

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Avaliação eletroquímica e microscópica do aço carbono em biodiesel na presença e ausência de antioxidante sintético

Yara P.da Silva^a, Viviane Dalmoro^b, Denise S.Azambuja^c, Clarisse M. S. Piatnicki^c

Abstract

Biodiesel after their synthesis can contain residues of glycerin, free fatty acid, alcohol and catalyst, besides the presence of air and other materials such as metals that may be present in the material of the storage compartment. All these factors can influence the oxidation process of biodiesel. Thus, antioxidants are used to increase the stability of these esters. Among the most widely used synthetic antioxidants are butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT), propyl gallate (PG) and tert-butylhydroquinone (TBHQ). In this work electrochemical analysis were performed to assess the influence of the antioxidant in the carbon steel/B100 interface and electronic microscopy images allow verify the change of morphology of the metal surface previously immersed in biodiesel in the presence and absence of antioxidant. The results suggested that adsorption occurs at the surface of carbon steel.

Keywords: corrosion, carbon steel, antioxidant.

Resumo

O biodiesel após sua síntese pode conter resíduos de glicerina, ácidos graxos livres, álcool e catalisador, além da presença de ar e outros materiais, tal como metais que possam estar presentes no material do compartimento de estocagem. Todos esses fatores podem influenciar o processo de oxidação do biodiesel. Sendo assim, são utilizados antioxidantes para aumentar a estabilidade destes ésteres. Dentre os antioxidantes sintéticos mais utilizados, estão o hidroxianisol butilado, (butylated hydroxyanisole, BHA), hidroxitolueno butilado (butylated hydroxytoluene, BHT), galato de propila (propyl gallate, PG) e tert-butilhidroquinona (terbutylhydroquinone, TBHQ). Neste trabalho foram feitas análises eletroquímicas para avaliar a influência do antioxidante na interface aço/B100 e microscópicas para verificar a mudança de morfologia da superfície metálica previamente imersa em biodiesel na presença e ausência de antioxidante. Os resultados sugeriram que ocorre adsorção na superfície do aço carbono.

Palavras-chave: biodiesel, aço carbono, antioxidante.

^a Mrs-Doutoranda - Universidade Federal d Rio Grande do Sul

^b Dra-Pesquisadora - Universidade Federal d Rio Grande do Sul

^c Dra-Professora - Universidade Federal d Rio Grande do Sul

Introdução

A literatura reporta que altos teores de peróxido e ácido graxo livre são observados quando o biodiesel (B100) é exposto ao ar, elevadas temperaturas, umidade e luz. Além disso, observou-se que natureza do material do recipiente de estocagem também influencia no grau de oxidação do biocombustível. Isso é causado pela presença de ácidos orgânicos livres, os quais 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 teor de água, índice de acidez, viscosidade cinemática, valor de peróxido, entre outras, ou seja, para que o biodiesel se mantenha dentro das especificações.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 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 consequente 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.

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 com o qual ele está em contato.^{1,3,12}

O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento do aço carbono imerso em biodiesel de soja na ausência e presença do antioxidante galato de propila através do monitoramento do potencial de circuito aberto e de imagens microscopia eletrônica de varredura (MEV) do aço e do índice de acidez do B100.

Metodologia

Materiais

Quatro tipos de ésteres metálicos de ácidos graxos de óleo de soja (biodiesel de soja) denominados B100 A, B100 B e B100 C foram utilizados. Os dois primeiros, B100A e B100 B, foram cedidos uma indústria de biodiesel (amostra comercial), enquanto o B 100 C foi sintetizado no Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos – CECOM - do Instituto de Química da UFRGS. Álcool iso-propílico p.a. 99,7 % (MERCK), benzoato de sódio p.a. 99,5 % (LABSYNTH), HCl 37 % (Quimex), e água destilada e deionizada foram empregadas nas medidas de índice de acidez potenciométrico. Para a calibração do potenciômetro Digimed modelo DM 20 utilizaram-se soluções tampão padrão aquosas da MERCK, com pH 10,03 e 7,01 a 20 °C. As medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas em Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2.

Métodos

B100: Índice de Acidez (IA)

Para as medidas de índice de acidez (IA) das amostras B100 A, B100 B e B100 C, chapas de aço carbono (polidas com lixas de granulometria entre 280 e 1200 e desgorduradas com uma mistura de clorofórmio/acetona) foram imersas no biodiesel puro (B100) de soja, cujo índice de acidez foi monitorado com o tempo. As medidas de IA foram feitas empregando a Norma ABNT NBR 14448. Nesta, a amostra de biodiesel é dissolvida em um solvente de titulação constituído de uma mistura de tolueno e isopropanol contendo uma pequena quantidade de água seguindo-se a titulação potenciométrica com hidróxido de potássio alcoólico. A célula potenciométrica emprega um eletrodo de vidro indicador de pH e um eletrodo de referência ou um eletrodo combinado. As leituras são plotadas manualmente ou automaticamente contra os respectivos volumes de solução titulante e os pontos finais são tomados somente em inflexões bem definidas da curva resultante. O IA é então calculado através da equação (1) mostrada abaixo:

$$IA = (A-B) \times M \times 56,11 / W \quad (1)$$

onde A é o volume em mL de KOH alcoólico gasto para titular a amostra de biodiesel dissolvida no solvente de titulação, B o volume em mL de KOH alcoólico gasto para titular o solvente de titulação (branco), M a concentração do KOH alcoólico em mol L⁻¹, 56,11 a massa molar do KOH e W a massa de B100, ambos em gramas.

B100: Estabilidade Oxidativa

Foram realizadas análises de estabilidade oxidativa nas três amostras estudadas: B100 A, B100 B e B100 C no Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos – CECOM - do Instituto de Química da UFRGS, utilizando a norma EN ISO 14112.

Aço carbono – Análise Química, Potencial de circuito aberto (PCA), e microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Para a análise química do aço carbono utilizado neste estudo uma chapa do aço foi polida com lixas de granulometria entre 280 e 1200 e desgorduradas com uma mistura de clorofórmio/acetona. A análise foi realizada por Espectrometria de Emissão Óptica de acordo com a norma ASTM 415 pelo Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) do Instituto de Física da UFRGS. Na Tabela I é mostrado o resultado da análise química do aço empregado neste estudo. De acordo com dados das literatura¹³ este aço pode ser classificado como aço liga. O aço liga é um aço carbono que contém outros elementos de liga ou elementos residuais. Entre os principais elementos de liga estão: cobre, cromo, níquel, molibidênio, vanádio, titânio, nióbio e boro.

Tabela I - Análise química do aço carbono comercial utilizado neste estudo. 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)	0,103	0,46	0,01	0,10	0,01	0,18

Para as medidas de PCA, chapas de aço carbono polidas e desengorduradas e imersas em B100A, B100B, B100C. O potencial de circuito aberto para o B100A, B100B e B100 C foi monitorado ao longo de 672 horas (4 semanas). No mesmo período foi investigado o efeito da presença de galato de propila como antioxidante.

Análises de superfície foram realizadas em chapas de aço carbono previamente tratadas como descrito acima e imersas no B100A, na presença e ausência de galato de propila. Após 30 dias de imersão as chapas foram lavadas com etanol e secas com ar quente tendo sua superfície observada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

Resultados e discussão

Os valores de PCA para o aço carbono imerso nas amostras de biodiesel B100 A, B100B e B100 C, na ausência de antioxidante são mostrados na Figura 1. Observa-se que o aço imerso em B100 C, cujo valor do índice de acidez é significativamente maior do que os das outras duas amostras (ver Tabela II), apresentou menor valor de PCA. Já as chapas de aço imersas em B100 A e B100 B, apresentaram valores de PCA mais positivos do que os do aço imerso em B100 C, o que está em concordância com os valores de IA mais baixos. No entanto, ao fim de 672 h (4 semanas) o PCA para as três amostras tende para um mesmo valor.

Por outro lado, o aço imerso no B100 B apresentou valores maiores de PCA, apesar do IA maior do que os das outras amostras. Isto pode refletir heterogeneidade na composição das chapas de aço empregadas, provenientes do processo de manufatura, ou seja, o aço não teria sido submetido a tratamento térmico para alívio das tensões no material.

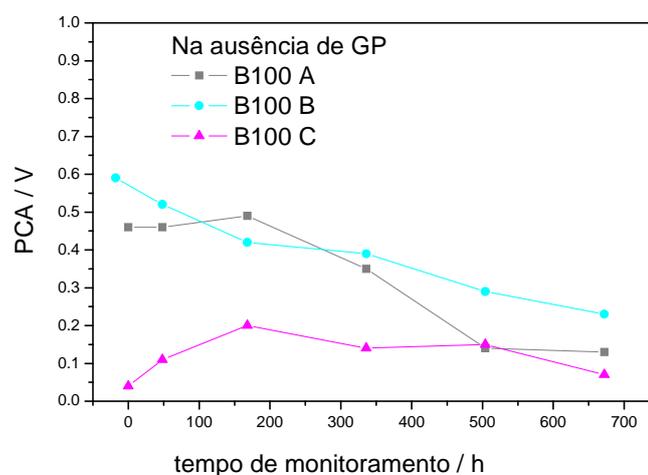


Figura 1 - Valores de potencial de circuito aberto (V) vs tempo (h) de imersão, monitorados por 672 h (4 semanas) para aço carbono imerso em: (■) B100 A, (●) B100 B e (▲) B100 C, na ausência de antioxidante. Eletrodo de platina como quase-referência.

Tabela II - Valores de estabilidade oxidativa (h) e índice de acidez (mg KOH g⁻¹) para amostras de B100 A, B100 B e B100 C.

Amostra	Estabilidade Oxidativa (h)	Índice de acidez (mgKOH g ⁻¹ B100)	
		Início da Imersão (0 h)	Final Imersão (672 h)
B100 A	6,44	0,35	0,37
B100 B	3,10	0,44	0,48
B100 C	3,22	0,78	0,78

Na Figura 2 são mostrados os valores de PCA para aço carbono imerso em três tipos de biodiesel (B100 A, B100 B e B100 C), na presença de 1000 mg L⁻¹ galato de propila como antioxidante. Observa-se que os valores de PCA do aço imerso em presença do antioxidante apresentaram menor variação em relação ao aço imerso nas amostras sem galato de propila. Além disso, após quatro semanas os valores de PCA se aproximaram daqueles do início da imersão. Esse comportamento sugere que o galato de propila pode estar atuando como inibidor de adsorção nestes sistemas.

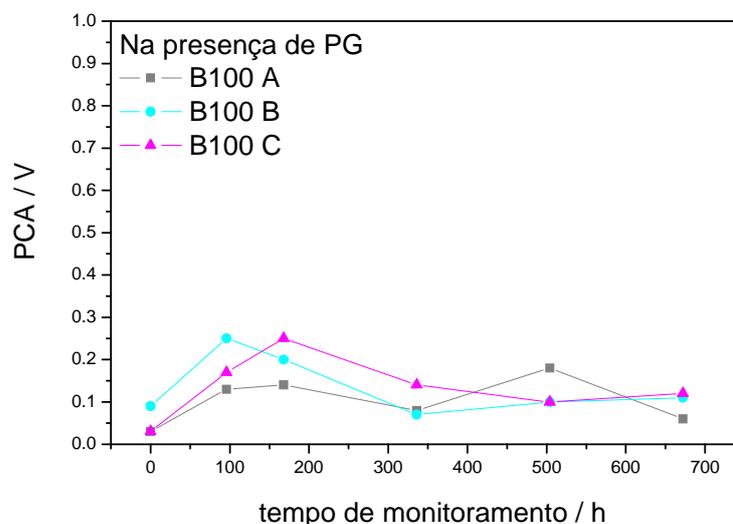


Figura 2 - Valores de potencial de circuito aberto (V) vs tempo de imersão (h) monitorados por 672 h (4 semanas), para aço carbono imerso em: (■) B100 A, (●) B100 B e (▲) B100 C, em presença de 1000 mg L⁻¹ de GP. Eletrodo de platina como quase-referência.

Na Figura 3 a seguir observa-se que, com a adição de 1000 mg L⁻¹ de GP como antioxidante, o IA varia em torno de um valor médio de aproximadamente 0,40 mg KOH/g B100. Assim como observados com os valores de PCA os valores de IA apresentam oscilações com o tempo de imersão do aço no biodiesel.

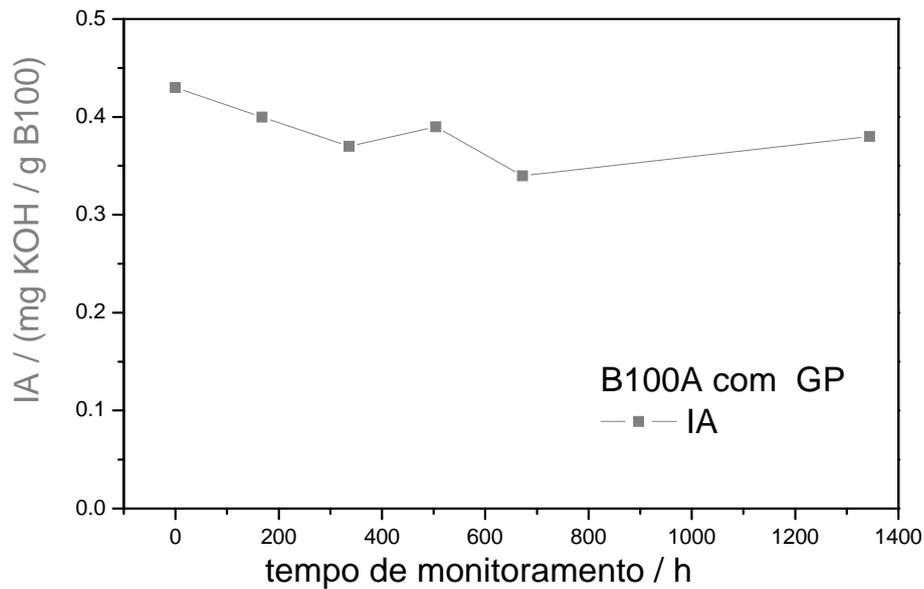


Figura 3 - Evolução do índice de acidez (—●—) para B100 de soja com adição de 1000 mg L^{-1} de GP como antioxidante, durante 1344 h (8 semanas).

Na Figura 4 são mostradas as imagens da análise de superfície para o aço carbono e do aço carbono imerso em B100, com e sem GP. Observa-se que o aço utilizado neste estudo apresenta imperfeições, sugerindo que o mesmo não teve tratamento térmico. Na presença de B100 essas imperfeições parecem ter sido recobertas, provavelmente por adsorção. Já para o aço em presença de B100 com GP, a análise sugere que houve uma adsorção em maior extensão.

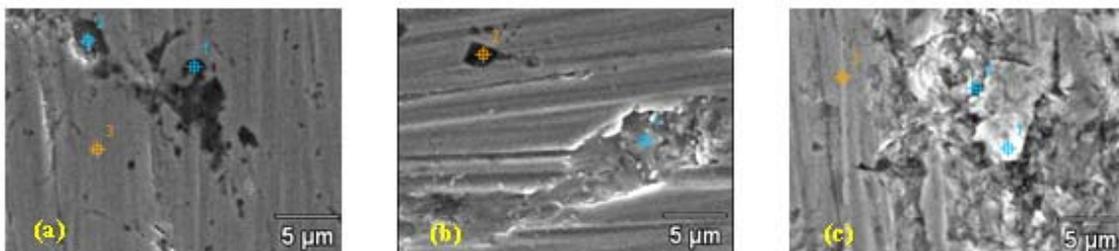


Figura 4 -. Imagens do aço carbono (a) branco (b) aço carbono imerso por 672 h (4 semanas) em B100 e (c) aço imerso em B100 com 1000 mg L^{-1} de GP obtidas por MEV.

A estrutura química do antioxidante galato de propila (Figura 5) evidencia uma elevada densidade eletrônica, responsável pelas propriedades antioxidantes e, portanto, seu potencial como inibidor de corrosão. Neste caso, o composto atua, provavelmente, via adsorção, formando uma película protetora na superfície do substrato¹¹. A adsorção de um inibidor é favorecida pela presença de elétrons π na molécula, pelo alinhamento dos anéis aromáticos em posição paralela à superfície do metal.¹⁴

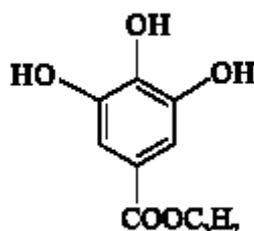


Figura 5 - Estrutura química do antioxidante galato de propila.

Conclusões

O PCA do aço carbono imerso em diferentes amostras de B100 é estável quando o biocombustível contém antioxidante. Na ausência do antioxidante, o PCA diminui com o aumento do índice de acidez, evidenciando a reatividade do eletrodo de trabalho. Além de atuar como antioxidante, o PG provavelmente também atua como inibidor de corrosão agindo, provavelmente, via adsorção sobre o aço, conforme indica a análise por MEV.

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 Sunflowerseed 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 3^a 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, 1^a 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^o 9, p. 1439-1453, 1992.

* * *