



XVIII SIBEE

XVIII SIBEE

SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

28/Agosto a 01/Setembro de 2011

BENTO GONÇALVES - RS - BRASIL

(Dall'Onder Grande Hotel)

**Anais do XVIII Simpósio
Brasileiro de Eletroquímica e
Eletroanalítica - SIBEE**



Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica SIBEE

1ª edição

 EDITORA
UNIVATES

Lajeado, agosto de 2011

S612a

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (18. : 2011 :
Lajeado, RS)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e
Eletroanalítica/ Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.) – Lajeado : Ed.
da Univates, 2011.
1983 p.:

ISBN 978-85-98611-98-3

1. Eletroquímica 2. Eletroanalítica 3. Química física I. Título

CDU: 544:061.3

Ficha catalográfica elaborada por Maristela Hilgemann Mendel CRB-10/1459



Coordenação e Revisão Final: Ivete Maria Hammes
Editoração: Bruno Henrique Braun e Marlon Alceu Cristófoli

Avelino Tallini, 171 - Bairro Universitário - Cx. Postal 155 - CEP 95900-000,
Lajeado - RS, Brasil Fone: (51) 3714-7024 / Fone/Fax: (51) 3714-7000
E-mail editora@univates.br / <http://www.univates.br/editora>

**As opiniões e os conceitos emitidos no livro, bem como a exatidão,
adequação e procedência das citações e referências, são de exclusiva
responsabilidade dos seus autores.**

ACÇÃO DE ANTIOXIDANTES NO COMPORTAMENTO CORROSIVO DO AÇO CARBONO 1020 IMERSO EM BIODIESEL

V. Dalmoro¹, M.A. Rosa¹, F. S. Silva², F.B. Heller², C.S. Oliveira³, D.S. Azambuja¹, E.E.H. Sousa², C.R.B. Mendonça³, K.R.L. Castagno²

¹ Instituto de Química - UFRGS, Porto Alegre - RS - Brasil; ² Departamento de Química – IFSul – Campus Pelotas, Pelotas - RS - Brasil; ³ CCQFA – UFPel, Pelotas - RS - Brasil.

katiarlcl@pelotas.ifsul.edu.br

RESUMO: O biodiesel é um combustível alternativo ao diesel de petróleo, que não polui o meio ambiente, sendo a sua produção a partir de óleos alimentares residuais, uma alternativa ambientalmente correta para o descarte desse resíduo. O estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel em presença antioxidantes sintéticos e naturais tem sido realizada por muitos autores, mas poucos são os trabalhos sobre o efeito dos antioxidantes no comportamento corrosivo dos substratos metálicos em meio de biodiesel. Nesse trabalho o comportamento corrosivo do aço carbono 1020, em B100 e em misturas B100 + antioxidante, foi avaliado pelo acompanhamento do potencial de circuito aberto (ECA). Os resultados mostram que a adição de antioxidante promove o deslocamento do ECA para valores mais positivos, indicando uma tendência de formação de um filme sobre o substrato metálico por adsorção das espécies presentes no meio.

Palavras-chave: biodiesel, antioxidante, corrosão.

INTRODUÇÃO

No final do século XX, a implantação de plantas industriais e a produção em escala comercial de biodiesel começaram a impulsionar o seu uso como combustível alternativo ao diesel de petróleo, devido à escassez das reservas desse último e ao aumento da demanda energética mundial.

O biodiesel não polui o meio ambiente e sua produção a partir de matérias-primas agrícolas contribuirá com o desenvolvimento econômico e social do país, já que propiciará a criação de milhares de novos empregos na agricultura familiar, principalmente nas regiões mais pobres do Brasil. Além dos produtos agrícolas, o biodiesel pode ser obtido a partir de óleos alimentares residuais, sendo uma alternativa ambientalmente correta para o descarte desse resíduo que tem sido um problema ambiental devido ao seu lançamento em fontes de água, na rede de esgoto e no solo.

Nota-se que uma atenção recente tem sido focada para os efeitos da oxidação causados pelo contato do biodiesel com o ar ambiente (autooxidação), reduzindo sua qualidade durante o armazenamento. Para resolver esse problema, a indústria tem se valido de várias tecnologias, sendo que o uso de substâncias antioxidantes apresenta-se como a mais viável [1]. Os antioxidantes capturam os radicais livres à medida que são formados nas reações de autooxidação, interrompendo a reação em cadeia e, assim, aumentando a estabilidade do biodiesel durante a sua armazenagem, proporcionando um bom desempenho dos motores a combustão.

Embora o estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel em presença de antioxidantes sintéticos e naturais venha sendo realizada [2], poucos são os trabalhos sobre o efeito dos antioxidantes no comportamento corrosivo do biodiesel em tanques de estocagem e componentes de motores.

Normalmente a avaliação da corrosão do material metálico é realizada somente através de observação visual, ou seja, sem a aplicação de técnicas analíticas mais sensíveis e adequadas, para avaliar o material ou a solução. Tal fato se deve a elevada viscosidade e a baixa condutividade do biodiesel, que dificultam, especialmente, o emprego de técnicas eletroanalíticas, diretamente ao mesmo devido à alta resistência do meio. Para contornar tais dificuldades, membros deste grupo de pesquisa têm investigado a aplicação de técnicas eletroquímicas para avaliar o comportamento corrosivo de metais em biodiesel [3].

Nesse trabalho foi estudada a ação de antioxidantes no comportamento corrosivo do aço carbono 1020 quando imerso em biodiesel obtido a partir de óleo de fritura, pelo acompanhamento do potencial de circuito aberto (E_{CA}).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O biodiesel utilizado nesse trabalho foi obtido a partir de óleo de fritura pelo processo de transesterificação, utilizando metanol e hidróxido de sódio como catalisador, na faixa de temperatura de 40 a 70 °C. Em seguida colocou-se o produto reacional em um funil de decantação, onde houve a separação do glicerol e da fase rica em ésteres (biodiesel). Efetuaram-se lavagens com água morna e ácido clorídrico 0,5 %, a fim de remover possíveis traços de glicerina. A seguir realizou-se uma etapa de purificação com uma solução de ácido fosfórico e aqueceu-se o biodiesel a 100°C por dez minutos, a fim de remover o excesso de metanol. A determinação do índice de acidez foi realizada

segundo o Manual dos Métodos Analíticos para Controle de Alimentos para uso animal, Portaria nº 108, método nº 22. A análise do índice de iodo foi efetuada segundo a norma europeia EN 14111.

Como antioxidantes foram utilizados terc-butil-hidroquinona (TBHQ), α -tocoferol e orizanol nas concentrações de 0,5 % e 1,0 % p/p.

Para as medidas de E_{CA} , placas de aço carbono 1020 foram polidas com lixas de granulometria entre 280 e 1200, desengorduradas com etanol, lavadas e secas. Posteriormente, as placas foram imersas em B100 (biodiesel puro) e em misturas de B100 + antioxidante, tendo o seu potencial de circuito aberto acompanhado por até 60 dias.

As medidas de E_{CA} foram realizadas no aparelho AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2. Os experimentos foram executados na presença de oxigênio dissolvido e a temperatura ambiente ($24^{\circ}\text{C} \pm 6$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características do biodiesel sintetizado encontram-se na tabela 1.

Tabela 1: Características do Biodiesel

Características	Unidades	Método	Resultado
Índice de Iodo	g de Iodo/g de BD	EN 14111	114,86
Índice de Acidez	mg KOH/100g de BD	ABNT nº 14448	0,28
Teor de Metanol	%	ABNT nº 15343	0,23
Viscosidade Cinemática 40°C	mm ² /s	ABNT nº 10441	5,33

Os resultados das análises efetuadas para o biodiesel estão em acordo com a Resolução nº 42 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), com exceção da viscosidade, cujo valor máximo estabelecido é 5,0 mm²/s.

O comportamento corrosivo das amostras de aço carbono 1020, quando imersas em B100 e misturas de B100 + antioxidante, foi acompanhado pela medida do E_{CA} por 30 dias para 0,5 % p/p de antioxidante (Figura 1) e por 60 dias para 1,0 % p/p de antioxidante (Figura 2).

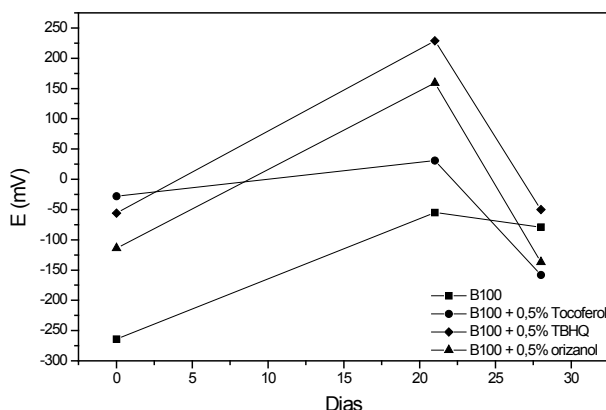


Figura 1: Evolução do E_{CA} para as amostras de aço carbono 1020 imersas em B100 e nas misturas de B100 + antioxidantes na concentração de 0,5 % p/p.

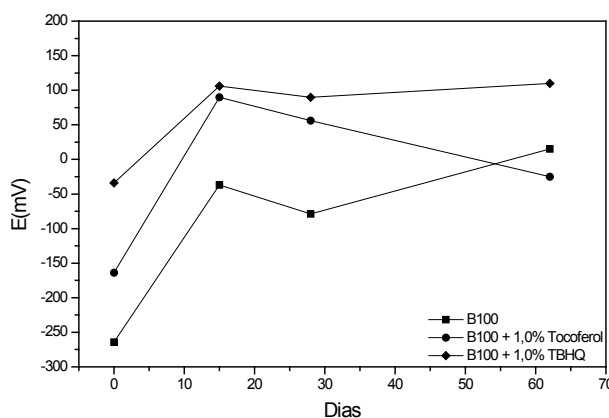


Figura 2: Evolução do E_{CA} para as amostras de aço carbono 1020 imersas em B100 e nas misturas de B100 + antioxidantes na concentração de 1,0 % p/p.

Observando as figuras 1 e 2 é possível verificar que a adição de antioxidante ao B100 promoveu o deslocamento do E_{CA} para valores mais positivos, indicando uma tendência de formação de um filme sobre o substrato metálico por adsorção das espécies presentes no meio. Além disso, é possível observar um aumento nos valores de potencial nos primeiros 15 dias, que pode estar associado à formação de um filme passivo. A Figura 1 mostra uma queda nos valores de potencial a partir do 20º dia o que indica a ocorrência de processo corrosivo, provavelmente devido ao aumento de acidez do meio ocasionado pelo processo de degradação oxidativa do biodiesel, que não é minimizado na concentração de 0,5 % p/p de antioxidante. A Figura 2 mostra que a queda dos valores de E_{CA} é menos acentuada quando há adição de 1,0 % de antioxidante ao B100, talvez devido a uma degradação oxidativa do biodiesel mais lenta nessa concentração.

As Figuras 1 e 2 mostram que, dentre os antioxidantes estudados, o TBHQ destaca-se por ser o responsável pelos valores mais positivos de E_{CA} em ambas concentrações utilizadas. Sendo que, mesmo depois de 60 dias de exposição o E_{CA} alcança um potencial de +110 mV. Esse resultado sugere que o TBHQ pode estar atuando como um inibidor de adsorção, formando uma película protetora na superfície do substrato metálico [4].

CONCLUSÕES

A adição de antioxidante ao B100 promoveu o deslocamento do E_{CA} para valores mais positivos, indicando uma tendência de formação de um filme sobre o substrato metálico por adsorção das espécies presentes no meio. Os valores mais positivos de E_{CA} são observados para a adição de 1,0 % de antioxidante ao B100, provavelmente devido a uma degradação oxidativa do biodiesel mais lenta nessa concentração. O antioxidante TBHQ destacou-se por produzir os valores mais positivos para o E_{CA} .

AGRADECIMENTOS: FAPERGS e CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] RAMALHO, V. C., JORGE, N., Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos, *Quím. Nova*, Vol. 29(4): 755-760, 2006.
- [2] FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L., “Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes”, *Quím. Nova*, 32(1): 106-111, 2009.
- [3] SILVA, Y. P. “Estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel empregando técnicas eletroquímicas e efeito das condições e tempo de estocagem em aço carbono”, Dissertação, UFRGS, Porto Alegre – Rio Grande do Sul – Brasil, 2009.
- [4] GENTIL, V. *Corrosão*, 4ª edição, Rio de Janeiro: LTC, PP. 218, 2003.