

# ADITIVOS MELHORADORES DA ESTABILIDADE OXIDATIVA E CORROSIVIDADE DO BIODIESEL E DA LUBRICIDADE DA SUAS MISTURAS COM DIESEL

Meira, M.<sup>1</sup>, Santana, P.M.B., Silva, D.S, Catarino, F.B.S., Borges, L.F.J., Moreira, L.B.

[marilena@ifba.edu.br](mailto:marilena@ifba.edu.br)

<sup>1</sup>Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Campus Simões Filho-Bahia.

## RESUMO

Um dos processos ao qual o biodiesel está sujeito é a degradação oxidativa, que diminui sua qualidade como combustível além de aumentar sua corrosividade. Como o biodiesel ainda não é usado puro e sim adicionado ao diesel, a queima da mistura biodiesel-diesel lança na atmosfera óxidos de enxofre devido ao enxofre presente no diesel. Para diminuir a poluição atmosférica o diesel vem sendo produzido com um teor de enxofre cada vez menor. Com isso, sua lubricidade vem sendo diminuída e conseqüentemente o desgaste das superfícies metálicas que entram em contato com este combustível. Este artigo apresenta os resultados de testes realizados para identificar aditivos que aumentem a estabilidade oxidativa e que diminuam

a corrosividade do biodiesel e aditivos que aumentem a lubricidade de misturas de biodiesel com diesel. Verificou-se que o galato de propila e o ácido salicílico aumentaram a estabilidade oxidativa do biodiesel respectivamente em 159,7% e 94,9% ambos na concentração de 400 ppm. Os ensaios eletroquímicos mostraram que o galato de propila funcionou como inibidor de corrosão a aço carbono usando o biodiesel como meio corrosivo. Os testes de lubricidade mostraram que usando 0,25% (v/v) de amidas de óleo de coco (Amida 80) e 0,25% (m/v) de ácido esteárico houve redução na fricção do diesel S10 respectivamente em 4% e 8%.

**PALAVRAS-CHAVE:** aditivos, biodiesel, diesel, estabilidade oxidativa, corrosividade, lubricidade.

## ADDITIVES IMPROVEMENT OF OXIDATIVE STABILITY AND CORROSION BIODIESEL AND LUBRICITY OF ITS MIXTURES WITH DIESEL

### ABSTRACT

One of the processes to which the biodiesel is subject is oxidative degradation, which decreases their quality as fuel and increase their corrosivity. As biodiesel is not used pure but added to diesel, the burning of biodiesel-diesel mixture releases sulfur oxides in the atmosphere due to the sulfur contained in diesel. To reduce air pollution, diesel is being produced with a sulfur content dwindling. With this, the lubricity has been reduced and consequently the wear of metal surfaces that come into contact with this fuel. This article presents the results of tests to identify additives that increase the oxidative stability and reduce the

corrosiveness of biodiesel and additives that increase the lubricity of biodiesel-diesel blends. It was found that propyl gallate and salicylic acid increased the oxidative stability of biodiesel respectively 159.7% and 94.9% at the concentration of 400 ppm. Electrochemical tests showed that the propyl gallate acted as inhibitors to corrosion of carbon steel using biodiesel as corrosive medium. The lubricity tests showed that using 0.25% (v / v) coconut oil amide (Amide 80) and 0.25% (w / v) of stearic acid there was reduction in friction of diesel S10 respectively 4% and 8%.

**KEYWORDS:** additives, biodiesel, diesel, oxidative stability, corrosivity, lubricity.

## ADITIVOS MELHORADORES DA ESTABILIDADE OXIDATIVA E CORROSIVIDADE DO BODIESEL E DA LUBRICIDADE DA SUAS MISTURAS COM DIESEL

### INTRODUÇÃO

Como resultado da crescente preocupação ambiental, diminuição das reservas de petróleo e conseqüentemente aumento no preço nos combustíveis fósseis, há atualmente uma tendência mundial para substituir gradativamente o diesel pelo biodiesel, considerado um combustível ecológico por contribuir para minimizar o efeito estufa, ter menor emissão de material particulado, ser renovável, biodegradável, não inflamável e não tóxico (Meira et. al., 2011).

Estudos mostram que o uso do biodiesel em misturas com diesel reduz as emissões de monóxido e dióxido de carbono e a de enxofre apesar de se observar um leve aumento nas emissões de óxidos de nitrogênio. Neste contexto, as grandes vantagens da utilização do biodiesel como combustível são os benefícios ambientais (Nabi et. al., 2006). O aspecto social também é muito importante. Nesse sentido, a produção do biodiesel contribui para o fortalecimento da agricultura familiar e fixação do homem no campo, assim como permite a exploração de potencialidades regionais. Com base nestas considerações, o biodiesel constitui na atualidade uma das mais importantes alternativas para os combustíveis derivados do petróleo. Atualmente, o biodiesel está em uso como um combustível adicionado ao diesel no percentual de no máximo 7%. No entanto, a meta do governo brasileiro é aumentar gradativamente a concentração do biodiesel à medida que se cresce a produção deste biocombustível no país, podendo chegar a 20% em 2018 para as áreas metropolitanas do país (Fetranspor, 2011).

Um dos processos ao qual o biodiesel está sujeito é a degradação oxidativa, também conhecida como rancificação oxidativa, que diminui sua qualidade como combustível além de aumentar sua corrosividade. Dentre as implicações negativas do processo de degradação química e microbiológica em combustíveis podem-se destacar o aumento da viscosidade do biodiesel, a elevação da acidez, a corrosividade, a formação de gomas, borras, sedimentos e compostos poliméricos indesejáveis e conseqüentemente o entupimento das válvulas de atomização (Ferrari et. al., 2005).

Para manter a viabilidade do biodiesel na matriz energética, e que não seja apenas um complemento ao diesel mineral, são necessárias inovações para vencer suas principais desvantagens através da adição de aditivos multifuncionais. Neste sentido, a busca pelo desenvolvimento de aditivos multifuncionais voltados para aumento da estabilidade oxidativa do biodiesel, diminuição da corrosão é uma necessidade para a continuidade deste biocombustível na matriz energética.

Os compostos derivados de fontes vegetais são de interesse para a indústria química, por apresentarem aplicações tecnológicas e biológicas e serem renováveis. Dentre estes compostos as amidas graxas têm sido citadas na literatura devido às suas diversas aplicações (Beilfuss et. al., 2012).

Como o biodiesel ainda não é usado puro e sim adicionado ao diesel, a queima da mistura biodiesel-diesel lança na atmosfera óxidos de enxofre devido ao enxofre presente no diesel. Para diminuir a poluição atmosférica causada pelo enxofre o diesel vem sendo produzido com um teor de enxofre cada vez menor passando gradativamente a partir da Resolução 42 da ANP de 16/12/2009, conforme a região de comercialização de diesel S1800 (1800 ppm de enxofre) para S500 (500 ppm de enxofre), seguido por S50 (50 ppm de enxofre) até S10 (10 ppm de enxofre) atualmente (Resolução, 2009). Por outro lado, com a diminuição do teor de enxofre no diesel, sua lubrificidade vem sendo diminuída e com isso o desgaste das superfícies metálicas que entram em contato com este combustível.

A lubrificidade está relacionada com a capacidade de um combustível evitar a fricção e o desgaste entre superfícies metálicas submetidas à movimento rotativo sob carga (Wadumesthrige et. al., 2009).

A capacidade lubrificante de um combustível pode ser melhorada por meio de aditivos que possuem afinidade por superfícies metálicas, tais como, ácidos graxos, ésteres e amidas. Estes aditivos possibilitam a formação de um filme na superfície metálica o que evita o contato direto entre as superfícies metálicas evitando com isso o desgaste destas quando submetido à cargas leves e moderadas (Gomes e Oliveira, 2005).

O biodiesel sendo uma mistura de ésteres de ácidos graxos com alcoóis de cadeia curta possui a capacidade de aditivo de lubrificidade ao diesel. Alguns estudos mostram que a adição de 1% de biodiesel ao diesel já melhora significativamente a lubrificidade do diesel (Knothe e Staidle, 2005).

A lubrificidade de um combustível está relacionada com a presença de compostos orgânicos que possuem uma parte polar que formam uma camada na superfície do metal protegendo-o contra o desgaste (Wadumesthrige et. al., 2009).

Os compostos nitrogenados, oxigenados e di/poliaromáticos, seguidos pelos sulfurados mesmo presentes em baixas concentrações conferem lubrificidade ao combustível (Gomes e Oliveira, 2005).

Os relatos na literatura mostram que os seguintes grupos proporcionam aumento da lubrificidade quando presentes em cadeias carbônicas com mais de 10 carbonos: COOH>CHO>COOCH<sub>3</sub>>C-O>C-O-C. Comparando os grupos OH, NH<sub>2</sub> e SH verifica-se que o oxigênio apresenta maior efeito no aumento da lubrificidade (Wadumesthrige et. al., 2009).

A adição do tocoferol ao diesel com baixo teor de enxofre proporcionou um aumento de 32% na lubricidade em função de que este composto possui um grupo OH, uma longa cadeia de CH<sub>2</sub> e um anel aromático que contribuem para a formação de um filme na superfície do metal (Wadumesthrige et. al., 2009).

Com o objetivo de ampliar os estudos direcionados aos derivados dos ácidos graxos, este artigo apresenta os resultados de testes realizados para identificar aditivos melhoradores da estabilidade oxidativa e da corrosividade do biodiesel e da lubricidade de misturas biodiesel-diesel.

## **MATERIAIS E MÉTODO**

### **Método de oxidação acelerada por Rancimat**

O método Rancimat foi usado para avaliar a estabilidade oxidativa das amostras na presença e na ausência de cada aditivo com o objetivo de determinar sua eficiência. A análise pelo método de oxidação acelerada a 110°C foi realizada em um equipamento da marca Metrohm, modelo 873 Biodiesel Rancimat, fluxo de ar de 10 L.h<sup>-1</sup>, temperatura de 110 °C, seguindo a metodologia EN 14112. O método consiste em injetar ar na amostra para que haja uma oxidação acelerada desta, e a partir da medida da condutividade da água que recebe os produtos da oxidação medir o período de indução oxidativa da amostra, quando ocorre um aumento brusco da condutividade elétrica da água deionizada. O ensaio foi realizado em duplicata por amostra. A eficiência do aditivo é indicada pelo aumento do período de indução em horas em relação ao biodiesel sem aditivo.

### **Ensaio da lubricidade**

O coeficiente de lubricidade foi obtido por intermédio de um equipamento chamado Lubricity Tester da Fann. O fluido foi agitado durante 5 min e em seguida foi determinado o coeficiente de lubricidade (CL) dos fluidos no lubrificímetro da Fann. O coeficiente de lubricidade foi determinado de acordo com a metodologia do fabricante, que consiste em adicionar o fluido ao recipiente do lubrificímetro e acionar a uma rotação inicial de 60 rpm, a torque 0, e aplicar uma força de 150 in/lb por 5 min. O equipamento utilizado possui um bloco de teste de aço, que é pressionado contra o anel de teste por um braço de torque. O torque é medido pela amperagem exigida para girar o anel a determinada velocidade quando o mesmo está imerso no fluido de teste. A lubricidade foi expressa pela percentagem de redução da fricção de uma amostra de diesel S10-B7 com aditivo em relação ao diesel S10-B7 puro.

## Ensaio eletroquímico

As substâncias selecionadas foram adicionadas ao biodiesel para verificar se estas possuem ação inibitória à corrosão em aço carbono utilizando o biodiesel como o meio corrosivo. O ensaio eletroquímico foi o de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e foi utilizado um Potenciostato da Metrohm. As amostras metálicas de aço-carbono identificadas como eletrodos de trabalho tiveram sua superfície tratada em uma politriz, com lixas d'água de SiC ( granas # 320, # 400 e # 600, em sequência), lavadas com água destilada, etanol e acetona e secas numa corrente de ar quente. Em seguida, foi realizada a medição do potencial de circuito aberto,  $E_{oc}$ , em função do tempo, com os eletrodos de trabalho em contato com o biodiesel de soja. O ensaio consiste na aplicação de um potencial de eletrodo de corrente alternada com diferentes valores de frequência no circuito que contém a célula à ser analisada.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes ao Método de oxidação acelerada por Rancimat mostraram que o galato de propila e o ácido salicílico aumentaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja respectivamente em 159,7% e 94,9% ambos na concentração de 400 ppm conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados dos Testes Rancimat

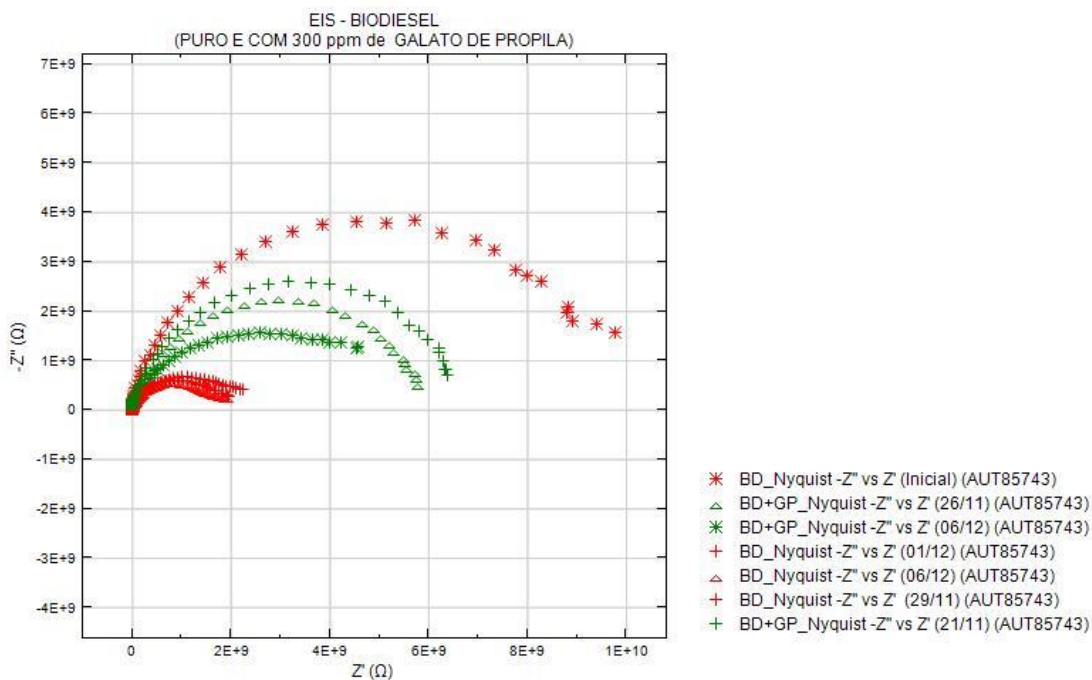
Amostra	Temperatura °C	Período de indução (h)	Fluxo de ar L/h
Biodiesel Puro	110	6,36	10
Biodiesel +Galato de propila	110	16,52	10
Biodiesel + Ac. Salicilico	110	12,40	10
Biodiesel + Renex 95	110	7,9	10
Biodiesel +Amida 80	110	8.68	10

Os testes de lubricidade mostraram que usando apenas a concentração de 0,25% (m/v) de amida graxa de óleo de coco em diesel e 0,25% (v/v) de ácido esteárico houve redução na fricção do diesel S10 respectivamente em 4% e 8%. A amida graxa de óleo de coco é conhecida comercialmente por Amida 80 e seu principal componente é a dietanolamida do ácido láurico.

Tabela 2. Resultados dos ensaios de lubricidade

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade de aditivo utilizada</b>	<b>Leitura de Torque</b>	<b>% Redução da Fricção</b>
Diesel S10 B7	0	10	-----
Diesel S10 B7 + Amida 80	0,25% (v/v)	9,6	4 %
Diesel S10-B7 + Ácido Esteárico	0,25 % (m/v)	9,2	8 %

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica EIS foram aplicadas a partir do potencial de circuito aberto, após sua estabilização. Foi utilizado com intervalo de frequência os valores de 50 kHz a 5 mHz com 10 medidas realizadas por década logarítmica em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB Modelo 302N com aquisição e tratamento dados feitos pelo programa de software NOVA, obtendo, assim, o seguinte diagrama de Nyquist. Este método apresenta diversas vantagens, sendo a que mais se destaca, é a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade como nos biodieseis. Os resultados obtidos são apresentados através da representação de Nyquist.



**Figura 1.** Diagrama de Nyquist das amostras de biodiesel puro, Biodiesel após envelhecimento e biodiesel com adição de galato de propila

Figura 1 mostra os diagramas de Nyquist das amostras de biodiesel puro inicial, biodiesel após o envelhecimento de 120 dias e biodiesel após envelhecimento com adição de galato de propila indicado como BD+GP. Nos dias 21 e 26 de nov. de 2014, 06 de dez. de 2014 foram realizados os ensaios eletroquímicos com biodiesel de soja mais 300 ppm de galato de propila em contato com os eletrodos de trabalho de aço-carbono, utilizando um intervalo de frequência de 50 kHz a 5 mHz. Analogamente, nos dias 29 de nov. de 2014, 01 e 06 de dez. de 2014 foram realizados os ensaios eletroquímicos com biodiesel de soja puro em contato com os eletrodos de trabalho de aço-carbono, utilizando um intervalo de frequência de 50 kHz a 5 mHz.

A princípio, nota-se os semicírculos incompletos e complexos que indicam a amplitude de impedância. Nitidamente nota-se um decréscimo nos valores de impedância, em que a amostra inicial de biodiesel puro apresenta os maiores valores, indicando, assim, condições menos propícias a corrosão, em seguida os valores do biodiesel envelhecido 120 dias com a adição de galato de propila e biodiesel envelhecido puro. É notória a eficiência do galato de propila nas amostras de biodiesel envelhecidas indicando um meio menos corrosivo em comparação com o biodiesel envelhecido puro.

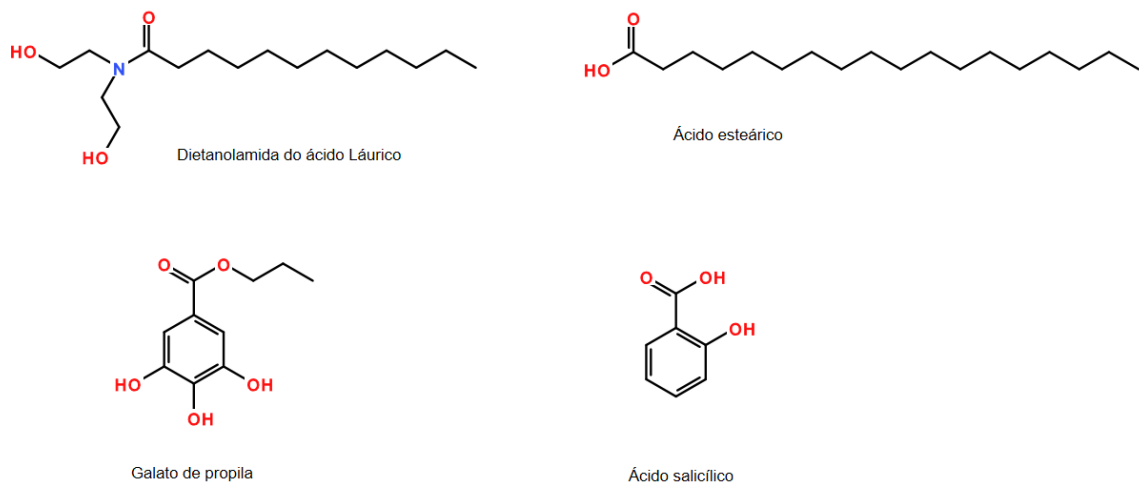


Figura 2. Estruturas dos aditivos utilizados

## CONCLUSÕES

Dos aditivos testados, verificou-se que o galato de propila e o ácido salicílico foram os que apresentaram melhores resultados, pois aumentaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja respectivamente em 159,7% e 94,9% ambos na concentração de 400 ppm.

Em relação à corrosividade, foi testado até o momento apenas o galato de propila que apresentou potencial como inibidor de corrosão em meio biodiesel em contato com aço carbono. Com relação ao melhoramento da lubricidade do diesel S10-B7 o melhor aditivo testado foi o ácido esteárico que reduziu em 8% a fricção.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BEILFUSS, W.; GRADTKE, R.; KNOPF, J.; KRULL, I. Additive mixture for the bactericidal and anticorrosive additization of fuels. Patente MX2012000618 (A), 2012.
2. FERRARI R.A., OLIVEIRA V.S., SCABIO A., Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters, *Scientia Agrícola*, v. 62, n.3, p. 291-295, 2005.
3. FETRANSPOR Biodiesel B20 – O Rio de Janeiro anda na frente. Rio de Janeiro: 2011. 104 p.
4. GOMES, HO, OLIVEIRA, JF. Metodologia de Avaliação da Lubricidade do Óleo Diesel. Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, 2005.



5. KNOTHE G, STAIDLE, KR. Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity. *Energy & Fuel*, v. 19, p. 1192-1200, 2005.
6. MEIRA, M.; QUINTELLA, C.M.; FERRER, T.M.; SILVA, H.R.G.; GUIMARÃES, A.K.; SANTOS, M.A.; PEPE, I.M.; COSTA NETO, P.R. Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3d e análise das componentes principais. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 4, 621-624, 2011.
7. NABI MN, AKHTER MS, ZAGLUL SHAHADAT MM. NABI. Improvement of engine emissions with convencional diesel fuel and diesel-biodiesel blends. *Bioresource Technology*, 97, 372-378, 2006.
8. RESOLUÇÃO ANP nº 42 de 16/12/2009; Disponível em <http://anp.gov.br>. Acesso em 30/05/2014.
9. WADUMESTHRIGE K, ARA M, SALLEY OS, SIMON KY. Investigation of lubricity characteristics of biodiesel in petroleu and synthetic fuel. *Energy & Fuels*, v. 23, 2229-2234, 2009.