

**BIODIESEL – CORROSION CAN BECOME A PROBLEM IF ...
Biodiesel Degradation e Corrosion Processes – Characterization & Control****Eduardo H. de S. Cavalcanti**¹**Abstract:**

The biodiesel in Brazil can be defined as a fuel comprising of mono-alkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils, animal or residual fats, comprising with the ANP Resolution No. 07/2008. For the most common case in the Brazilian market, where it is produced from the alcoholise of soybean oil using methanol, it can be chemically identified as methyl esters of fatty acids derived from soybean oil. The question that gives title to this session could be at first glance answered as follows: based on the specification sheet of the product we find it as an inert and insoluble in water compound and therefore could be consider as insignificantly corrosive. But unlike the diesel from fossil origin that is relatively stable and maintains its characteristics unchanged for long periods, biodiesel degrades with time giving it a different character in the field of the study of corrosion by fuels. A fuel can be considered stable if no physical and chemical changes with time are observed bringing serious consequences for its use. There are four types of stability most commonly cited in technical literature on biodiesel: a) oxidative b) hydrolytic c) thermal d) photo-chemical. The first two methods are devoting our attention in this lecture, for their strong implications with regard to the establishment of corrosion processes on metals and degradation of non-metallic materials. As in the case of butter room temperature rancification the biodiesel also oxidizes when exposed to the air and temperature. Depending on the nature of the raw materials and a series of variables, such as the degree of insaturation of its fatty acids, biodiesel tends to oxidize in a larger or lesser degree. The oxidation of triglycerides in the butter leads to formation of compounds with unpleasant smell and taste. In the case of a biodiesel rancification brings greater consequences, because it results in raising the acidity and in the formation of molecules of hydro-peroxide, with major implications for the assurance of product quality and the establishment corrosion processes. The biodiesel is also hygroscopic, i.e. it has a natural ability to absorb moisture. Studies show a 30 times higher capacity of absorption of water in relation to the common diesel, which enhances its natural tendency to oxidation and thus increases its corrosion potentiality. On the other hand the presence of free water introduces a series of degradation processes such as corrosion of automotive components and tanks. Also encourages the formation of abiotic deposits, which can cause problems in engines, wear on injection systems and plugging of filters and pipes. The free water is also responsible for the establishment of a third set of processes associated with metabolic activity of microorganisms (fungi, yeasts and bacteria) promoting biocorrosion and the formation of sediments of biological origin (biodeposits). Finally, analysis of the literature shows that the high solvency power of biodiesel with respect to certain polymers, as well as the fact that abiotic contaminants arising from inadequacies on its production process, as free methanol and free fatty acids residues can lead to problems of corrosion in non-ferrous materials. As we deepened in the study of biodiesel we observe that though it is not an inherently corrosive molecule, the corrosion and degradation associated with biodiesel can become a big problem if we look at the issue from a more integrated and holistic view, especially in the stages of

¹ Mestre e Doutor em Corrosão, Pesquisador do Instituto Nacional de Tecnologia e Coordenador da Rede de Brasileira de Estudos e Projetos sobre Armazenamento de Biodiesel e Problemas Associados do MCT/FINEP (ARMAZBIDI).

production, post – production, storage and distribution. That is, the corrosion by biodiesel and mixtures with diesel, as briefly reported above can become an obstacle for the development of this new fuel both for producers, distributors and final consumers, if aspects of its manufacturing process, quality control - in the stages of production, post – production, storage and distribution, and its tendency to degrade with time are not observed, studied and strictly controlled. In this lecture will be presented and discussed the processes of degradation and corrosion on biodiesel and mixtures, its characterization and control, and the studies currently under development by the Brazilian Network Studies and Projects on Storage of Biodiesel and Associated Problems the MCT / FINEP (ARMAZBODI).

Key-words: biodiesel, degradation and corrosion processes, characterization and corrosion control; biodiesel storage, distribution and associated problems

BIODIESEL – A CORROSÃO PODE TORNAR-SE UM PROBLEMA SE

Processos de Degradação e Corrosão em Biodiesel e Misturas – Caracterização & Controle

Resumo:

O biodiesel brasileiro pode ser definido como um combustível composto de mono-alkil ésteres de ácidos graxos de cadeias longas derivados de óleos vegetais, gordura animal ou residual, especificado de acordo com a Resolução ANP Nº 07/2008. Para o caso mais comum do mercado brasileiro, em que é produzido a partir da alcoólise do óleo de soja utilizando metanol, pode ser quimicamente identificado como metil ésteres de ácidos graxos oriundos do óleo de soja. A questão que dá título a presente sessão poderia ser numa primeira análise respondida da seguinte forma: com base na ficha técnica do produto verificamos que trata-se de um composto inerte e insolúvel em água e portanto poderíamos considerar a incidência de processos corrosivos relativamente insignificante. Mas ao contrário dos hidrocarbonetos de origem fóssil, que são relativamente estáveis e mantém as suas características inalteradas por longos períodos, o biodiesel degrada com o tempo o que lhe confere um caráter diferenciado no campo do estudo da corrosão pelos combustíveis. Um combustível pode ser considerado estável quando não sofre alterações físicas e químicas com sérias consequências para a sua utilização. São quatro os tipos de estabilidade mais comumente citados na literatura técnica sobre o biodiesel: a) oxidativa; b) hidrolítica; c) térmica e d) foto-química. Às duas primeiras modalidades estaremos dedicando a nossa atenção na presente palestra pelas suas fortes implicações no tocante ao estabelecimento de processos de corrosão dos metais e de degradação dos materiais não metálicos. A exemplo da manteiga, que rancifica a temperatura ambiente, o biodiesel oxida-se quando exposto ao ar. Dependendo da natureza da matéria prima e de uma série de variáveis, como o grau de insaturação dos ácidos graxos de seus ésteres, o biodiesel tende a oxidar-se em maior ou menor grau. A oxidação dos triglicerídos presentes na manteiga leva a formação de compostos com cheiro e sabor desagradáveis. Já no caso do biodiesel a rancificação oxidativa traz maiores consequências, pois resulta em elevação da acidez e na formação de moléculas de hidro-peróxidos, com grandes implicações para a garantia da qualidade do produto e o

¹ Mestre e Doutor em Corrosão, Pesquisador do Instituto Nacional de Tecnologia e Coordenador da Rede de Brasileira de Estudos e Projetos sobre Armazenamento de Biodiesel e Problemas Associados do MCT/FINEP (ARMAZBODI).

estabelecimento de processos de corrosão. O biodiesel também é um meio higroscópico, ou seja, tem uma capacidade natural de absorver umidade. Estudos revelam uma capacidade 30 vezes superior à capacidade de absorção de água do diesel comum, o que altera a sua tendência natural a oxidação e, por conseguinte, eleva o seu potencial corrosivo. Já a presença da água livre acarreta numa série de processos degradativos como a corrosão de componentes automotivos e tanques. Induz também a formação de depósitos abióticos, que podem causar problemas nos motores, desgaste nos sistemas de injeção e entupimentos de filtros e tubulações. A água livre é também responsável pelo estabelecimento de um terceiro conjunto de processos associado a atividades metabólicas de microrganismos (fungos, leveduras e bactérias) promovendo a biocorrosão e a formação de sedimentos de origem biológica (biodepósitos). Por fim, análise da literatura revela que o biodiesel apresenta um poder de solvência elevado com relação a determinados polímeros, bem como o fato de que contaminantes abióticos decorrentes de inadequações no seu processo de produção, como resíduos de metanol e ácidos graxos livres, podem gerar problemas de corrosão em materiais não ferrosos. À medida que nos aprofundamos no estudo do biodiesel observamos que apesar de não ser uma molécula intrinsecamente corrosiva, a corrosão pelo biodiesel pode transformar-se num grande problema se analisarmos a questão de uma forma mais integrada e holística, notadamente nas fases de produção, pós-produção, estocagem e distribuição. Ou seja, a corrosão pelo biodiesel e misturas com o diesel, ante os inúmeros pontos acima relatados, pode tornar-se um impecilho ao desenvolvimento do mercado deste novo combustível tanto para produtores, distribuidores e consumidores finais, caso aspectos ligados ao seu processo de fabricação, o controle da sua qualidade - nos estágios de produção, pós-produção, armazenamento e distribuição, e a sua tendência à degradação ao longo do tempo não sejam observados, rigorosamente estudados e controlados. Na presente palestra serão apresentados e discutidos os processos de degradação e corrosão que ocorrem em biodiesel e misturas, sua caracterização e controle, bem como os estudos ora em desenvolvimento Rede Brasileira de Estudos e Projetos sobre Armazenamento de Biodiesel e Problemas Associados do MCT/FINEP (ARMAZBODI).

Palavras-chave: biodiesel, processos de corrosão e degradação, caracterização e controle da corrosão; estocagem e distribuição de biodiesel e problemas associados

¹ Mestre e Doutor em Corrosão, Pesquisador do Instituto Nacional de Tecnologia e Coordenador da Rede de Brasileira de Estudos e Projetos sobre Armazenamento de Biodiesel e Problemas Associados do MCT/FINEP (ARMAZBODI).