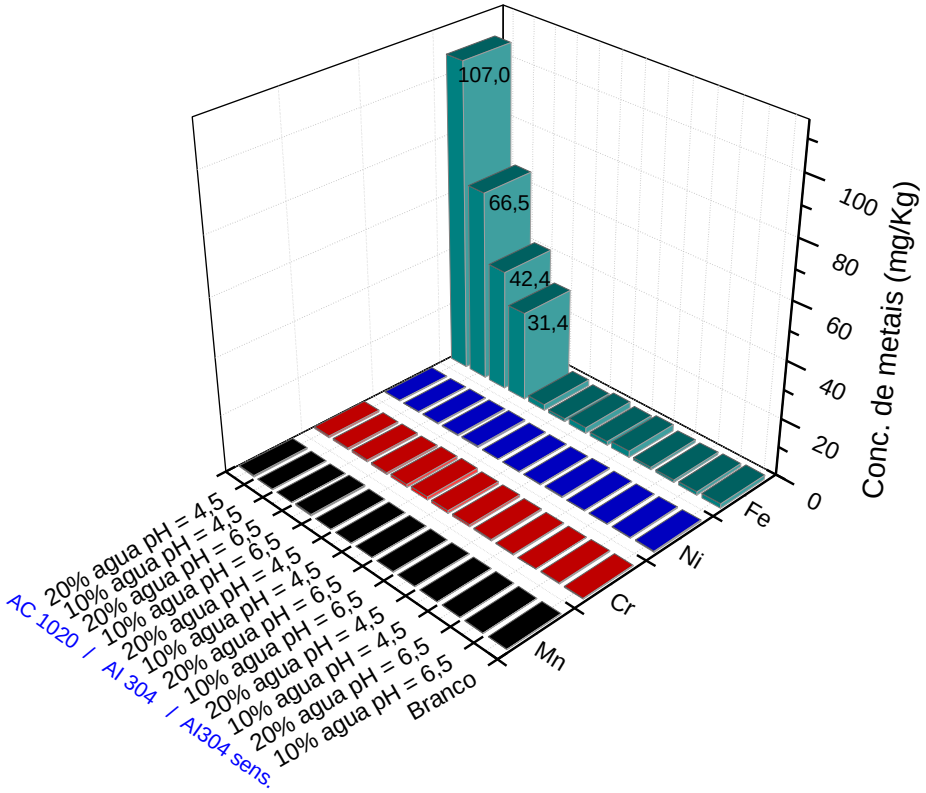

Figura 5. Concentração de Fe (mg/Kg) na glicerina após 3 meses de exposição.

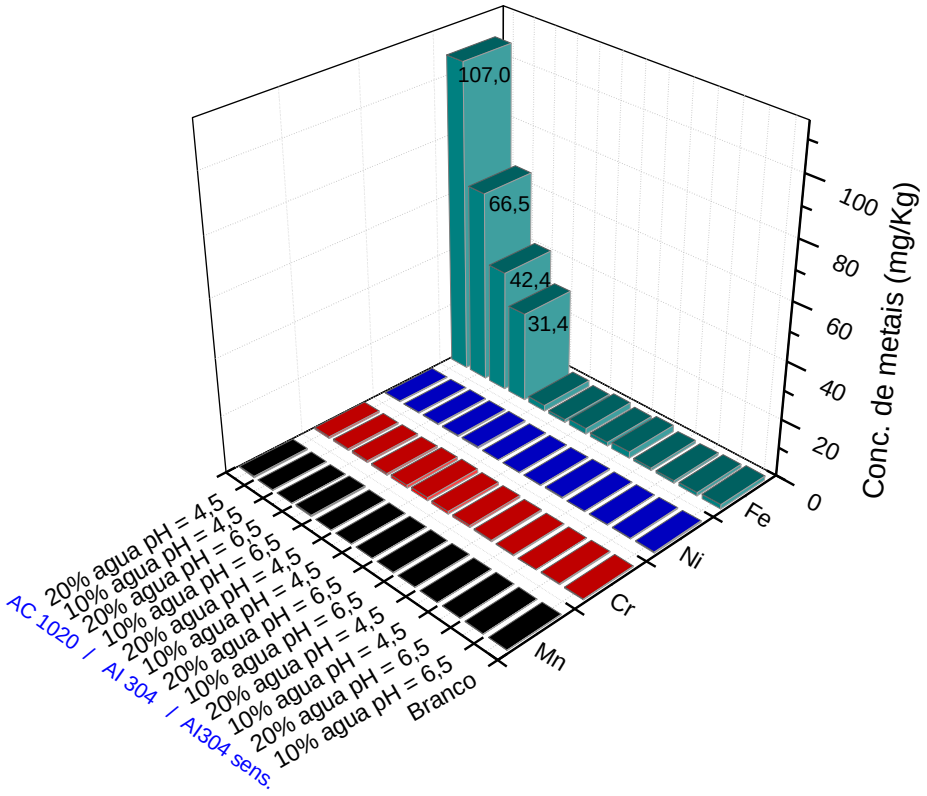

Figura 6. Variação dos teores de metais (Fe, Mn, Cr e Ni) na glicerina após 6 meses de exposição aos materiais testados.

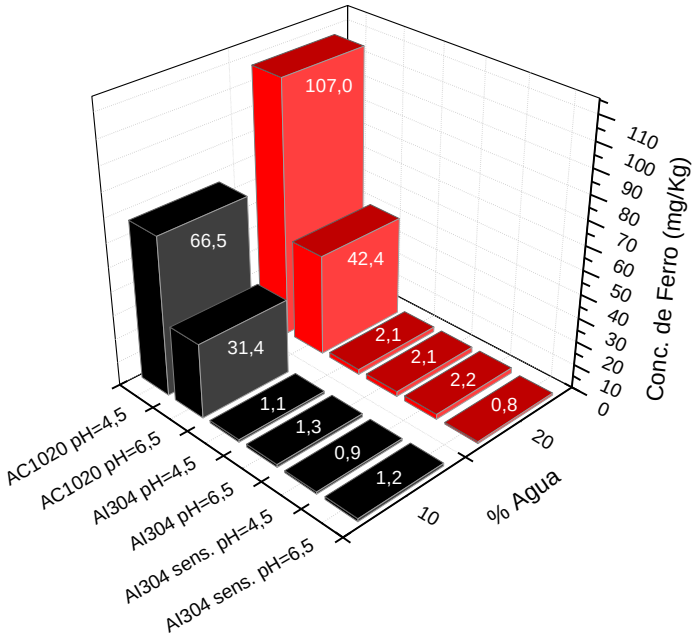

Figura 7. Concentração de Fe (mg/Kg) na glicerina após 6 meses de exposição.

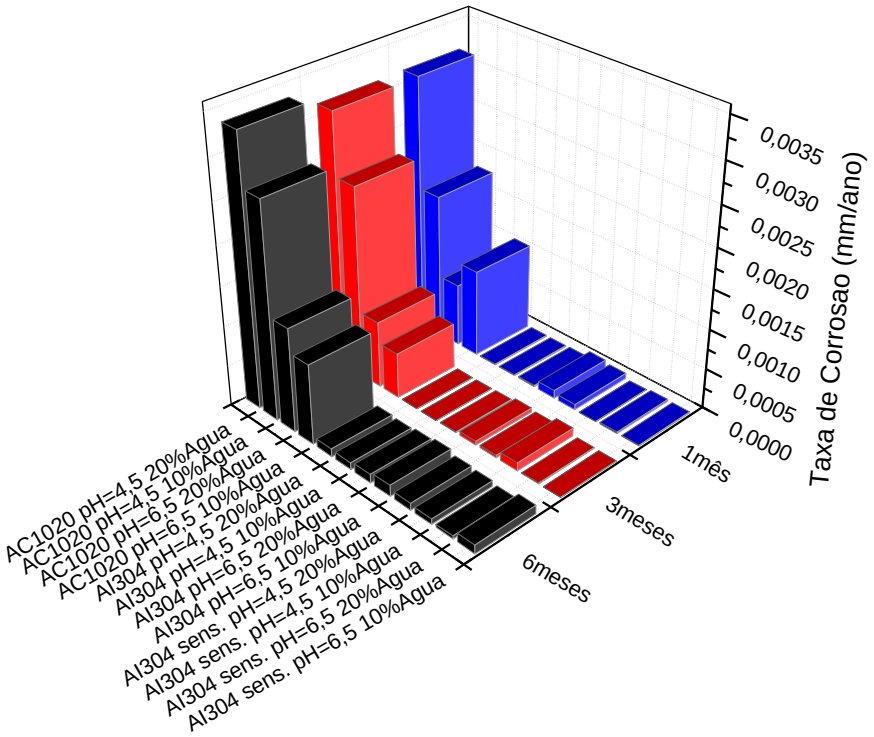

Figura 8. Taxa de corrosão ao longo do tempo de exposição.