

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE TANQUES AUTOMOTIVOS COM REVESTIMENTO ORGANOMETÁLICO¹

Milene Adriane Luciano²
Maria das Mercês Reis de Castro³
Vanessa de Freitas Cunha Lins³

Resumo

A indústria tem optado por processos produtivos mais sustentáveis, assim como o planeta tem optado por novas fontes de energia. Nessa perspectiva, surgem tanques automotivos com revestimento organometálico e a substituição parcial dos combustíveis fósseis por biocombustíveis. Esse trabalho tem por objetivo caracterizar o revestimento organometálico e avaliar a sua resistência à corrosão em contato com biocombustíveis. A técnica escolhida foi a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica onde se avalia a resistência à polarização do aço com revestimento organometálico e com revestimento de estanho em contato com biocombustíveis. Os resultados indicam uma maior eficiência do revestimento organometálico quando comparado com o estanhado. Quando os meios biocombustíveis são comparados, observa-se que o biodiesel de soja é menos agressivo ao revestimento organometálico.

Palavras-chave: Tanque automotivo; Biocombustível; Revestimento organometálico; Espectroscopia de impedância eletroquímica

CORROSION RESISTANCE OF AUTOMOTIVE FUEL TANKS WITH ORGANOMETALLIC COATINGS IN CONTACT WITH BIOFUEL

Abstract

Nowadays, the industry has opted for more sustainable production processes, and the planet has also opted for new energy sources. From this perspective, automotive tanks with organometallic coatings as well as a partial substitution of fossil fuels by biofuels have been developed. This work aims to characterize the organometallic coated tanks and evaluate their corrosion resistance in contact with biofuels. For this purpose, Electrochemical Impedance Spectroscopy technique was used in order to evaluate the polarization resistance of organometallic coated steel and tin coated steel in contact with biofuels. The results indicated an increased coating efficiency of organometallic coated steel when compared with the tin coated steel. When the biofuel media are compared, it is observed that the soybean biodiesel is less aggressive to the organometallic coated steels than hydrated ethanol fuel.

Keywords: Fuel tanks; Biofuel; Organometallic coating; Electrochemical impedance spectroscopy.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Mestre, Química – Centro Universitário UNA / Universidade Federal de Minas Gerais

³ PHD, Engenheira Química - Universidade Federal de Minas Gerais

⁴ PHD, Engenheira Química - Universidade Federal de Minas Gerais

1 INTRODUÇÃO

A partir da última década, a população mundial passou a ser mais consciente em relação aos danos causados ao meio ambiente, devido ao uso indiscriminado dos recursos naturais, levando o consumidor a assumir uma atitude mais crítica em relação às suas opções de consumo. A busca por produtos não tóxicos, biodegradáveis e reciclados passou a ser um motivador para as indústrias adequarem seus processos produtivos e permanecerem no mercado.⁽¹⁾

Pensando na demanda por biocombustíveis para minimizar os impactos ambientais, o mundo começou a viver a era da biomassa e da bioenergia, com a geração de um novo modelo de agricultura, não alimentar, responsável pela produção de matérias-primas energéticas renováveis.⁽¹⁾

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol (extraído de cana-de-açúcar) e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais.⁽²⁾

O etanol pode ser utilizado puro quando hidratado (álcool etílico hidratado combustível - AEHC) ou, quando anidro, adicionado à gasolina na proporção entre 20 e 25%. Os automóveis flex admitem a combinação de qualquer proporção de AEHC e gasolina. A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, aprovou a adição de 2 % de biodiesel ao diesel automotivo (B2). Este teor foi ampliado para 5% (B5), a partir de janeiro de 2010. No Brasil existe uma grande variedade de oleaginosas que são potenciais fontes de óleos vegetais para biodiesel, destacando-se os óleos de soja, de algodão, de mamona e de girassol.⁽³⁾

Para se adequarem às exigências do novo mercado sustentável, algumas indústrias automotivas vêm substituindo os tanques automotivos de plásticos por tanques metálicos com revestimentos.

Apesar de serem mais pesados que os tanques de plásticos, os tanques metálicos são 100% recicláveis e não são permeáveis aos combustíveis, minimizando as perdas por evaporação durante sua vida útil.⁽⁴⁾

Existem dois tipos importantes de revestimento para minimizar o processo de corrosão dos tanques metálicos em contato com os combustíveis: revestimento de estanho e revestimento organometálico. Esse último possui um processo produtivo mais limpo, pois não necessita ser pintado após a produção dos tanques, diminuindo os custos de produção e, conseqüentemente, sendo mais sustentáveis.

Esse trabalho tem por objetivo estudar a resistência à corrosão de tanques metálicos com revestimento organometálico em contato com AEHC e biodiesel de soja utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Os resultados de eficiência do revestimento serão comparados com os resultados obtidos para os tanques revestidos com estanho que são mais comuns no mercado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi realizada a caracterização do revestimento organometálico através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). O equipamento utilizado foi Microscópio Eletrônico de Varredura FEG – Quanta 200 FEI.

A EIS foi realizada no potenciostato IVIUM Compactstat. O sistema foi composto com os seguintes elementos: eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, contra-eletrodo de platina e, como eletrodo de trabalho, as amostras dos tanques metálicos com revestimento organometálico e com revestimento de estanho, ambos

possuindo dimensão de 1 cm² cada. A amplitude do potencial foi de 10 mV no potencial de corrosão. A frequência utilizada para aquisição dos dados variou entre 1x10⁻³ Hz a 1x10³ Hz. Os eletrodos de trabalho foram avaliados nos meios combustíveis AEHC e biodiesel de soja.

Para avaliar o potencial de corrosividade dos biocombustíveis foram realizados os ensaios de pH, condutividade elétrica e corrosividade ao cobre de cada amostra.

O ensaio de pH foi realizado conforme a norma NBR 10891⁵⁾ que consiste na imersão do eletrodo de Ag/AgCl na amostra combustível por um período de dois minutos. O equipamento utilizado foi um pHmetro MS Tecnopon modelo NTPHM acoplado a um eletrodo de Ag/AgCl.

O ensaio de condutividade elétrica foi realizado conforme a norma NBR10547.⁽⁶⁾ A célula condutivimétrica foi introduzida na amostra combustível por um período de dois minutos, quando foi anotado o resultado. O equipamento utilizado foi um condutivímetro Digimed modelo DM32 e o resultado expresso em $\mu\text{Siemens.m}^{-1}$.

Apesar do ensaio de corrosividade ao cobre ser realizado com maior frequência para avaliação da corrosividade do biodiesel, esse parâmetro foi utilizado como forma de comparação do grau de agressividade das amostras combustíveis.

O método escolhido está em conformidade com a norma ASTM D130,⁽⁷⁾ que consiste em colocar uma lâmina de cobre previamente lixada e limpa submersa em 30 mL de amostra combustível em um banho-maria Petrotest à (50±2) °C durante um período de 3 horas ± 5 minutos. A lâmina de cobre foi limpa e comparada com o padrão de cor ASTM.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A micrografia da superfície do revestimento organometálico revela a sua principal composição química: carbono e alumínio e uma topografia irregular com excelente cobertura do substrato, fato comprovado pela ausência de ferro ou zinco na análise de EDS (Figura 1).

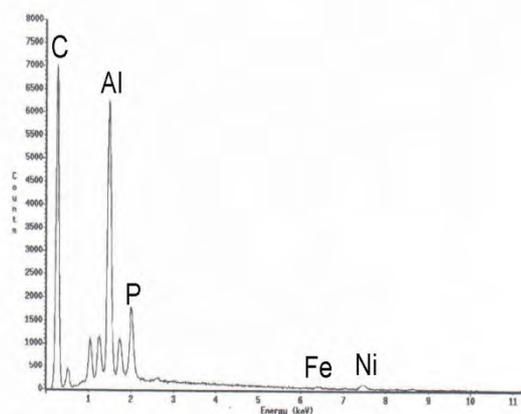
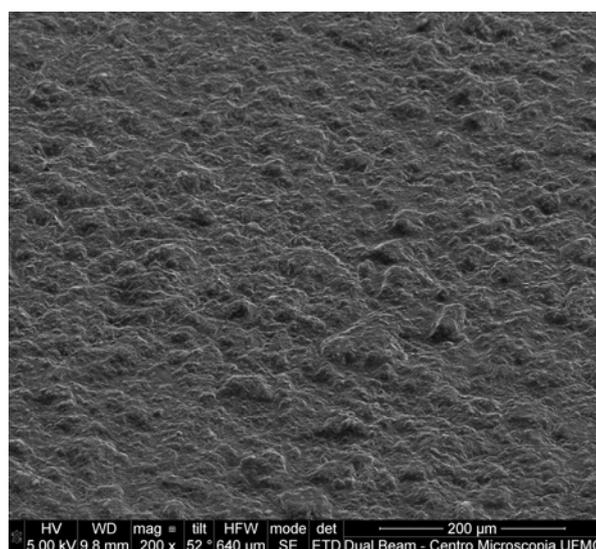


Figura 1. Micrografia da superfície do revestimento organometálico com seu respectivo espectro obtido por EDS.

A análise do perfil do revestimento indicou o substrato rico em ferro (região 1), uma camada intermediária rica em zinco com espessura em torno de 9,20 μm (região 2),

devido ao fato do aço ser galvanizado, e o revestimento organometálico com espessura em torno de 10,80 μm na superfície (região 3), como mostrado nas Figuras 2 e 3.

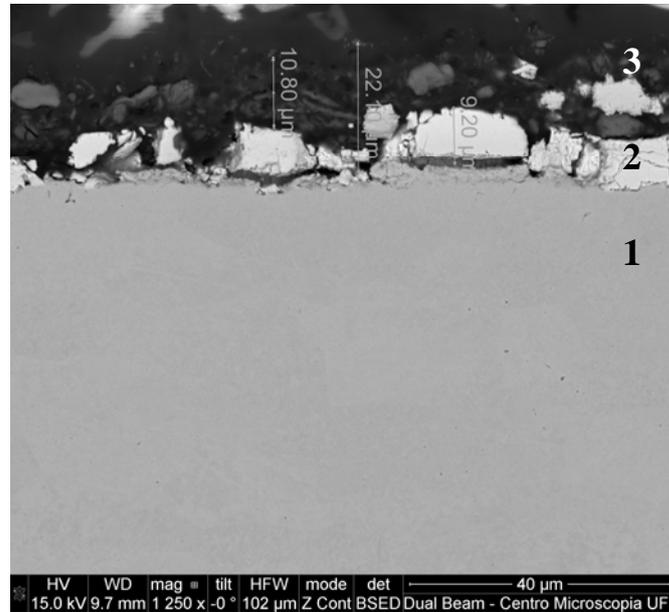


Figura 2. Micrografia de perfil do revestimento organometálico.

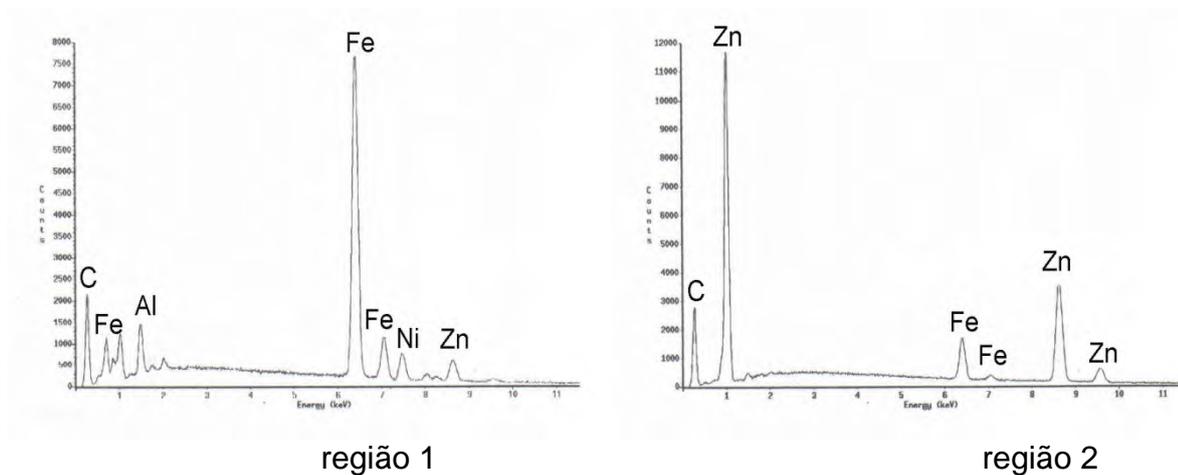


Figura 3. EDS das regiões 1 e 2 do perfil do revestimento organometálico.

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos dos biocombustíveis, bem como a norma utilizada e respectivos limites estipulados para garantir a qualidade.^(8,9)

Tabela 1. Valores dos parâmetros de qualidade dos biocombustíveis

Parâmetros	Resultados		Valores limites		Norma
	AEHC	Biodiesel de soja	AEHC	Biodiesel de soja	
pH	4,9	6,9	6 a 8	--	NBR 10891 ⁽⁵⁾
Condutividade ($\mu\text{Siemens. m}^{-1}$)	186,9	0	500	--	NBR 10547 ⁽⁶⁾
Corrosividade ao cobre	1a	1a	1	1	ASTM 130 ⁽⁷⁾

O parâmetro de condutividade elétrica teve o resultado nulo para a amostra de biodiesel (na ordem de grandeza de $\mu\text{Siemens. m}^{-1}$) indicando que esse meio é altamente resistivo quando comparado com o AEHC (186,9 $\mu\text{Siemens. m}^{-1}$).

Apesar do pH não ser o parâmetro que determina a acidez do biodiesel, esse ensaio foi utilizado a título de comparação com o AEHC. Mesmo esse último ter apresentado um pH abaixo do limite estipulado, ambas amostras possuem o mesmo grau de corrosividade ao cobre e dentro do valor limite da legislação.

Através da técnica de EIS foram obtidos os diagramas de Nyquist para cada sistema combustível. Na Figura 4 estão as amostras dos tanques com revestimento organometálico (OM) e estanhado (Sn) em AEHC. Na Figura 5, as amostras estão em contato com o biodiesel de soja.

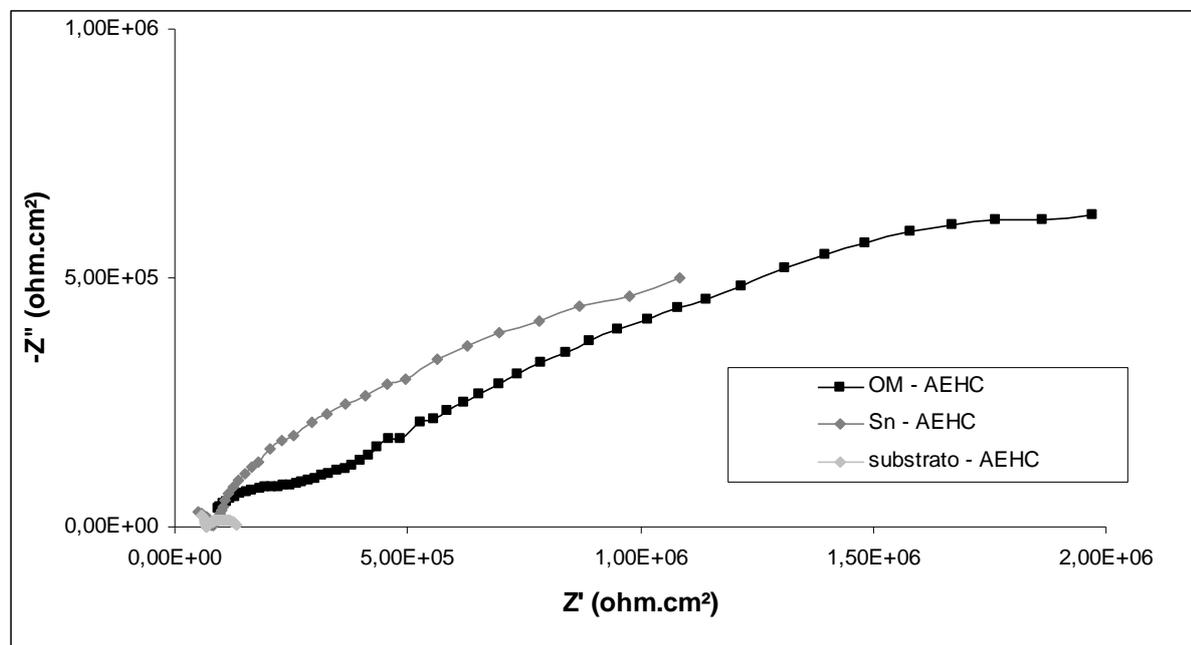


Figura 4. Diagrama de Nyquist para revestimento organometálico (OM) e estanhado (Sn) em AEHC e substrato sem revestimento.

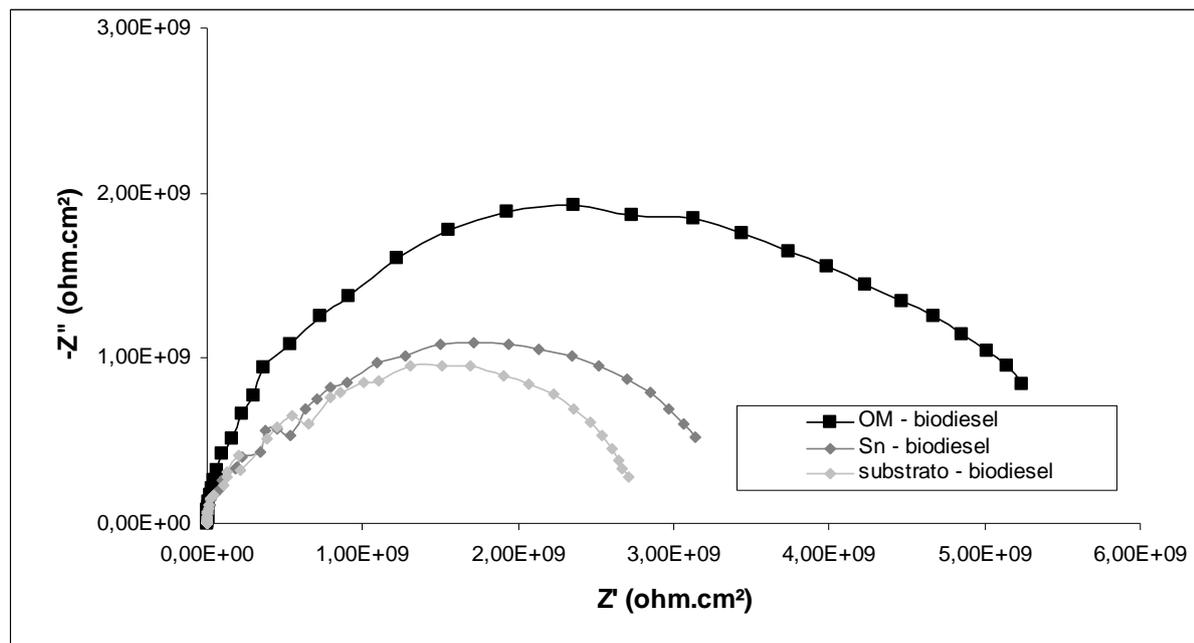


Figura 5. Diagrama de Nyquist para revestimento organometálico (OM) e estanhado (Sn) em biodiesel de soja e substrato sem revestimento.

Não foi observada a impedância de Warburg, característica de processo corrosivo por difusão controlada, nem arco indutivo, que é um indicador de adsorção de espécies químicas.

Os diagramas de Bode, para ambos os sistemas combustíveis/aço com revestimento, indicam a presença de dois máximos confirmando a presença de dois arcos capacitivos. No sistema biodiesel os arcos são mais discretos devido à alta resistividade do meio (Figura 6).

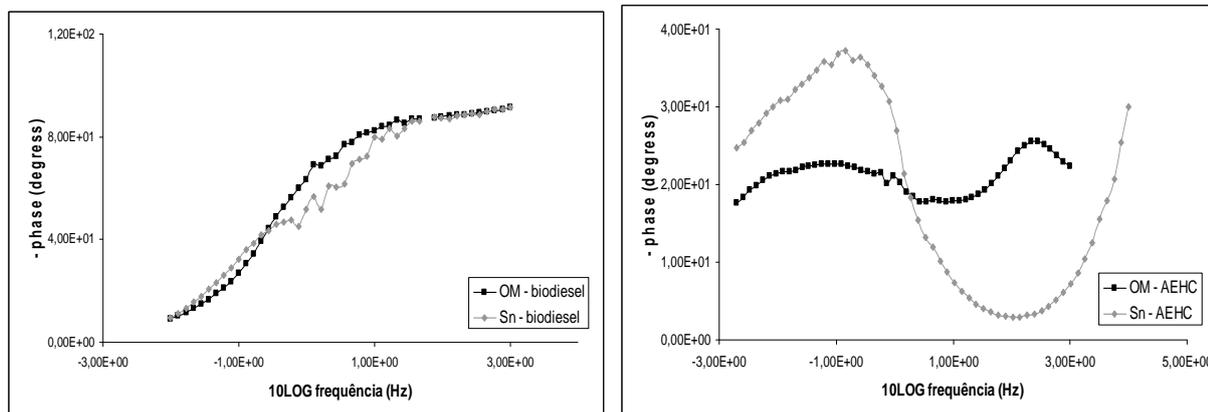
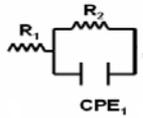
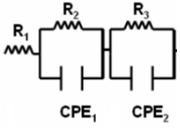


Figura 6. Diagrama de Bode para os sistemas combustíveis AEHC e biodiesel.

Para a obtenção da resistência à polarização (R_p) de cada espectro, foi associado um circuito elétrico equivalente com resistência da solução (R_1) em série com as resistências interfaciais (R_2 e R_3), e em paralelo com suas respectivas capacitâncias. Como o substrato possui apenas um arco capacitivo, foi associado um circuito equivalente com a resistência da solução (R_1) em série com a resistência interfacial (R_2), e em paralelo com a dupla camada elétrica não ideal capacitiva [$Z_{CPE} = (1/Cw)^n$]. A eficiência do revestimento foi determinada pela razão

entre o R_p do revestimento e do substrato em cada meio. Os resultados estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Valores da resistência à polarização dos sistemas

SISTEMAS	CIRCUITO EQUIVALENTE	R_p (Ω)	Eficiência do revestimento
Substrato /AEHC		$1,32 \times 10^5$	---
Substrato / biodiesel		$2,9 \times 10^9$	---
OM/AEHC		$2,25 \times 10^6$	17,04
Sn/AEHC		$1,38 \times 10^6$	10,22
OM/biodiesel		$5,44 \times 10^9$	1,87
Sn/biodiesel		$3,48 \times 10^9$	1,20

Os sistemas contendo biodiesel mostram uma maior resistência à polarização que nos sistemas contendo AEHC, independentemente do substrato estar revestido ou não. Os valores de R_p são, pelo menos, 2100 vezes maiores. Essa elevada resistência demonstra a grande resistividade do meio.

Quando são comparados os tipos de revestimento, observa-se que os tanques com revestimento organometálico são, em torno, de 1,5 vezes mais resistentes que os tanques com revestimento estanhado.

4 CONCLUSÕES

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi capaz de diferenciar a resistência à corrosão dos dois tipos de revestimentos utilizados em tanques automotivos.

O revestimento organometálico é mais resistente à corrosão que o tradicional revestimento estanhado em qualquer um dos meios combustíveis.

O biodiesel de soja é menos agressivo que o AEHC, provavelmente devido à sua alta resistividade comprovada pelo resultado nulo de condutividade elétrica.

A substituição dos tanques com revestimento estanhado, que geram mais resíduos durante a sua produção, pelos tanques com revestimento organometálico é indicada.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Ensaio de Combustíveis da UFMG, pelos ensaios dos biocombustíveis. Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas micrografias e EDS. À Petrobrás pelos biocombustíveis. À Escola de Engenharia da UFMG.

REFERÊNCIAS

- 1 CURI, D. Gestão ambiental – Pearson Education do Brasil. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.
- 2 OLIVEIRA, L.B. e COSTA, A.O. Biodiesel, uma experiência de desenvolvimento sustentável. IVIG/COPPE/UFRJ, 2001.
- 3 PERES, J. R. R. Oleaginosas para biodiesel: situação e potencial. O Futuro da Indústria: Biodiesel, Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior. Brasília, 2006.

- 4 SUZUKI, C. E. Estudo comparativo de alternativas para o desenvolvimento, projeto e fabricação de tanques combustíveis para automóveis de passageiros dentro da General Motors do Brasil. Dissertação. Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2007.
- 5 NBR 10891 Álcool etílico hidratado - Determinação do pH - Método potenciométrico
- 6 NBR10547 Etanol combustível - Determinação da condutividade elétrica
- 7 ASTM D130 Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test
- 8 AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 7, de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008.
- 9 AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012.