

**ISABELLA PACIFICO AQUINO**

**Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas  
Gravimétricas e Eletroquímicas**

**São Paulo**

**2012**

**ISABELLA PACIFICO AQUINO**

**Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas  
Gravimétricas e Eletroquímicas**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção  
do Título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:  
Engenharia Química

Orientadora:  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Idalina Vieira Aoki

**São Paulo**

**2012**

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo, 20 de março de 2012.**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_

#### **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Aquino. Isabella Pacifico**

**Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas / I.P. Aquino. -- ed.rev. -- São Paulo, 2012.**

**243 p.**

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1. Biodiesel 2. Corrosão 3. EIE 4. Testes de imersão 5. Degradação 6. Transesterificação I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.**

Aos meus amores, Ju e Clara.

Amor eterno!!!

## **AGRADECIMENTOS**

À Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki pela amizade, orientação e incentivo, que foram essenciais não somente para o desenvolvimento deste trabalho como também para o desenvolvimento da minha formação.

Ao meu marido pelo incentivo contínuo, colaboração, companheirismo e grande paciência.

À minha querida filha por cada sorriso, amor e alegria.

Aos meus pais pela dedicação, amor, carinho, incentivo e por tudo que fizeram por mim em toda minha vida. A minha avó Helena por todo apoio e carinho.

À minha irmã Ornella pela amizade, força e incentivo contínuo.

Aos demais familiares pelo apoio e constante torcida.

Ao Prof. Dr. Hercílio e Profa. Dra. Isabel pela força, dedicação, amizade e todos os conhecimentos transmitidos durante o trabalho.

Aos meus amigos da USP (LEC), especialmente Rocio, Fernando, Jean e Cristiane, agradeço por toda ajuda no laboratório e pela grande amizade. Em destaque, minha amiga-irmã Vera Rosa, agradeço a grande amizade, força e colaboração nos últimos cinco anos. Agradeço a esses amigos por tudo que vivemos juntos, pelos momentos felizes, por nossas risadas e companheirismo durante os momentos conturbados.

À Teresa pela amizade, carinho, dedicação e grande colaboração no laboratório. Ao Antonio Carlos pelo apoio no laboratório.

Ao grupo de amigos (Avarentos), especialmente Marcelo, Andréia e Lívia, que realmente entendem o verdadeiro sentido da palavra avaré, que torceram e apoiaram a minha dedicação durante todo trabalho.

Agradeço também À família Tonidandel pela grande amizade.

Aos professores do bloco 18, especialmente ao Prof. Dr. Neiva pela coloboração.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia, especialmente Elizete, Alexandre e Graça pelo auxílio prestado.

Ao Dennins Chicoma pela realização das análises Raman. Ao Herbert Favaro pela realização das análises de Fluorescência de Raios-X.

Ao Departamento de Engenharia Química, instituição em que este trabalho foi desenvolvido. Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e também Departamento de Minas e de Petróleo pelo auxílio concedido na realização de alguns ensaios necessários para o trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

## RESUMO

AQUINO, I. P. **Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas Gravimétricas e Eletroquímicas**. 2012. 243 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

A corrosão provocada pelo biodiesel é um problema relevante associado à incompatibilidade do biodiesel com diversos materiais metálicos e poliméricos, sendo de suma importância quanto à durabilidade dos motores automotivos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a corrosividade do biodiesel sobre os metais presentes no circuito de combustível dos motores que trabalham segundo o ciclo diesel aplicando técnicas gravimétricas e eletroquímicas. Todos os ensaios foram realizados em biodiesel puro obtido pela reação de transesterificação do óleo de soja refinado com etanol na presença de um catalisador alcalino. Foi avaliada a influência de dois métodos de purificação na corrosividade do biodiesel. A corrosividade do biodiesel e a degradação após contato com os íons metálicos foram avaliadas bem como em função da incidência de luz natural, temperatura e disponibilidade de oxigênio. Os resultados foram comparados com um biodiesel comercial fornecido pela Petrobrás. Ensaio de perda de massa segundo as normas ASTM G1 e ASTM G31 foram realizados para determinar a taxa de corrosão para cada metal nas diferentes condições de incidência de luz e temperatura. Na caracterização eletroquímica foi empregada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar o comportamento de corrosão dos metais em contato com o biodiesel puro, sem adição de eletrólito suporte. A qualidade do biodiesel e a degradação após contato com metais foram avaliadas pelas medidas do teor de água, teor de ácidos livres, viscosidade e estabilidade à oxidação a 110 °C. Além disso, foram empregadas na caracterização química do biodiesel a cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas, a espectroscopia vibracional Raman e a fluorescência de Raios-X. Alguns produtos de corrosão foram caracterizados por difração de Raios-X. Os resultados dos testes de imersão segundo ASTM G1 mostraram que a perda de espessura é levemente maior quando há incidência de luz e estes valores diminuem significativamente quando o biodiesel é exposto à alta temperatura em atmosfera natural de oxigênio. A inibição da corrosão provocada em temperatura mais elevada quando o biodiesel é exposto em atmosfera natural de oxigênio deve-se à redução da solubilidade de oxigênio no

biodiesel provocada pela temperatura mais elevada. Os resultados dos testes segundo a ASTM G31 indicaram que o borbulhamento de ar que favorece a reposição constante de oxigênio no meio, favorece o aumento da velocidade de corrosão, afetando principalmente os metais parcial ou totalmente imersos em biodiesel. Os testes de imersão realizados nas diferentes condições de luz, temperatura e oxigênio permitiram concluir que a corrosividade do biodiesel e a resistência à corrosão apresentada pelos metais dependem de um conjunto de variáveis os quais incluem a composição do biodiesel (matéria prima empregada na sua obtenção), grau de purificação do biodiesel somado ao efeito provocado pelo conjunto de fatores externos, tais como, incidência da luz, calor, presença de íons metálicos e oxigênio. Os ensaios eletroquímicos por espectroscopia de impedância eletroquímica permitiram usar uma célula de condutividade com eletrodos de platina como sensor da qualidade do biodiesel, mas os resultados com dois eletrodos iguais e com grande área não permitiram quantificar a corrosividade do biodiesel, apenas a qualidade do biodiesel. Os poucos resultados com microeletrodo de platina indicaram a possibilidade de uso dessa técnica para avaliar os fenômenos na interface metal/biodiesel.

**Palavras-chave:** biodiesel, transesterificação, corrosão, degradação, testes de imersão, espectroscopia de impedância eletroquímica.



## ABSTRACT

AQUINO, I. P. **Evaluation of Biodiesel Corrosiveness by gravimetric and electrochemical techniques**. 2012. 243 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

Corrosion caused by biodiesel is a relevant issue regarding the problem of biodiesel compatibility with various metallic and polymeric materials, which is extremely important to assure durability of engines. The objective of this study was to evaluate the corrosiveness of the biodiesel on the metals commonly encountered in the automotive fuel system in diesel engine by gravimetric and electrochemical techniques. The influence of two purification methods was investigated. The biodiesel corrosiveness and degradations after the contact with metallic ions were also evaluated in relation to the influence of natural light incidence, temperature and oxygen availability. The results were compared with a commercial biodiesel supplied by Petrobras. Immersion tests according to ASTM G1 and ASTM G31 standards were performed to determine the corrosion rate for each metal at different conditions. The electrochemical characterization was performed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to evaluate the metals corrosion behavior in contact with pure biodiesel, without addition of supporting electrolyte. The biodiesel quality and degradation after contact with metals were evaluated by assessing water content, viscosity and oxidation stability at 110 °C. In addition, the vibrational Raman spectroscopy and X-ray fluorescence were also performed. Some of the corrosion products were characterized by X-ray diffraction. The results of ASTM G1 tests showed that the thickness loss for metals determined at room temperature is slightly higher when there is light incidence and these values significantly decrease for the highest temperature at low availability of oxygen. The main conclusion is that the significant reduction in corrosion rate when the biodiesel is exposed to high temperature (heat) in a natural atmosphere of oxygen (ASTM G1) should be assigned to the impressive decrease of oxygen solubility caused by high temperature. The results of ASTM G31 tests indicated that air bubbling along with higher temperature affects mostly partial or totally immersed samples. The increase of corrosion rate evidenced by the weight loss measurements according to ASTM

G31 for different metals is attributed to the effect of high concentration of dissolved oxygen. The immersion tests showed that biodiesel corrosiveness as well as corrosion resistance presented by metals depends on a set of variables including composition (dependent on feedstock), biodiesel purity summed to external factors like incidence of light, heat, oxygen and presence of metallic ions. The degradation of biodiesel is strongly affected by heat, light and presence of metallic ions as evidenced by the increase in water content and viscosity as reduction in induction period and Raman peaks intensity decrease for assigned double bonds. The electrochemical characterization by EIS allowed finding that a classical conductivity cell can be used as an interesting quality of sensor for biodiesel quality, but the results with two similar electrodes and big exposed area could not evaluate the biodiesel corrosiveness. The potentiostatic tests performed for copper and carbon steel indicated that it is possible to evaluate both metals corrosion behavior in biodiesel and this is promising technique for this purpose and needs deeper investigation. The few results with a platinum microelectrode have indicated the possibility of using the technique to assess the metal/biodiesel interface phenomena.

**Keywords:** Biodiesel, transesterification, corrosion, degradation, immersion tests, electrochemical impedance spectroscopy.

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

