



ANÁLISE DA CORROSÃO NO AÇO AISI 304 PROVOCADO PELA DEGRADAÇÃO DO BIODIESEL E DIESEL S30

Luana Nunes dos Santos Quelé, luanansquele@gmail.com¹
Vinícius da Silva Moreira de Oliveira, vinicius.morei.olive@outlook.com¹
Oswaldo Kojiro Iha, okiha@udf.edu.br¹
Tiago de Melo, tiago.melo@udf.edu.br¹

¹Centro Universitário do Distrito Federal - UDF, SHCS Q 704/904 - Asa Sul, Brasília - DF, 70390-045

Resumo. Com a continuidade de políticas de incentivo a biocombustíveis no Brasil, houve o desenvolvimento e maior emprego do biodiesel, devido a isso os materiais que até então não interagiam com esse combustível demandaram estudos para compreender as ingerências desse contato. O aço inoxidável AISI 304 é uma das alternativas para a fabricação do recipiente de armazenagem do biodiesel e do diesel S30, sendo assim o presente trabalho analisa as interferências que tais combustíveis provocam nesta blenda metálica para conhecer melhor como a interação entre eles conduzem a corrosão nesta blenda. Tendo como resultado pós análise variação de massa e surgimento de pites.

Palavras chave: Biodiesel. Aço. Inoxidável. Diesel. Corrosão.

1. INTRODUÇÃO

Convergindo a tendência mundial de buscar fontes energéticas de menor impacto ambiental, o Brasil, que possui políticas de incentivo, como o programa RenovaBio, ao uso de biocombustíveis, tem objetivado o aumento de consumo de biodiesel por, dentre outras motivações, o seu potencial uso intensivo no modal rodoviário. Junto ao álcool etílico hidratado, o biodiesel encontra-se em posição de destaque quanto ao uso em detrimento de combustíveis tradicionais como, por exemplo, o óleo diesel S30, pela possibilidade de ser de fonte totalmente renovável, desde que use rota etanólica, já que o gás carbônico liberado pelo processo de combustão pode vir a ser consumido pelas plantas que são sua matéria prima.

Definido quimicamente como monoéster, o biodiesel é um combustível originado principalmente do óleo vegetal e produzido a partir do processo de transesterificação, sendo que para a sua comercialização a Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustível (ANP) determina por meio da portaria nº255/2003 que o mesmo deve passar por processo de lavagem para a eliminação dos sabões e ácidos graxos livres e outras impurezas encontradas durante o processo de fabricação e em seguida ser verificado se o combustível se encontra totalmente neutro. No entanto, após um período armazenado, ocorre uma proliferação de bactérias facilitada pela água residual acumulada no fundo do reservatório, onde tal água previamente absorvida pelo biodiesel, e essa proliferação, por sua vez, provoca a acidificação da água devido a atividade metabólica de tais bactérias, sendo esta acidificação um conhecido agente de corrosão dos metais.

Nestas condições as blendas metálicas sofrem com a corrosão e, para amenizar o gasto com materiais danificados, as indústrias petroquímicas normalmente utilizam aços inoxidáveis austeníticos devido a sua maior resistência a corrosão, onde, de acordo com a Associação Brasileira de Aço Inoxidável (ABINOX), no ano de 2017 somente no Brasil foram consumidas 326 mil toneladas de aço inoxidáveis em diversos ramos, entre eles o petroquímico que, conforme as normas N-1693 e N-16, o uso do aço AISI 304 é obrigatório em válvulas, flange e juntas.

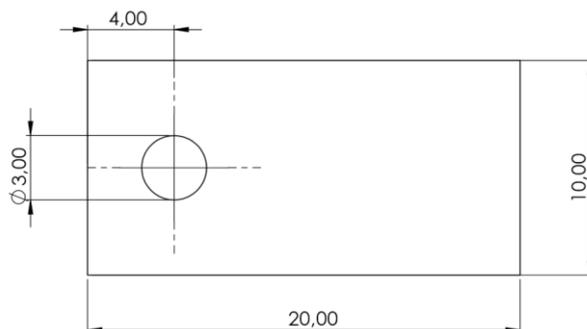
Segundo Asami (2003), há um consenso geral que ligas de aço a base de cromo, tal qual como o AISI 304, são capazes de desenvolver filmes passivos que resguardam o metal de corrosões por meios de óxidos de cromo e/ou hidróxidos, diferentemente do aço carbono em que, segundos estudos preliminares, apontam alterações em sua morfologia devido à perda de massa.

Tendo em vista o constante emprego do aço inox AISI 304 no processo de armazenagem do biocombustível monoéster (biodiesel), o presente trabalho tem como objetivo conhecer melhor como a interação desta blenda com o biodiesel conduz sua corrosão no processo armazenagem e altera suas características morfológicas quando comparado ao diesel S30.

2. MATERIAIS E METODOS

Foi obtido biodiesel por meio do processo de transesterificação tendo como matéria prima óleo vegetal fino de soja de origem comercial, seguindo método descrito por Iha (2010) para a obtenção de um combustível pelo menos B99. Os corpos de prova foram confeccionados a partir de uma chapa de aço AISI 304 com espessura de 0,6 mm, com formato retangular e com uma pequena perfuração em uma de suas extremidades conforme a Fig. 1. Foi tomado como base de informações para composição química do aço AISI 304 e suas propriedades mecânicas a norma ASTM A 240/A 240M – 12, 2012 e para a confecção dos corpos de prova a norma ASTM E 8, 2002.

Figura 1. *Layout* dos corpos de prova usados (medidas em mm)



2.1. Biodiesel

Em razão do óleo vegetal utilizado ser comercial, mais especificamente óleo de soja refinado, a fabricação se deu em duas etapas, transesterificação e lavagem.

O processo de transesterificação foi realizado em temperatura ambiente, utilizando um balão de fundo redondo de 500 mL, um agitador magnético, 300 mL de óleo de soja refinado, 120 mL de metanol, 1,2 g hidróxido de potássio, filme PVC e um funil de separação de três saídas.

Primeiramente o hidróxido de potássio foi dissolvido no metanol. Seguidamente adicionou-se a solução resultante ao balão onde se encontrava o óleo vegetal e logo após o balão foi posto em agitação vigorosa por cerca de 2h em temperatura ambiente, sendo o balão devidamente tampado por um filme PVC. Passado o período de aproximadamente 2h pode-se observar que o produto se separou em duas fases, a superior o biodiesel e a inferior o álcool, o excesso de hidróxido e a glicerina conforme mostra a Fig. 2.

Figura 2. Solução após o período de 2h no agitador magnético



O produto obtido foi colocado em um funil de separação, onde o biocombustível ocupou a porção superior do funil devido sua menor densidade, logo a seguir foi realizado o processo de lavagem com o emprego de água destilada por seis ciclos subsequentes, onde a água foi adicionada vagarosamente conforme a Fig. 3. Ao final do sexto ciclo de lavagem já não foi possível notar, a olho nu, impurezas no biodiesel nem na parte inferior do funil de separação. Para finalizar esta etapa, foi lavado novamente com água destilada, porém com um jato mais forte, em seguida foi misturado (mexendo o balão) o produto (biodiesel + água destilada) por volta de 30 s, após isso o registro do balão foi aberto para retirar a água com as impurezas.

Figura 3. Processo de lavagem do Biodiesel



2.2. Ensaio de imersão

Anterior ao ataque (imersão) os corpos de prova foram lavados em solução de volume 10:1 de água destilada e acetona em máquina lavadora ultrassônica durante quinze minutos, a seguir foram secos com soprador de ar quente. Em prosseguimento fez-se ensaios gravimétricos para mensurar a massa de cada um dos corpos de prova a serem imersos, sempre de acordo com a norma ASTM G31/72, em balança analítica com precisão de quatro casas decimais antes da imersão nos combustíveis. O procedimento de lavagem e ensaio gravimétrico foi repetido após a imersão, obtendo assim a diferença entre as massas iniciais e finais, ou seja, a perda de massa.

Foi empregado potes de vidro herméticos com fechadura por armação de metal e silicone isolante como unidades de contenção das misturas e fios de nylon para sustentar os corpos de prova dentro dos potes, sendo que, por meio da disposição dos mesmos, o metal estudado não entrou em contato com as paredes dos potes e tão pouco entre eles. Tal linha foi o único artifício usado para sustentar e manusear o metal no meio onde foi imerso. Os 12 corpos de provas pendurados e imersos separados em 2 grupos: imersos em biodiesel e imersos em diesel S30, cada um em um pote diferente. Com os recipientes hermeticamente fechados, o conjunto foi deixado em uma estufa a 80°C conforme a Fig. 4.

Usou-se biodiesel e diesel S30, em cada um dos potes separados e hermeticamente isolados para promover o ataque aos corpos de prova. Tais combustíveis seguem as especificações estabelecidas pelas resoluções da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) ANP Nº 30, de 23.06.2016 e ANP Nº 50, de 23.12.2013, respectivamente. Os corpos de prova foram numerados de 1 a 12, sendo os de 1 a 6 imersos em biodiesel e os demais em diesel. Os corpos de prova 1, 2, 3, 7, 8 e 9 foram atacados por 168 horas e os 4, 5, 6, 10, 11 e 12 por 336 horas.

Figura 4. Imersão dos corpos de provas em biodiesel e diesel S30



2.3. Análise microestrutural

Após a imersão os corpos de provas foram novamente lavados em solução de volume 10:1 de água destilada e acetona e secos com ar quente de soprador comercial.

Para revelar a sua microestrutura os corpos de prova lavados foram atacados em sua superfície com uma solução de glicerina + água régia (6 mL de HCl + 1 mL de HNO₃ + 2 mL de glicerol) que foi esfregada no material estudado. Logo após os corpos de provas foram analisados através do microscópio ótico com aumento de 100 vezes, onde foram posicionados na lâmina do microscópio ótico de modo que não vibrasse a ponto de atrapalhar a obtenção das imagens. Através do auxílio de uma câmera própria do equipamento e de um computador ligado a ela foi obtidas imagens digitais da superfície estudada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaios Gravimétricos

Pode-se observar na Tab. 1 (A) e (B) que após o período de imersão em biodiesel de 168 h os corpos de provas perderam em média 1,1 mg, entretanto após o período de 336 h houve um ganho de aproximadamente 11,5 mg, observado principalmente na amostra 6, esse ganho pode ser indicativo, segundo Costa (2012), de uma formação da camada passiva, entretanto por conta do baixo período de imersão é mais provável que o óleo tenha adentrado os poros já presentes no metal aumentando, conseqüentemente, a massa indicada no ensaio gravimétrico.

Tabela 1. Dados dos ensaios gravimétricos dos corpos de provas imersos em biodiesel no período de (A) 168 horas (B) 336 horas.

(A) N° do Corpo de Prova	$\Delta_m = (M_f - M_i)$ [g]	(B) N° do Corpo de Prova	$\Delta_m = (M_f - M_i)$ [g]
01	- 0,0013	04	+ 0,0001
02	- 0,0009	05	+ 0,0001
03	- 0,0012	06	+ 0,0343
Δ_{mT}	- 0,0011	Δ_{mT}	+ 0,0115

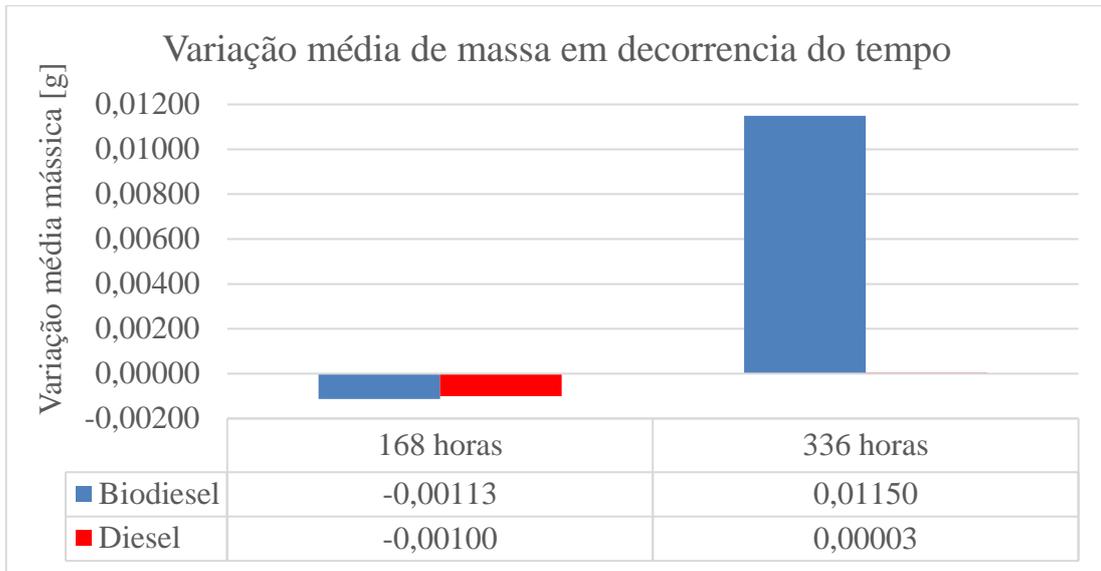
Já nos corpos de provas imersos em diesel S30 tanto pelo período de 168h quanto no de 336 h é constatado, conforme a Tab. 2 (A) e (B), que ocorreu uma perda mássica, exceto na amostra 11, sendo que a variação de massa no primeiro período foi mais significativa, pois o mesmo foi de 1 mg.

Tabela 2. Dados dos ensaios gravimétricos dos corpos de provas imersos em diesel S30 no período de (A) 168 horas (B) 336 horas.

(A) N° do Corpo de Prova	$\Delta_m = (M_f - M_i)$ [g]	(B) N° do Corpo de Prova	$\Delta_m = (M_f - M_i)$ [g]
07	- 0,0010	10	- 0,0001
08	- 0,0009	11	+ 0,0003
09	- 0,0011	12	- 0,0001
Δ_{mT}	- 0,0010	Δ_{mT}	+ 3,33 x 10 ⁻⁵

A Figura 5 demonstra graficamente o exposto nas Tab. 1 e 2, onde se visualiza a variação mássica média das amostras de acordo com seu tempo de imersão no biodiesel e no diesel S30, a variação de massa das amostras imersas em diesel foi de tal forma que se pode considerar inalterada, diferentemente do que ocorreu com as imersas no biodiesel.

Figura 5. Gráfico da variação de massa de acordo com o tempo de imersão



3.2. Análises microscópicas

Ao olho nu não foi observado nenhuma alteração na estrutura do material, no entanto após o ensaio realizado no microscópio óptico, com aumento de 100 vezes, juntamente com a utilização do *software ImageJ* para tratamento de imagem foi notado incidência de pequenos pontos escuros nas estruturas das amostras, tanto imersas em biodiesel quanto em diesel S30.

Ao se comparar as imagens de microestrutura das amostras imersas em biodiesel após o período de 336h com a amostra inicial, foi observado uma maior incidência de potenciais perfurações na superfície, semelhante a pequenos pites, nas amostras imersas no combustível, no qual se localizam preferencialmente próximos aos contornos de grãos, conforme a Fig. 6, na Fig. 7.

Figura 6. Micrografia obtida pelo MO da superfície da amostra do aço AISI 304 (A) inicialmente (B) após a imersão em biodiesel por 336 horas

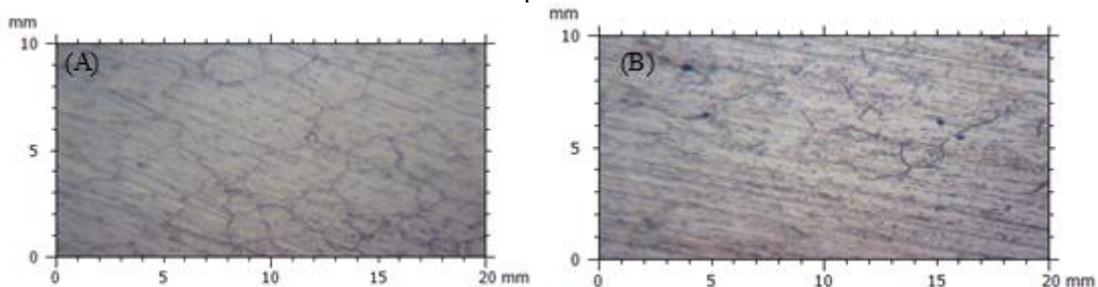


Figura 7. Imagem da micrografia tratada em software da superfície da amostra do aço AISI após a imersão em biodiesel



Ao se comparar a microestrutura das amostras imersas em diesel após o período de 336h com a amostra inicial, os mesmos pontos escuros podem ser notados nas imagens das amostras imersas no combustível, conforme a Fig. 8. Após se realizar o tratamento destas imagens no *software imageJ*, conforme a Fig. 9, pode ser observado que esses pontos escuros possuem diâmetros maiores resultantes da coalescência entre pontos menores. Ademais, seus grãos não se encontram tão lineares quando comparados as amostras de biodiesel.

Figura 8. Micrografia obtida pelo MO da superfície da amostra do aço AISI 304 (A) inicialmente (B) após a imersão em diesel S30.

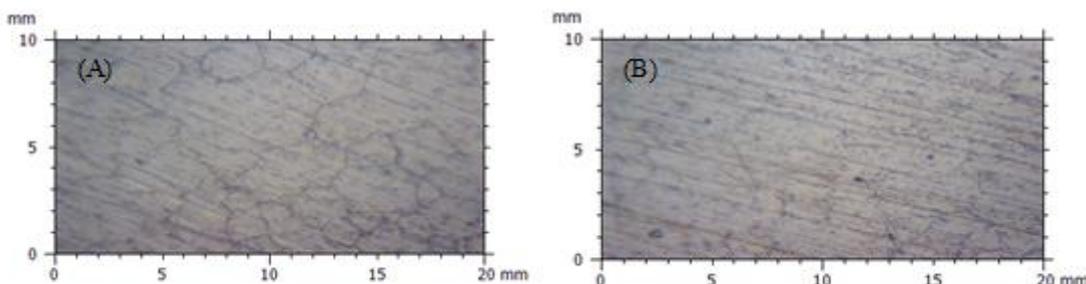


Figura 9. Micrografia tratada superfície da amostra do aço AISI após a imersão em diesel S30.



4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados dispostos, a interação do aço AISI 304 com biodiesel e diesel durante S30, nos períodos analisados, pode-se concluir que houve indicativos de uma possível formação de pites na superfície das amostras, entretanto devido à ocorrência dos pontos negros nas amostras iniciais e amostras pós-imersão não serem exatamente na mesma área, não foi possível determinar quantitativamente a incidência destes pontos sendo, portanto, necessário um estudo mais específico para a sua identificação e se os mesmos correspondem, de fato, a corrosão por pites no material. Porém, pode se constatar que apesar do diesel S30 ter, por conta da presença de enxofre, comportamento mais abrasivo ao aço AISI 304 do que o biodiesel, este material aparenta, ainda, possuir uma boa resistência à corrosão ao interagir com esses combustíveis.

5. REFERÊNCIAS

- Asami, K.; Hashimoto, K. 2003. "Importance of initial surface film in the degradation of stainless steel by atmospheric exposure". In *Corrosion Science*, v. 45, p. 2263- 2283.
- Belejchak, P. 1997. *Machining Stainless Steel*, Advanced Materials & Process, v 12.
- Champion Technologies. 2012. *Corrosion mitigation for complex environments*. Houston: Champion Technologies.
- Chiaverini, Vicente. 1986. *Tecnologia mecânica: estrutura e propriedades das ligas metálicas*. 2. ed. São Paulo: Pearson Education, v. 1.
- CNT – Confederação Nacional do Transporte. 2012. *Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro*. Brasília: CNT.
- Costa, M. M. 2011. *Institucionalização, mudança institucional e isomorfismo: mercado e política pública de biodiesel no Brasil*.
- Costa, R. S. 2012. *Estudo da corrosão do aço inox AISI 304 em álcool etílico hidratado combustível*, Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas – SP.
- Esteves, R. A.; Pereira, R.G. 2016. *Análise sobre a evolução do Biodiesel no Brasil*. *Revista Espacios*, v. 37, n.2.

- Fazal M.A., Haseeb A.S.M.A., Masjuki H.H. 2011. Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel, *Energy Journal*, v. 36, Department of Mechanical Engineering, University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia
- Fernandes, J. C. 2010. Desenvolvimento de um dispositivo tipo carga constante para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão de aço inoxidável austenítico. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá.
- Ferreira, Sérgio L. et al. 2008. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). *Quím. Nova*, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 539-545.
- Iha, O. K. 2010. Produção e análises de bio-óleo e biodiesel utilizando oleaginosas que possam contribuir para o aumento da matriz energética renovável brasileira. (Dissertação de Mestrado em Química), xii, 52 f., il.
- Pardal, J. M.; Tavares, S. S. M.; Ponzio, E. A.; Schmitt, V. M. 2013. Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex. *Revista Virtual de Química*, v. 5, nº4, p. 658-677.
- Poinern, G.E.J., Brundavanam, S. and Fawcett, D. 2012. Biomedical Magnesium Alloys: A review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopaedic implant. *American Journal of Biomedical Engineering*, 2 (6). pp. 218-240.
- Popoola, L.T., Grema, A.S., Latinwo, G.K., Gutti, B., Balogun, A.S. 2013. Corrosion Problems During Oil and Gas Production and Its Mitigation. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4, 1-15.
- Ruschel, C. F. C. et al. 2014. Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 37, n. 5, p. 810-815.
- Tadeu, M., Martins, M., Diniz, A. y Mei, P. 2010. Influência da rugosidade na resistência à corrosão por pite em peças torneadas de aço inoxidável superaustenítico. Rem: *Revista Escola de Minas*.
- Tussolini, Martha et al. 2007. “Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304”. Rem: *Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, v. 60, n. 1, p. 41-44.
- Viana, M. M. 2008. Inventário do ciclo de vida do biodiesel do óleo de girassol. São Paulo, 2008. 230 p. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Viomar, Aline et al. 2010. Comportamento eletroquímico da cisteína e do disfosfonato para o aço inoxidável 304 em HCl 1 mol L⁻¹. Rem: *Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, v. 63, n. 1, p. 83-86.

5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho isentando terceiros de qualquer bônus ou ônus decorrentes de tais informações.