

A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel

The corrosion of austenitic 304 stainless steel in biodiesel

Resumo

As distribuidoras de combustíveis utilizam containers de aço inoxidável para o armazenamento de biocombustíveis, entretanto, na literatura, há poucos relatos sobre os aspectos corrosivos desse aço em biodiesel. O objetivo desse trabalho é estudar o comportamento corrosivo do aço inoxidável austenítico 304 na presença de biodiesel, não lavado e lavado com soluções aquosas de ácido cítrico, oxálico, acético e ascórbico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e comparar com os resultados obtidos para o cobre (ASTM D130). Empregaram-se técnicas como: espectrometria de absorção atômica (EAA) e microscopia óptica (MO). Os resultados de EAA mostraram uma baixa taxa de corrosão para o aço inoxidável, os elementos de liga estudados foram Cr, Ni e Fe, a maior taxa observada foi para o cromo, $1,78 \text{ ppm/dia}$ em biodiesel não lavado ou lavado. As MO do aço 304, quando comparados com as do cobre, comprovaram a baixa taxa de corrosão para o sistema aço 304/biodiesel, entretanto comprovaram que, tanto o aço 304, quanto o cobre, sofrem corrosão em amostras de biodiesel.

Palavras-chave: Corrosão, biodiesel, aço inoxidável.

Abstract

Fuel distribution uses 304 stainless steel containers for the storage of biofuels, however, there are few reports in the literature about the corrosive aspects this steel in biodiesel. The objective of this research is to study the corrosive behavior of 304 austenitic stainless steel in the presence of biodiesel, unwashed and washed, with aqueous solutions of citric, oxalic, acetic and ascorbic acids $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, and compare with results obtained for the copper (ASTM D130). The employed techniques were: atomic absorption spectrometry (AAS) and optical microscopy (OM). The results of EAA showed a low rate of corrosion for the stainless steel, the alloys elements studied were Cr, Ni and Fe, the highest rate was observed for the chrome, $1,78 \text{ ppm/day}$ in biodiesel with or without washing. The OM of the 304 steel, when compared with that of copper, has a low corrosion rate in the 304 steel/biodiesel system. Not with standing, this demonstrates that not only the 304 steel, but also the copper, corrodes in biodiesel.

Keywords: Corrosion, biodiesel, stainless steel.

André Lazarin Gallina

Mestrando em Bioenergia
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
E-mail: andregallina@gmail.com

Erivelton César Stroparo

Mestrando em Bioenergia
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
E-mail: stroparo.erivelton@gmail.com

Maico Taras da Cunha

Mestre em Química
Área de Físico-Química
Universidade de São Paulo
E-mail: maico_tc@yahoo.com.br

Paulo Rogério Pinto
Rodrigues

Doutor em Ciências,
Área de Físico-Química
Departamento de Química, Setor de
Ciências Exatas e de Tecnologia
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
E-mail: prprodriques@unicentro.br

1. Introdução

O biodiesel produzido com óleo vegetal é a melhor opção para se ter um combustível renovável. A combustão do biodiesel libera gás carbônico, maior responsável pelo efeito estufa, porém esse gás é consumido pelas próprias plantas oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel, processo classificado como fotossíntese. Assumiu-se que o biodiesel tem um ciclo “fechado”, pois o gás carbônico produzido é consumido, diminuindo os impactos ambientais. Entretanto, para ser um sistema completamente renovável, é necessário se utilizar à rota etanólica, evitando-se o uso do metanol, que tem origem no petróleo. As definições dos termos “biocombustível” e “biodiesel” foram incluídas na Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, que dispõe sobre a política energética nacional (Rodrigues, 2007; Von Muhlen, 2006; Neto, 1999).

Quimicamente o biodiesel é simplesmente um éster combustível que pode ser obtido a partir de qualquer óleo vegetal ou animal por uma reação de transesterificação com um álcool (metanol ou etanol preferencialmente) via catálises básicas, ácidas, enzimáticas ou até mesmo por compostos de coordenação. O catalisador básico é o mais utilizado para a síntese do biodiesel. Quando se produz esse biocombustível, existe a formação do glicerol ou glicerina, que é um subproduto do biodiesel (Nicodem, 1997).

Pensando no aumento da produção de biodiesel e sua estocagem, para se fazerem as devidas misturas, pode-se, com o passar do tempo, ocorrer a corrosão dos reservatórios de biodiesel (Knothe, 2007; Lee, 2003). De acordo com as normas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis - ANP, o biodiesel, para ser utilizado pelo consumidor, deve passar por um processo de separação da glicerina e, posteriormente, ser “lavado”. Essa lavagem é feita com uma solução de baixa concentração de ácido, se o catalisador for básico, e com uma solução básica se o catalisador utilizado for ácido, e isto é feito para que o pH do biodiesel fique

em, aproximadamente, 7. (Rodrigues, 2006; 2007; Ramalho, 2006).

O biodiesel que não passa pelo processo de lavagem, em tese, poderia provocar a oxidação dos reservatórios de aço inoxidável, devido à presença do catalisador e/ou pela água ou microorganismos no biodiesel (Ferrari, 2005; Knothe, 2007).

Passando pelo processo de lavagem, o biodiesel neutralizado ainda poderá oxidar o material metálico devido aos ânions do sal formado na neutralização, que podem gerar complexos metálicos. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis - ANP prevê um teste que deve ser feito para se observar o poder de corrosão do biodiesel no cobre, ABNT NBR 14359, ASTM D 130.

Para o armazenamento de biodiesel, utiliza-se aço inoxidável. Nesse trabalho, será utilizado o aço inoxidável 304. Esse aço tem excelente resistência à corrosão, boa ductilidade e soldabilidade (Tussolini, 2007; Rodrigues, 1997; 1998)(vide Tabela 1).

Esse estudo visa à comparação da norma ABNT NBR 14359, utilizada para lâminas de cobre em relação às medidas por EAA para o aço inoxidável, comparando os resultados da concentração dos elementos de liga do aço, levando em consideração o tempo em que a chapa metálica foi imersa em biodiesel lavado com o ácido acético, oxálico, ascórbico ou cítrico 0,01 mol L⁻¹ (vide Figura 1).

2. Materiais e métodos

Para a produção de biodiesel, usa-se uma técnica muito simples de transesterificação, onde se transforma o óleo vegetal em um éster combustível na presença de álcool e de um catalisador. Foram utilizados, como reagentes, o óleo de soja refinado, etanol anidro e hidró-

Tabela 1 - Composição química do aço inoxidável 304 (m/m %).

C	Cr	Ni
0,03 máx.	19,0	10,0

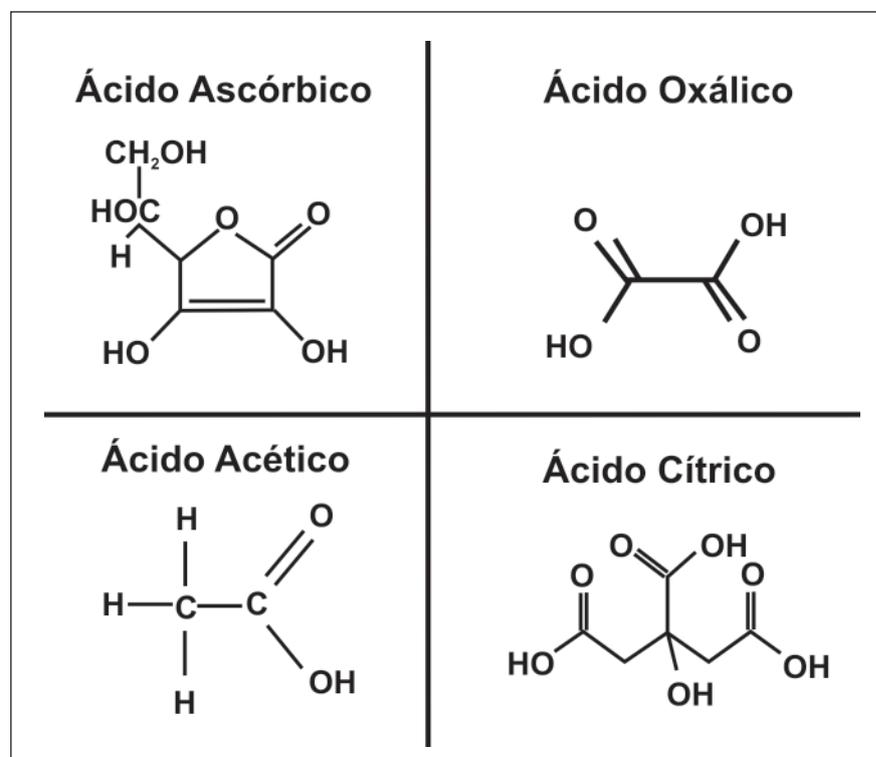


Figura 1 - Estruturas dos ácidos utilizados para a lavagem do biodiesel.

xido de potássio. A glicerina produzida pelo processo de transesterificação foi separada por decantação. A concentração dos ácidos utilizados para lavagem do biodiesel era de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Depois da mistura da solução ácida ao biodiesel, geravam-se uma fase orgânica superior e outra fase aquosa inferior, fases estas separadas por decantação. O fluxograma desse processo está representado na Figura 2.

O ensaio utilizado, para a corrosão do biodiesel, seguiu as normas da ABNT NBR 14359, porém o tempo de ensaio foi prolongado de 3h para 72h, para as amostras que continham as lâminas de aço inoxidável.

Para as amostras de biodiesel com a lâmina de cobre foi coletada uma alíquota de 5 mL quando o experimento atingiu um tempo de 3h. Essa alíquota foi analisada por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA).

Para as amostra que continham a lâmina de aço inoxidável 304, retiraram-se cinco alíquotas de 5 mL em diferentes tempos de imersão de 1h, 6h, 24h, 48h e 72h. As alíquotas foram analisadas via EAA, em relação aos elementos de liga ferro, cromo e níquel, para uma futura comparação com os resultados da lâmina de cobre e entre eles.

Outro método utilizado foi análise via microscopia óptica para as amostras de cobre e de aço inoxidável 304. O aumento utilizado, nas micrografias, ópticas foi de 100 vezes.

Utilizou-se o método visual para caracterizar as cores das amostras de biodiesel antes e após a imersão.

3. Resultados

A síntese do biodiesel é demonstrada no fluxograma da Figura 2, e os resultados obtidos, micrografia e gravimetria, são apresentadas nas Figuras de 3 a 7.

4. Discussão

Através da análise visual das amostras de biodiesel, antes e imediatamente após a imersão da lâmina de cobre ou do aço 304, observou-se uma coloração amarelada, isto durante e após o experimento cessado, seja em solução lavada com diferentes ácidos ou não lavada. Verificou-se, também, uma mudança da

cor para esverdeada. A mudança de cor ocorre, muito provavelmente, devido à presença de íons metálicos em solução, sugerindo que ocorreu oxidação do metal utilizado experimentalmente (vide Figura 3).

Nota-se, na Figura 4, que não há uma oxidação da superfície perceptível via análise óptica. Os resultados das análises via EAA das soluções de biodiesel utilizadas nos experimentos da Figura 3B são apresentados na Figura 5.

Verifica-se, pela Figura 5, que o sistema lavado com ácidos apresentou maior concentração do íon cobre, comprovando a oxidação do metal, quando imerso em biodiesel lavado. A menor oxidação foi registrada para o sistema não lavado. Nesse estudo, a lâmina de cobre foi imersa em biodiesel não lava-

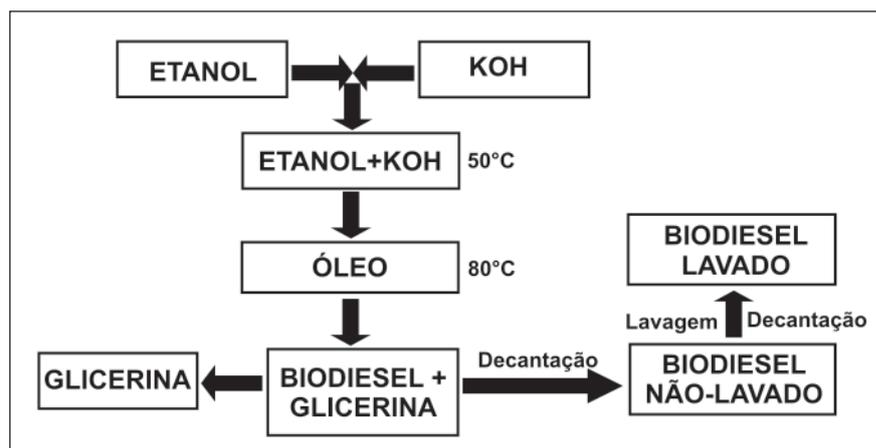


Figura 2 - Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel e sua lavagem.

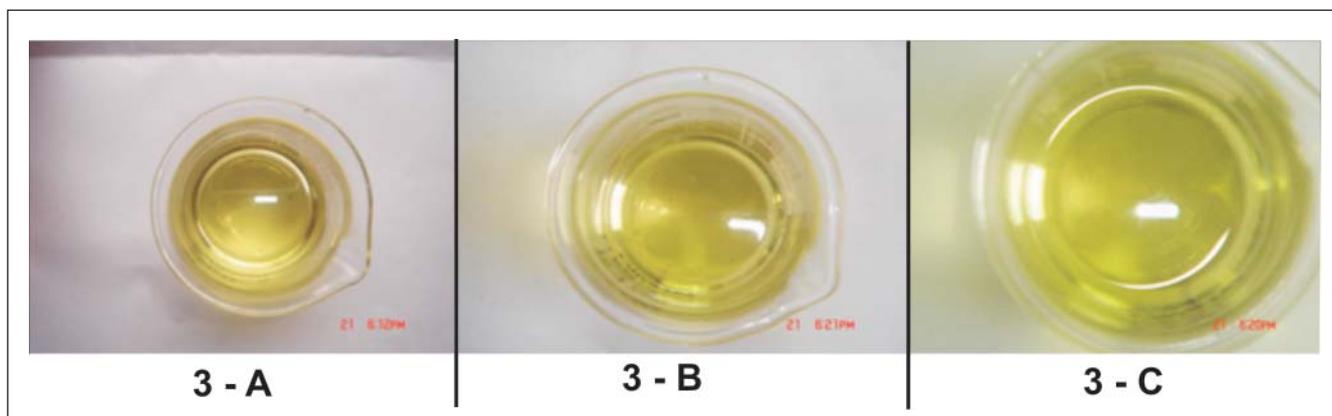


Figura 3 - Fotos das amostras de biodiesel antes (A) e após a imersão da lâmina de (B) cobre e aço 304 (C).



Figura 4 - Micrografias ópticas da chapa de cobre antes e após imersão em amostras de biodiesel, sem e com diferentes tipos de lavagens. Aumento 100 vezes.

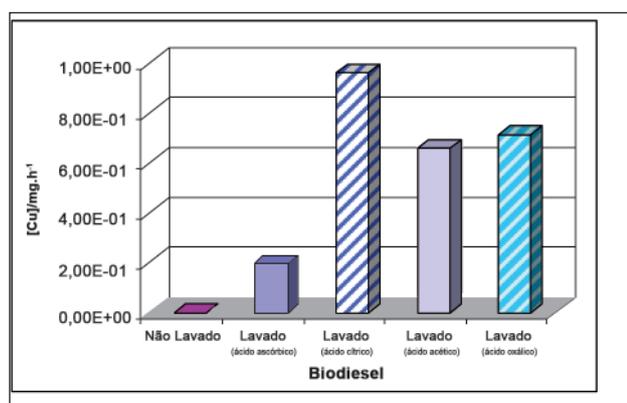


Figura 5 - Perda de massa por hora em relação ao cobre imerso em amostras de biodiesel, sem e com diferentes tipos de lavagens.

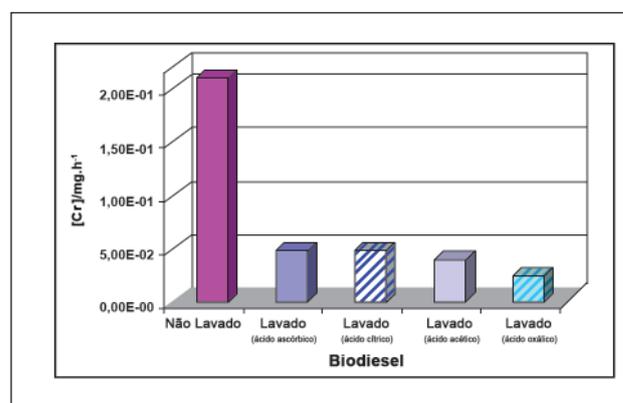


Figura 6 - Perda de massa por hora em relação ao elemento de liga, cromo, do aço inoxidável 304 imerso em amostras de biodiesel, sem e com diferentes tipos de lavagens.

do, lavado com ácido acético, ácido cítrico, ácido ascórbico e ácido oxálico, conforme a norma ASTM NBR 14359. Os resultados estão abaixo do limite máximo permitido de 1ppm.

Os resultados da análise óptica, para o aço inoxidável 304, foram semelhantes aos do cobre, ou seja, não apresentaram mudanças significativas e são apresentados nas Figuras 6 e 7.

A oxidação mais acentuada, em relação ao aço inoxidável 304 imerso em biodiesel lavado e não lavado é, observada para o cromo. A solução não lavada apresentou maior poder de oxidação do metal-base. A detecção do níquel, não foi possível ser registrada, devido aos resultados obtidos estarem abaixo do limite mínimo de detecção.

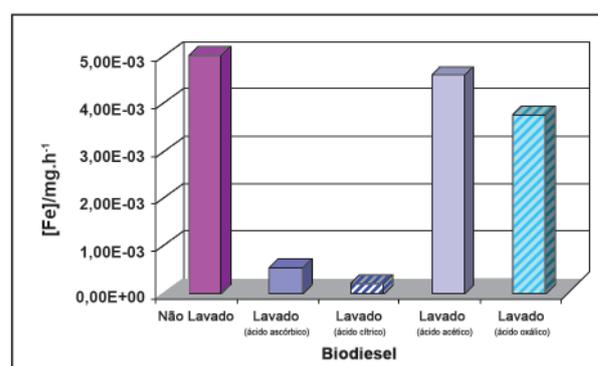


Figura 7 - Perda de massa por hora em relação ao elemento de liga, ferro, do aço 304 imerso em amostras de biodiesel, sem e com diferentes tipos de lavagens.

5. Conclusão

(1) Há corrosão do aço inoxidável 304 pelo biodiesel.

- (2) A corrosão do aço inoxidável 304 em biodiesel é acentuada, quando este não está lavado.
- (3) O ácido utilizado para a lavagem do biodiesel pode acelerar o processo de corrosão do aço inoxidável 304 a processos de complexação.

6. Agradecimentos

Ao CNPq, a SETI -PR (UGF) e a Fundação Araucária.

7. Referências bibliográficas

- FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 669-677, 2007.

- LEE, R. F. Photo-oxidation and phototoxicity of crude and refined oils. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 8, n. 2, p. 157-162, 2003.
- NETO, P. R. C., ROSSI, L. F. S., ZAGONEL, G. F. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v.23, n. 4, p. 531-537, 1999.
- NICODEM, D. E., FERNANDES, M. C. Z., GUEDES, C. L. B., CORREA, R. J. Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spills. *Biogeochemistry*, v. 39, p. 121-138, 1997.
- RODRIGUES, P. R. P., ANDRADE, A. H. P., AGOSTINHO, S. M. L. Benzotriazole as corrosion inhibitor for type 304 stainless steel in water-ethanol media containing 2 M H₂SO₄. *British Corrosion Journal*, Inglaterra, v. 33, n. 3, p. 211-213, 1998.
- RAMALHO, V. C., JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 1-20, 2006.
- RODRIGUES, P. R. P., SOUZA, L. F. Estudos físico-químicos de biodiesel + diesel B - EAIC, Ponta Grossa - PR, 2006.

- RODRIGUES, P. R. P. et alii. Análises físico-químicas de amostras de biodiesel e biodiesel + diesel automotivo. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DO BIODIESEL, Rio de Janeiro, 11 e 12 de abril de 2007.
- RODRIGUES, P. R. P. *O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico*. São Paulo: Instituto de Química da USP, 1997. (Tese de Doutorado).
- RODRIGUES, P. R. P. et al. Desenvolvimento de usinas automatizadas para produção de biocombustível por rota etanólica. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DO BIODIESEL, Rio de Janeiro, 11 e 12 de abril de 2007.
- TUSSOLINI, M. et alii. Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304. *REM - Revista Escola de Minas*, v. 60, n. 1, 2007.
- VON MUHLEN, C., ZINI, C. A., CARAMÃO, E. B. Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CGXCG). *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 765-775, 2006.
- Artigo recebido em 23/06/2009 e aprovado em 19/01/2010.**

Descubra as muitas informações da:
**Geologia, Mineração,
Metalurgia & Materiais
e Engenharia Civil.**



**Assine e
publique
na REM**

Conheça o nosso site:
www.rem.com.br