

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).

### **Estudo da corrosão metálica em biodiesel**

**Rafaela C. Nascimento<sup>a</sup>, Lucas P. N. Branco<sup>b</sup>, Camilla F. S. Moura<sup>b</sup>  
Maria José O. C. Guimarães<sup>c</sup>, Peter R. Seidl<sup>c</sup>**

#### **Abstract**

Fuels from different origins and their blends reveal corrosive activity towards alloys. For biodiesel, the few existing studies indicate that corrosion would be associated with the level of unsaturation as well as the presence of water and of residual alcohols. In this study the corrosion of martensitic (13% Cr and Super 13) and austenitic (AISI 316) stainless steels immersed in pure biodiesel and in blends with 5% water or oleic acid, was evaluated in dynamic experiments and the corrosion rate was measured by weight loss. At 80 °C and after 72 hours of experiment an increase in the weight of the coupons was observed, indicating incorporation of external elements, probably due to the formation of a protective organic film. Increasing the temperature to 110 °C and the time to 90 h, a slight corrosion was observed, with the highest corrosion rate of 2,6 mpy for 13% Cr and the lowest of 0,5 mpy for the Super 13. These results show that martensitic steel 13% Cr is less resistant to corrosion in different media while, in spite of its acidity, the presence of oleic acid reduced the corrosion rate. It was observed that pure biodiesel led to the highest corrosion in these experiments.

**Key-words:** stainless steel, biodiesel, corrosion

#### **Resumo**

Combustíveis de diversas origens e suas respectivas misturas apresentam ação corrosiva sobre ligas metálicas. Em relação ao biodiesel, os poucos estudos existentes indicam que a corrosão estaria associada ao grau de insaturação e à presença de água e álcoois residuais. No presente trabalho foi avaliada a corrosão de dois aços inoxidáveis martensíticos (13% Cr e Super 13) e de um austenítico (AISI 316), imersos em meios contendo biodiesel, biodiesel com 5% de água ou biodiesel com ácido oleico. Os ensaios realizados foram ensaios dinâmicos e a taxa de corrosão foi obtida por meio da determinação da perda de massa. Foi observado que no ensaio conduzido na temperatura de 80 °C e após 72 h de ensaio, a massa dos corpos de prova aumentou, indicando incorporação de elementos externos, provavelmente devido à formação de um filme orgânico protetor. Elevando-se a temperatura para 110 °C e o tempo para 90 h foi observada uma corrosão discreta, sendo a maior taxa de corrosão obtida de 2,6 mpy para o aço 13% Cr e a menor de 0,5 mpy para o aço Super 13. Os resultados mostraram que o aço martensítico 13% Cr foi o menos resistente à corrosão em todos os meios estudados, sendo observado que a presença do ácido oléico reduziu as taxas de corrosão, apesar de aumentar a acidez. Pode-se constatar que o biodiesel puro foi o meio mais corrosivo dentre os estudados.

**Palavras-chave:** aços inoxidáveis, biodiesel, corrosão.

<sup>a</sup> Mestranda, Química Industrial – EQ/UFRJ

<sup>b</sup> Graduandos, Engenharia Química – EQ/UFRJ

<sup>c</sup> Doutor, Docente – DPO, Escola de Química/UFRJ

---

## Introdução

---

A pesquisa sobre corrosividade em biocombustíveis é recente. O tema em questão ainda necessita de mais informações científicas e pesquisas para o desenvolvimento de novos materiais, recobrimentos e formas de fabricação, assim como, da descoberta de possíveis inibidores de corrosão, do estabelecimento de padrões de qualidade dos biocombustíveis e do desenvolvimento de ensaios de avaliação desta corrosão de maneira rápida (1).

O biodiesel é mais corrosivo do que o diesel, mas não há conclusões suficientes para saber se a extensão da corrosão encontrada em biodiesel está dentro dos limites aceitáveis para componentes automotivos. O biodiesel pode interagir de maneira diferenciada com os materiais dependendo da matéria prima de origem. A corrosão metálica em biocombustíveis pode ser acentuada por diversos fatores como presença de água, presença de impurezas, biodiesel não lavado, sais da neutralização carregados pelo biodiesel lavado, presença de microorganismos e grau de insaturação do combustível (2), dentre outros. Da mesma forma, o petrodiesel interage diferente do biodiesel frente a materiais metálicos, mostrando que o teste proposto pela ANP de corrosividade ao cobre pode não ser adequado para a avaliação da agressividade de um biodiesel. Ligas ferrosas são mais resistentes ao ataque do biodiesel do que ligas não-ferrosas. Entre ligas não-ferrosas, as ligas de cobre e de chumbo são os mais vulneráveis, seguidas pelo alumínio (1).

---

## Metodologia

---

O biodiesel utilizado neste trabalho foi produzido a partir de sínteses previamente otimizadas de modo a reunir as características de facilidade de obtenção, separação e purificação do biodiesel com melhor conversão. O óleo de soja comercial foi transesterificado com metanol e catalisadores alcalinos. O produto obtido foi neutralizado, lavado e o excesso de metanol e água removidos.

Para a realização dos ensaios, foram preparados três meios contendo biodiesel, quais sejam: biodiesel puro, biodiesel com a dição de 5% de ácido oleico e biodiesel com adição de 5% de água.

Para realização dos ensaios de corrosão, foram adotados como padrões de referência as normas: **ASTM G 1** (1999), **NACE TM0169** (2000). **ASTM G 31:1972** (1999).

Os ensaios foram realizados em autoclave cilíndrica revestida internamente com Teflon e contendo um suporte para corpos de prova. As condições de ensaio adotadas foram as que seguem: temperaturas de 80 °C e 110 °C, pressão de 1 bar, tempo de ensaio de 72 e 90 horas, condição de agitação, fase líquida ocupando 90% do vaso e fase vapor ocupando 10% do vaso, relação volume/área de 15 mL/cm<sup>2</sup>, ensaios realizados em duplicata.

A seguir, encontra-se apresentado um resumo do procedimento experimental:

- preparação dos corpos de prova dos aços de interesse (Figura 1a): polimento, limpeza, medição e pesagem;
- preparação dos meios de ensaio e titulação das mesmas para determinação da acidez inicial;
- preparação do sistema de ensaio ( tirar a palavra teste porque é um termo mais usado nos Estados Unidos, no Brasil o padrão é a palavra ensaio): montagem da autoclave com os corpos de prova (CP);

- transferência da solução de ensaio para a autoclave (Figura 1b), respeitando a relação volume/área;
- aquecimento da solução de ensaio até a temperatura estabelecida;
- monitoração do ensaio;
- finalizado o tempo de ensaio, resfriamento do sistema com desmontagem do ensaio;
- medida da acidez final do meio de ensaio;
- avaliação dos corpos de prova e determinação das taxas de corrosão.



Figura 1 - Montagem dos experimentos. (a) Corpos de prova na base de Teflon. (b) Autoclaves utilizadas nos ensaios.

## Resultados e discussão

Os resultados das taxas de corrosão obtidas para o ensaio conduzido na temperatura de 110 °C e 90 h de duração (Tabela 1), mostram que há uma corrosão que pode ser avaliada por perda de massa. Os maiores valores obtidos foram para o aço martensítico 13% Cr e os menores para o Super 13.

Tabela 1 - Taxas de corrosão obtidas por perda de massa em autoclave a 110 °C, 90 h

	Aço	$\Delta M$ (CP1)	$\Delta M$ (CP2)	Desvio Padrão	Taxa de Corrosão Média (mpy)
Biodiesel	S13	0,0021	0,0007	0,44	0,6225
	316	0,0039	0,0005	1,99	1,8176
	13%Cr	0,0029	0,0031	0,06	2,5653
Biodiesel + H <sub>2</sub> O	S13	0,0014	0,0019	0,15	0,7344
	316	0,0014	0,0025	0,65	1,6184
	13%Cr	0,0025	0,0019	0,33	1,8936
Biodiesel + Oleico	S13	0,0014	0,0008	0,19	0,4868
	316	0,0020	0,0012	0,49	1,3415
	13%Cr	0,0030	0,0015	0,87	1,9092

A Tabela 2, apresenta os resultados dos ensaios conduzidos na temperatura de 80 °C e 72 h. Nesta, observa-se que a massa final dos corpos de prova foi maior que a inicial, motivo pelo qual as taxas obtidas foram negativas. O desvio padrão destas medidas ficou acima de 10%, o que mostra que nas condições de ensaio não é possível obter resultados conclusivos sobre a corrosão. Rafaela, a diferença entre as massas é muito pequena, muito provavelmente, se vocês tivessem trabalhado fazendo ensaios em branco em paralelo (manter corpos de prova em dessecador pelo mesmo tempo dos ensaios), você encontraria uma variação de massa da mesma ordem de grandeza. Por este motivo, acredito ser mais adequado apagar a última frase.

**Tabela 2 - Taxas de corrosão obtidas por perda de massa em autoclave a 80 °C, 72 h**

	Aço	ΔM (CP1)	ΔM (CP2)	Desvio Padrão	Taxa de Corrosão Média (mpy)
Biodiesel	S13	-0,0003	0	0,12	-0,0837
	316	-0,0009	-0,002	0,81	-1,5140
	13%Cr	-0,0006	0,0008	1,20	0,1649
Biodiesel + Oleico	S13	0,0014	0,0007	0,28	0,5759
	316	-0,0001	-0,0002	0,07	-0,1555
	13%Cr	-0,0005	-0,0005	0,00	-0,5353

O desvio padrão dos dados obtidos nos ensaios com aço 13% Cr foram os que mais se desviaram da idealidade mostrando a baixa reprodutibilidade destes experimentos, principalmente nas condições de menor tempo de exposição e menor temperatura. Na realidade poucos resultados mantiveram-se abaixo de 10% de desvio padrão. Tal observação demonstra que estas condições de ensaio não são adequadas para ensaios de imersão de biodiesel.

O índice de acidez dos meios contendo biodiesel foi obtido de acordo com a Norma EN 14104 (2003). Nesta, a acidez é determinada através da titulação de 20 g de amostra em 100 mL de solvente (Tolueno/Etanol), com solução padronizada de KOH 0,1 mol/L. As titulações foram realizadas em duplicata de modo a obter-se o valor médio de acidez. Para garantir a repetitividade dos resultados foi utilizado o critério da diferença absoluta entre dois resultados inferiores a 0,02 mg KOH/g para o mesmo operador, e, 0,06 mg KOH/g para operadores diferentes. Os resultados que se encontravam acima do limite máximo foram repetidos. A variação da acidez das amostras nos ensaios foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$\Delta IA = \frac{IA_f - IA_i}{IA_f} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Como resultado das medidas de acidez inicial dos meios de ensaio tem-se que, para o biodiesel foi determinado o valor de 0,20 mg/g, para biodiesel com adição de 5% de água o valor de 0,23 mg/g e para biodiesel com adição de 5% de ácido oleico o valor de 10,0 mg/g. Sabendo-se que o índice de acidez (IA) do biodiesel, de acordo com a ANP, deve ser inferior a 0,5 mg/g de amostra, tem-se que apesar do IA do biodiesel com adição de ácido graxo estar acima do limite estabelecido, esta condição foi utilizada para simular um meio agressivo.

Os resultados de acidez pós ensaio, estão apresentados nas Tabelas 3 e 4. Nestas, era esperado que a hidrólise do éster formando os ácidos graxos correspondentes aumentasse a acidez dos meios onde foi adicionada água, contudo este fato não foi observado experimentalmente (Tabela 3). Os meios contendo ácido oleico tiveram uma redução na acidez que foi mais acentuada com o aumento da temperatura e do tempo. Este fato pode ter ocorrido devido à decomposição de ácidos graxos em presença de O<sub>2</sub>.

**Tabela 3 - Variação da acidez (%) nos ensaios a 110 °C por 90 h.**

Meios	Aços		
	316	13Cr	S13
Biodiesel	81,5	73,0	73,0
Biodiesel + 5% H <sub>2</sub> O	15,6	15,6	33,2
Biodiesel + 5% Ác Oleico	-35,8	-41,1	-40,3

Nos ensaios realizados em menor tempo e temperatura (Tabela 4), com biodiesel puro foi observado que o combustível não saiu de especificação em relação ao índice de acidez que ficou dentro dos limites permitidos pela ANP.

**Tabela 4 - Variação da acidez (%) nos ensaios a 80 °C por 72 h.**

Meios	Aços		
	316	13Cr	S13
Biodiesel	22,8	8,0	24,6
Biodiesel + 5% Ác Oleico	3,3	2,6	-1,8

## Conclusões

Os ensaios de imersão mostraram baixa reprodutibilidade nas condições de 80 °C e 72 h, nos quais a massa dos corpos de prova aumentou e o desvio padrão foi maior do que 10%. Elevando-se a temperatura para 110 °C e o tempo de ensaio para 90 h, foi observada uma corrosão discreta, sendo a maior taxa de corrosão obtida de 2,6 mpy para o aço 13% Cr e a menor de 0,5 mpy para o S13. As taxas de corrosão do aço austenítico AISI 316 permaneceram em valores intermediários nestes ensaios. Os resultados mostram que o aço martensítico 13% Cr foi menos resistente a corrosão em todos os meios. Tem-se ainda que, a presença do ácido oléico reduziu as taxas de corrosão. A presença de água nos ensaios realizados em 110 °C não promoveu aumento da taxa de corrosão. A variação da acidez nos ensaios com biodiesel puro foi a maior obtida, mostrando que as condições de ensaio tem grande influência sobre o combustível e este por sua vez promove modificações no material.

**Referências bibliográficas**

---

- (1) AMBROSIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. **Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis**. Química Nova, vol.32 n°7 São Paulo, 2009.
- (2) KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 80, 1021-1026, 2003.