

Anticorrosivo para uso de aço microligado em contacto com diesel de alto enxofre utilizado em embarcações marítimas**Anticorrosive for the use of microalloyed steel in contact with high sulfur diesel in maritime vessels**

DOI:10.34117/bjdv6n6-290

Recebimento dos originais: 08/05/2020

Aceitação para publicação: 12/06/2020

Neyda de la Caridad Om Tapanes

Doutor em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal de Rio de Janeiro

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste de Rio de Janeiro (Uezo)

Endereço: Ave. Manuel Caldeiras de Alvarenga, 1203 - Campo Grande, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

E-mail: neydaom@yahoo.com

Aline Araújo dos Santos

Tecnóloga em Construção Naval

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste de Rio de Janeiro (Uezo)

Endereço: Ave. Manuel Caldeiras de Alvarenga, 1203 - Campo Grande, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

E-mail: alinesantostcn@gmail.com

Ana Isabel de Carvalho Santana

Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal de Rio de Janeiro

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste de Rio de Janeiro (Uezo)

Endereço: Ave. Manuel Caldeiras de Alvarenga, 1203 - Campo Grande, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

E-mail: isabelcarvalho.uezo@gmail.com

Nathalia Cerqueira da Silva

Tecnóloga em Processos Metalúrgicos

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste de Rio de Janeiro (Uezo)

Endereço: Ave. Manuel Caldeiras de Alvarenga, 1203 - Campo Grande, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

E-mail: nathaliacerqueiradasilva@hotmail.com

Roberta Gaidzinski

Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal de Rio de Janeiro

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste de Rio de Janeiro (Uezo)

Endereço: Ave. Manuel Caldeiras de Alvarenga, 1203 - Campo Grande, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

E-mail: rgaidzinski@ig.com.br

Rodolfo Salazar Perez

Doutor em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal de Rio de Janeiro

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste de Rio de Janeiro (Uezo)

Endereço: Ave. Manuel Caldeiras de Alvarenga, 1203 - Campo Grande, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

E-mail: rsalazarperez@yahoo.com

RESUMO

Os resíduos gerados ao longo da cadeia dos biocombustíveis são atualmente de grande preocupação, sendo fundamental disponibilizar soluções para essa crescente oferta que apórtem aplicações favoráveis à matriz energética nacional. O presente trabalho teve como objetivo avaliar um composto residual de origem vegetal como aditivo anticorrosivo para ser usado em combustíveis fósseis, especificamente no diesel de alto enxofre utilizado em embarcações marítimas. O aditivo proposto, base lignosulfonato de cálcio produzido a partir do bagaço de cana de açúcar, foi misturado com amostras modelos de diesel marítimo com 20% de biodiesel. Os testes foram realizados a partir de ensaios gravimétricos conforme a norma ASTM G1 e o material utilizado foi o aço API X70, de alta resistência e baixa liga. O comportamento das amostras durante a imersão foi monitorado durante intervalos específicos de tempo até atingir 1344 horas de contato. Os resultados demonstraram que com baixas concentrações de lignosulfonato (0,05%) é possível reduzir a corrosão do combustível mantendo-se os valores de acidez e índice de iodo reduzidos.

Palavras-chave: aço microligado, diesel, enxofre, anticorrosivo, biodiesel.

ABSTRACT

Residues and co-products generated along the biofuels chain are currently of great concern, and it is essential to provide solutions to this growing offer that provide favorable applications to the national energy matrix. The present research aimed to evaluate a residual compound of vegetal origin as an anticorrosive additive to be used in fossil fuels, specifically in high sulfur diesel used in marine vessels. The proposed additive, based on calcium lignosulfonate produced from sugarcane bagasse, was mixed with sample samples of marine diesel with 20% biodiesel. The tests were performed based on gravimetric tests according to the ASTM G1 standard and the material used was API X70 steel, with high resistance and low alloy. The behavior of the samples during immersion was monitored during specific intervals of time until reaching 1344 hours of contact. The results demonstrated that with low concentrations of lignosulfonate (0.05%) it is possible to reduce the corrosion of the fuel while maintaining the values of reduced acidity and iodine index.

Key words: microalloyed steel, diesel, sulfur, anticorrosive, biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

O potencial brasileiro para utilização de biomassa como fonte de energia e químicos de alto valor agregado decorre de suas características edafoclimáticas favoráveis. A crescente demanda por fontes energéticas renováveis tem impulsionado a produção de biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel. Como consequência, co-produtos e resíduos se obtêm dos processos tecnológicos comumente usados para produzir estes combustíveis de primeira geração. Sendo necessário disponibilizar soluções para crescente oferta destes co-produtos e resíduos, mediante a busca de novas tecnologias e aplicações competitivas e de alto rendimento, principalmente aplicações que contribuam à matriz energética nacional e que apórtem vantagens ambientais, econômicas e sociais. Dentre as biomassas destacam-se o bagaço de cana. Devido à grande quantidade produzida e a suas características físicas e químicas, esse material encontra um vasto campo de utilização, dentre eles na produção de ração animal, na indústria química, na fabricação de papel, papelão e aglomerados, como material alternativo na construção civil, e na produção de biomassa microbiana. Atualmente, no

Brasil, o valor de mercado de uma tonelada de bagaço de cana está em torno de US\$ 12/ton. Dentre as características do bagaço da cana de açúcar, sua composição é a que mais tem chamado atenção: seu conteúdo de carboidratos estruturais, principalmente a celulose e hemicelulose, que corresponde a 70%-80% da matéria seca, assim como seu elevado teor de lignina (12%-20%), devido ao alto grau de amadurecimento da planta no momento da colheita. Especificamente os compostos base lignina que se destacam por suas aplicações como aditivos antioxidantes em diferentes indústrias. A lignina e seus derivados contém uma enorme quantidade de construções fenólicas que permitem que atuem como um antioxidante eficaz (Mahmood et al., 2017).

Várias são as pesquisas que estão sendo desenvolvidas para avaliar a corrosividade do biodiesel em misturas com combustíveis marítimos. Dentre os combustíveis marítimos utilizados no Brasil destaca-se o diesel marítimo (DMA) o qual possui um teor máximo de enxofre de 5000 ppm e atualmente não é obrigatória o uso em mistura com biodiesel.

Estudos prévios realizados demonstraram que a adição de 20% de biodiesel ao DMA e outros combustíveis veiculares provocava o aumento da taxa de corrosão de diversos materiais ferrosos, afetando algumas das especificações definidas pela ANP para as misturas combustíveis tais como acidez e estabilidade à oxidação (Oliveira ASM, 2017). Dentre os materiais ferrosos avaliados, o aço microligado API X-70 revelou-se com a maior resistência à corrosão e compatibilidade com as amostras combustíveis.

Neste contexto o presente artigo tem como objetivo avaliar o lignosulfonato de cálcio, produzido a partir do bagaço de cana de açúcar, como aditivo anticorrosivo os combustíveis DMA e DMA/Biodiesel em contato com o aço microligado API X70.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 COMBUSTÍVEIS MARÍTIMOS

Desde 1987, os requisitos a serem atendidos pelos combustíveis à base de petróleo usados em motores diesel e caldeiras na indústria naval foram especificados pela Organização Marítima Internacional (IMO) na norma ISO 8217 “Produtos de Petróleo - Combustível (classe F) - Especificações de combustíveis navais”. É um padrão global aceito para a especificação de combustíveis marítimos e os distingue em combustíveis residuais e combustíveis destilados de acordo com seus principais componentes.

Uma problemática global em relação aos combustíveis marítimos são os limites de emissões. No caso dos transportes marítimos os limites de emissões exigidos estão muito aquém dos padrões de transporte terrestre. Como os navios de alto mar, em particular, ainda usam principalmente óleo combustível pesado (OCM), que também é de baixa qualidade em comparação com o diesel marítimo

(DMA), resultam em emissões muito mais altas. O alto teor de enxofre no óleo combustível pesado (até 4,5%) leva a emissões particularmente elevadas de óxido de enxofre (SOx).

Devido aos elevados níveis de poluição, a IMO iniciou medidas para melhorar a eficiência dos novos navios e limitar as emissões no transporte marítimo, restringindo o teor máximo de enxofre dos combustíveis navais a 3,5% em todo o mundo. Padrões globais também foram estabelecidos pela UE e EUA para as Áreas de Controle de Emissões (ECA), onde os regulamentos mais rigorosos se aplicam (Marquard & Bahls, 2019). A Resolução ANP N° 687/2017 que estabelece especificações dos combustíveis marítimos no Brasil e que Altera a Resolução ANP n° 52/2010 atende às disposições do Anexo IV da Convenção MARPOL, além de considerar as disposições das Convenções Internacionais regulamentadas pela IMO, das quais o Brasil é signatário. Desta forma, atendendo aos requisitos internacionais de qualidade.

Conjunto a tudo isso, a mais recente mudança na norma ISO 8217 também prevê a ampliação do escopo para reconhecer fontes alternativas e renováveis gerando novas opções de combustíveis marítimos. Entre as principais mudanças estão a introdução dos degraus adicionais “DF” que permitem o maior uso de diesel motivo no pool dos destilados marítimos, melhorando a disponibilidade e o aumento do consumo do óleo combustível em alguns portos e requisitos adicionais. Todas essas medidas, entre outras que vêm sendo tomadas pelas organizações internacionais responsáveis pelo ambiente marítimo, geram uma composição crescente de combustíveis marítimos levando a um impacto positivo no setor naval, uma vez que as possibilidades de uso aumentam conjunto às opções mais econômicas e que ainda atendem as normas ambientais (Portal Lubes, 2017).

2.1.1 Classificação e Características

Os combustíveis marítimos ou aquaviários são aqueles destinados ao uso em motores de embarcações, tanto na propulsão, como em motores auxiliares, classificados em destilados médios ou óleos diesel marítimos e residuais ou óleos combustíveis marítimos (os óleos residuais são oriundos de corrente intermediária do refino ou aqueles agregados ao DMB, ao longo da logística de produtos escuros). O Óleo diesel marítimo A ou DMA e o Óleo diesel marítimo B ou DMB são combustíveis provenientes de um destilado médio, sendo que o DMB é predominantemente composto de destilados médios, podendo conter pequenas quantidades de óleos de processo do refino. Esses combustíveis possuem características especificadas de acordo com a demanda de qualidade de uso a fim de oferecer um bom produto final. Dentre elas, encontram-se propriedades como aspecto, cor visual, viscosidade, teor de cinzas, resíduo, água e sedimentos, para uso aquaviário além de atender aos índices correto de cetano e estabilidade a oxidação.

2.1.2 Corrosividade dos Combustíveis Marítimos

As propriedades dos combustíveis residuais, que são frequentemente utilizadas em motores marítimos, dependem do óleo bruto de origem, do grau e dos métodos de refinação e purificação. Ácidos naftênicos e outras impurezas como sulfurados, nitrogenados, organometálicos, água, sais minerais e outras encontradas nesses combustíveis são oriundas de um óleo bruto que segue presentes em frações destiladas desse petróleo, como os próprios combustíveis, e são diretamente responsáveis por seu nível de acidez e elevado grau de corrosividade, notadamente gerado pela ocorrência de espécies ácidas.

O grande problema da presença dessas espécies ácidas, que contribuem para a acidez total em petróleos e derivados, é a corrosão. Neste sentido, estas podem causar corrosão na fase de processamento, em equipamentos ou unidades de refinarias, quanto ocasionar graves problemas durante a combustão em motores marítimos causando perdas materiais. Segundo a Nano Clear, 2016, cerca de 20% da produção de aço no mundo é destinada a repor perdas e danos causados pela corrosão, representando, no Brasil, valores de até 5% do PIB, com custos estimados de até US\$ 10 bilhões (Nano-Clear, 2016).

2.1.3 DMA: Especificações

As normas ISO 8216 e ISO 8217 descrevem as categorias de combustíveis navais e fornecem especificações detalhadas, respectivamente. Essas especificações foram desenvolvidas para atender aos requisitos de combustíveis marítimos fornecidos em todo o mundo para consumo a bordo de navios. Internacionalmente, um grande número de categorias de combustíveis residuais está disponível devido a variações no suprimento de petróleo bruto, métodos de refinamento, características de maquinário de navios e outras condições locais. No entanto, a nível local ou nacional, o número de categorias disponíveis pode ser limitado.

Conforme a norma técnica internacional ISO 8217:2017 é indicado aspecto claro e brilhante, e estabelecido limites, respectivos mínimo e máximo de viscosidade de 2,0mm²/s a 6,0mm²/s, densidade máxima a 15°C de 890,0 kg/m³, máximo de cinza de 0,010%, índice mínimo de cetano calculado de 40, máximo de estabilidade a oxidação de 25g/m³, máximo nível de acidez de 0,5mgKOH/g e máximo de teor de enxofre de 1,00%.

O anexo VI revisto da Convenção MARPOL introduz, nomeadamente, limites máximos mais estritos para o teor de enxofre dos combustíveis navais nas Zonas de Controle das Emissões de SO_x (1,00 % a partir de 1 de julho de 2010 e 0,10 % a partir de 1 de janeiro de 2015), bem como noutras zonas marítimas fora das Zonas de Controle das Emissões de SO_x (3,50 % a partir de 1 de Janeiro de 2012 e, em princípio, 0,50 % a partir de 1 de janeiro de 2020) (Jornal Oficial da União, 2019). No

Brasil, a Resolução ANP nº 687/2017 que dispõe sobre a alteração da Resolução ANP nº 52, de 29 de dezembro de 2010, apresenta máximo teor de enxofre de 0,50% atendendo ao valor máximo segundo os padrões internacionais de enxofre previsto para 2020.

2.1.4 Misturas DMA/Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável que pode ser produzido através de óleos vegetais, gorduras de origem animal, e até óleos e gorduras residuais (Borugadda e Goud, 2012). Atualmente a maior parte do biodiesel produzido é pela tecnologia de transesterificação, em que os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando dois produtos: o éster e a glicerina (Biodiesel Brasil, 2018).

O biodiesel pode ser adicionado ao combustível diesel formando uma mistura para aplicação em motores de ignição por compressão, o mesmo que motores de ciclo diesel. A composição de biodiesel/diesel é indicada por “Bx”, onde “x” representa a porcentagem de biodiesel (v/v) presente. Por serem produtos completamente miscíveis, a misturas de ambos combustíveis podem ser feitas em quaisquer proporções de acordo com as exigências do motor

Buscando avaliar o desempenho de motores de ciclo diesel utilizando misturas biodiesel/diesel marítimo, um estudo publicado (Souza et al., 2016) observou que a alta concentração de enxofre no DMA não influenciou nas definições, de forma significativa, nos parâmetros de desempenho do motor uma vez que continha concentrações de biodiesel. Ou seja, tanto o DMA quanto o diesel de baixo teor mostraram a mesma tendência de desempenho do motor quando misturado com biodiesel, mostrando-se vantajoso o seu uso tendo em vista os resultados do desempenho do motor além de questões ambientais, sociais e econômicas para um país. Resultados obtidos como desempenho de potência, torque e consumo de combustível para ser utilizado em navios observados nesse estudo também estão de acordo com outros estudos presentes na literatura (Gokalp et al., 2011; Kaplan et al., 2015 e Buyukkaya, 2010).

2.2 CORROSIVIDADE DO BIODIESEL E AS MISTURAS

A baixa estabilidade oxidativa do biodiesel faz com que aumente a probabilidade de corrosão dos materiais em contato. A suscetibilidade ao processo de oxidação é devida aos biodieseis possuírem características como longas cadeias de ésteres derivados de ácidos carboxílicos, a composição desses diferentes ésteres, e o seu grau de instauração (Wazilewski et al., 2013). As reações corrosivas podem ocorrer tanto na fase de produção do biodiesel como de degradação. Oriundos da fase de produção, os principais fatores responsáveis pelas reações corrosivas são a presença de água, glicerol livre, álcool, ácido graxo, purificação inadequada, resíduos de catalisador

e ação microbiana (Haseeb et al., 2011). Os fatores mais comuns que podem acelerar a degradação do biodiesel são a água, o oxigênio, a temperatura, luz e metais. Essa degradação por oxidação produz compostos que geram significativas mudanças nas propriedades do biodiesel, comprometendo tanto sua qualidade como seu desempenho do motor (Pullen and Saeed, 2012).

Mesmo com alto grau de corrosividade, o biodiesel ainda é a melhor opção frente ao óleo diesel, e ainda apresenta uma série de vantagens. Para alcançar as metas de redução de emissão de gases, diversos países têm utilizado o biocombustível de forma estratégica como as normativas que regulamentam as misturas biodiesel/diesel. Atualmente, a obrigatoriedade na Europa é de 7% e nos EUA as blendas mais comuns são B5, até 5% de biodiesel, e B20, de 6% a 20% de biodiesel (Jornal Oficial da União, 2019).

No Brasil, através da Resolução N° 16, de 29 de outubro de 2018 o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) autorizou à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a fixar o percentual de adição de até 15% (quinze por cento), em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final. No entanto esta resolução não inclui o óleo diesel para uso aquaviário, por ser considerado pela ANP que ainda não estão estabelecidas as condições técnico-operacionais para o uso seguro da mistura.

2.3 MATERIAIS UTILIZADOS EM AMBIENTES MARÍTIMOS

O ambiente marítimo compõe um dos meios de exposição mais hostis do planeta. Esta extrema agressividade conduz à graves resultados na durabilidade, no desempenho e na vida útil das estruturas. Os múltiplos agentes agressivos existentes sejam de origem física, química ou biológica, e a sua interligação faz deste tipo de ambiente uma ameaça para qualquer material (Serra et al., 2012), o que leva a decisões técnicas de materiais próprios para o esse meio.

Com recursos hídricos riquíssimos com cerca de 8000 km de costa oceânica, além de rios, lagos, lagos e represas, faz com seja um território potencial do desenvolvimento para a indústria naval. Nesse processo de escolha do material, são considerados fatores como disponibilidade de materiais, capacidade financeira de se executar o projeto, a estrutura para executá-lo, entre outros (Galante, 2003). Entre os materiais utilizados em ambiente marítimo estão o concreto armado, madeira, materiais compósitos, aços e ligas.

Dentre os aços de baixo teor de carbono e baixa teor de liga podemos encontrar os aços microligados. Estes materiais são normalizados API (American Petroleum Institute) considerados aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) por possuírem teor de carbono inferior a 0,30% e baixo teor de liga. São chamados de microligados por possuir reduzidas concentrações de elementos como vanádio, manganês, nióbio, cobre, molibdênio, titânio e cromo, que junto ao processamento

termomecânico (laminação controlada) promove um aumento de resistência mecânica, comparado aos aços comuns contendo baixo teor de carbono (Chiaverini, 2005).

O aumento dessas propriedades mecânicas é devido a cinco principais mecanismos de endurecimento: refino do grão, endurecimento por solução sólida, trabalho a frio (encruamento), precipitação e transformação de fase. Podem atuar juntos ou separadamente. As variações microestruturais geradas por esses mecanismos resultam em uma melhor soldabilidade, alta ductilidade e tenacidade das chapas; características fundamentais para aplicações na indústria naval, com grandes vantagens técnicas e econômicas.

Atualmente os aços microligados são amplamente utilizados em sistemas de dutos na distribuição do petróleo e seus derivados (Muthukumar, 2014), no entanto depósitos e equipamentos industriais que manipulam estes produtos são fabricados com aços especiais, de alto custo, com maiores concentrações de elementos de liga que possibilitam a resistência à corrosão em ambientes agressivos e o processamento de materiais primas corrosivas (Chandran, 2020).

A avaliação dos aços microligados para uso em equipamentos e depósitos que manipulem produtos com impurezas de enxofre e ácidos está sendo realizada por vários autores com o objetivo de entender o comportamento da interação aço-combustível, e desta forma possibilitar o uso dos aços microligados em ambientes mais corrosivos (Kaplan et al., 2015; Pierce, et al., 2019; Giorgetti et al., 2019; Oliveira et al., 2017).

2.4 ADITIVOS ANTICORROSIVOS

Uma das soluções comumente utilizadas para reduzir a corrosão dos combustíveis nos aços e ligas ferrosas é o uso de aditivos anticorrosivos. Estes aditivos são utilizados para motores e máquinas, e entre suas funções destacam-se:

- Proteção de partes metálicas da corrosão devido à formação de substâncias ácidas (corrosivas) durante o serviço;
- Proteção contra corrosão atmosférica e contra a umidade durante o armazenamento do fluido;

Embora haja outros tipos de aditivos anticorrosivos, eles compreendem sempre duas fases: prevenir o contato entre agente corrosivo e as partes metálicas através da formação de uma película impermeável sobre os metais e, em segundo, remoção dos agentes de corrosão presentes através da neutralização das substâncias ácidas (Portogente, 2016).

O uso dos químicos, obtidos a partir de biomassas e resíduos vegetais, como aditivos antioxidantes e anticorrosivos para os combustíveis vem crescendo com o foco de atingir um equilíbrio sustentável social, ambiental e econômico.

Dentre os resíduos agroindustriais gerados ao longo da cadeia dos biocombustíveis destacam-se o bagaço de cana e os farelos de soja e outras culturas similares. Entre os componentes destes resíduos estão lignina e seus derivados, os quais surgem como excelentes aditivos multifuncionais com capacidade antioxidante e anticorrosiva.

SHIVAKUMAR et al, 2017 estudaram a lignina extraída do licor da indústria de celulose como inibidor da corrosão do aço de baixo teor de carbono em contato com ácido sulfúrico 0,5M. Aplicando testes gravimétricos, polarização eletroquímica, métodos de impedância e microscopia eletrônica de varredura demonstraram que a lignina inibe a corrosão do aço e que a eficiência da inibição aumentou com a concentração de lignina.

HUSSIN, 2015 avaliaram a potencialidade antioxidante e anticorrosiva da lignina extraída das folhas de dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.). Vários métodos foram utilizados para a extração e os resultados mostraram que as ligninas extraídas pelo método Álcali apresentaram a maior inibição da corrosão do aço, quando comparadas às organossolv, ligninas Kraft e etanol.

Recentemente GAO E COLABORADORES, 2019 sintetizaram um novo material de amônio quaternário à base de lenhina (lignina-DMC) com excelente comportamento resistente à corrosão. Os resultados indicaram que a eficiência máxima de inibição da corrosão (87,65%) ocorreu a uma concentração de 75 mg / L através da medição da perda de peso. As curvas de polarização indicaram que a lignina-DMC era um inibidor de tipo misto com um desempenho anticorrosivo eficiente em meio ácido. Os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) indicaram que a lignina-DMC poderia criar uma eficácia de blindagem e alcançar uma efetividade de proteção na solução de HCl. Além disso, a lignina-DMC apresentou um processo de adsorção física e química entre 20 KJ / mol e 40 KJ / mol, que seguiu o modelo isotérmico de adsorção de Langmuir.

3 MATERIAIS E METODOS

3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO MICROLIGADO UTILIZADO

O material utilizado nos testes foi um aço API X70, amplamente utilizado na indústria de petróleo e gás, porém ainda não passou pelo processo de laminação que confere ao aço propriedades mecânicas necessárias. Mesmo assim, a ausência deste tratamento não interfere na avaliação da resistência à corrosão. A seguir, o Tabela 1, se mostra a composição química do aço avaliado.

Tabela 1: Composição química dos corpos de prova do aço API X70 em percentual de peso.

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Mo	P	Cu	Ni	Fe
Composição	0,06%	0,26%	1,58%	0,22%	0,11%	0,02%	0,02%	0,02%	Balanço

3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS

A área mínima requerida das amostras de aço foi determinada mediante a relação especificada pela norma de 0,20mL/mm² de amostra. Para avaliação da perda de massa os corpos de prova do aço microligado (API X70) foram cortadas e preparadas. Antes de iniciar os testes de imersão, as amostras passaram previamente por lixas d'água de granulometria 100. 300. 400 e 600 sucessivamente. Inicialmente pela lixa d'água de 100 e progredindo até a granulometria 600. Utilizadas as Normas ASTM G1 e ASTM G31 para os ensaios de perda de massa.

Após o processo de polimento as amostras selecionadas, passaram por processo de limpeza. Primeiramente foram imersas em solução HCl 20% durante 1 minuto e em sequência foram lavadas com água corrente e sabão neutro. Em seguida, foram imersas em álcool, para remoção das gorduras e após a descontaminação foram lavadas com água destilada.

As mesmas passaram por processo de secagem e pesadas em balança analítica com uma precisão de 0,0001g até conseguir a obtenção de reprodução em triplicata. Desta maneira, definiram-se as massas iniciais (m_0) de cada amostra para posterior cálculo das taxas de perda de massa. Para cálculo da perda de massa foram calculadas as áreas dos corpos de prova para cada grupo de amostras (Tabela 2).

Tabela 2: Área dos corpos de prova utilizados os testes gravimétricos para a cada mistura combustíveis

Misturas combustíveis	Corpo de prova	Área (cm ²)
DMA/Biodiesel 80:20	A1	6,8400
	A2	6,6877
	A3	6,7487
DMA/Biodiesel 80:20 + 0,05 % LSC	B1	6,7093
	B2	6,6390
	B3	6,7348
DMA/Biodiesel 80:20 + 0,5 % LSC	C1	6,7835
	C2	6,8436
	C3	6,7432
DMA/Biodiesel 80:20 + 1% LSC	D1	6,3303
	D2	6,5871
	D3	6,5665

A seguir, a Figura 1 mostra a macrografia do corpo de prova utilizado nos ensaios de imersão, após o processo de usinagem, lixamento e limpeza da superfície.

Figura 1: Corpos de prova após processo de corte e polimento (Grupo A)



3.3 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS COMBUSTÍVEIS

As misturas combustíveis foram preparadas com DMA comercial e biodiesel de soja obtido no LPIN. Foram adicionadas concentrações de Lignosulfonato de Cálcio, obtido a partir do bagaço de cana, com o objetivo de avaliar o poder anticorrosivo e antioxidante. As concentrações adicionadas de lignosulfato são 0; 0,05; 0,5 e 1%.

O biodiesel de soja foi produzido mediante a transesterificação básica. A reação foi realizada no Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia (LPIN) da UEZO, num reator-misturador magnético RCT BASIC da IKA com controle de temperatura integrado e ajuste da velocidade de agitação.

Os reagentes utilizados foram:

- Óleo de soja refinado comercial
- Metanol 99,8% da VETEC
- Catalisador Hidróxido de Potássio 85% em forma de lentilha da Vetec e
- Solução de ácido cítrico 0,015%

O procedimento reacional é explicado a seguir: 100 g de óleo de soja foram adicionados ao reator, mantendo agitação de 500 rpm e aquecimento controlado até a temperatura de 45°C. A temperatura ambiente 1% m/m de KOH dissolveu-se em metanol (razão molar álcool/óleo = 6) e em seguida, adicionou-se esta solução ao reator. Uma vez atingido o tempo reacional (60 minutos) o reator foi desligado para resfriamento.

A mistura foi transferida para um funil de decantação e mantida em repouso por 24 horas formando-se duas fases, a fase superior (~ 90%) contém principalmente biodiesel e a fase inferior (~ 10%) é uma fase glicerínica. A glicerina bruta por não ser objetivo do trabalho foi separada e adequadamente descartada.

A fase de biodiesel passou para as etapas de purificação: lavagem, decantação e secagem. A lavagem foi realizada num funil de decantação com solução de ácido cítrico 0,015% a 60°C, e a secagem num Becker de 1 litro a 130°C e agitação de 500 rpm.

3.4 ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS

Para a avaliação da corrosividade do biodiesel sobre as diferentes amostras metálicas, foram realizados ensaios de imersão, através dos quais foi possível calcular a perda de massa e a taxa de corrosão. Os ensaios foram realizados segundo a Norma ASTM G1. O comportamento das amostras durante a imersão foi monitorado durante intervalos específicos de tempo (24, 48, 72, 96, 168, 336, 504, 672 e 1344 horas). A cada retirada as amostras foram lavadas, desengorduradas e pesadas. Os testes de imersão foram realizados em triplicata, e o parâmetro obtido através desse ensaio (perda de massa) forneceu o necessário para o cálculo de corrosão das amostras.

A perda de massa para cada material foi obtida através das diferenças entre as massas antes e depois da imersão ($m_0 - m_x$). As medidas foram tomadas nos intervalos de tempo (t) apresentados anteriormente. A partir desses resultados foi determinada a taxa de corrosão, mediante a equação 1. A quantidade de biodiesel utilizada em cada ensaio foi quantificada respeitando a solicitação da norma que indica uma quantidade de fluido de 0,20mL/mm² de amostra.

Equação 1: Taxa de corrosão segundo a norma ASTM G1

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{K \times W}{A \times t \times d}$$

Onde: K = constante tabelada pela ASTM G31 (87600 mm/ano); W= perda de massa, em gramas, para ensaios de corrosão generalizada; A= área da amostra em cm²; t = tempo de exposição, em horas e d = densidade da amostra, em g/cm³.

3.5 MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia é uma ferramenta muito útil no estudo e caracterização dos materiais ferrosos, principalmente para definir se o material foi tratado ou não de forma correta, além de determinar a composição química, distribuição das fases da estrutura cristalina, densidade, tamanho, forma e estabelecer associações entre as propriedades físicas determinadas e as estruturas ou defeitos presentes no material em questão. A microestrutura dos materiais cristalinos é constituída de fases de imperfeições cristalinas como: defeitos de empilhamentos, contornos de grãos, contornos de subgrãos, discordâncias, contornos, puntiformes e interfaces.

A análise microscópica do presente trabalho foi realizada por um microscópio óptico OLYMPUS BX 51M, interligado a um computador contendo o programa MSQ[®] analisador de imagens microestruturais.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS COMBUSTÍVEIS

Durante os testes foram monitoradas a acidez das misturas em contato com os microligados (conforme ASTM D664) e o Índice de durante 96 h.

3.6.1 Acidez

Determinado como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1 g da amostra. A acidez de um óleo, gordura ou resíduos de natureza triglicéridica representa uma característica bastante variável que dependem da condição ou estado do lipídeo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz. O índice de acidez foi determinado seguindo norma da AOCS (*American OilChemists' Society*) Cd3d-63. A percentagem de ácidos graxos livres foi calculada com base em ácido oleico.

Para analisar o índice de acidez, uma amostra, tendo em sua composição ácidos graxos, é pesada diretamente em um erlenmeyer contendo uma mistura de solventes neutros (50mL de álcool etílico, gotas de NaOH 0,1N e 1mL de fenolftaleína), onde é dissolvida. Estes ácidos são neutralizados pela solução alcalina de NaOH 0,25N, previamente padronizada, através de titulação, até que se atinja, por no mínimo 30 segundos, o ponto de viragem do indicador. O indicador utilizado foi a fenolftaleína, cuja mudança atinge a cor rosa após o ponto de equivalência. O índice de acidez percentual foi calculado em relação à massa do ácido oléico, conforme a equação a seguir abaixo.

Equação 2: Índice de acidez percentual

$$\text{Índice de acidez} = \frac{[V \times 7,05]}{Ma}$$

Onde: "V" é o volume (mL) de NaOH 0,25mol/L gasto da titulação, "7,05" é uma constante (g/mL), e Ma é a massa da amostra (g).

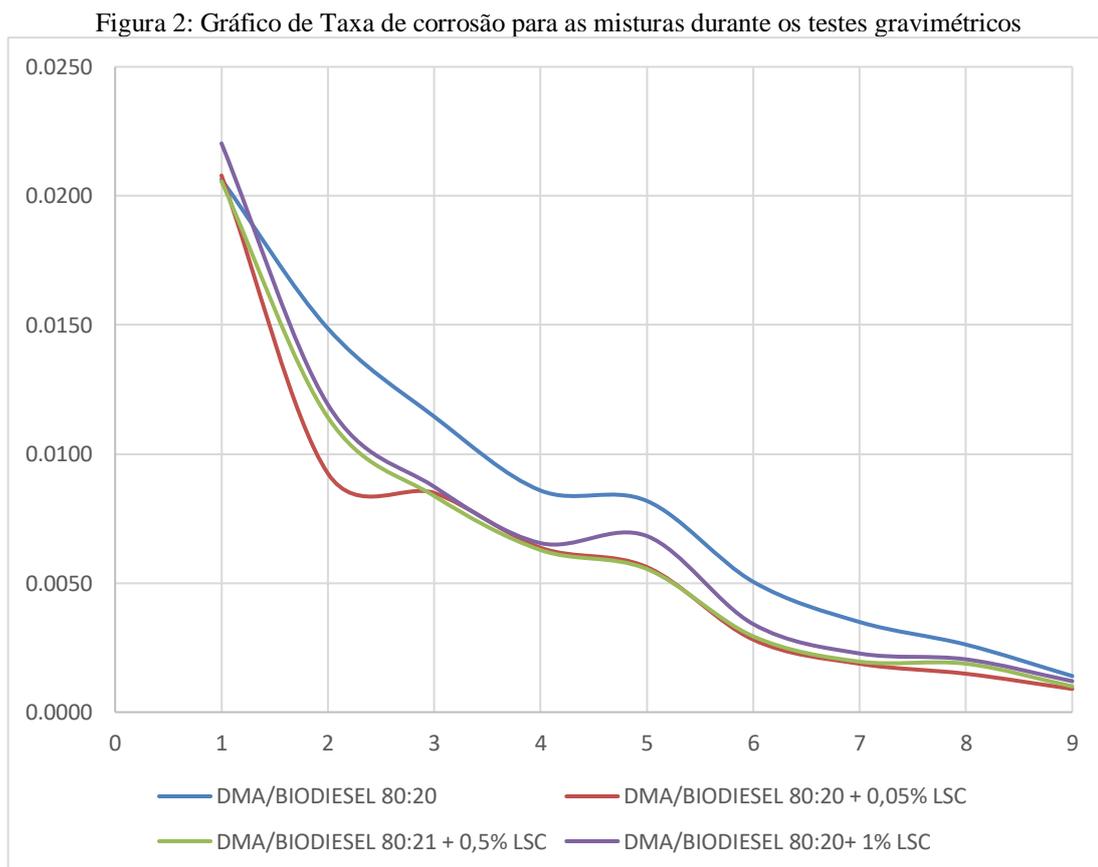
3.6.2 Índice de Iodo

Índice de iodo mede o grau de insaturação de óleos e gorduras e é definido como a quantidade em centigramas do halogênio absorvido por 1g de amostra (KNOTHE, 2002). O índice de iodo é um índice de qualidade que pode ser aplicável tanto para óleos e gorduras como para biodiesel e misturas. No Brasil, a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) não estabelece limites para o índice de iodo do biodiesel, porém este é um parâmetro importante pois o número de insaturações afeta a densidade, viscosidade e a estabilidade oxidativa. A norma européia EN 1411 estabelece o limite máximo de 120 cg I2/g o que exclui o possível uso de alguns óleos vegetais (Lôbo et.al., 2009). Este índice foi determinado aplicando o método analítico EN ISO 1411.

4 RESULTADOS E DISCUÇÃO

4.1 ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS

Os resultados dos cálculos da perda de massa e a taxa de corrosão (TC) foram plotados na Figura 2 que mostra as médias das triplicatas das taxas de corrosão para cada mistura combustível em função do tempo. Cabe ressaltar que as médias das triplicatas possuem desvios padrão menores que 0,05 (Valor adequado se considerado um 95% de confiabilidade).



Os resultados mostrados na Figura 2 sugerem que a adição de LSC diminui a taxa de corrosão. A mistura combustível DMA/Biodiesel 80:20 sem aditivo (representada pela Linha azul) apresentou maior taxa de corrosão durante todo o teste gravimétrico, valores que corroboram os resultados obtidos anteriormente por OLIVEIRA, 2017, ao utilizar o DMA com 20% de biodiesel na mistura (Oliveira, 2017). No referido estudo foi demonstrado que o aumento do teor de biodiesel na mistura com DMA aumenta o poder corrosivo, comprometendo o seu uso em depósitos e tanque de combustíveis marítimos.

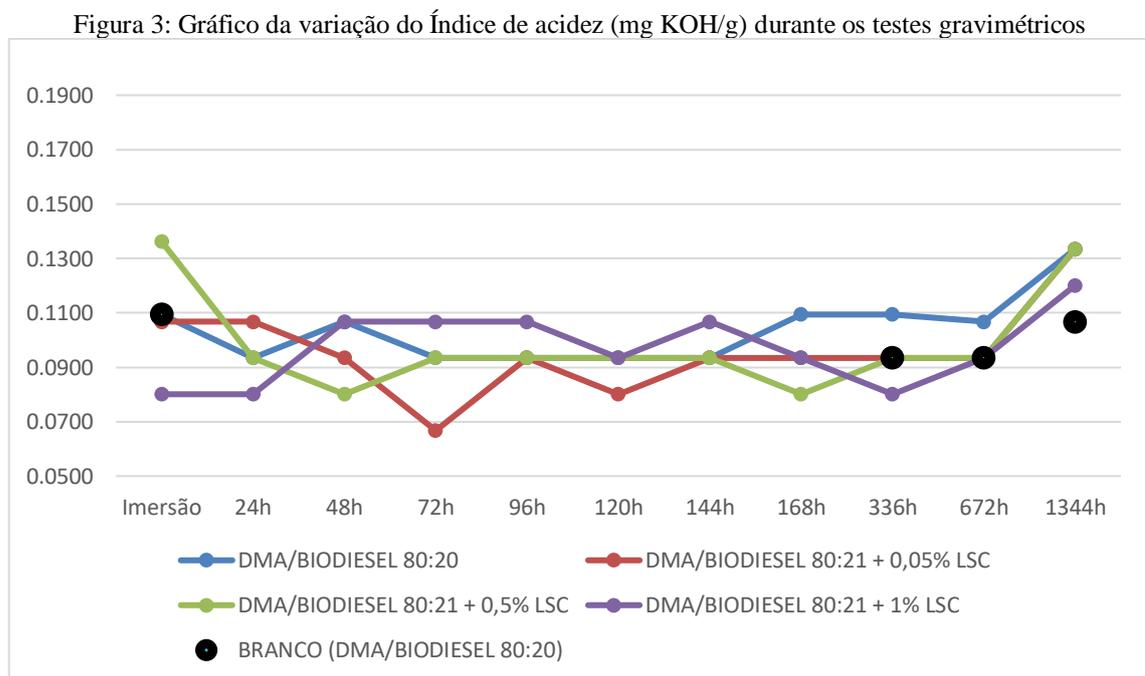
Segundo o gráfico, o melhor resultado foi o da mistura DMA/BIODIESEL 80:20 + 0,05% LSC. No entanto, não podemos afirmar que seja a solução ideal para reduzir o efeito corrosivo da mistura combustível sobre o aço microligado. O motivo principal desta incerteza é que ao utilizar concentração de 0,5% e 1% de aditivo foi observado LSC não dissolvido no fundo dos beacker, o que

nos induz a pensar que a dissolução não foi a adequada e que se deve procurar soluções para uma melhor homogeneidade da dissolução. Vários autores demonstraram que o LSC é solúvel em água e insolúvel em solventes orgânicos (Greenagrochem, 2019), neste sentido, o aditivo deve-se manter disperso no combustível de forma a exercer sua ação anticorrosiva.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS COMBUSTÍVEIS

4.2.1 Acidez

Os resultados do índice de acidez monitorados durante os testes gravimétricos são apresentados na Figura 3.



A ANP estabelece para o DMA um índice de acidez máximo permissível de 2,5 mgOH/g e para o biodiesel de 0,5 mgKOH/g. Observa-se no gráfico que a acidez varia numa faixa estreita de 0,08 a 0,1335 mgKOH/g, valores significativamente baixos se comparados aos limites de máximo exigidos pelas especificações ANP. Este resultado é importante, considerando que o biodiesel é um combustível que possui elevada tendência a se oxidar, aumentando a acidez do produto. O monitoramento do índice de acidez durante o período dos testes demonstrou que não ocorre a formação de ácidos livres, mesmo sob a influência da interação com o aço microligado.

4.2.2 Índice de Iodo

As análises de índice de iodo foram realizadas para as três primeiras misturas, ou seja, a mistura DMA/Biodiesel 80:20 + 1% LSC não foi avaliada, devido ao teor de LSC não dissolvido. O índice

foi determinado para as amostras no t=0 e no t= 96. Os resultados não mostraram variações significativas neste período (Tabela 3).

Tabela 3. Índice de Iodo das misturas combustíveis no início e no final dos testes gravimétricos (g I₂/100g de amostra)

Amostras	Média (t=0 e T=96h)	Desvio Padrão
DMA/BIODIESEL 80:20	186	0,0039
DMA/BIODIESEL 80:20 + 0,05% LSC	183	0,0103
DMA/BIODIESEL 80:20 + 0,5% LSC	181	0,0102

4.3 MICROSCOPIA ÓTICA

A seguir, nas Figuras 4 a 7 é observado a análise de fases que foi realizada em um microscópio óptico OLYMPUS BX 51M. Após o período de 1344hs, é observado, por meio da análise de fases das amostras, que o menor grau de corrosão foi na mistura DMA B20 + 0,05% (amostra B1) e o maior, na mistura DMA B20 PURO (amostra A1)

Figura 4: Microscopia da amostra A1, DMA B20 PURO, após o período de 1344hs de imersão. A análise de fases demonstra 63,77% de corrosão (Azul Escuro) e 35,44% de metal base (Azul Claro).

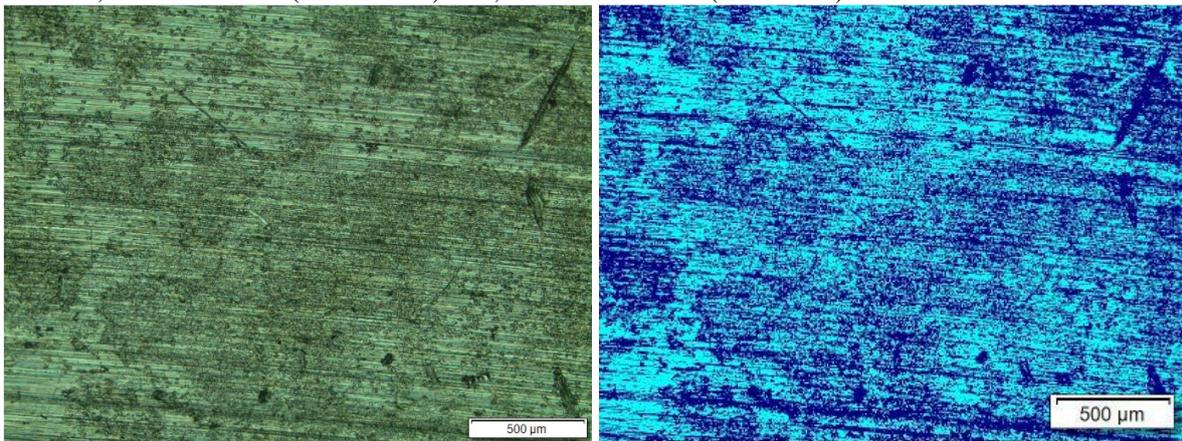


Figura 5: Microscopia da amostra B1, DMA B20 + 0,05%, após o período de 1344hs de imersão. A análise de fases demonstra 2,39% de corrosão (Azul Escuro) e 97,35% de metal base (Azul Claro).

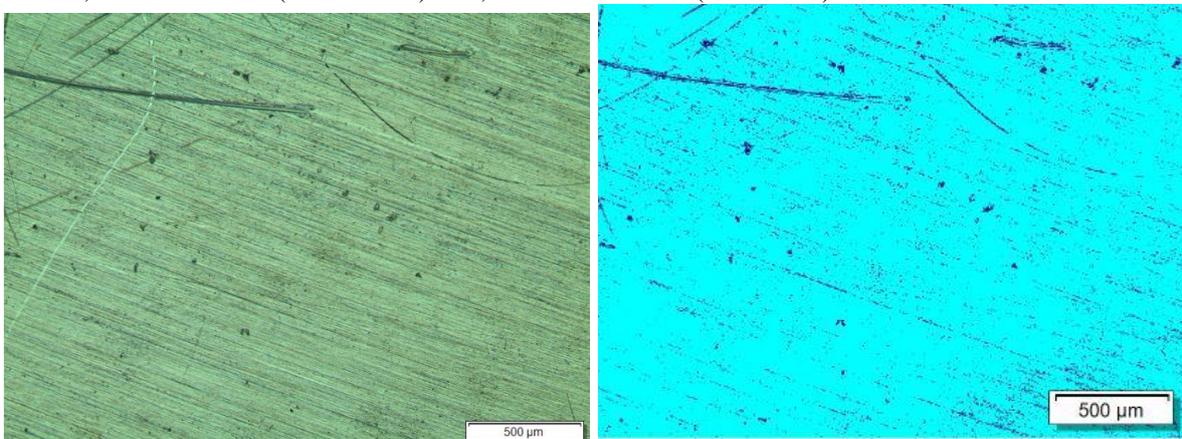


Figura 6: Microscopia da amostra C3, DMA B20 + 0,5%, após o período de 1344hs de imersão. A análise de fases demonstra 4,01% de corrosão (Azul Escuro) e 95,64% de metal base (Azul Claro).

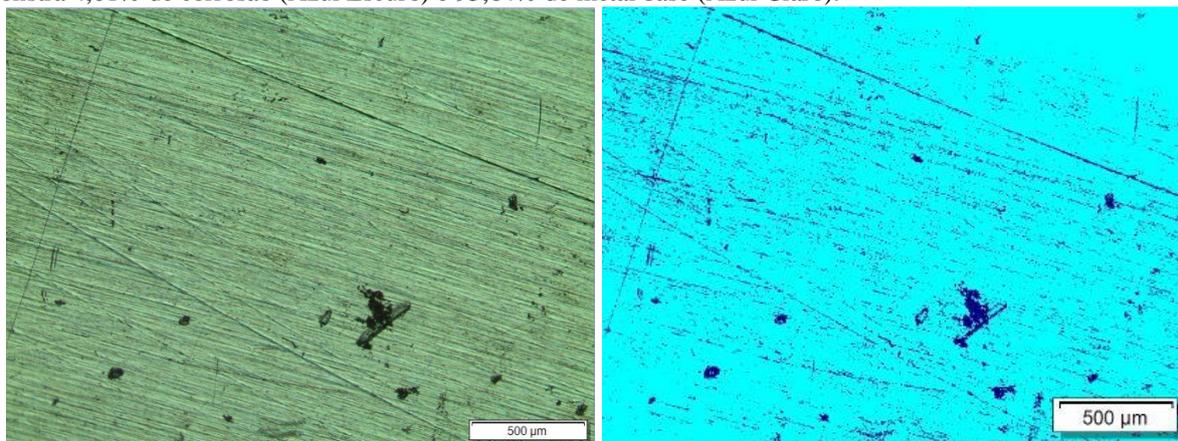
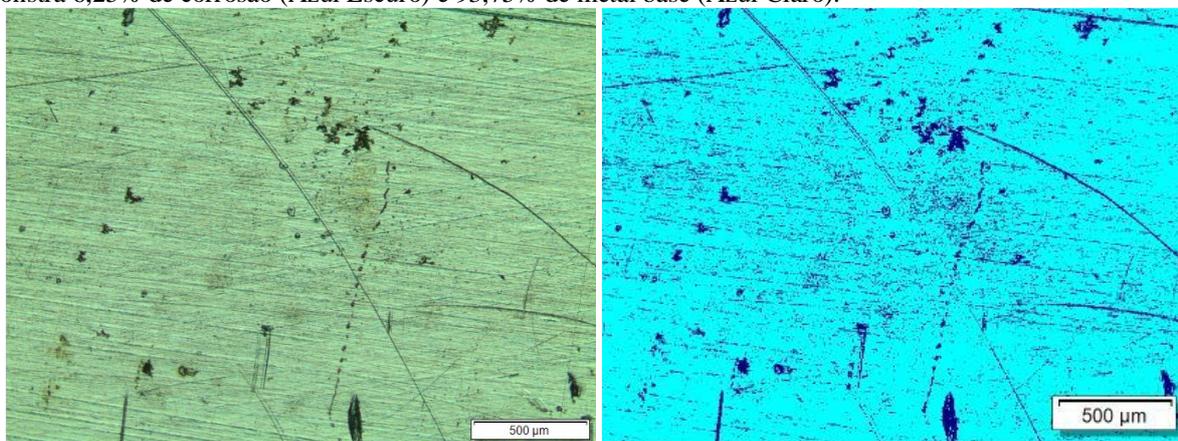


Figura 7: Microscopia da amostra D3, DMA B20 + 1%, após o período de 1344hs de imersão. A análise de fases demonstra 6,25% de corrosão (Azul Escuro) e 93,75% de metal base (Azul Claro).



5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho realizado com as diferentes misturas DMA/Biodiesel 80:20 levaram as seguintes conclusões:

- Foi confirmado que a mistura DMA B20 provoca corrosão no aço API X70 e que a aplicação dos testes gravimétricos mediante a norma ASTM G31/72 resulta positiva para avaliar a taxa de corrosão de amostras combustíveis que contem biodiesel.
- É possível que se reduza a corrosão do combustível após 1344hs de contato, mantendo-se os valores de acidez e índice de iodo reduzidos.
- Referente à oxidação, os valores de índice de iodo demonstrados não foram relevantes, sendo necessário que se faça a determinação do índice de oxidação mediante uma técnica adequada.
- Os ensaios gravimétricos referentes à taxa de corrosão mostram que a adição do LSC diminui a taxa de corrosão, sendo a mistura DMA/BIODIESEL 80:20 + 0,05% LSC que obteve melhor resultado.

- Uma vez que foi observado que no fundo do beaker havia o LSC não dissolvido por completo, não foi possível afirmar que a mistura DMA/BIODIESEL 80:20 + 0,05% LSC é ideal, sendo necessário uma solução mais adequada para uma melhor homogeneidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro dado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) ao estudo realizado.

REFERENCIAS

BIODIESEL BRASIL. Produção do Biodiesel: conheça as etapas do processo. 2018. Acessado em 22/03/2019. Disponível em: <https://biodieselbrasil.com.br/producao-do-biodiesel/>.

BORUGADDA VENU B, GOUD VAIBHAV V. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4763-21, 2012.

BUYUKKAYA E. Effects of biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics. **Fuel**, v. 89, p. 3099, 2010.

CHANDRAN D. Compatibility of diesel engine materials with biodiesel fuel. **Renewable Energy**, v. 147, p. 89-10, 2020.

CHIAVERINI V. “Aços e Ferros Fundidos” – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. 7 ed. ABM, 2005. 600p.

GALANTE HA. SELEÇÃO DE MATERIAIS NO DESIGN E INDÚSTRIA NÁUTICOS; Rede Temática de Engenharia de Materiais. Ouro Preto, 2003. 185 p. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Ouro Preto.

GAO CH, WANG S, DONG X, LIU K, ZHAO X, KONG F. Construction of a Novel Lignin-Based Quaternary Ammonium Material with Excellent Corrosion Resistant Behavior and Its **Application for Corrosion Protection. Materials (Basel)**, v. 12, n.11, p. 89-10, 2019.

GIORGETTI V, SANTOS E.A, MARCOMINI J.B, SORDI, B.L. Stress corrosion cracking and fatigue crack growth of an API 5L X70 welded joint in an ethanol environment. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 169, 2019.

GOKALP B, BUYUKKAYA E, SOYHAN HS. Performance and emissions of a diesel tractor engine Fueled with marine diesel and soybean methyl ester. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 35-75, 2011.

GREENAGROCHEM. Lignosulfonato de Cálcio. Acessado em 14/05/2019. Disponível em: <https://www.greenagrochem.com/products/calcium-lignosulfonate>.

HASEEB A, FAZAL MA, JAHIRUL M I, MASJUKI HH. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Fuel**, v. 90, p. 922-9, 2011.

HUSSIN, HAZWAN; SHAH, AFFAIZZA MOHD; RAHIM, AFIDAH ABDUL; IBRAHIM, MOHAMAD NASIR MOHAMAD; PERRIN, DOMINIQUE. Antioxidant and anticorrosive properties of oil palm frond lignins extracted with different techniques. *Annals of Forest Science*, **Springer Verlag/EDP Sciences**, v. 72, n.1, p. 17-26, 2015.

JORNAL OFICIAL DA UNIÃO. Legislação, 62º, fev. 2019. Acessado em 05/04/2019. Disponível em: <https://eurlex.europa.eu/legalcontent/PT/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2019:040:FULL&from=EN>

KAPLAN C, ARSLAN R, SURMEN A. Performance characteristics of sunflower methyl esters as biodiesel. **Energy Source Part A**, v. 28, p. 751, 2015.

LÔBO IP, FERREIRA SLC, CRUZ RS. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v. 32, n.6, 2009.

MAHMOOD Z, YAMEEN M, JAHANGEER M, RIAZ M, GHAFAR A, JAVID I. Lignin - Trends and Applications. Chapter "Lignin as Natural Antioxidant Capacity". 2017. [Cited 2019 Nov 20] Available from: URL: <https://www.intechopen.com/books/lignin-trends-and-applications/lignin-as-natural-antioxidant-capacity>.

MARQUARD & BAHL. Combustíveis Marítimos. Acessado em 29/09/2019. Disponível em: <https://www.marquard-bahls.com/en/news-info/glossary/detail/term/marine-fuels>.

MUTHUKUMAR N. Petroleum products transporting pipeline corrosion—A Review: the role of colloidal systems in environmental protection, 1° edition. **M Fanun, Elsevier**, v. 1, p. 528-43, 2014.

NANO-CLEAR 2016. Entendendo e solucionando a corrosão. Acessado em 02/10/2019. Disponível em: <http://nanoclearbrasil.com.br/2016/12/20/entendendo-e-solucionando-a-corrosao>.

OLIVEIRA ASM. Aço API X70 como material para depósitos de combustíveis marítimos. [dissertation]. Rio de Janeiro (RJ): Centro Universitário Estadual da Zona Oeste.

OLIVEIRA ASM, TAPANES NCO, MACHADO MM, SANTANA AIC, CRUZ YR, ARANDA DAG. Influência do enxofre e da insaturação de amostras de diesel na corrosão de um aço microligado. In. XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. 2017. Acessado em 18/11/2019. Disponível em: www.abraco.org.br/anais/resumos/INTERCORR2016_148.

PIERCE, D ET AL. High temperature materials for heavy duty diesel engines: historical and future trends. **Prog Mater Sci**, v. 103, p. 109-179, 2019.

PORTAL LUBES. Novos padrões ISO para combustíveis marítimos trazem melhoras, 2017. Acessado em 03/09/2019. Disponível em: <http://portallubes.com.br/2017/09/novos-padroes-para-combustiveis-maritimos>.

PORTOGENTE. Aditivos Anticorrosivos. 2016. Acessado em 02/05/2019. Disponível em: <https://portogente.com.br/portopedia/84428-aditivos-anticorrosivos>.

PULLEN J, SAEED K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 5924-26, 2012.

SERRA F, GUIMARÃES V, REZENDE ST. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n.5, 2012, 35 (5).

SHIVAKUMAR M, DHARMAPRAKASH MS, MANJAPPA S AND NAGASHREE KL. Corrosion Inhibition Performance of Lignin Extracted from Black Liquor on Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ Acidic Media. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 35, n.6, p. 351-8, 2017.

Brazilian Journal of Development

SOUZA LSA, GUARIEIRO LLN, SANTOS AAB. Avaliação Experimental do Desempenho de Motores do Ciclo Diesel Utilizando Misturas Biodiesel/Diesel Marítimo. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n.4, 2016.

WAZILEWSKI W T, BARICCATTI RA, MARTINS GI, SECCO D, SOUZA SNM, ROSA HA, CHAVES LI. Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 207-5, 2013.