

ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ABNT 304 EM BIODIESEL

André Lazzarin Gallina¹, Erivelton César Stroparo¹, Maico Taras da Cunha² e Paulo Rogério Pinto Rodrigues³.

¹Graduando de Química, ²Mestre em Ciências, ³Doutor em Ciências. UNICENTRO - Universidade Estadual do Centro-Oeste (PR).

Abstract

Now a days the distributing companies of fuel use 304 Stainless steel in tanks for the storage of biofuels, however there are few reports in the literature about the corrosive aspects of 304 SS in biodiesel. The objective of this work is study the corrosive behaviour of stainless steel austenitic 304 in the presence of biodiesel, not washed and washed, with aqueous solutions of citric, oxalic, acetic and ascorbic acid, and compare with results obtained for the copper (ASTM D130). The techniques employed was: the 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 and the highest rate was observed for the chrome: ~ 1.78 ppm / day in biodiesel with or without washed. The OM of the steel 304 when compared with those of copper, has a low corrosion rate of the steel 304/biodiesel system, however shown that both the steel 304 as copper suffer corrosion in samples of biodiesel was obtained by alkaline system with and without later washing of neutralization, with acids solutions.

Key-words: corrosion, biodiesel, stainless steel.

Resumo

Atualmente as companhias distribuidoras de combustíveis utilizam tanques de aço inoxidável para o armazenamento de biocombustíveis, entretanto na literatura há poucos relatos sobre os aspectos corrosivos do aço inoxidável em biodiesel. O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento corrosivo do aço inoxidável austenítico 304 na presença de biodiesel, não lavado e lavado com soluções

aquosas de ácidos cítrico, oxálico, acético e ascórbico, e comparar com os resultados obtidos para o cobre (ASTM D130). Foram empregadas como técnicas: 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 e a maior taxa observada foi para o cromo: cerca de 1,78 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 obtido foi via sistema alcalino sem e com posterior lavagem de neutralização, com soluções ácidas.

Palavras-chave: corrosão, biodiesel, aço inoxidável.

Introdução

O biodiesel produzido com óleo vegetal é a melhor opção para se ter um combustível 100% renovável, pois com o óleo da planta se produz o biodiesel. A combustão do biodiesel libera gás carbônico, maior responsável pelo efeito estufa, porém este gás é consumido pelas próprias plantas oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel, processo classificado como fotossíntese. Pode-se assumir que o biodiesel tem um ciclo fechado, pois todo o gás carbônico produzido é consumido, diminuindo os impactos ambientais. Entretanto, para ser um sistema 100% renovável, é necessário se utilizar a rota etanólica, evitando-se o uso do metanol. 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, P. R. P, 2007; VON MUHLEN, C., 2006; NETO, P. R. C., 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 este biocombustível existe a formação do glicerol ou glicerina que é um subproduto do biodiesel (NICODEM, D. E, 1997).

Pensando no aumento da produção de biodiesel e sua estocagem para se fazer às devidas misturas, pode-se com o passar do tempo ocorrer a corrosão dos reservatórios de biodiesel (KNOTHE, G., 2007; LEE, R. F., 2003). De acordo com as normas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis – ANP, o biodiesel para ser utilizado pelo consumidor, depois da separação da glicerina, o biodiesel deve ser “lavado”. Esta lavagem é feita com uma solução de baixa concentração de ácido se o catalisador for básico, e uma solução básica se o catalisador utilizado for ácido, isto é feito para que o pH do biodiesel fique em aproximadamente 7 (RODRIGUES, P. R. P., 2006; 2007; RAMALHO, V. C., 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, R. A, 2005; KNOTHE, G., 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.

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

C	Cr	Ni
0,03 máx.	19,0	10,0

Para o armazenamento de biodiesel utiliza-se aço inoxidável. Neste estudo será utilizado o aço inoxidável 304 que possui 18% de Cr e 8% de Ni, este aço tem excelente resistência à corrosão, excelente ductilidade e soldabilidade (RODRIGUES, P. R. P., 1997; 1998).

Esse estudo visa a 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.

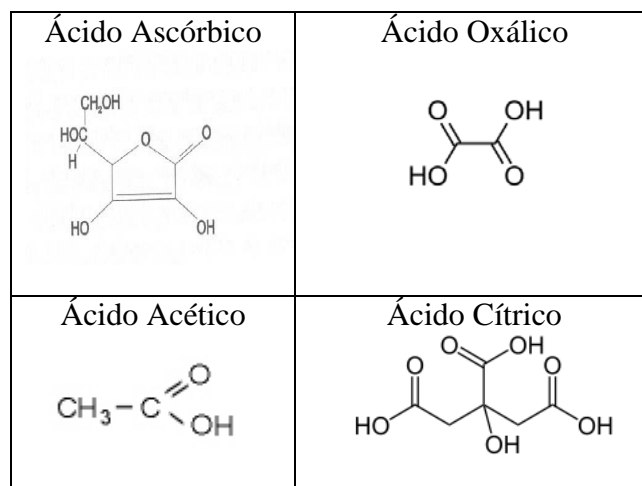


Figura 1 – Estruturas dos ácidos utilizados para a lavagem do biodiesel.

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 um catalisador. Foram utilizados como reagentes o óleo de soja refinado, etanol anidro e hidróxido de potássio. A glicerina produzida pelo processo de transesterificação foi separada por decantação. A concentração dos ácidos utilizados para lavagem do Biodiesel foi de 0,01 mol/L. Depois da mistura da solução ácida ao biodiesel gera-se uma fase orgânica superior e outra fase aquosa inferior, fases estas separadas por decantação, o fluxograma deste 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, esta alíquota foi analisada por Espectrometria de absorção atômica (EAA).

Para as amostras 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 íons Fe^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+} , 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.

Resultados

A síntese do biodiesel é demonstrada no fluxograma da figura 2.

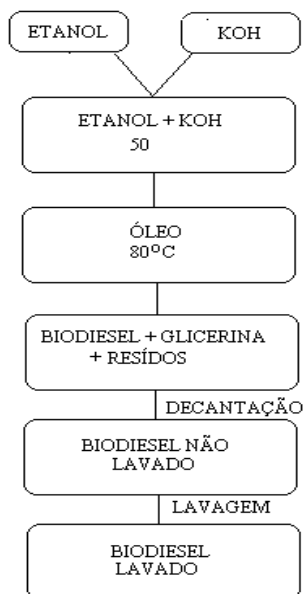


Figura 2 – Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel e sua lavagem.

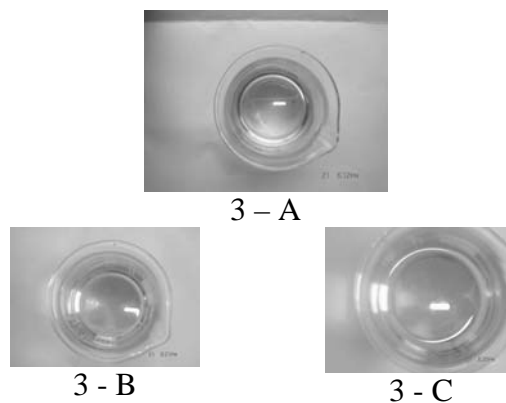


Figura 3 – Fotos das amostras de biodiesel antes (A) e após a imersão da lâmina de cobre (B) e aço inoxidável 304 (C).

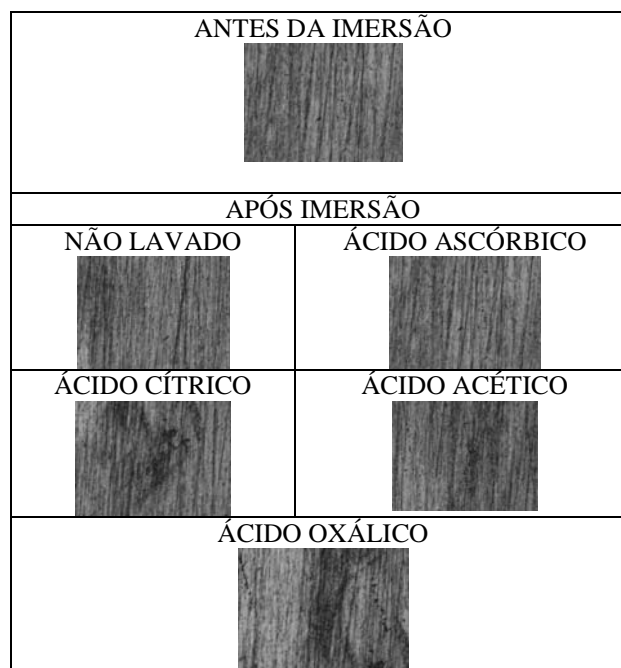


Figura 4 – Micrografias ópticas da chapa de cobre antes e após imersão em amostras de biodiesel, sem e com diferentes tipos de lavagens. Aumento 100 vezes.

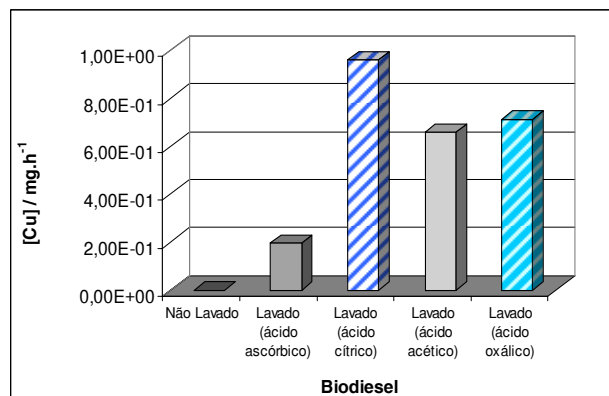


Figura 5 – Perda de massa por dia em relação ao cobre imerso em amostras de biodiesel, sem e com diferentes tipos de lavagens.

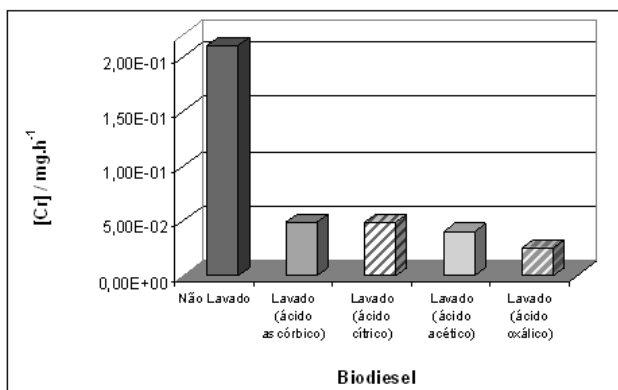


Figura 6 – Perda de massa por dia em relação ao elemento de liga, cromo, do aço inoxidável 304 imerso em amostras de biodiesel, sem e com diferentes tipos de lavagens.

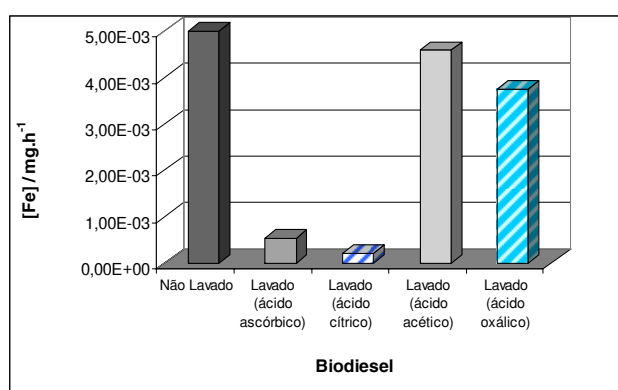


Figura 7 – Perda de massa por dia em relação ao elemento de liga, ferro, do aço inoxidável 304 imerso em amostras de biodiesel, sem e com diferentes tipos de lavagens.

Discussão

Na análise visual das amostras de biodiesel, antes e imediatamente após a imersão da lâmina de cobre ou do aço inoxidável 304, observou-se uma coloração amarelada, e durante e após o experimento cessado, seja em solução lavada com diferentes ácidos ou não lavada, verificou-se uma mudança da cor para esverdeada. A mudança de cor é, muito provavelmente, devido à presença de íons metálicos em solução sugerindo que ocorreu oxidação do metal utilizado experimentalmente, vide figura 4.

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 de íon cobre, comprovando a oxidação do metal quando imerso em Biodiesel lavado, a menor oxidação foi registrada para o sistema não lavado. Neste estudo a lâmina de cobre foi imersa em biodiesel, não lavado e 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 ao do cobre, ou seja, não apresentaram mudanças significativas. Os resultados das análises via EAA 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 os resultados obtidos estarem abaixo do limite mínimo de detecção do aparelho de EAA.

Conclusão

Há corrosão do aço inoxidável 304 pelo biodiesel, esta corrosão é acentuada quando o biodiesel não está lavado, entretanto mesmo que a corrosão para o biodiesel lavado seja menor, deve-se ter muito cuidado com o ácido utilizado para fazer esta lavagem, pois pode haver a geração de complexo e se acelerar o processo oxidativo do metal base.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S. e 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.
- 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. e 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. e 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, SILVIA 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. e JORGE, N. ; **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos.** *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 1-20, 2006.
- RODRIGUES, P. R. P. e SOUZA, L. F. – **Estudos físico-químicos de Biodiesel + Diesel B** – EAIC, Ponta Grossa – PR, 2006.
- RODRIGUES, P. R. P. ET AL – **Análises Físico-químicas de amostras de biodiesel e Biodiesel + diesel automotivo** – 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**, tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP-SP, 1997.
- RODRIGUES, P. R. P. et al. - **Desenvolvimento de usinas automatizadas para produção de biocombustível por rota etanólica** – Congresso Internacional do Biodiesel, Rio de Janeiro, 11 e 12 de abril de 2007.
- VON MUHLEN, CARION; ZINI, C. A. e 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.
-

Avenida Simeão Camargo Varela de Sá, 03 – DEQ – Campus CEDETEG – 85.040-080, Guarapuava – Paraná, Fone: (42) 3629-8144. E-mail: prprodriues@unicentro.br