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).

AVALIAÇAO DO EFEITO CORROSIVO DO BIODIESEL DE SOJA EM MATERIAL METALICO EMPREGADO EM MOTORES DO CICLO DIESEL

Cristiane C. Italiano[1] , Lídia Santos P. Martins[2], José Roberto P. Rodrigues[1], Eliane Rodrigues de Souza[1], Antonio Francisco F. de Vasconcelos[2], Margarita Ballester [3], Celia Marina A. Freire[3]

Abstract

Biodiesel is an attractive and eco-friendly alternative to petrodiesel due to its biodegradable, renewable, and non-toxic attributes. In addition, biodiesel contributes to improved lubricity, higher flash point, similar viscosity, and a reduction in most exhaust emissions when compared to conventional diesel fuel (CDF). The development of biodiesel may also reduce the dependence on fuels derived from imported petroleum, which continue to decrease in availability and affordability. Biodiesel has become more attractive recently because of its environmental benefits.This paper presents the results of investigations of the corrosiveness tendency of the biodiesel was accomplished by electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Resumo

A busca por combustíveis alternativos vem ganhando destaque, pois além do petróleo ser uma fonte esgotável de energia, emite grande quantidade de gases poluentes. Muitas propostas têm surgido para substituição dos combustíveis fósseis, destacando-se o álcool etílico hidratado combustível e os biocombustíveis derivados de óleos ou gorduras, que surgem como uma promessa para substituição do óleo diesel, com especial destaque para o biodiesel. Entretanto, os componentes presentes no biodiesel tais como glicerina livre, água, álcool, ácidos graxos livres, constituem os meios pelos quais podem provocar a corrosão. A corrosão pode afetar todos os materiais em contato com o combustível, par-ticularmente os componentes do motor, e equipamento de armazenamento. O material que compõe o motor diesel é formado em grande parte de ferro fundido, alumínio, cobre, bronzina, aço, liga a base de estanho, etc. Destes componentes o alumínio, cobre, ferro fundido, o aço e outros são mais vulneráveis à corrosão. No presente trabalho são apresentados os resultados do estudo da corrosão do biodiesel em materiais metálicos empregados em componentes de motores do ciclo diesel a partir da técnica de impedância eletroquímica.

Palavras-chave: Biodiesel, Corrosão, Impedância eletroquímica, ciclo diesel.

[1]UFMA, Departamento de Tecnologia Química
[2]UEMA, Departamento de Química e Biologia
[3]UNICAMP, Departamento de Engenharia de Materiais

Introdução

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural, todavia, tais fontes não são infinitas. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância[1]. Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão (2-3), sendo o seu uso testado já em fins do século XIX, produzindo resultados satisfatórios no próprio motor diesel (4,5). Esta possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental, por serem uma fonte renovável de energia(4,6,7) e pelo fato do seu desenvolvimento permitir a redução da dependência de importação de petróleo (6). Paralelamente, o aumento mundial no consumo aliado aos problemas ambientais causados pelos combustíveis fósseis tem gerado uma crescente busca por fontes de combustíveis alternativos e renováveis.

O biodiesel produzido com óleo vegetal é a melhor opção para se ter um combustível 100% renovável, pois com o óleo da planta se produz o biodiesel. A combustão do biodiesel libera gás carbônico, maior responsável pelo efeito estufa, porém este gás é consumido pelas próprias plantas oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel, processo classificado como fotossíntese. Esse combustível é constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente (8). Encontra-se registrado na “Environment Protection Agency – EPA – USA” como combustível e como aditivo para combustíveis e pode ser usado puro a 100% (B100), em mistura com o diesel de petróleo (B20), ou numa proporção baixa como aditivo de 1 a 5% (9); sua utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores do ciclo diesel (9,10), sem haver a necessidade de nenhuma modificação no motor (11).

Porem alguns componentes presentes no biodiesel tais como glicerina livre, água, álcool, ácidos graxos livres constituem os meios pelos quais podem provocar a corrosão, afetando todos os materiais em contato com o combustível, particularmente os componentes do motor, e equipamento de armazenamento e manutenção. Haja visto que o material que compõe o motor diesel é formado em grande parte de ferro fundido, alumínio, cobre, bronzina, aço-liga, liga a base de estanho, etc. Destes componentes o alumínio, cobre, ferro fundido, o aço e outros são mais vulneráveis à corrosão (12).Assim sendo, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que assegurem sua qualidade, pois se ele apresentar-se fora dos parâmetros propostos pela ANP poderá provocar prejuízos aos motores a diesel, além do considerável dano ambiental, contrariando assim todo o perfil do biocombustível (13). O presente trabalho tem como objetivo contribuir para o estudo do efeito corrosivo do biodiesel em diferentes materiais metálicos empregados no setor automotivo.

Materiais e Métodos

Os ensaios de corrosão foram realizados com o biodiesel de soja e babaçu produzidos no Laboratório de Controle de Qualidade e Armazenamento de Biodiesel-UEMA, ver Figura 1.O biodiesel (B100) de soja “certificado” foi utilizado, como referência, por encontrar-se

dentro dos padrões da ANP. Vale salientar que a corrosividade do biodiesel é, normalmente, associada à presença dos ácidos graxos livres, álcool, água (teor de umidade) e (glicerina livre), para tal é apresentado na Tabela 1, a análise físico–química dos biodieseis (14).

O material metálico utilizado nos experimentos foi o alumínio comercialmente puro (99,98%), fornecido pelo Laboratório de Solidificação e Usinagem da FEM-UEMA. Os corpos de prova foram preparados a partir de uma barra cilíndrica de alumínio puro. A escolha pelo alumínio se deve ao fato desse material estar presente nas peças metálicas confeccionadas em ligas de cobre que se encontram nos sistemas de combustível dos veículos e equipamentos, além das instalações de armazenamento. Essas amostras foram lixadas utilizando lixas de 600 mesh até a 1200 mesh, sendo posteriormente, lavadas em acetona, enxaguadas com água deionizada e secadas para serem analisadas posteriormente.

As amostras de alumínio puro foram submetidas a testes de Impedância eletroquímica imersas em Biodiesel, sendo todas as medidas feitas a temperatura ambiente, 26 +/- 2ºC, utilizando-se um potenciostato da EG & Princeton Applied Research, modelo 273A, conjugado a um analisador de freqüência, Solartron modelo 1250, uma célula de vidro contendo o eletrodo de trabalho (amostras), um contra eletrodo retangular de platina e eletrodo de referência padrão (SCE), para a caracterização da corrosão do material metálico. Os testes de EIE foram conduzidos com o campo de freqüência entre 200 mHz - 100 kHz, com amplitude de 10 mV em potencial de circuito aberto.

Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta as curvas de variação do potencial a circuito aberto para as amostras de alumínio puro imersa em Biodiesel.

Observa-se, para as duas amostras de biodiesel, uma variação do potencial a circuito aberto para valores mais positivos com o tempo de imersão; entretanto, o tempo para estabilização do potencial é maior para a amostra de biodiesel (B100) de soja. O potencial de circuito aberto do alumínio imerso em Biodiesel inicia-se com valores negativo para ambos os biodieseis. Com o decorrer do tempo, o potencial aumenta tornando -se positivo e adquire um valor quase estacionário de –0,10V/ECS para o biodiesel “certificado” e –0,30V/ECS no biodiesel de soja, de maneira que o potencial tende a permanecer constante com o tempo. Esse comportamento pode ser atribuído a formação de um filme passivante que proporciona á superfície do alumínio uma maior estabilidade (15). Após cerca de 30 minutos de imersão, os valores de potencial indicam um comportamento relativamente mais nobre para ambos os biodieseis. Na Figura 3 e 4 são apresentado os diagramas *Bode* e *Bode-phase* exibindo o módulo de impedância (Z) e ângulo de fase (θ), ambos em função da freqüência (f), respectivamente.

Observa-se que a altas freqüências (10^2-10^5 Hz), as amostras de biodiesel apresentam comportamento similar, ver Figura 3 e 4 . Observa-se também que o alumino apresentou uma resistência à corrosão levemente maior para o biodiesel (B100) de soja “certificado” que no biodiesel (B100) de soja em baixa freqüência, o que é comprovado pelo valor do módulo de impedância. No que diz respeito ao diagrama *Bode-phase* (Figura 4), verifica-se que em ambos os biodieseis o ângulo de fase máximo ($\theta_{máx.}$) é da ordem de 90º a partir da freqüência f = 10^2 Hz. Na Figura 5, observa-se que o diagrama apresenta um arco capacitivo imperfeito para mais alta freqüência (100kHz) cuja extrapolação fornece um valor de apenas

6,21 x 10^8 Ω cm^2 , demonstrando uma boa resistência a corrosão.Vale salienta que a taxa de corrosão do alumínio na fase orgânica depende principalmente da acidez do biodiesel (Ver Tabela 1).

Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que o biodiesel (B100) de soja e o biodiesel (B100) de soja "certificado" exposto ao alumínio comercialmente puro apresentaram uma resistência à corrosão bastante elevada. A amostra de alumínio imersa ao biodiesel não sofreu nenhuma alteração em sua superfície durante e após os ensaios eletroquímicos. O presente estudo pode ser usado como uma proposta de metodologia para avaliar a corrosividade do biodiesel, bem como uma indicação da presença de água, glicerina, ácidos graxos livres e álcool no biodiesel.

Referências bibliográficas

[1] Shuchrdt, U.; Sercheli, R.; Vargas, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* 1998, *9*, 190.
[2] Encinar, J. M.; González, J. F.; Sabio, E.; Ramiro, M. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, *38*, 2927.
[3] Canakci, M.; Van Gerpen, J.; *Trans. ASAE* 2001, *44*, 1429.
[4] Nascimento, M. G.; Costa Neto, P. R.; Mazzuco, L. M.; *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento* 2001, *19*, 28.
[5]Knothe, G.; *A&G* 2002, *12*, 222.
[6] Wu, W. H.; Foglia, T. A.; Marmer, W. N.; Dunn, R. O.; Goering, C. E.; Briggs, T. E.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1998, *75*, 1173.
[7] Dorado, M. P.; Arnal, J. M.; Gómez, J.; Gil, A.; Lopez, F. J.; *Trans. ASAE* 2002, *45*, 519
[8] PARENTE, E. J. S.; Biodiesel – *uma aventura tecnológica num país engraçado*. 1ª ed. Tecbio. Fortaleza, 2003.
[9] Ramos, L. P.; Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; *Quim. Nova* 2000, *23*, 531.
[10] Haas, M. J.; Scott, K. M.; Alleman, T. L.; McCormick, R. L.; *Energy Fuels* 2001, *15*, 1207.
[11] Lue, Y. F.; Yeh, Y. Y.; Wu, C. H.; J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng. 2001, 36, 845.
[12] JITPUTTI, J. et al., *Transesterification of crude palm kernel oil and curde coconut oil by different solid catalysts*. Chemical Engineering Journal 2006, 116, 61-66.
[13] CORRÊA, R. A.; TAVARES, M. G. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R., *Determinação do Teor de Biodiesel em Diesel*. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 1. Brasília,. Livro de Resumos. Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. v. 1, p. 342-347, 2006
[14] CORDEIRO, C.I**.** *Avaliação do efeito corrosivo dos biodieseis de babaçu e soja*, **2008. 40f.** Monografia (Graduação) - .Universidade Estadual do Maranhão. São Luís, 2008.
[15] L. Díaz-Ballote et al., *Electrochemistry Communications*. 11 , (2009), pp.41–44.

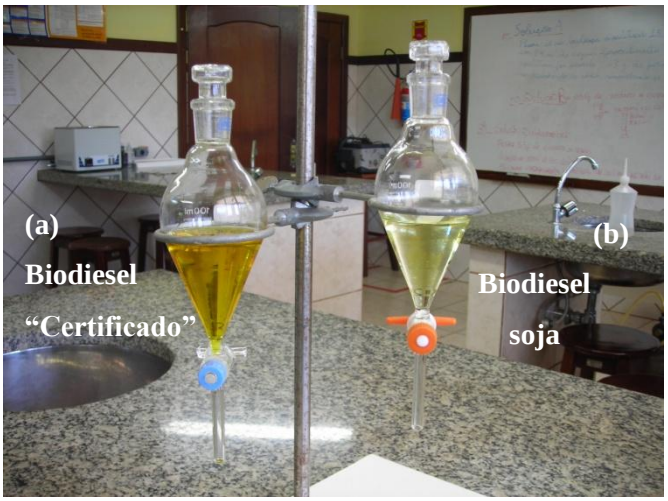

Figura 1- Amostras de biodiesel utilizadas nos ensaios de corrosão: (a) biodiesel (B100) de soja "certificado e b) biodiesel (B100) de soja.

Tabela 1- Analise físico-química do biodiesel (B100) de soja "certificado e Biodiesel (B100) de soja [14].

Análises	Óleo de soja refinado	Biodiesel (B100) de Soja "Certificado"	Biodiesel (B100) Soja	*Limite ANP (Resolução nº. 7)*
Índice de Saponificação	183,97	191,31	179,08	—
Índice de Iodo	—	126,02	121,53	Anotar
Índice de Acidez	0,02	0,13	0,11	0,5
Índice de Ácidos Graxos Livres	0,29	1,15	0,57	—
Teor de Umidade (%)	—	0,02	0,01	0,05
Teor de Glicerina Livre (%)	—	0,01	0,01	0,02

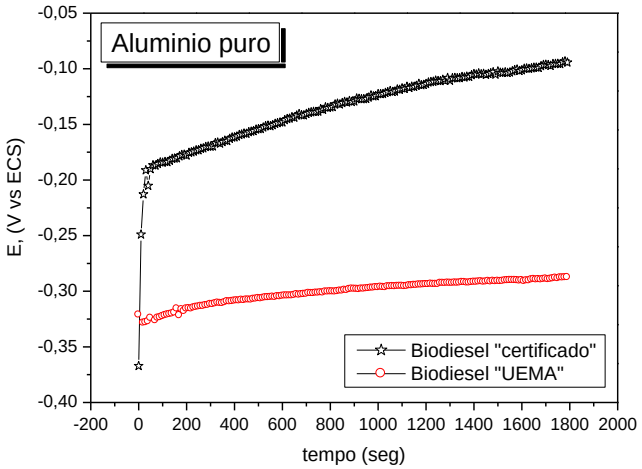

Figura 2 – Curva de potencial de circuito aberto em função do tempo obtidas para a amostra de alumínio imerso em Biodiesel (B100) de soja e biodiesel (B100) de soja "certificado".

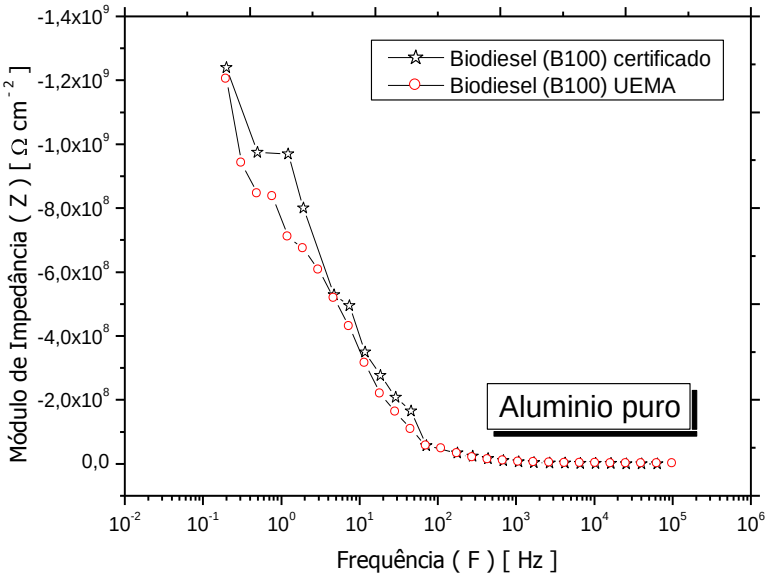

Figura 3 – Diagrama de *Bode* para a amostra de alumínio imerso em biodiesel (B100) de soja e biodiesel (B100) de soja "certificado".

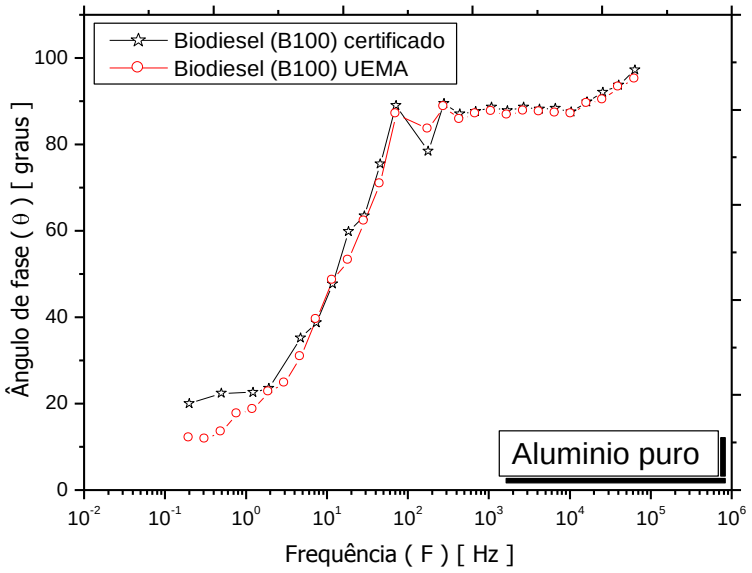

Figura 4 – Diagrama de *Bode-phase* para a amostra de alumínio imerso em biodiesel puro de soja e biodiesel (B100) de soja "certificado" .

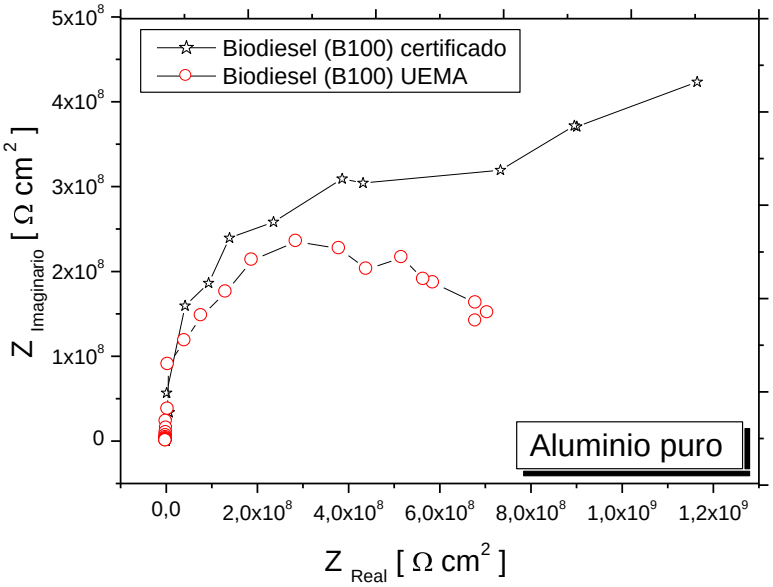

Figura 5 – Diagrama de Nyquist para a amostra de alumínio imerso em biodiesel (B100) de soja e biodiesel (B100) de soja "certificado".