

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

LEGENDA:

Avaliação da efetividade de inibidores de corrosão em biodiesel

Paulo Moura Bispo de Santana^a, Marilena Meira^b

Abstract

Biodiesel consists of esters of long chain fatty acids that when newly produced features a relatively inert behavior. However, as it has low oxidative stability, structural changes occur during its storage, which increases its corrosiveness. Due to the Government's proposal to set a gradual increase in the percentage of biodiesel added to diesel, the problem of corrosion turned up to be increasingly relevant. This study evaluated the effectiveness of three natural products used as corrosion inhibitors on biodiesel, which was supported by the results of immersion tests and electrochemical impedance spectroscopy. The analysis showed that it is possible to reduce the corrosive aspect of biodiesel in carbon steel.

Keywords: corrosion, biodiesel, corrosion inhibitors

Resumo

O biodiesel é constituído por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa que, quando recém produzido apresenta um comportamento relativamente inerte. No entanto, como tem baixa estabilidade oxidativa, mudanças estruturais ocorrem durante o seu armazenamento que aumenta a sua corrosividade. Com a proposta do Governo para definir um aumento gradual no percentual de biodiesel adicionado ao diesel, o problema da corrosão tornou-se cada vez mais relevante. Este estudo avaliou a eficácia de três produtos naturais em ação como inibidores de corrosão em biodiesel a partir de testes de imersão e de espectroscopia por impedância eletroquímica. As análises mostraram que é possível reduzir o carácter corrosivo do biodiesel em aço carbono.

Palavras-chave: corrosão, biodiesel, inibidor de corrosão

^a Mestre, Engenheiro Mecânico – IFBA - Instituto Federal da Bahia

^b PHD, Químico - IFBA - Instituto Federal da Bahia

Introdução

Ao contrário dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes e por isso mantêm sua estabilidade físico-química pouco alterada, o biodiesel degrada-se com o tempo devido às reações de oxidação, absorção de umidade e ataque de micro-organismos [1,2,3]. Como consequência dessa degradação ocorre a formação de uma série de produtos, tais como: peróxidos e hidroperóxidos, que ao longo do tempo são convertidos em aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos que por suas características químicas promovem a formação de radicais livres. Estes produtos atuam de modo sinérgico, modificando as propriedades do combustível aumentando sua degradação e conseqüentemente sua corrosividade [3]. O incremento contínuo da corrosividade tem como principal causa a formação de diversos ácidos, destacando-se: o ácido fórmico, ácido propiônico, ácido capróico, entre outros [4]. Outro ponto relevante consiste no fato do biodiesel ser trinta vezes mais higroscópico que o diesel mineral, ou seja, tem uma maior tendência em absorver umidade [1]. Como consequência, a água presente no biodiesel pode condensar sobre a superfície do metal ou acelerar as reações de hidrólise afetando sua qualidade [1,2,5]. Essas características podem criar condições de vulnerabilidade, que podem afetar a perpetuação do biodiesel com alternativa viável na matriz de combustíveis existentes no mercado [6]. Diversos estudos vêm sendo realizados, objetivando aumentar a estabilidade à oxidação do biodiesel a partir de uso de antioxidantes [2,4,5,7,8,9,10,11].

No entanto a utilização desses antioxidantes não resolveu o problema, pois é conhecido que ainda ocorre uma considerável mudança no comportamento corrosivo deste combustível durante o seu ciclo de armazenamento e comercialização [6,7,8,9]. Neste contexto, este estudo se propõe a investigar o uso de aditivos para reduzir o comportamento corrosivo do biodiesel envelhecido, buscando contribuir na busca pelo equacionamento dos problemas gerados pela sua degradação crescente ao longo do tempo.

Metodologia

Aditivos e reagentes: Ácido esteárico (S4751), Beta-caroteno, (1065480), Galato de propila (S48710) utilizados nos experimentos foram adquiridos da empresa Sigma - Aldrich com o grau padrão analítico. O biodiesel utilizado foi à base de soja (B100) fornecido pela empresa Oleoplan Nordeste Ltda.

Eletrodos e cupons: Os eletrodos (diâmetro de 32 mm e espessura de 5 mm) e os cupons (12,37 mm x 75,65 mm x 1,50 mm e diâmetro do furo com 4,75 mm) usado nos testes foram confeccionados em aço carbono SAE-1018.

Amostras de biodiesel: Para realização dos ensaios foram preparadas amostras com biodiesel envelhecido em temperatura ambiente por 90 dias. Foram preparadas quatro amostras: biodiesel puro, biodiesel com ácido esteárico, biodiesel com galato de propila e biodiesel com beta-caroteno. Utilizado a concentração de 400 mg/l para todos os aditivos.

Teste de imersão: Foi realizado utilizando cupons em aço carbono metálico exposto a biodiesel puro e biodiesel aditivado com os três inibidores. Os testes foram realizados durante quatro meses na temperatura de 50 °C. A taxa de corrosão foi determinada através de medições de perda de massa. Todas as medições foram feitas em triplicatas.

Teste NACE TM-0172: Consistiu em verificar as mudanças visuais em corpos de prova de aço carbono padrão, imersos durante quatro horas em biodiesel aditivado com os três

inibidores. Para tornar o meio mais agressivo, foi adicionando, como definido no método, 10% de água com pH 7,0. O teste foi efetuado por 4 h, na temperatura de 50 °C.

Ensaio Eletroquímico: Foram realizadas medidas de impedância eletroquímicas em quatro células de corrosão (biodiesel puro e biodiesel aditivado com os três inibidores), utilizando dois eléctrodos de trabalho idênticos, montados com 0,5 mm de distancia entre si, após 15 dias de montadas em temperatura ambiente. A área dos eletrodos foi igual a 8,04 cm². As medições foram realizadas a partir da aplicação perturbação com amplitude senoidal de 50 mV no valor do potencial de circuito. Foi utilizando a faixa de frequência variando entre 100 kHz a 0,5 MHz.

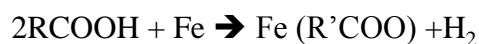
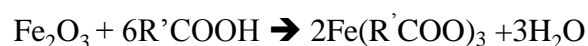
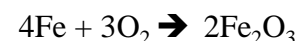
Resultados e discussão

Teste de imersão: Como mostrado na Tabela 1, o teste indicou uma maior corrosividade do biodiesel puro, evidenciando que os três produtos testados atuaram como inibidores de corrosão no biodiesel. O Galato de propila apresentou a maior eficiência.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios de imersão

Amostras	Cupom	Taxa de Corrosão	Taxa de Corrosão Média	Desvio Padrão	Eficiência
		mm/ano	mm/ano	mm/ano	
Biodiesel puro	1	0,023	0,019	0,0021	-
	2	0,018			
	3	0,018			
Biodiesel com beta-caroteno	1	0,008	0,007	0,0010	62%
	2	0,008			
	3	0,006			
Biodiesel com Galato de propila	1	0,003	0,003	0,0002	83%
	2	0,003			
	3	0,003			
Biodiesel com Ácido esteárico	1	0,005	0,005	0,0005	75%

As seguintes reações podem mostrar o que ocorre durante o processo de corrosão:



Este resultado pode ser explicado por estes aditivos terem atuado como antioxidante, retardando a formação de radicais livres e por isso inibindo ou interrompendo a propagação as reações auto-oxidação. A Figura 1 mostra um esquema simplificado de como atua o galato de propila como anti-oxidante:

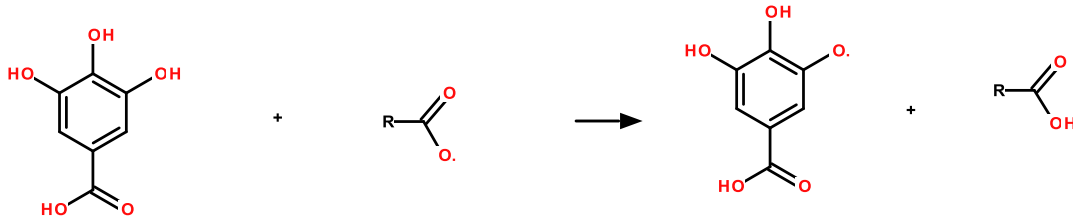


Figura 1 – Esquema da ação do galato de propila atuando como anti-oxidante

Teste NACE TM-0172: Como mostrado na Figura 2, somente o cupom imerso em biodiesel puro apresentou comportamento corrosivo. Os testes realizados com biodiesel aditivado não apresentaram manchas. Portanto, ficou evidente que os três produtos testados inibiram a ação corrosiva do biodiesel ao aço carbono.

A degradação do biodiesel aumenta a sua corrosividade, provocando a remoção de íons da superfície do metal. A presença destes íons no biodiesel funciona como catalisador de reações químicas, acelerando a formação de radicais livres, estabelecendo por isso um ciclo contínuo na sua degradação. A adição de água no teste de NACE simulou uma contaminação, tornando o sistema mais corrosivo. Apesar das condições mais severas, os três aditivos foram eficazes na redução da corrosividade. Esta observação corrobora com o efeito prejudicial da presença de íons metálicos na corrosão provocada pelo biodiesel.

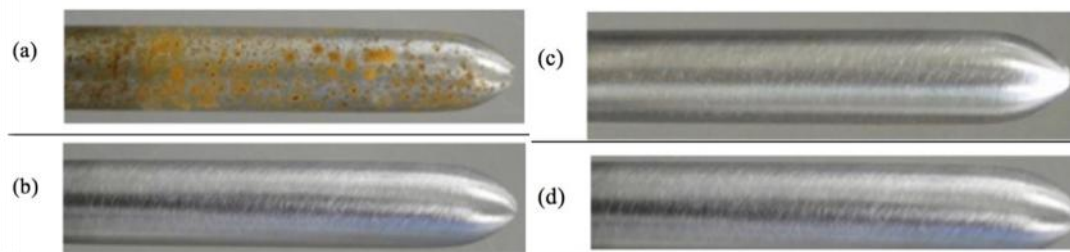


Figura 2 – Resultado do teste NACE. (a) biodiesel puro; (b) biodiesel com ácido estearico; (c) biodiesel com galato de propila; (d) biodiesel com beta-caroteno

Teste por Impedância Eletroquímica: As condições de casualidade, estabilidade e linearidade necessárias para realização dos ensaios por impedância eletroquímica foram testadas e validadas através de metodologia de transformação Kramers-Kronig.

A Figura 3 mostra os diagramas de impedâncias de Nyquist obtido nos ensaios, utilizando eletrodo de aço carbono exposto aos quatro eletrólitos diferentes. O circuito equivalente apresentado foi selecionado e validado de acordo com o método de ajuste não linear dos mínimos quadrados complexo.

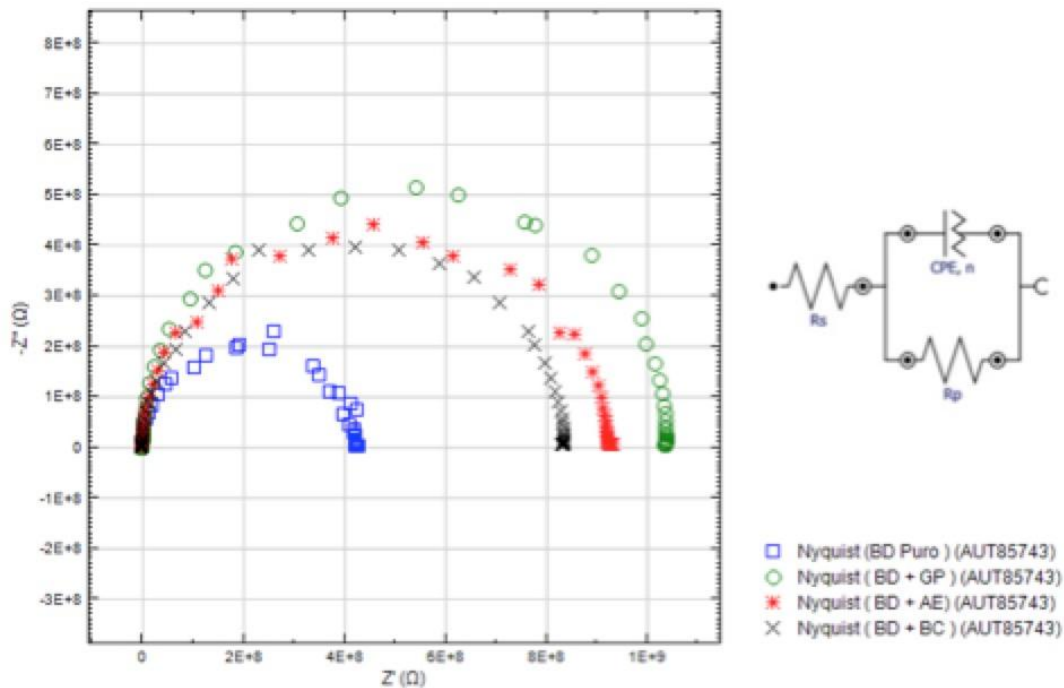


Figure 3 – Gráfico Nyquist do ensaio de Impedância. (BD) biodiesel puro; (BD+AE) biodiesel com ácido esteárico; (BD+ GP) biodiesel com galato de propila; (BD+BC) biodiesel com beta-caroteno

A Tabela 2, mostra os dados dos testes obtidos a partir do circuito equivalente adotado. Estes valores indicam uma maior corrosividade do biodiesel puro e mostram que os três aditivos testados reduziram a corrosividade do combustível. O galato de propila foi o aditivo mais eficiente para a inibição da corrosão. Estes resultados apresentaram coerência com os testes de imersão e teste NACE.

Tabela 2 - Dados obtidos a partir do circuito equivalente adotado

Sistema	PCA (V)	Rp.R (Ω)	Rs.R (Ω)	CPE (Y0)	CPE (n)	χ^2
BD	0,009	4,183E+8	850,23	2,9514E-11	0,997	0,0547
gBD + GP	-0,009	1,037E+9	837,36	4,0246E-11	0,998	0,0238
BD + AE	0,004	9,118E+8	604,90	4,234E-11	0,994	0,0627
BD + BC	0,002	8,304E+8	582,74	4,725E-11	0,990	0,0444

Onde:

PCA : Potencial de Circuito Aberto

Rp.R : Propriedade resistiva na superfície do metal

Rs.R : Propriedade resistiva no eletrólito

CPE : Propriedade capacitiva na superfície do metal

Conclusões

- Os testes utilizados para avaliação de corrosividade mostraram resultados coerentes e evidenciaram resultados positivos dos três aditivos em minimizar a corrosão do biodiesel ao aço carbono.
- O galato de propila foi o produto mais eficiente na inibição da corrosão (83 %), seguido de ácido esteárico (75 %) e beta-caroteno com (62 %).

Referências Bibliográficas

- (1) QUINTELLA, C. M.; TEEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A; COSTA-NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para **P&D&I. Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 793- 808, mar. 2009.
- (2) SINGH B, KORSTAD J, SHARMA YC. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2012;16:3401–3408.
- (3) AQUINO, I. P.; HERNANDEZ, R. P. B.; CHICOMA, D. L.; PINTO, H. P. F.; AOKI, I. V. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass. **Fuel**, v. 102, p. 795-807, 2012
- (4) FERNANDES D.M, MONTES R., ALMEIDA E.S., NASCIMENTO A.N., OLIVEIRA P.V., RICHTER E.M., Storage stability and corrosive character of stabilized biodiesel exposed to carbon and galvanized steels. **Fuel** 2013;107:609–614.
- (5) FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials, **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1308–1315, 2010.
- (6) 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**, v. 80, p. 1021-1026, 2003.
- (7) SARIN A, ARORA R, SINGH NP, SHARMA M, MALHOTRA RK. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy** 2009;34:1271–5
- (8) QURAIISHI MA, ANSARI FA. Fatty acid oxadiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in formic acid. **J Appl Electrochem**, 2006;36:309–314.
- (9) M. R. JAKERIA, M. A. FAZAL* AND A. S. M. A. HASEEB, Effect of corrosion inhibitors on corrosiveness of palm biodiesel, **Renewable Energy** 81, 2015, 457-463
- (10) DINGFENG J., XUEHUA Z., PANPAN W., JIANG L., HONGLIANG, Corrosion behavior of ASTM 1045 mild steel in palm biodiesel , **Fuel Process. Technol.**, 2015,
- (11) YOOA SH, KIMA YW, CHUNGA K, BAIKA SY, KIMB JS. Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil. **Corrosion Science** 2012;59:42–54.