

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Avaliação da corrosão de aço ASTM-A36 em contato com biodiesel de soja e biodiesel de *acrocomia aculeata* e suas blendas com diesel
Milene A. Luciano^a, Geralda C. Godoy^b, Vânia M. D. Pasa^c

Abstract

The main objective of this study is to evaluate the corrosive potential of soy biodiesel, *acrocomia aculeata* biodiesel and their blends with diesel when in contact with ASTM A-36 carbon steel blades. The accelerated aging test of fuel in contact with the steel part consisted of immersing the steel specimens in each fuel sample in a single autoclave at 100 °C and oxygen pressure of 720 kPa. The specimens were evaluated by mass loss, scanning electron microscopy (SEM) and profilometry. The parameters of acid value and water content of the fuel sample were evaluated before and after the aging tests. The results indicated that the ASTM A-36 carbon steel corrosion process was selective and thermodynamically favorable in contact with all the fuel samples, but the reaction rate was very slow, resulting in a small change of surface roughness. The presence of biodiesel in diesel increased its corrosive potential, especially when the matrix *acrocomia aculeata* was used. The addition of antioxidants in the soy biodiesel was effective to decrease the oxidation rate making the fuel less aggressive.

Keywords: corrosion, biodiesel, diesel, profilometry

Resumo

O principal objetivo deste trabalho é avaliar o potencial corrosivo do biodiesel de soja e do biodiesel de *acrocomia aculeata* (macaúba), bem como das respectivas misturas com diesel, quando em contato com corpos de prova de aço carbono ASTM A-36. Os ensaios de envelhecimento acelerado consistiram na imersão parcial de corpos de prova, nas amostras combustíveis, em uma autoclave individual a 100 °C e pressão de oxigênio de aproximadamente 720 kPa. Os corpos de prova foram avaliados por perda de massa, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e perfilometria. Os parâmetros de índice de acidez e teor de água das amostras combustíveis foram avaliados antes e após os ensaios de envelhecimento acelerado. Os resultados indicaram que o processo de corrosão do aço carbono ASTM A-36 é seletivo e termodinamicamente favorável em contato com todas as amostras combustíveis, mas a velocidade das reações é muito lenta, resultando em uma pequena alteração da rugosidade. A presença de biodiesel no diesel aumentou seu potencial corrosivo, principalmente quando se utilizou a matriz macaúba. A adição de antioxidantes no biodiesel de soja foi eficiente para retardar a velocidade das reações de oxidação, tornando os meios menos agressivos.

Palavras-chave: corrosão, biodiesel, diesel, perfilometria.

^a Doutoranda, Engenharia Química – Universidade Federal de Minas Gerais e Prof. Centro Universitário UNA

^b PQ, Departamento de Engenharia Metalúrgica – Universidade Federal de Minas Gerais

^c PQ, Departamento de Química – Universidade Federal de Minas Gerais

Introdução

No Brasil existe uma grande variedade de oleaginosas que são potenciais fontes de óleos vegetais para biodiesel, destacando-se os óleos de soja e de algodão. Além dessas alternativas, porém de menor domínio tecnológico, podem ser citados como fonte de matéria-prima o babaçu, o pinhão-manso e a macaúba. (1)

No Brasil, através da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, hoje se adicionam 5 % de biodiesel ao diesel (B5), visando reduzir a emissão de gases, preservar as reservas brasileiras de petróleo, como também aquecer a economia agrícola regional no país.

Para estocagem destes combustíveis, utilizam-se variados tipos de tanques reservatórios de combustíveis construídos em aço carbono ASTM A-36. O qual, como não possui elementos de liga em sua composição, é muito suscetível à corrosão, podendo se tornar um problema caso o biodiesel ou suas misturas com diesel a serem estocados, sejam corrosivos. (2)

A ação corrosiva do biodiesel sobre os materiais metálicos tem sido estudada nos últimos anos. Sabe-se que o aço inoxidável sofre corrosão induzida microbiologicamente (MIC) por junção de microorganismos/bactérias a sua superfície, mas apesar destas características, se mostraram compatíveis com biodiesel. (3)

FAZAL e colaboradores (4, 5) estudaram as características da corrosão do alumínio, bronze, cobre e aço inox quando em contato com diesel e com biodiesel de palma. Concluíram que o biodiesel é mais agressivo aos metais que o diesel, e que o cobre é mais suscetível à corrosão que o bronze. MARU e colaboradores (6) estudaram a corrosão de aço carbono em contato com biodiesel de soja e de girassol, sendo este um pouco mais agressivo. Ambos utilizaram ensaios(aqui gostaria de colocar que em inglês a palavra mais usual é test, no entanto, em português, o mais correto é se falar em ensaios) de imersão estática de longa duração com período médio de trezentos dias.

DIAZ-BALLOTE e colaboradores (7) estudaram o efeito corrosivo do biodiesel de canola, conforme o número de lavagens durante a sua produção, sobre o alumínio. Utilizaram espectroscopia de impedância eletroquímica para esta avaliação. O potencial corrosivo foi diretamente proporcional à quantidade de impurezas presentes.

Tais fatos indicam a necessidade de estudos de avaliação do efeito corrosivo de biodiesel e de suas misturas com diesel sobre aço carbono ASTM A-36 utilizados na fabricação de tanques de estocagem de combustíveis. Esse trabalho tem como objetivo avaliar a corrosão desse aço após contato com biodiesel de soja e de macaúba, bem como as suas misturas com diesel, cujas propriedades também serão analisadas.

Metodologia

Para a realização desse trabalho foram utilizados corpos de prova de aço-carbono ASTM A-36, dimensão de 20 mm x 40 mm, parcialmente imersos em amostras de combustível. A identificação das amostras antes e após os ensaios de envelhecimento está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Identificação das amostras combustíveis antes e após os ensaios de envelhecimento acelerado

diesel	D
diesel oxidado	DO
biodiesel de soja	B100S
biodiesel de soja oxidado	B100SO
biodiesel de macaúba	B100M
biodiesel de macaúba oxidado	B100MO
diesel com adição de 5 % de biodiesel de soja	B5S
diesel com adição de 5 % de biodiesel de soja oxidado	B5SO
diesel com adição de 5 % de biodiesel de macaúba	B5M
diesel com adição de 5 % de biodiesel de macaúba oxidado	B5MO

O biodiesel de macaúba foi produzido via catálise básica homogênea utilizando 1,3 % m/m de etóxido de sódio como catalisador, na razão molar 6:1 de etanol:óleo. A reação foi conduzida por 1,5 h, sob agitação contínua, à temperatura de 30 °C e em escala laboratorial. O teor de éster obtido foi de 99,5 % m/m. O diesel e o biodiesel de soja foram cedidos pela Petrobrás. Por serem amostras comerciais, possuem antioxidantes que minimizam e retardam a sua oxidação.

Os corpos de prova de aço foram previamente lixadas e polidas com carbeto de silício no sentido do eixo principal e desengorduradas com isooctano. Após este procedimento, determinou-se a massa dos corpos de prova com precisão de 0,1 mg. Com a finalização do preparo de superfície, os corpos de prova foram imersos parcial e individualmente nas amostras combustíveis e ensaiados dentro de autoclaves (Petrotest) com atmosfera de oxigênio a alta pressão (aproximadamente 720 kPa) e temperatura de 100 °C, por um período de 168 h (1 semana) para envelhecimento acelerado conforme Figura 1.



Figura 1. Corpo de prova parcialmente imerso em amostra combustível (A), em autoclave individual (B).

Após o envelhecimento acelerado das amostras combustíveis, os corpos de prova de aço que estavam em contato com estas amostras foram limpos e desengordurados com isooctano e em seguida foram determinadas as massas finais de cada um com precisão de 0,1 mg.

Foram avaliados os parâmetros de acidez pelo método ASTM D664 (8) e o teor de água pelo método ASTM E203 (9) das amostras combustíveis antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado, além da cor e do aspecto pelo método visual.

A corrosão dos corpos de prova de aço-carbono ASTM A-36 foi analisada por perda de massa, perfilometria e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os perfis axonométricos foram obtidos em um Perfilômetro Hommelwerke, modelo T4000, acoplado com ponteira TKE de diamante com 2 μm de raio e 60° de inclinação. A análise qualitativa da corrosão dos corpos de prova foi realizada pela imagem obtida da rugosidade após uso do filtro gaussiano de 0,8 mm e a quantitativa, analisando-se o parâmetro S_a (rugosidade média). Para as imagens da superfície dos corpos de prova utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura JEOL / modelo JSM35C.

Resultados e discussão

Após o ensaio de envelhecimento acelerado das amostras combustíveis, observou-se que todas as amostras escureceram e ficaram turvas devido à formação de moléculas de água como produto da oxidação (Figura 2). Este fato foi confirmado através da determinação do teor de água. As amostras de biodiesel antes do envelhecimento apresentam teor de água mais elevado que o diesel. Isso pode ser explicado pelo fato das moléculas dos biodieseis serem mais polares que as do diesel, tornando-as mais higroscópicas. A presença de 5 % de biodiesel no diesel não favoreceu o aumento do teor de água no diesel (Figura 3).

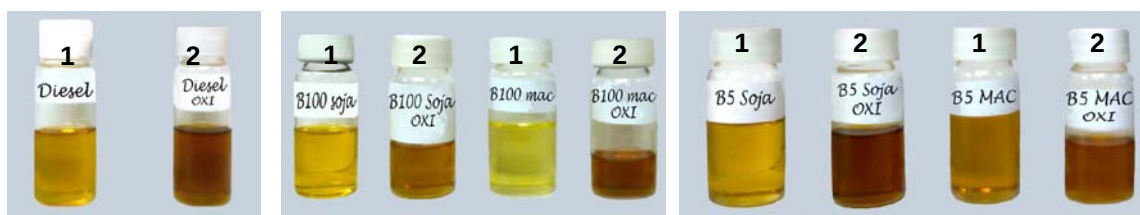


Figura 2. Cor e aspecto das amostras de diesel, do biodiesel de soja, do biodiesel de macaúba e das amostras de B5 antes (1) e após (2) o ensaio de envelhecimento acelerado.

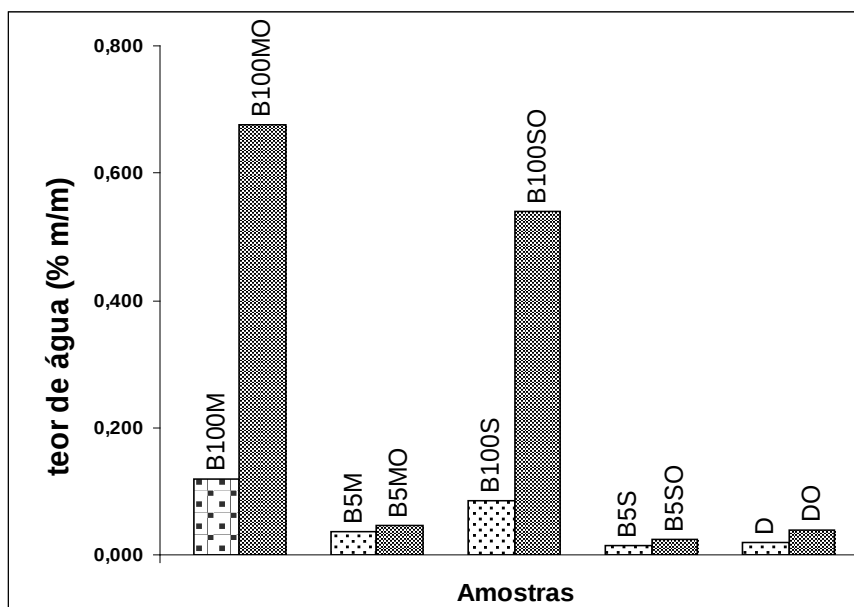


Figura 3. Teor da água das amostras combustíveis, antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado.

Durante o processo de oxidação das amostras combustíveis, também ocorre formação de ácidos carboxílicos em consequência da degradação dos hidroperóxidos formados durante as reações na fase de propagação da auto-oxidação. Isso pode elevar a acidez do meio e favorecer o processo corrosivo do aço. Os ácidos carboxílicos também podem ser formados pela hidrólise caso o teor de água presente no meio seja alto. (10)

Para determinar a presença destas espécies, foram realizadas as medidas de índice de acidez, os resultados estão apresentados na Figura 4.

O elevado teor de acidez das amostras derivadas da macaúba pode ser explicado pelas reações de hidrólise ocorridas durante a auto-oxidação dos triglicerídeos, uma vez que possuem elevado teor de água. A presença de antioxidantes na amostra de biodiesel de soja retardou as reações de oxidação e consequentemente formou menor quantidade de moléculas de água, o que acarretou em um menor índice de acidez.

As amostras de B100 tiveram os índices de acidez alterados de forma mais significativa que as de B5, demonstrando que quando o biodiesel está presente em pequenas quantidades no diesel há um efeito de diluição dos ácidos graxos gerados pelas reações de oxidação do biodiesel.

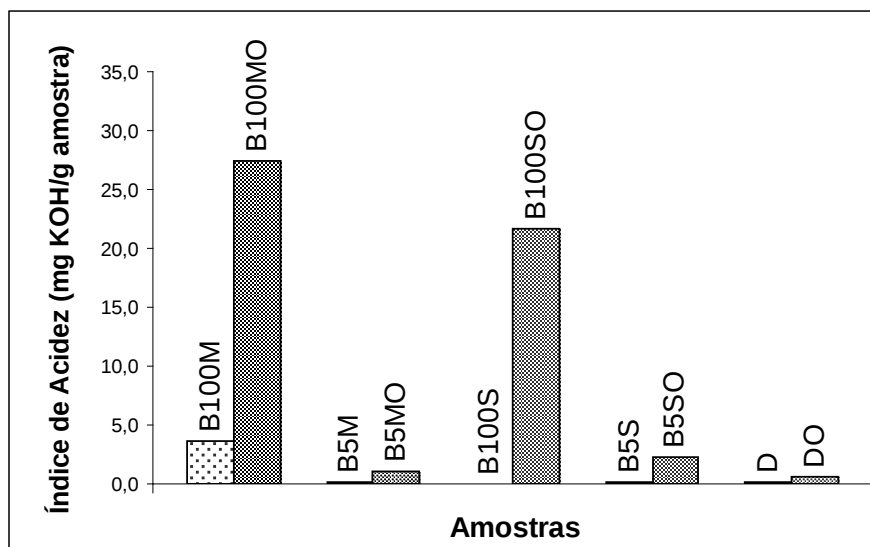
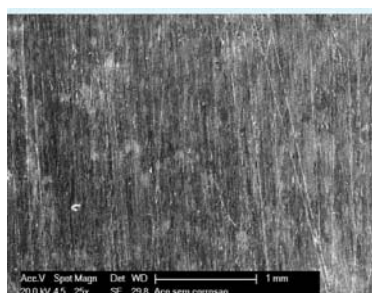


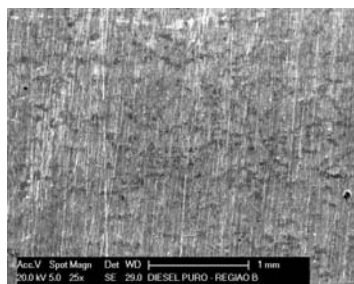
Figura 4. Índice de acidez das amostras combustíveis, antes e após ensaio de envelhecimento acelerado.

As imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram as alterações das superfícies dos corpos de prova, após os ensaios de envelhecimento acelerado.

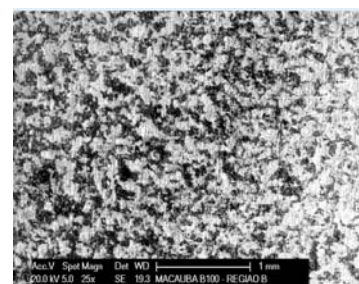
As regiões mais escuras foram mais suscetíveis à oxidação (região anódica) do que as regiões mais claras (região catódica), mostrando as diferentes fases do aço presentes em cada região. A Figura 5 mostra as imagens dos corpos de prova de aço, com aumento de 25 vezes, antes e após os ensaios de envelhecimento acelerado das amostras combustíveis na região imersa. Nestas, verifica-se que as amostras de biodiesel foram mais agressivas que as de diesel e que a presença de 5 % de biodiesel no diesel modificou seu comportamento de maneira significativa.



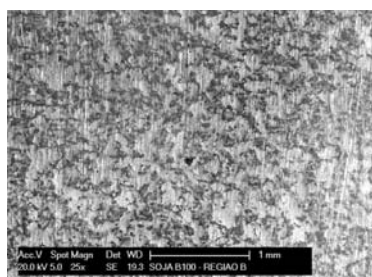
aço antes do teste



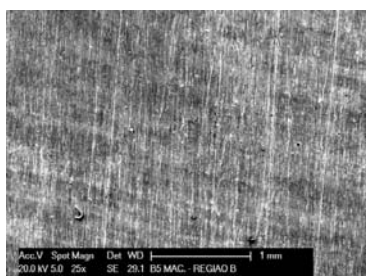
aço na presença de Diesel



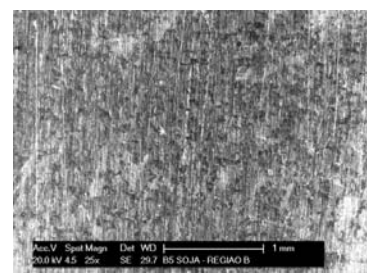
aço na presença de B100M



aço na presença de B100S



aço na presença de B5M



aço na presença de B5S

Figura 5. Imagens da região imersa dos corpos de prova de aço, após ensaio de envelhecimento acelerado das amostras de diesel (D), biodiesel e diesel aditivado com biodiesel com aumento de 25 vezes.

Para os corpos de prova que ficaram em contato com os biodieseis, foram feitas imagens também com aumento de 50 vezes para melhor visualização (Figura 6).

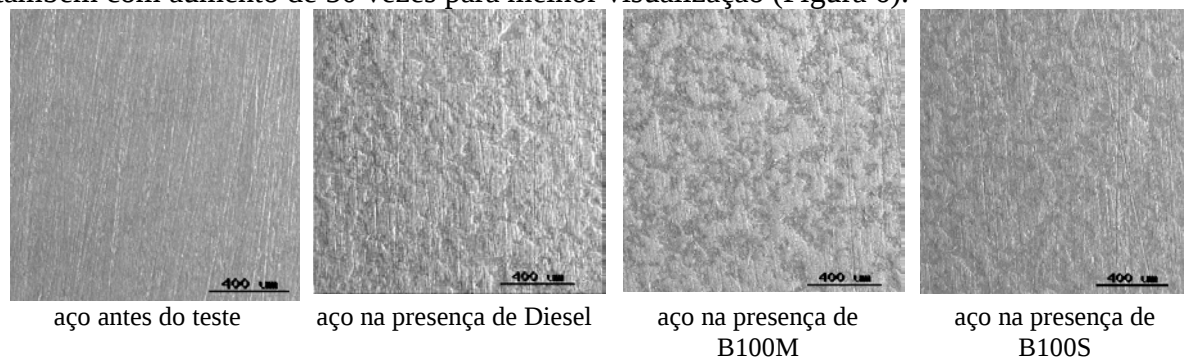
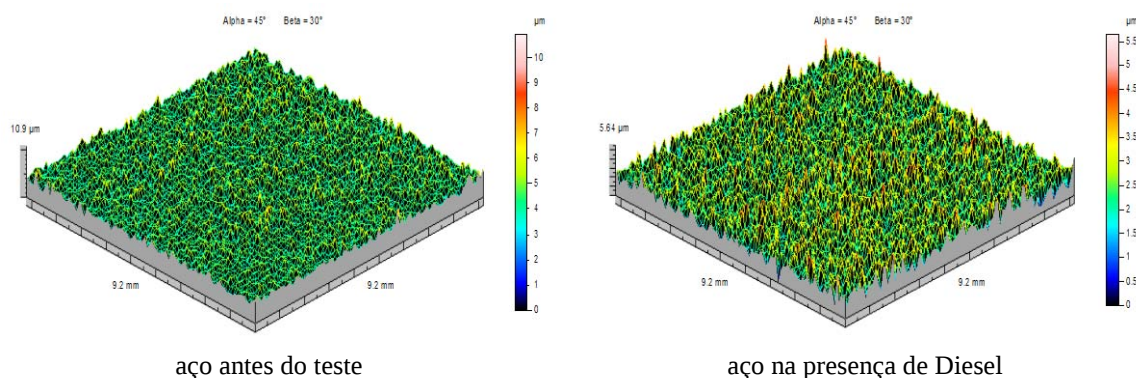


Figura 6. Imagens das regiões imersas das lâminas de aço, após ensaio de envelhecimento acelerado das amostras de diesel, biodiesel de soja (B100S) e biodiesel de macaúba (B100M) com aumento de 50 vezes.

Mesmo observando a alteração dos corpos de prova, após os ensaios de envelhecimento das amostras combustíveis, não foi possível determinar variações de massa em nenhuma delas utilizando, como instrumento, uma balança analítica com precisão de 0,1 mg.

Como a observação visual dos corpos de prova é um método qualitativo, foram obtidos por perfilometria os parâmetros quantitativos da alteração das superfícies para ranquear o grau de agressividade das amostras combustíveis frente ao aço-carbono.

A Figura 7 mostra os perfis axonométricos dos corpos de prova de aço, antes e após corrosão. Os perfis foram invertidos no eixo Y para melhor avaliação da presença de pites uma vez que assim, se transformam em picos. A avaliação visual dos perfis indica a ocorrência de alterações das superfícies dos corpos de prova, após a imersão nas amostras combustíveis. O corpo de prova que mais sofreu alteração foi o que estava em contato com o biodiesel de macaúba (B100M), pois é o que possui maior quantidade de vales na cor vermelha, indicando maior profundidade.



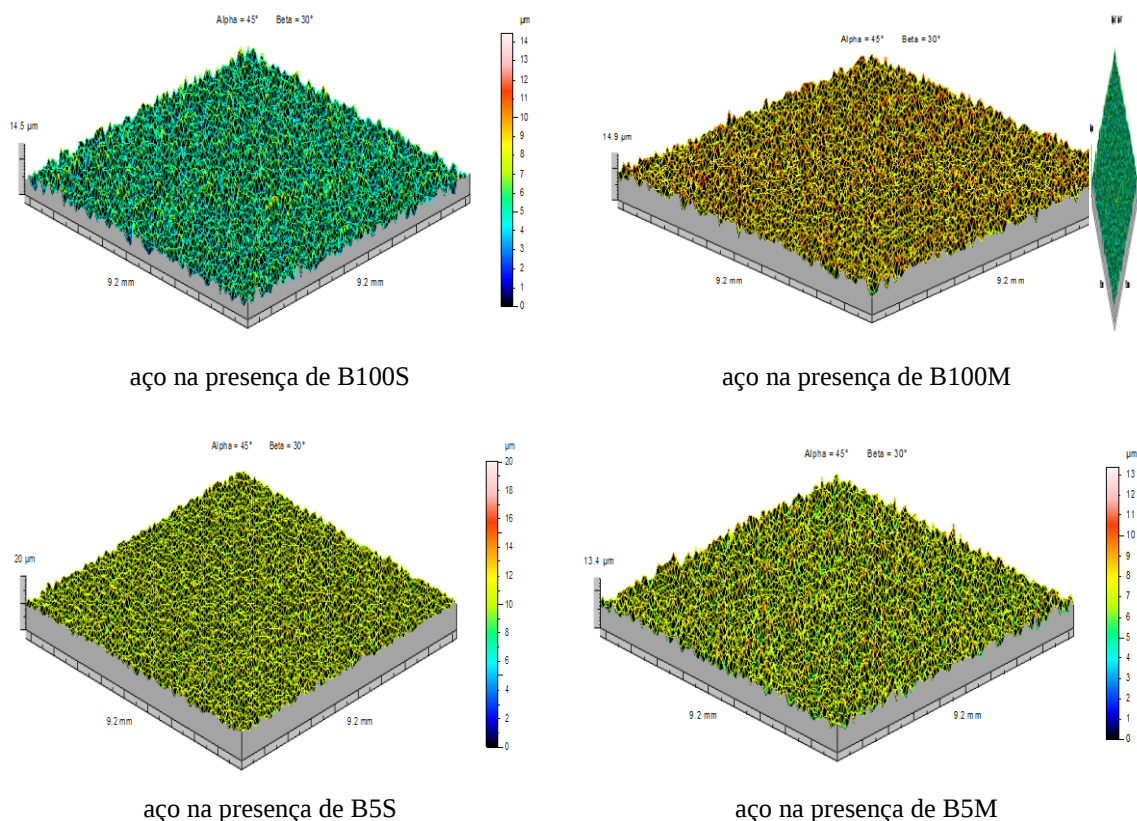


Figura 7. Perfis axonométricos na região imersa dos corpos de prova de aço, antes e após corrosão

Na Tabela 2, encontram-se os resultados quantitativos obtidos a partir dos perfis axonométricos na região imersa. O parâmetro avaliado foi rugosidade (S_a).

Todos os corpos de prova apresentaram acréscimos da rugosidade após os ensaios de envelhecimento acelerado. A região da interface oxigênio/combustível sofreu maior alteração por ser uma área de aeração diferencial. Os resultados indicam a ocorrência da alteração da superfície dos corpos de prova, conforme visualizado por MEV. Essa alteração se deve ao elevado teor de água nas amostras de biodiesel (Figura 3), aliado ao elevado valor de acidez (Figura 4). A amostra B100M possuía estes índices mais elevados que a amostra B100S, o que favoreceu o aumento mais acentuado da rugosidade nesse sistema.

Tabela 2 - Parâmetros de rugosidade da superfície de cada lâmina, em contato com a respectiva amostra combustível, obtidos por perfilometria, na região imersa.

Lâmina de aço-carbono em contato com	S_a (μm) - interface	S_a (μm) - imersa
D	0,846	0,634
B100M	1,210	0,991
B5M	1,020	0,885
B100S	0,965	0,992
B5S	0,782	0,792
Antes do envelhecimento	0,520	0,520

Conclusões

As imagens obtidas por MEV indicaram que a oxidação das lâminas do aço ASTM A-36 é seletiva, somente uma das fases presentes é que sofre a oxidação (Figuras 5 e 6).

Os biodieseis utilizados nesta pesquisa e a adição de 5% destes ao diesel, favorecem o aumento da rugosidade da superfície das lâminas de aço, indicando possuírem maior potencial corrosivo que o diesel (Tabela 1).

Quanto às amostras de biodiesel, o de macaúba se mostrou mais corrosivo que o biodiesel de soja. Os elevados valores encontrados para os parâmetros de teor de água e acidez no início do ensaio de envelhecimento acelerado contribuíram para o aumento do processo corrosivo dos aços (Figuras 3 e 4). A presença dos antioxidantes no biodiesel de soja foi eficiente para retardar a velocidade das reações de oxidação, tornando-os menos agressivos.

O processo de corrosão do aço-carbono ASTM A-36 é termodinamicamente favorável em contato com todas as amostras combustíveis, mas a velocidade das reações é muito lenta resultando em uma alteração da rugosidade na ordem de 0,5µm, durante o ensaio em condições extremas. Com base nestes dados, as amostras de diesel e biodieseis podem ser estocados em tanques de aço-carbono sem prejuízo de uma corrosão acelerada.

Referências bibliográficas

- (1) PERES, J. R. R.. Oleaginosas para biodiesel: situação e potencial. O Futuro da Indústria: Biodiesel, série **Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior** - Brasília, 2006.
- (2) SOUZA, S. A. Composição química dos aços, Ed. Edgar Blucher, São Paulo, 1989.
- (3) LO, K. H. et al; Recent developments in stainless steels, **Material Scienc and Engeneering R**, 2009, v. 65, 39-104 p.
- (4) FAZAL, M.A. et al. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials, **Fuel processing Technology**, 2010, v. 91, 1308-1315 p.
- (5) FAZAL, M.A. et al. Corrosion characteristics of cooper and leaded bronze in palm biodiesel, **Fuel processing Technology**, 2010, v. 91, 329-334 p.
- (6) MARU, M.M. Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts, **Fuel processing Technology**, 2009, v. 90, 1175-1182 p.
- (7) DÍAZ-BALLOTE, L. et al. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel, **Electrochemistry Communications**, 2009, v. 11, 41-44 p.
- (8) ASTM D664 - Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
- (9) ASTM E203 - Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration
- (10) PRANKL, X.; SCHINDLBAUER, X. Oxidation stability of fatty acid methyl esters. **European Conference on Biomass for Energy and Industry**, 10, Würzburg, Germany. Anais. Würzburg: BLT, 1998. p. 1-5.