



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.

EFEITO DA ADIÇÃO DE GALATO DE PROPILA NA REATIVIDADE DO AÇO CARBONO EM CONTATO COM BIODIESEL DE SOJA

Yara Patrícia da Silva¹, Clarisse M.S. Piatnicki¹

¹Instituto de Química – UFRGS, Porto Alegre - RS – Brasil. yara@iq.ufrgs.br

RESUMO: A presença de subprodutos precisa ser controlada durante a armazenagem do biodiesel (ésteres alquílicos de ácidos graxos) para prevenir a corrosão do material de estocagem. Por apresentar uma estabilidade oxidativa muito baixa, faz-se necessária a aditivização do biodiesel (B100) com antioxidantes, como o galato de propila (GP). A reatividade do aço carbono 1020 imerso em B100 foi avaliada empregando duas amostras, uma comercial e outra sintetizada. Foram investigados o efeito do tempo na estabilidade oxidativa (EO), índice de acidez (IA) e presença de GP na superfície das chapas de aço carbono 1020 que ficaram imersas nos dois tipos de B100, através de medidas de potencial de circuito aberto (PCA). Os resultados sugerem que além de atuar como antioxidante, o galato de propila também ajuda na prevenção da corrosão do aço carbono, podendo atuar também como inibidor de corrosão.

Palavras-chave: biodiesel, galato de propila, aço carbono

INTRODUÇÃO

Por ser uma fonte de energia renovável, apresentar baixa toxicidade e miscibilidade em diversas proporções ao Diesel fóssil [1], o biodiesel (B100) é uma importante alternativa energética. A transesterificação, processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel, consiste numa reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool, na presença de um catalisador. Dessa reação resulta também a glicerina, produto com aplicações diversas na indústria química [2,3].

O uso de diferentes oleaginosas e rotas de obtenção levam à necessidade de estabelecer parâmetros de qualidade para o B100 e suas misturas, tornando necessária a elucidação de diversos processos, entre os quais, os relacionados ao material e ao tempo de estocagem. Estudos anteriores mostraram que os teores de peróxido e de ácido graxo livre bem como a viscosidade de ésteres metílicos de ácidos graxos estão relacionados com os seguintes fatores: temperatura, natureza do material do recipiente de estocagem e exposição ao ar, luz e umidade [4-6]. Porém, o tratamento destes ésteres com diferentes tipos de oxidantes, tais como, vitamina E, butil hidroxianisol (BHA), butil hidroxitolueno (BHT), terc-butil hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG) melhoram a estabilidade oxidativa, aumentando o tempo de indução, ou seja, o período de tempo requerido para que o grau de oxidação aumente abruptamente [4-7].

Neste sentido foram investigados o efeito do tempo de estocagem, estabilidade oxidativa (EO), índice de acidez (IA) e presença de GP nas chapas de aço carbono 1020 que ficaram imersas por 672 h em dois tipos de B100, através de medidas de potencial de circuito aberto (PCA).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Empregaram-se neste estudo duas amostras de biodiesel de soja, uma comercial cedida por uma usina de biodiesel do RS (B100 A) e outra sintetizada pelo Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos – CECOM - do Instituto de Química da UFRGS (B100 B). Nas amostras de biodiesel com e sem antioxidante, foram monitorados o índice de acidez (IA) e a estabilidade oxidativa (EO) e nas chapas que ficaram imersas nas amostras foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (PCA).

Para medidas de IA foi empregada a Norma ABNT NBR 14448. Nesta, a amostra de biodiesel é dissolvida em um solvente de titulação constituído de uma mistura de tolueno e isopropanol contendo uma pequena quantidade de água seguindo-se a titulação potenciométrica com hidróxido de potássio alcoólico. A célula potenciométrica emprega um eletrodo de vidro indicador de pH e um eletrodo de referência ou um eletrodo combinado. As leituras são plotadas manualmente ou automaticamente contra os respectivos volumes de solução titulante e os pontos finais são tomados somente em inflexões bem definidas da curva resultante. O IA é então calculado através da equação (1) mostrada abaixo:

$$IA = (A-B) \times M \times 56,11 / W \quad (1)$$

onde A é o volume em mL de KOH alcoólico gasto para titular a amostra de biodiesel dissolvida no solvente de titulação, B o volume em mL de KOH alcoólico gasto para titular o solvente de titulação (branco), M a concentração do KOH alcoólico em mol L⁻¹, 56,11 a massa molar do KOH e W a massa de B100, ambos em gramas.

O ensaio de estabilidade oxidativa foi realizado de acordo com a Norma EN ISO 14112 (Método Rancimat) pelo CECOM - IQ - UFRGS. A amostra é exposta a um fluxo de ar a uma temperatura constante, no caso do biodiesel,

110 °C. Os produtos secundários de oxidação (majoritariamente ácido fórmico) são solubilizados em água destilada. Durante a análise, a variação da condutividade da solução é registrada indicando a formação de ácidos orgânicos que são detectados pelo aumento da condutividade. O tempo decorrido até que se formem os produtos das reações secundárias é conhecido como tempo de indução ou período de indução, que indica a estabilidade à oxidação.

As medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2. Nesta, empregou-se como eletrodo de trabalho uma placa de aço carbono comercial e eletrodo de platina como quase-referência [8], respectivamente. Chapas de aço carbono retangulares com 6 cm² polidas e desengorduradas com acetona e tetracloreto de carbono foram imersas em B100 em ausência e presença de GP, e o seu potencial de circuito aberto foi monitorado ao longo 672 horas

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de EO e de IA para os dois tipos de biodiesel estudado são mostrados na Tabela 1. Observa-se que os valores de índice de acidez tanto antes, como depois da imersão do aço carbono por 672 h nas duas amostras de biodiesel (B100 A e B100 B), estão de acordo com os seus valores de estabilidade oxidativa, ou seja, quanto maior o índice de acidez, menor a estabilidade oxidativa.

Tabela 1. Valores de estabilidade oxidativa (h) e índice de acidez (mg KOH g⁻¹) para amostras de B100 A e B100 B.

Amostra	^a EO (h)	^b IA (mgKOH g ⁻¹ B100)
B100 A	5,44	0,35
B100 B	3,22	0,78

^a Norma EN ISO 14112
^b Norma ABNT NBR 14448

Os valores de PCA para o aço carbono imerso nas amostras de biodiesel B100 A e B100 B, na ausência e presença de PG como antioxidante são mostrados na Figura 1. Para o aço imerso no biodiesel sem PG, observa-se que a chapa imersa em B100 B, cujo valor do IA é significativamente maior do que o do B100 A, apresentou menor valor de PCA. Já a chapa de aço imersa em B100 A, apresenta valor de PCA mais positivo do que os do aço imerso em B100 B, o que está em concordância com o valor de IA mais baixo. No entanto, ao fim de 672 h (4 semanas) o PCA para as duas chapas imersas nos diferentes meios tenderam para um mesmo valor.

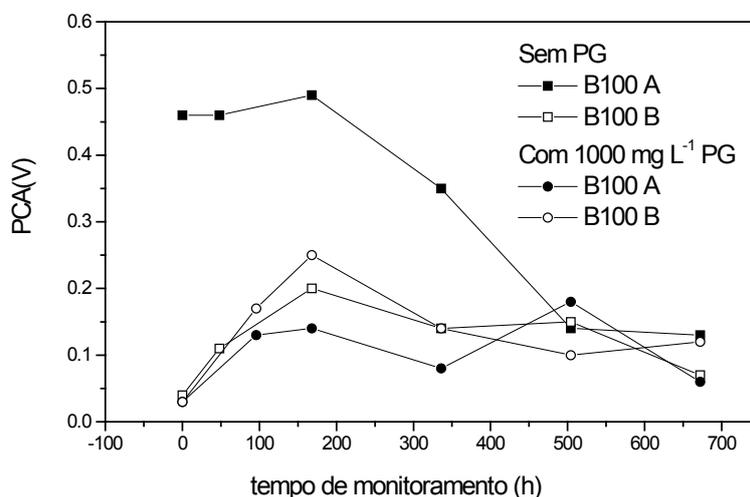


Figura 1. Valores de potencial de circuito aberto (V) vs tempo (h) de imersão, monitorados por 672 h (4 semanas) para aço carbono imerso em B100 A e B100 B, com e sem adição de PG.

Observa-se que os valores de PCA do aço imerso em presença do antioxidante apresentaram menor variação em relação ao aço imerso nas amostras sem GP. Além disso, após quatro semanas os valores de PCA se aproximaram daqueles do início da imersão, porém, menos positivos do que os observados na ausência do antioxidante.

CONCLUSÕES

Os resultados sugerem que além de atuar como antioxidante, o galato de propila também ajuda na prevenção da corrosão do aço carbono, podendo vir a atuar também como inibidor de corrosão.

AGRADECIMENTOS: Ao MCT/SGTS e aos Convênios FINEP Nº 01.06.1021.00 Projeto ARMAZBIODI – Fase I: Implantação das atividades da Rede ARMAZBIODI e FINEP Nº 01.08.0442.00 Projeto ARMAZBIODI – Fase II: Consolidação da Rede ARMAZBIODI, pelos recursos e bolsas concedidas. À Capes pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

- [1] MUSHRUSHG.W., BEA E.J., HUGHES J.M., WYNNE J.H., SAKRAN J.V. and HARDY D.R., “Biodiesel Fuels: Use of Soy Oil as a Blending Stock for Middle Distillate Petroleum Fuels”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39:3945-3948, 2000.
- [2] FERRARI R. A., OLIVEIRA V.S. e SCABIO A.N., ”Biodiesel de soja-taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia”, *Quím. Nova* 28:19-23, 2005.
- [3] MEYER S.A. and MORGENSTEN M.A., “Small scale biodiesel Production: A laboratory experience for general chemistry and environmental science students”, *Chemical Educator* 10:130-132, 2005.
- [4] DU PLESSIS L.M., DE VILLIERS J.B. M. and VAN SER WALT W.H., “Stability studies on methyl and ethyl fatty acid esters of sunflowerseed oil”, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62:748-752, 1985.
- [5] LEUNG D.Y. C., KOO B.C.P. and GUO Y., “Degradation of biodiesel under different storage conditions”, *Bioresour. Technol.* 97:250-256, 2005.
- [6] BONDIOLI P., GASPAROLI A., LANZANI A., FEDELI, E., VERONESE S. and SALA M., “Storage stability os biodiesel”, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72:699-702, 1995.
- [7] LOH S.K., CHEW S.M. and CHOOY.M., “Oxidative stability and storage behavior of fatty acid methyl esters derived from used palm oil”, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83:947-952, 2006.
- [8] R. W. Laity, *Reference Electrodes* (Edited by D. J. G. Ives and G. J. Janz). Academic Press, New York (1961).