



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITECNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SAIONARA LUNA

**DESENVOLVIMENTO DE ADITIVOS NATURAIS PARA APRIMORAMENTO DAS
PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES E ANTICORROSIVAS DO BIODIESEL DE
SOJA**

Salvador-BA
2023

SAIONARA LUNA

**DESENVOLVIMENTO DE ADITIVOS NATURAIS PARA APRIMORAMENTO DAS
PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES E ANTICORROSIVAS DO BIODIESEL DE
SOJA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadores: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza
Prof. Dr^a. Marilena Meira

Salvador-BA
2023

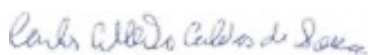
DESENVOLVIMENTO DE ADITIVOS NATURAIS PARA APRIMORAMENTO DAS PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES E ANTICORROSIVAS DO BIODIESEL DE SOJA

SAIONARA LUNA


Tese defendida e aprovada para obtenção do grau de doutora em Engenharia Química.

Salvador, em 20 de outubro de 2023.


Comissão examinadora:




Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Sousa.
(Orientador – UFBA)

Documento assinado digitalmente
 **GEORGE SIMONELLI**
Data: 06/11/2023 09:18:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. George Simonelli.
(Membro interno – UFBA)

Documento assinado digitalmente
 **GABRIELA SILVA CERQUEIRA**
Data: 08/11/2023 16:54:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr^a. Gabriela Silva Cerqueira.
(Membro aexterno – UFOB)

Documento assinado digitalmente
 **JOSE JORGE MENDES DE FREITAS**
Data: 08/11/2023 15:21:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Jorge Mendes de Freitas.
(Membro externo – IFBA)

Documento assinado digitalmente
 **MARCELO STROZI CILLA**
Data: 07/11/2023 12:52:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla.
(Membro externo ao programa – UFBA)

L961

Luna, Saionara.

Desenvolvimento de aditivos naturais para aprimoramento das propriedades antioxidantes e anticorrosivas do biodiesel de soja / Saionara Luna. – Salvador, 2023.

130f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Sousa.

Coorientadora: Profa. Dr^a. Marilena Meira.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2023.

1. Biodiesel. 2. Soja. 3. Aditivos. 4. Corrosão. 5. Estabilidade - oxidação. I. Sousa, Carlos Alberto Caldas de. II. Meira, Marilena. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 665.37

AGRADECIMENTOS

Agradecer primeiramente à Deus pelo dom da vida e concretização dos meus planos e sonhos, por mostrar e abrir meus caminhos na ciência, por me permitir alcançar esta etapa, sempre acreditando, com muita fé.

Agradecer a todos que contribuíram direta e indiretamente em todas as etapas da minha formação e agregaram valor a este estudo.

A minha família, por compreender que a distância é um mero detalhe quando se busca ir mais longe em prol de um bem maior. Por me incentivar a continuar mesmo diante das dificuldades, por estar ao meu lado mesmo distante e pelo apoio recebido nas horas de desafios.

À minha família baiana de coração os “Andrades” pelo carinho e aconchego recebido, por sempre estarem ao meu lado, dando incentivo, proporcionando horas de lazer, bem-estar e união. Especialmente à Mari, minha irmã de coração que a vida me presenteou, por seus “puxões de orelha”, dedicação e compromisso para o meu melhor desempenho profissional e pessoal.

Ao meu orientador, Dr. Carlos Caldas, pela atenção dispensada ao planejarmos e discutirmos as etapas do trabalho, dentro da sua visão de pesquisador.

À minha coorientadora, Dra. Marilena Meira, por sua atenção, dotada de sabedoria e ciência, que acreditou no meu potencial em pesquisa. E também ao IFBA – Simões Filho, BA pela estrutura e equipamentos disponibilizados para o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço de coração à Allard Monteiro do Amaral na instrumentação dos trabalhos laboratoriais do Núcleo de Tecnologia da Preservação e da Restauração – NTPR.

Ao corpo docente colaboradores da Pós-Graduação em Engenharia Química/UFBA em parceria com a UNIFACS, pela oportunidade e conhecimentos recebidos para minha formação neste estudo.

Ao Instituto Federal da Bahia, IFBA-DTMM-LCM – campus Salvador, BA no Laboratório de Caracterização de Materiais, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X, MEV/EDS, sob a orientação de Carina Soares.

À toda equipe LabLaser, Laboratório LabLaser IQ/UFBA pela análise de FTIR e Rancimat e ao LAMETCorr/Politécnica/UFBA, LEDMA/Politécnica/UFBA e aos amigos e companheiros de pesquisa que contribuíram para o aprendizado que construímos juntos.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

LUNA, S. **Desenvolvimento de aditivos naturais para aprimoramento das propriedades antioxidantes e anticorrosivas do biodiesel de soja.** 2023. 130f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica. Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, BA, 2023.

RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável e, quando de origem vegetal, funciona como um aliado na captura de CO₂, oriundo da queima dos combustíveis. Porém, é susceptível a contaminação por umidade, microrganismos, traços de metais e entre outras impurezas, alterando suas propriedades iniciais. Por exemplo, o uso do biodiesel degradado em contato com peças e estruturas metálicas dos sistemas automotivos, podem ocasionar a corrosão. Como solução são acrescentados aditivos com efeitos antioxidante e anticorrosivo para melhorar a qualidade desse combustível. O efeito dos aditivos na estabilidade oxidativa e resistência à corrosão dos metais em meio a biodiesel, vem sendo amplamente investigado pela literatura acadêmica. No entanto, há informações limitadas sobre o efeito de aditivos de origem natural, oriundos de extratos vegetais, no incremento da resistência à corrosão do metal no biodiesel. O presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito de aditivos multifuncionais tais como: extratos de alecrim, cúrcuma, gengibre, quebra-pedra e tomilho, adicionados ao biodiesel de soja (B100) em relação a corrosão e estabilidade oxidativa em contato com aço carbono (AISI 1020) puro, revestido com zinco por eletrodeposição e o mesmo revestimento imerso em ácido oxálico. O efeito dos aditivos na resistência à corrosão do aço foi avaliado por testes de imersão em B100 a 25 °C, ensaios eletroquímicos, difração de raios-X (DRX) e por microscopia óptica e eletrônico de varredura (MEV). O estudo dos aditivos na estabilidade oxidativa foi realizado através da obtenção do período de indução (PI) pelo método Rancimat. Os resultados obtidos indicam que os aditivos analisados aumentam a estabilidade oxidativa do biodiesel, bem como atuam como inibidores de corrosão. O extrato de cúrcuma foi o melhor aditivo em relação à estabilidade oxidativa, causando um aumento de 92% no período de indução do biodiesel. Já relacionado a corrosão, o extrato de gengibre foi o que apresentou melhor desempenho na média geral, onde para o substrato de aço obteve um incremento de 55,8% na eficiência de corrosão, no aço com revestimento de zinco obteve 94% e com tratamento no ácido oxálico obteve 95,6%. Conclui-se que o efeito dos aditivos na estabilidade oxidativa e na inibição da corrosão está relacionado à existência de oxigênio e a compostos fenólicos presentes na estrutura molecular das substâncias naturais.

Palavras-chave: Biodiesel. Aditivos. Corrosão. Estabilidade oxidativa.

LUNA, S. **Development of natural additives to improve antioxidant and anti-corrosion properties of soybean biodiesel.** 2023. 130f. Thesis (Doctor in Chemical engineering) - School Polytechnic. Federal University of Bahia - UFBA, Salvador, BA, 2023.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable fuel and, when of vegetable origin, works as an ally in capturing CO₂, arising from the burning of fuels. However, it is susceptible to contamination by air humidity, microorganisms, traces of metals and other impurities, altering its initial properties. For example, the use of degraded biodiesel in contact with metal parts and structures of automotive systems can cause corrosion. As a solution, additives with antioxidant and anticorrosive effects are added to improve the quality of this fuel. The effect of additives on the oxidative stability and corrosion resistance of metals in biodiesel has been widely investigated in academic literature, but there is limited information on the effect of additives of natural origin, from plant extracts, on increasing the corrosion resistance of metal in biodiesel. The present work aims to investigate the effect of multifunctional additives such as: extracts of rosemary, turmeric, ginger, stonebreaker and thyme, added to soy biodiesel (B100) in relation to corrosion and oxidative stability in contact with carbon steel (AISI 1020) pure, coated with zinc by electrodeposition and the same coating immersed in oxalic acid. The effect of additives on the corrosion resistance of steel was evaluated by immersion tests in B100 at 25 °C, electrochemical tests, X-ray diffraction (XRD), optical and scanning electron microscopy (SEM). The study of additives on oxidative stability was carried out by obtaining the induction period (IP) using the Rancimat method. The results obtained indicate that the additives analyzed increase the oxidative stability of biodiesel, in addition to acting to inhibit corrosion. Turmeric extract was the best additive in relation to oxidative stability, causing a 92% increase in the biodiesel induction period. Regarding corrosion, the ginger extract was the one that presented the best performance in the general average, where for the steel substrate it obtained an increase of 55.8% in corrosion efficiency, in the steel with zinc coating it obtained 94% and with treatment in oxalic acid it obtained 95.6%. It is concluded that the effect of additives on oxidative stability and corrosion inhibition is related to the existence of oxygen and phenolic compounds present in the molecular structure of natural substances.

Keywords: Biodiesel. Additive. Corrosion. Oxidative stability.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Comparativo dos valores de alguns antioxidantes sintéticos e naturais.	22
Quadro 2 – Principais aditivos e funções.	43
Quadro 3 – Classificação, mecanismo de ação e principais antioxidantes.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matriz energética mundial em 2020.	24
Tabela 2 – Especificação do biodiesel proposto pela ANP 2014 e 2023.	27
Tabela 3 – Especificações e composição química do aço carbono de baixo teor.	32
Tabela 4 – Limite máximo dos antioxidantes em alimentos.	50
Tabela 5 – Estratégias de busca utilizadas nas bases de dados científicas e tecnológicas definidas.	53
Tabela 6 – Procedência dos reagentes e biomassa utilizados na obtenção do biodiesel de soja e dos aditivos oriundos de extratos vegetais.	60
Tabela 7 – Estrutura química dos principais compostos fenólicos presentes nos extratos vegetais.	61
Tabela 8 – Lista dos reagentes utilizadas na determinação da acidez total do biodiesel de soja.	64
Tabela 9 – Lista de reagentes utilizados para determinar o índice de peróxido do biodiesel de soja.	67
Tabela 10 – Procedência, pureza e concentração dos reagentes utilizados no preparo do banho eletrolítico.	69
Tabela 11 – Procedência, pureza e concentração dos reagentes utilizados no preparo do banho de ácido oxálico.	71
Tabela 12 – Parâmetros físico-químicos do biodiesel de soja produzido recentemente (0 dias) e após 90 dias de armazenamento.	77
Tabela 13 – Valores do período de indução (PI) de B100 na ausência e presença de diferentes aditivos e eficiência de estabilidade oxidativa (η) a 110 °C.	79
Tabela 14 – Índice de peróxido em amostra de B100 e amostras de B100 com aditivos.	81
Tabela 15 – Valores médios da eficiência de inibição de corrosão (η) destes aditivos em aço carbono em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do processo de eletrodeposição.....	36
Figura 2 – Estrutura química dos antioxidantes sintéticos.	50
Figura 3 – Prospecção tecnológica realizada nas plataformas Web of Science e Scopus, utilizando as palavra-chaves presentes na Tabela 5.	55
Figura 4 – Prospecção tecnológica realizada na plataforma Espacenet®, utilizando as palavra-chaves presentes na Tabela 5.....	56
Figura 5 – Relação entre países depositantes e a finalidade do aditivo.....	58
Figura 6 – Ilustração do método de extração Soxhlet.	60
Figura 7 – Ilustração do viscosímetro MCR 501 Anton Paar.....	62
Figura 8 – Imagem ilustrativa do titulador coulométrico C20 Mettler Toledo.	63
Figura 9 – Imagem ilustrativa do titulador potenciometrico automático T50 Mettler Toledo.	65
Figura 10 – Corpo de prova de face retangular.	70
Figura 11 – Imagem do circuito para eletrodeposição utilizado na obtenção de depósito de zinco.	71
Figura 12 – Modelo de célula eletroquímica de três eletrodos utilizada na determinação da curva de polarização.	75
Figura 13 – Ação dos constituintes antioxidantes dos extratos de (a) cúrcuma, (b) tomilho e (c) gengibre.....	81
Figura 14 – Taxa de corrosão do aço carbono imersos em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.....	83
Figura 15 – Aspectos de cupons de aço carbono observados por microscopia de óptica antes e após imersão em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.	84
Figura 16 – Padrões de DRX de superfícies de substrato de aço carbono após imersão em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.	85
Figura 17 – Micrografias SEM do substrato de aço carbono imersão em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.	88
Figura 18 – Espectro de EDS de corpo de prova de aço carbono 1020 imerso em B100 na ausência e presença e diferentes aditivos.	89
Figura 19 – Taxa de corrosão de revestimentos de zinco (Zn) e revestimento de Zn tratado em solução de ácido oxálico (ZnOx) imersos em biodiesel na ausência e presença de diferentes aditivos.	91

Figura 20 – Eficiência de inibição de corrosão em B100 com aditivos sobre revestimento de zinco (Zn) e o revestimento de Zn tratado em solução de ácido oxálico (ZnOx).	92
Figura 21 – Taxa de corrosão após imersão em B100 na ausência e presença do extrato de gengibre como aditivo.	93
Figura 22 – Curvas de polarização potenciodinâmica em B100 de revestimento de Zn (Zn) e o revestimento de Zn tratado em solução de ácido oxálico (ZnOx).	94
Figura 23 – Difratoogramas de DRX do revestimento de zinco (Zn) e do revestimento de Zn tratado em solução de ácido oxálico (ZnOx), antes e após imersão em B100.	96
Figura 24 – Micrografias SEM de revestimentos de zinco (Zn) e do revestimento tratado em solução de ácido oxálico (ZnOx) antes e após imersão em B100.	98
Figura 25 – Micrografias SEM do revestimentos de zinco em solução oxálica (ZnOx) imersos em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.	99

LISTA DE SÍMBOLOS

BHT – Butil-hidroxitolueno

C – Carbono

CO₂ – Dióxido de carbono

EDA – Etilenodiamina

EDTA – Ácido Etileno Diamino Tetra Acético

Fe – Ferro

Fe(OH)₂ – Hidróxido de ferro II

FeCO₃ – Carbonato de ferro

H – Hidrogênio

H₂CO₃ – Ácido carbônico

H₂O – água

H₂O₂ – Dióxido de hidrogênio

H₃BO₃ – Ácido bórico

KCl – Cloreto de potássio

KOH – Hidróxido de potássio

Mn – Manganês

N – Nitrogênio

NaOH – Hidróxido de sódio

nBA – n-butilamina

O – Oxigênio

O₂ – Oxigênio

-OH – Hidroxila

P – Fósforo

PG – Propilgalato

PY – Pirogalol

S – Enxofre

TBA – Álcool Butílico Terciário

TBHQ – Terc-butil-hidroquinona

ZnCl₂ – Cloreto de zinco

ZnCO₃ – Carbonato de zinco

Zn-Fe – Liga de zinco-ferro

Zn-Ni – Liga de zinco-níquel

Zn-Ni P – Zinco-Níquel-Fósforo

ZnO – Óxido de zinco

ZnS – Sulfeto de zinco

ZnSO₄ – Sulfato de zinco

LISTA DE ABREVIACOES

B100 – Biodiesel puro

B2 – 2% de Biodiesel em diesel

B20 – 20% de Biodiesel em diesel

B3 – 3% de Biodiesel em diesel

B30 – 30% de Biodiesel em diesel

B4 – 4% de Biodiesel em diesel

B5 – 5% de Biodiesel em diesel

h – Horas

L – Litros

mL – mililitro

mmL – mili-mililitro

ppm – Parte por milhão

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Norma Técnica
Abraco – Associação Brasileira de Corrosão
AGL – Ácidos Graxos Livres
AISI – American Iron and Steel Institute-EUA
ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM – American Society for Testing and Materials
CNPE – Conselho Nacional de Política Energética
DRX – Difração de Raios X
EAA – Espectrometria de absorção atômica
 E_{corr} – Taxa de corrosão
EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva
EUA – Estados Unidos da América
ISO – Organisation for International Standardisation
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MO – Microscopia Óptica
NBR – Norma Técnica
OBPA – Octilato butilato difenil amina
PI – Período de Indução
PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RANP – Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
SAE – Society of Automotive Engineers

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	23
2.1.	OBJETIVO GERAL	23
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3.	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	24
3.1.	BIODIESEL	25
3.2.	ADITIVOS NATURAIS.....	29
3.3.	AÇO CARBONO.....	31
3.4.	DEPÓSITO DE ZINCO.....	33
3.5.	TRATAMENTO DE CONVERSÃO QUÍMICA NO ÁCIDO OXÁLICO	38
3.6.	CORROSÃO METÁLICA PROVOCADA PELO BIODIESEL.....	40
	3.6.1. Anticorrosivos	43
3.7.	ESTABILIDADE OXIDATIVA	45
	3.7.1. Antioxidantes	47
	3.7.2. Classificação e mecanismo de ação dos antioxidantes.....	48
	3.7.3. Efeitos dos antioxidantes no biodiesel	51
3.8.	PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA E CIENTÍFICA.....	52
	3.8.1. Mapeamento Científico	55
	3.8.2. Mapeamento Tecnológico	55
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1.	OBTENÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA E DOS ADITIVOS	59
4.2.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE SOJA	62
	4.2.1. Viscosidade cinemática de líquidos opacos e transparentes (ASTM D445-15a).....	62
	4.2.2. Determinação de água em combustíveis por titulação Karl Fisher coulométrica (ASTM D6304-16)	62
	4.2.3. Acidez total por titulação potenciométrica (ASTM D664-11a).....	64
	4.2.4. Determinação da estabilidade oxidativa por teste acelerado de oxidação Rancimat (EN14112).....	65
	4.2.5. Determinação do índice de peróxido do biodiesel de soja.....	66
4.3.	PREPARO DOS CORPOS DE PROVA	68
	4.3.1. Corpo de prova constituído pela chapa de aço.....	68
	4.3.2. Preparo do corpo de prova constituído pelo depósito de zinco.....	69

4.4.	ANÁLISE DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO.....	72
4.4.1.	Perda de Massa.....	72
4.4.2.	Eficiência do Inibidor de Corrosão	73
4.5.	ANÁLISE MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE CORROÍDA	73
4.5.1.	Microscopia Óptica (MO)	73
4.5.2.	Difração de Raios X (DRX)	74
4.5.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	74
4.6.	ENSAIO ELETROQUÍMICO – CURVA DE POLARIZAÇÃO.....	75
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA DE ACORDO COM SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	77
5.2.	EFEITO DE ADITIVOS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL DE SOJA.....	78
5.2.1.	Avaliação do efeito dos aditivos através do método Rancimat.....	78
5.3.	EFEITO DOS ADITIVOS NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO NO BIODIESEL DE SOJA.	82
5.3.1.	Avaliação da resistência a corrosão através dos resultados de perda de massa ..	82
5.4.	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLOGICA DO AÇO CARBONO 1020.....	84
5.4.1.	Análise dos corpos de prova através de microscopia óptica após imersão no biodiesel	84
5.4.2.	Análise dos corpos de prova através de difração de raios-X após imersão no biodiesel	85
5.4.3.	Análise do substrato de aço carbono através de MEV e EDS após imersão no biodiesel	88
5.5.	ADITIVOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO	90
5.6.	EFEITO DO TRATAMENTO DE CONVERSÃO QUÍMICA EM ÁCIDO OXÁLICO E DE DIFERENTES ADITIVOS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO EM BIODIESEL DE SOJA.....	91
5.6.1.	Taxa de corrosão obtida através de medições de perda de massa.....	91
5.6.2.	Medições de polarização potenciodinâmica.....	94
5.7.	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO AÇO GALVANIZADO	95

5.7.1. Análise dos corpos de prova galvanizado através de difração de raios-X após imersão no biodiesel de soja.....	95
5.7.2. Análise dos corpos de prova galvanizado através de MEV e EDS após imersão no biodiesel de soja	98
5.8. DISCUSSÃO DO EFEITO DO TRATAMENTO DE CONVERSÃO NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO	99
6. CONCLUSÃO	104
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	106
REFERÊNCIAS	107
ANEXO A	123

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é obtido pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou lipídios animais com metanol ou etanol, em geral, na presença de catalisadores básicos, como hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH). Por meio dessa reação, a matéria-prima é transformada em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constituem o biodiesel. O óleo de soja é uma das principais matérias-primas utilizadas para a obtenção do biodiesel cerca de 90% do biodiesel no Brasil é obtido a partir desse óleo (BELTRÃO e OLIVEIRA, 2008). No processo de obtenção do biodiesel a partir do óleo de soja, obteve-se uma conversão de 97,5% do óleo em ésteres metílicos. Nesse processo, foi testado seu consumo em um gerador de energia elétrica e, estimou-se uma perda de 10%, que tende a ser reduzida com a recuperação do etanol e a comercialização do glicerol, podem tornar o processo viável (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005).

O biodiesel de soja tem a vantagem de ser ecologicamente correto e é obtido a partir de uma oleaginosa de alto rendimento. No entanto, o biodiesel de soja oxida com muita facilidade, pois contém em sua composição ácidos graxos insaturados como os ácidos linolênico, palmítico, oleico e linoleico que são facilmente oxidados, formando compostos de degradação do óleo, como ácidos livres, álcoois e peróxidos (DUNN, 2000; FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005).

A baixa estabilidade oxidativa e a corrosão causada pelo biodiesel em componentes automotivos podem causar danos significativos ao veículo, inviabilizando seu uso. A degradação do biodiesel devido à sua oxidação ocorre ao longo do tempo durante o armazenamento e a oxidação é acelerada pela exposição ao ar (presença de água e oxigênio), condições ambientais (calor e luz), ataque de microrganismos e metais de materiais automotivos e contêineres (FERNANDES et al., 2013; KAMALESH e PURNANAND, 2015).

A oxidação do biodiesel ocorre pelo processo de adição de oxigênio e/ou remoção de hidrogênio da cadeia carbônica, produzindo hidroperóxidos, peróxidos e ácidos carboxílicos (PANTOJA et al., 2013; PULLEN e SACEED, 2014; JAKERIA, FAZAL e HASCEB, 2014). O biodiesel oxidado apresenta maior viscosidade devido à ocorrência de uma reação de polimerização envolvendo ligações duplas, que em etapas posteriores levam à formação de hidroperóxidos. Estes podem produzir materiais insolúveis, como gomas e sedimentos que podem obstruir os filtros de combustível (MONYEM e VAN GERPER, 2001).

O aumento da viscosidade leva a uma fraca atomização do combustível e, conseqüentemente, o biodiesel entra no cárter, o que pode causar falha no motor (SALUJA, KUMAR e SHAM, 2016). No estado oxidado verificou-se que o biodiesel aumenta a emissão de substâncias orgânicas prejudiciais à saúde humana como acroleína, formaldeído e acetaldeído, além de aumentar as emissões de NO_x (KARAVALAKIS, BAKEAS e STOURNAS, 2010; VARATHARAJANA e CHERALATHAN, 2012). A oxidação do biodiesel também pode causar corrosão de componentes do sistema de injeção de combustível devido à elevação da acidez e à presença de hidroperóxidos resultantes da oxidação (MONYEM e VAN GERPER, 2001).

Sabe-se que o biodiesel provoca corrosão dos componentes metálicos dos sistemas de combustível do motor e que é mais corrosivo que o diesel de petróleo (KAMALESH e PURNANAND, 2015). A maior corrosividade do biodiesel é atribuída principalmente ao fato dele absorver maior quantidade de água da atmosfera e possui maior condutividade elétrica do que o diesel de petróleo. A maior condutividade elétrica favorece a reação de oxirredução, tornando o processo corrosivo mais intenso. O biodiesel é higroscópico e após longo armazenamento pode hidrolisar a ligação éster dando origem à formação de ácidos graxos livres (AGL) que possuem características corrosivas (SGROI et al., 2005).

Com a adição de antioxidantes ao biodiesel é possível aumentar sua estabilidade oxidativa e reduzir sua corrosividade. Os aditivos antioxidantes não interrompem completamente a oxidação, mas inibem significativamente esse processo. Esse efeito é atribuído à doação de átomos de hidrogênio ou elétrons do antioxidante para o radical livre (principalmente o radical peroxil) neutralizando assim a reação de oxidação. A liberação de átomos de hidrogênio é geralmente a partir dos grupos OH e/ou NH presentes no aditivo (VARATHARAJANA e PUSHPARANIB, 2018; JAIN e SHARMA, 2010).

Aditivos fenólicos sintéticos, como pirogalol (PY), tertbutilhidroquinona (TBHQ), hidroxitolueno butilado (BHT) e propilgalato (PG) têm sido utilizados como antioxidantes no biodiesel e têm demonstrado efeito satisfatório (ARAÚJO et al., 2009). No entanto, os antioxidantes artificiais são relativamente caros e geralmente são tóxicos, não biodegradáveis e obtidos a partir de matérias-primas não renováveis. A utilização de antioxidantes naturais no biodiesel é, portanto, interessante. No entanto, pouca atenção tem sido dada ao uso de antioxidantes naturais no biodiesel (LAWANA et al., 2018) até agora. Isso porque é recente a preocupação em utilizar produtos não poluentes e biodegradáveis obtidos por meio de matérias-primas renováveis, como ocorre com os antioxidantes naturais (LAU et al., 2023). Pesquisas são necessárias para avaliar o uso de aditivos naturais e testar sua eficácia.

Um dos aditivos naturais mais promissores para uso como antioxidante no biodiesel é o extrato de cúrcuma, que possui compostos fenólicos. Verificou-se que a adição deste extrato aumenta o período de indução de oxidação do biodiesel de soja em até 83% (SOUSA et al., 2014). Outro estudo sobre o efeito antioxidante (CASTILHO et al., 2021) como aditivo natural, os resultados indicam, pelo menos em princípio, que a casca do fruto de *Myrciaria jabuticaba* pode ser aproveitada para a recuperação de moléculas antioxidantes, inclusive compostos fenólicos. Em outro estudo, a adição do extrato de casca de jabuticaba aumentou o período de indução do biodiesel em relação à amostra controle e diminuiu as constantes de velocidade em cada temperatura avaliada (CLEMENTE et al., 2023).

O aço carbono é o material mais utilizado na fabricação de equipamentos e tubulações como linha de alta pressão, tanque de alimentação, válvula de entrada e exaustão (FERNANDES et al., 2013) para manuseio de biodiesel. A corrosão do aço carbono não ocorre no biodiesel puro, porém, a presença de moléculas de enxofre, compostos ácidos ou água pode causar ataque químico (FAZAL, HASEEB e MASKUJI, 2010). O ácido carbônico (H_2CO_3) formado a partir da adsorção de gás carbônico (CO_2), oxigênio (O_2) e água (H_2O) no biodiesel atua como corrosivo no aço (HOAN, TABATABEI e AGHBASHLO, 2019).

Em relação ao efeito da presença de água na corrosão do aço carbono no biodiesel, também tem sido sugerido (WANG, JENKINS e REN, 2012) que gotas de água em contato com a superfície do aço causam a presença de uma célula de corrosão por aeração diferencial. De acordo com esse mecanismo, as reações anódicas ocorrem na superfície do aço em contato com a parte central da gota de água, enquanto a reação catódica ocorre na interface água-biodiesel devido à maior concentração de oxigênio nessa região.

Em contato com o biodiesel, a corrosão do aço carbono está relacionada à reação de oxidação do Fe a Fe^{2+} no ânodo e no cátodo à reação de redução do oxigênio na presença de água. Como resultado da reação dos íons Fe com O_2 , CO_2 e H_2O , são formados produtos de corrosão à base de óxidos, hidróxidos e carbonatos de Fe (JIN et al., 2015; FAZAL, HASEEB e MASJUKIN, 2011). Enquanto óxidos e hidróxidos estão presentes no diesel de petróleo, a presença dos compostos $FeCO_3$ e $Fe_2O_2CO_3$ também ocorre no biodiesel, formado a partir da reação de ácidos graxos insaturados com a superfície do aço (JIN et al., 2015). As reações químicas para a formação de $FeCO_3$ são apresentadas nas Reações 1 e 2 (CURSARU et al., 2014).



Foi proposto que a formação de $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ocorre através da reação química entre H_2CO_3 e $\text{FeO}(\text{OH})$, que é produzida através da reação redox entre Fe , O_2 e H_2O_2 . Com a formação de produtos de corrosão, principalmente ferrugem do ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), a reação anódica é parcialmente bloqueada, porém, o álcali residual no biodiesel interage com produtos de corrosão o que resulta na deterioração da qualidade do biodiesel (WANG, JENKINS e REN, 2012).

O mecanismo de inibição da corrosão do aço carbono no biodiesel está relacionado com a adição de inibidores de corrosão a este combustível. Os aditivos inibidores de corrosão não inibem totalmente a corrosão causada pelo biodiesel aos componentes metálicos do motor, mas reduzem a corrosão aumentando a vida útil dos componentes metálicos (BENTISS et al., 2004). Esse efeito dos aditivos é atribuído principalmente à formação de filmes de monocamada adsorvidos na interface metal-solução, o que impede maior interação entre o metal e o biodiesel (FAZAL et al., 2016) e também devido à possível reação entre o aditivo e o produto de oxidação, com a consequente redução da característica corrosiva do biodiesel.

Os aditivos que atuam como inibidores de corrosão no biodiesel são geralmente compostos orgânicos contendo compostos heterocíclicos, grupo hidroxila, átomos de nitrogênio e oxigênio, cujos elétrons livres formam uma ligação com a superfície do metal. Na proteção contra a corrosão do aço carbono no biodiesel em geral é utilizada aditivos contendo o grupo hidroxila, como hidroxitolueno butilado (BHT), terc-butilamina (TBA), terc-butilhidroquinona (TBHQ), pirogalol (PY) e propil galato (TG) (FAZAL et al., 2016; SANTANA, MEIRA e TENTARDINI, 2015).

O aditivo TBA é um dos inibidores de corrosão mais eficientes, cerca de 86,5% de eficiência para aço carbono e ferro fundido usando 250 ppm de TBA em biodiesel de palma (FAZAL et al., 2016). Este efeito do TBA é atribuído à presença do grupo amina em sua estrutura, o que possibilita a formação de uma película protetora contra a corrosão. A presença dos átomos de N no TBA forma uma ligação com a superfície do metal, permitindo assim a formação de uma camada protetora de hidrato de nitrato de ferro.

Verificou-se que a adição de BHT a uma mistura de 20% biodiesel em diesel resulta em uma inibição da corrosão do aço carbono de cerca de 95% (DEYAB, 2016a). O efeito do BHT é atribuído à presença do par de elétrons livres do grupo -OH através do qual as moléculas do aditivo são adsorvidas na superfície do metal. A maior resistência à corrosão do biodiesel aditivado com BHT, também é atribuída à inibição da oxidação do biodiesel. No

entanto, no biodiesel de palma verificou-se que o BHT não é significativamente eficaz no aumento da resistência à corrosão (FAZAL et al., 2016).

O efeito dos aditivos na inibição da corrosão do aço carbono imerso em biodiesel de soja foi estudado e verificou-se que o galato de propila foi o produto mais eficaz (83% de eficácia) seguido do ácido esteárico (75%) e beta-caroteno (62%) (SANTANA, MEIRA e TENTARDINI, 2015). Este efeito é atribuído ao desempenho dos aditivos como antioxidantes no biodiesel retardando a formação de radicais livres com a consequente redução da corrosividade do biodiesel.

Em relação ao efeito do PY na inibição da resistência à corrosão do aço, verificou-se que este aditivo reduz a corrosão do aço carbono em biodiesel de óleo de palma (FAZAL et al., 2017). Esse efeito é atribuído à presença do grupo hidroxila que, além de possuir atividade antioxidante, atua como sequestrador de radicais livres.

Os componentes metálicos do sistema de combustível do motor que entram em contato com o biodiesel são feitos de vários materiais incluindo aço carbono, ferro fundido, ligas de cobre, aço inoxidável e aço galvanizado. O aço galvanizado é usado em linhas de combustível (CHANDRAN et al., 2018) e em tanques de combustível, incluindo transporte de biodiesel e tanques de armazenamento (KU et al., 2015). Isso significa que é importante realizar pesquisas que visem aumentar a resistência à corrosão desses materiais em biodiesel. Estudos sobre a resistência à corrosão de metais no biodiesel de diferentes fontes mostraram que a taxa de corrosão do zinco é menor que a do cobre, mas é maior do que a de alumínio e aço inoxidável (KU et al., 2015; SYLVESTER, ADAMS e OKORO, 2015). Também foi relatado que o aço galvanizado pode ser usado em um tanque de armazenamento de mistura contendo até 20% v / v biodiesel (B20), por um longo período de tempo. No entanto, para uma maior porcentagem de biodiesel a quantidade de zinco dissolvida do revestimento de zinco faz com que o biodiesel se deteriore e o recipiente de armazenamento deve ser feito de aço inoxidável (KU et al., 2015).

O uso de inibidores de corrosão e tratamento de conversão química pode tornar as superfícies de zinco mais resistentes à corrosão e pode aumentar significativamente a resistência à corrosão de aço galvanizado em contato com o biodiesel. Aditivos usados como inibidores de corrosão em biodiesel são geralmente compostos orgânicos sintéticos, como álcool butílico terciário (TBA), terc-butilhidroquinona (TBHQ), hidroxitolueno butilado (BHT) e galato de propilo (FAZAL et al., 2016; DEYAB, 2016a; FERNANDES et al., 2013). Esses aditivos são geralmente usados para proteger o aço e o ferro fundido contendo grupos hidroxila, cujos elétrons livres formam uma ligação com a superfície do metal. Alguns

aditivos inibidores de corrosão, como TBHQ e BHT, também atuam como antioxidantes, aumentando a estabilidade do biodiesel.

Verificou-se que a adição de TBHQ ao biodiesel de soja inibe a dissolução do zinco, indicando que esse aditivo atua como um inibidor de corrosão para o aço galvanizado (FERNANDES et al., 2013). Observou-se também que este aditivo atua como antioxidante aumentando a estabilidade à oxidação do biodiesel puro. O efeito da adição de TBHQ no aumento da resistência à corrosão do zinco é atribuído à possível formação de uma película protetora na superfície do zinco. Este efeito também é atribuído à reação do aditivo com os produtos de oxidação do biodiesel com a consequente redução do caráter corrosivo do biodiesel. No entanto, não está claro como os produtos de corrosão do zinco podem ser afetados pela possível interação com aditivos.

Uma alternativa ao TBHQ, bem como a outros aditivos orgânicos sintéticos, é o uso de aditivos orgânicos naturais como inibidores de corrosão. Além de serem mais baratos, esses aditivos são biodegradáveis e não tóxicos no biodiesel. Verificou-se que o cardenal, um composto natural extraído do líquido da casca da castanha de caju (CNSL), e o extrato de alecrim atuam como inibidores de corrosão para a liga de alumínio 5052 H32 e alumínio puro comercialmente disponível (Al(99,89%)), respectivamente, em biodiesel. O efeito do cardenol é atribuído à adsorção das moléculas desse composto nos sítios ativos da superfície metálica, atuando como um filme protetor contra a corrosão (DEYAB et al., 2019). A explicação para o efeito do extrato de alecrim (DEYAB, 2016b) baseia-se na adsorção dos componentes orgânicos desse composto na superfície metálica resultando na inibição das reações anódicas e catódicas. Além disso, foi sugerido que tanto as moléculas de cardenol quanto os componentes dos extratos de alecrim reduzem o comportamento corrosivo do biodiesel ao retardar a oxidação do biodiesel (AMORATI et al., 2001; SINGH, KORSTAD e SHARMA, 2012). Em um estudo anterior (SOUZA et al., 2021) descobriu-se que extratos de cúrcuma, alecrim, gengibre, cravo, tomilho e quebra-pedra atuam como inibidores de corrosão para aço e como antioxidantes em biodiesel de soja. Em relação ao zinco, verificou-se (FERNANDES, FERREIRA e SILVA, 2021) que o extrato de folha de amendoeira tropical atua como um agente inibidor de corrosão em biodiesel de soja, e esse efeito é atribuído à adsorção por fisissorção de compostos antioxidantes na superfície do zinco.

O tratamento de conversão química consiste na imersão do metal em uma solução de conversão por um certo período antes de expor o metal ao meio corrosivo para permitir a formação de produtos de corrosão que são mais resistentes à corrosão. O tratamento de conversão mais conhecido é a camada de conversão de cromato, mas este método foi

gradualmente abandonado devido à sua alta toxicidade com teor de Cr (VI) (REINHARD, RADTKE e RAMME, 1992). No entanto, foi relatado (FERREIRA et al., 2018) que a conversão do depósito de Zn para uma solução de ácido oxálico 0,1 M (imersão por 5 minutos), que é uma solução não tóxica, aumenta a resistência à corrosão do revestimento em solução de NaCl. Esse efeito é atribuído principalmente à formação de uma camada de oxalato de zinco que atua como base de ancoragem para uma camada de simonkolleita ou hidróxido de cloreto de zinco hidratado ($Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$), que atua como um filme protetor. Por outro lado, é necessário que o zinco seja submetido a um longo tempo de exposição na solução de cloreto (em torno de 120 horas de imersão na solução de NaCl 0,1 M) para que a presença da simonkolleita seja eficaz na proteção contra a corrosão.

O biodiesel geralmente não contém cloreto, o que implica que a simonkolleita não se formaria na superfície do revestimento de zinco em contato com o biodiesel. No entanto, existem outros produtos de corrosão que podem atuar como protetores de corrosão. É interessante analisar se a presença de uma camada de oxalato de zinco poderia favorecer o aumento da resistência à corrosão no biodiesel, pois atua como base de ancoragem para produtos de corrosão, inclusive produtos resultantes da dissolução dessa camada.

A ação do TBHQ como inibidor de corrosão em biodiesel tem sido estudada em aço galvanizado imerso em biodiesel de soja (FERNANDES et al., 2013). Este efeito é atribuído tanto a uma possível formação de uma camada protetora na superfície do metal quanto a uma possível reação do aditivo com os produtos de oxidação do biodiesel resultando na redução da corrosividade do biodiesel.

Além dos fenóis sintéticos, aditivos naturais podem ser usados no biodiesel para servir a duas funções: inibidores de corrosão e antioxidantes.

A curcumina, ácido rosmarínico, timol, gingerol, eugenol e quercetina são compostos ativos de várias fontes vegetais. Em suas fórmulas estruturais há a presença de grupos OH, que podem possibilitar a ação desses compostos como antioxidantes (FAZAL, HASSEB e MASJUKIN, 2011; RIAL et al., 2020). Nos compostos de curcumina, ácido rosmarínico, gingerol e eugenol, o oxigênio está presente através do qual uma camada protetora pode ser formada na superfície do metal. Esses antioxidantes são obtidos de plantas cultivadas no Brasil e são facilmente encontrados. As plantas geralmente são cultivadas por pequenos agricultores, e o aumento da demanda por esses produtos pode beneficiar esses produtores. Além disso, como pode ser visto na Quadro 1, o custo dos aditivos naturais é geralmente inferior ao dos aditivos artificiais, com exceção da quercetina. Este quadro também mostra o custo de um litro de biodiesel contendo esses aditivos. No cálculo desses valores, foi

considerado um custo do biodiesel de R\$ 3,00 por litro e a densidade de 0,872 g/ml para o óleo de soja.

Quadro 1 – Comparativo dos valores de alguns antioxidantes sintéticos e naturais.

Antioxidante	Fabricante	Preço (R\$.kg⁻¹)	Preço do biodiesel com aditivo (1000 ppm) (R\$.L⁻¹)
Alecrim	Filadélfia	38,40	2,95
Tomilho	Filadélfia	44,20	2,96
Cravo	Filadélfia	78,60	2,98
Cúrcuma	Filadélfia	26,50	2,94
Quebra-pedra	Naturervas	133,33	3,04
Gengibre	Chás naturais	80,00	2,99
TBHQ	MasterSense	125,50	3,03
BHA	MasterSense	130,70	3,04
BHT	MasterSense	114,70	3,02

Embora os efeitos dos extratos da cúrcuma (RODRIGUES et al., 2020), alecrim e gengibre sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel tenham sido estudados anteriormente (SOUSA et al., 2014; OLIVEIRA, 2017; DEVI, DAS e DEKA, 2017), não está claro como a presença desses aditivos afeta a resistência à corrosão do aço no biodiesel. Em relação aos demais aditivos, até onde se sabe, o efeito desses aditivos na estabilidade oxidativa e corrosividade do biodiesel não está claro na literatura.

O presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito dos compostos orgânicos naturais que estão presentes nos extratos de cúrcuma, alecrim, cravo, gengibre, quebra-pedra e tomilho (curcumina, ácido rosmarínico, eugenol, gingerol, quercetina e timol) no que diz respeito a estabilidade oxidativa e a inibição da corrosão do biodiesel de soja. Adicionalmente, foi investigada a ação dos aditivos naturais na resistência à corrosão do aço carbono, no aço revestido e com o tratamento de conversão química em solução de ácido oxálico.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho visa desenvolver aditivos naturais para melhorar as propriedades físico-químicas do biodiesel de soja no que tange a estabilidade oxidativa e corrosividade.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Obter e avaliar aditivos naturais melhoradores das propriedades físico-químicas do biodiesel de soja;
- ❖ Verificar o efeito dos diferentes aditivos (antioxidantes) na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja considerando sua presença e ausência via Rancimat;
- ❖ Analisar a corrosividade a metais (aço AISI 1020, depósito de zinco e zinco imerso em ácido oxálico) provocada pelo biodiesel de soja considerando a presença e ausência de inibidores de corrosão pelos métodos da perda de massa e DRX;
- ❖ Visualizar o efeito da adição dos aditivos na morfologia do depósito de zinco, considerando também a sua conversão química em solução a 0,1 M de ácido oxálico, sua estrutura e arranjo dos grãos através de microscopia óptica e MEV-EDS.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

A matriz energética mundial é composta, principalmente, por combustíveis de fontes não renováveis, como o carvão, o petróleo e o gás natural.

O tipo de energia assinalada como “Outros” na Tabela 1, representa a energia solar, eólica e geotérmica correspondendo a 2,5%, fazendo o somatório com energia hidráulica e com a biomassa passam a corresponder a 15% do total de energias renováveis da matriz energética mundial.

Tabela 1 – Matriz energética mundial em 2020.

Tipo de energia	Porcentagem (%)
Carvão	26,8
Petróleo e derivados	29,5
Gás natural	23,7
Nuclear	5,0
Hidráulica	2,7
Biomassa	9,8
Outros	2,5

Fonte: BEN, 2020.

A matriz energética brasileira é muito diversificada e diferente da mundial. No Brasil, apesar do consumo de energia de fontes não renováveis ser maior do que o de fontes renováveis, ainda assim, quando comparada ao resto do mundo, a energia de fontes renováveis é mais consumida. Portanto, o consumo no Brasil consistiu em 51,6% não renovável e 48,4% de energia renovável e no mundo 85% não renováveis e 15% de energia renovável no ano de 2022 (BEN, 2023).

No Brasil, o uso da energia renovável está dividido em parcelas de 15,4 % derivados da cana-de-açúcar, 9 % lenha e carvão vegetal, 12,5 % hidráulica e 7,0 % de outras renováveis (biodiesel, biogás, eólica, solar e outras biomassas). A produção de biodiesel de 2019 para 2020, cresceu 8,7 % e a capacidade de produção 9,4 %. O setor também contribuiu para a inclusão social com 98,4% do volume comercializado sendo de Usinas com Selo Biocombustível Social, o que exige a inclusão de agricultores familiares na cadeia produtiva. Como mais de 70% da produção de biodiesel usa óleo de soja, é produzido mais farelo, fundamental para a indústria de proteína animal (MME, 2022).

3.1. BIODIESEL

A busca por melhores condições de vida marcou a evolução humana com o desenvolvimento de fontes de energia. E nesse percurso, cientistas e estudiosos enfrentam o desafio de desenvolver fontes de energia com reduzido ou nulo impacto ambiental. A revolução industrial revelou uma importante guinada na exploração da fonte de energia com o desenvolvimento de novas tecnologias e a produção em larga escala motivaram a busca por novos combustíveis. Primeiro o carvão se tornou indispensável no funcionamento dos primeiros motores movidos a vapor, isso no século XVIII e XIX. Logo depois, já no século XX, a popularização dos automóveis ampliou ainda mais a demanda internacional por combustíveis de alto desempenho. Dessa forma, os combustíveis fósseis (então somente empregados na obtenção do querosene) passaram a ser fonte de obtenção da gasolina. A partir da Segunda Guerra Mundial, essa mesma tendência transformou o diesel em um combustível de grande uso.

O biodiesel, no cenário atual, é obtido por óleos vegetais ou gorduras animais, na presença de um catalisador, resultando em ésteres de ácidos graxos e glicerol. Também pode ser obtido através do cultivo de microalgas (*Nannochloropsis sp*), pois possuem alto teor de óleo e excelentes características físico-químicas em sua composição (FRANCO, LÔBO e CRUZ, 2013). É considerado um combustível renovável (MONYEM e VAN GERPEN, 2001; COSTA NETO et al., 2000; ENCINAR et al., 2002). É inócuo ambientalmente devido à sua baixa toxicidade e alta biodegradabilidade, e é seguro para armazenar e manusear devido ao seu alto ponto de fulgor.

O biodiesel tem algumas vantagens quando comparado aos combustíveis derivados de petróleo, como por exemplo: liberar menor quantidade de gases poluentes, ser ecologicamente correto, é inodoro quando comparado aos outros combustíveis convencionais de petróleo. O biodiesel aumenta o número de cetano e pode reduzir o atraso da ignição em misturas com óleo diesel. Misturando óleo diesel com apenas 2-3% (vol) de biodiesel melhora as propriedades de lubricidade e anti-desgaste do combustível (ENCINAR et al., 2002; DUNN, 2012). No entanto, o biodiesel pode ser sensível à degradação oxidativa e térmica devido às estruturas químicas dos seus ésteres (SANTANA, MEIRA e TENTARDINI, 2015).

No Brasil, cerca de 80% do biodiesel produzido é de óleo de soja. O óleo de soja é constituído por triacilgliceróis (99%) e não-glicéridos, tais como os fitosteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatados (ANP, 2019; COSTA NETO et al., 2000; FRANCO e NGUYEN, 2011; JOSHI et al., 2011; CANDEIA et al., 2009). Os

triacilgliceróis são compostos por ácidos graxos (esteárico, palmítico, oleico, linoleico e os ácidos linolênicos) (PARENTE, 2003). Os principais ácidos graxos presentes no óleo de soja insaturado podem sofrer oxidação, formando os compostos de degradação de óleo como ácidos livres, cetonas, álcoois e peróxidos (DUNN, 2000; FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005). Embora o biodiesel de soja seja uma alternativa muito atraente, ele é susceptível a processos oxidativos, quando armazenado por períodos de pelo menos um mês.

O órgão regulador, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), no uso das suas atribuições legais, rege limites de diversos parâmetros para comercialização do biodiesel de qualidade, garantindo um bom desempenho do biocombustível e preço justo para o consumidor. A Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível nº 45 de 25.8.2014 (RANP) define o biodiesel como:

“Combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal” (ANP, 2014).

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira inicialmente com 2% (B2) em diesel oriundo de petróleo. Essa adição é regulamentada pela lei nº 11.097/2005, entre os anos de 2005 e 2007. O sucesso do programa fez o governo aumentar a mistura para 3% (B3) em meados do ano 2008, e no segundo semestre de 2009 para 4% (B4) e logo depois se antecipou e o B5 foi em janeiro de 2010. A ANP entendeu que essas antecipações mostraram o êxito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e a experiência acumulada no Brasil no que diz respeito a produção e utilização de biocombustíveis em larga escala (LACERDA et al., 2014). A partir de março de 2021 o diesel passa a ter adição obrigatória de 13% de biodiesel, em substituição aos 12% em vigor desde março de 2020. A medida está prevista na Resolução 16, de 2018, do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que autoriza a ANP a elevar esse percentual até 15%, o que deverá ocorrer em 2023 (ANP, 2022). E com isso, a regulamentação prevê um maior percentual da sua concentração no diesel para os anos seguintes, podendo chegar a 30% (B30) (ANP, 2016). A partir de 1º de abril de 2023, a mistura de biodiesel no diesel será ampliada de 10% para 12% (ANP, 2023). Um ano depois, em 2024, o percentual subirá para 13%. Em 2025, atingirá 14% e, em 2026, chegará aos 15% (CNPE, 2023). Recentemente, em julho de 2023, entra em vigor a Resolução nº 920 que altera o limite de alguns parâmetros referentes a qualidade do biodiesel. Vale salientar que os experimentos foram realizados seguindo a norma ANP de 2014. Essas misturas de biodiesel em diesel são denominadas *blend*, então para cada X% do biodiesel no

diesel é representada por BX. No que se refere a biodiesel puro (B100) a ANP n° 3 regulamenta especificações tratadas na Resolução ANP n° 45/2014 a serem seguidas e são apresentadas na Tabela 2 (ANP, 2014; ANP, 2016; ANP, 2019, ANP 2023).

Tabela 2 – Especificação do biodiesel proposto pela ANP 2014 e 2023.

Característica	Unidade	Limite		Método		
		2014	2023	ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	L II (1) (2)	L (1)	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 a 900		7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	3,0 a 5,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)		-	6304	EN ISO 12937
Teste de filtração por imersão a frio (TFIF), máx	s		anotar		7501	
Contaminação total, máx. (13)	mg/kg	24		15995	-	EN12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0		14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5		15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas Sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020		6204	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + potássio, máx.	mg/kg	5	2,5	15554 15555 15553 15556		EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + magnésio, máx.	mg/kg	5	2,5	15553 15556		EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	3,0	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1		14359	130	EN ISO 2160

Característica	Unidade	Limite		Método		
		2014	2023	ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Número de cetano (6)	-	Anotar		-	613 6890 (8)	EN 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	(6)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50		14448	664	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02		15771 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	0,20	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	0,50	15342 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20		15342 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20		15342 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de iodo	g/100g	Anotar		-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade oxidação, 110 °C, mín. (11)	a hora	∞* (12)	13 (12)	-	-	EN 14112 (5)

(*Alterado pela Resolução nº 798, de 1.8.2019 – DOU 2.8.2019 – Efeitos a partir de 1.9.2019) (ANP, 2014).

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.
- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.
- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela 2. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014. (Revogada pela Resolução nº 798, de 1.8.2019 - DOU 2.8.2019 - Efeitos a partir de 1.9.2019)
- (13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008)

A estabilidade oxidativa é um parâmetro que se relaciona diretamente à qualidade do biodiesel assim como a viscosidade. Estudos realizados por Knothe (2006), Leung, Koo e Guo (2006) e Zimmer, Cavalcanti e Bento (2022) relatam que a temperatura e o ar isoladamente, afetam a sua estabilidade oxidativa e sua viscosidade. A exposição do biodiesel a elevadas temperaturas e fluxo de ar, ao mesmo tempo, aumenta a sua velocidade de degradação significativamente quando comparado a exposição individualmente.

3.2. ADITIVOS NATURAIS

Os aditivos são substâncias que podem ser adicionadas aos produtos industriais, em baixas concentrações, com o objetivo de agregar melhorias na qualidade, funcionalidade, e desempenho do produto. De modo geral, tais substâncias podem aprimorar as propriedades já existentes no produto, amenizar as indesejáveis ou até mesmo incluir novas propriedades (MENEZES et al., 2022).

Os principais tipos de aditivos são: os antioxidantes, que melhoram a vida útil do combustível; os anticongelantes, que evitam que os óleos vegetais se solidifiquem em temperaturas baixas; os melhoradores do índice de cetano, atuam diretamente no desempenho do biodiesel no motor; e os anticorrosivos que desempenha papel de inibição de corrosão do material de contato com o combustível (NOGUEIRA et al., 2020; MENEZES et al., 2022; UĞUZ, 2023). Dentro destas classificações existem uma grande variedade de aditivos que possuem ação e eficiências diferentes e alguns estudos relatam seu mecanismo de ação.

A atuação de uma substância como aditivo com o objetivo de melhorar uma propriedade específica do biodiesel está relacionada a substâncias que possui compostos

fenólicos, a presença de heteroátomo (oxigênio e nitrogênio) e ainda hidroxila no seu grupo aromático (NIRMALA et al., 2023). Alguns trabalhos relatam estudos de diversos extratos naturais que possui antioxidantes eficazes em retardar a degradação do biodiesel e podem ser vistos a seguir:

De acordo com a pesquisa de Nogueira et al. (2020) a atividade antioxidante dos extratos de clorofórmio e etanol de *Platymiscium floribundum* foi avaliada pelo método de eliminação de radicais livres e o conteúdo fenólico total pelo método de Folin-Ciocalteu. Ambos os extratos apresentaram atividade antioxidante, reduzindo os radicais livres em cerca de 90%, e o conteúdo fenólico total dos extratos etanólico e clorofórmio foi de 2,87 e 3,10 mg GAE/100 mg de extrato, respectivamente. Os extratos mostraram-se muito eficientes em retardar a oxidação do biodiesel de soja, uma vez que o período de indução passou de 4,53 h para 18,09 h (PF-EtOH, 10.000 mg/kg) e 17,58 h (PF-CHCl₃, 10.000 mg/kg). A presença dos extratos aumentou a energia de ativação das amostras entre 12,3% e 37,0%. O aumento da energia de ativação representa uma melhoria da estabilidade oxidativa do biodiesel.

Outro estudo realizado com extrato etanólico utilizando a folha de cagaita em amostras de biodiesel de soja armazenado por 120 dias e a quercetina também foi utilizada para fins de comparação e verificou-se que o efeito de degradação das amostras aditivadas com o extrato de cagaita mostrou-se eficiente em retardar a oxidação do biodiesel, uma vez que o período de indução passou de 4,53 h para 6,04 h e observou-se que foram mais eficazes do que a quercetina, que é um conhecido antioxidante e amplamente utilizado, confirmando assim o potencial uso desse extrato para retardar a oxidação do biodiesel (RIAL et al., 2020).

Estudos realizados sobre aditivos melhoradores das propriedades físico-química do biodiesel avaliaram o desempenho de diferentes aditivos naturais oriundos das cascas de jabuticaba (CLEMENTE et al., 2023); do óleo de tomilho (UĞUZ, 2023a) em biodiesel proveniente do óleo residual de cozinha; e óleo de cravo (UĞUZ, 2023b) em relação a estabilidade oxidativa deste combustível, por meio da inibição da formação de radicais livres que são os principais agentes oxidantes.

Rodrigues et al. (2020) desenvolveu um estudo com o objetivo de avaliar as propriedades físico-químicas do biodiesel sintetizado a partir do óleo de tilápia e seu processo de degradação oxidativa após adição do extrato etanólico natural de cúrcuma (*Cúrcuma longa* Linn.) e dos sintéticos butil hidroxila anisol (BHA), butil hidroxila tolueno (BHT), antioxidantes de galato de propila (PG). Como resultado da estabilidade oxidativa o antioxidante natural ofereceu a melhor resposta no controle do processo oxidativo comparado aos demais antioxidantes sintéticos com um aumento superior a 450%. No estudo cinético a

adição de antioxidante natural ao biodiesel aumentou a energia de ativação o que dificultou o processo de oxidação.

Nirmala et al. (2023) realizou uma revisão abrangente de nanoaditivos em biodieséis vegetais com ênfase especial em óleos essenciais. A nanotecnologia, que tem amplas aplicações na modificação de matérias-primas, pode superar as desvantagens que o biodiesel oferece, na produção catalítica e reação de esterificação. Os nanoaditivos, como óxidos metálicos, nanotubos de carbono e aditivos vegetais, são adicionados em biocombustíveis, para melhorar suas propriedades, reduzir emissões e outras propriedades indesejáveis. Além disso, o uso de nanocatalisadores é a melhor opção para converter óleos essenciais em biocombustíveis com alto rendimento. De modo geral, esta revisão discutiu a produção de biocombustíveis, especialmente para o biodiesel, e também destacou o uso de óleo essencial como aditivo natural no biodiesel.

3.3. AÇO CARBONO

Existem inúmeras pesquisas envolvendo os aços por sua grande diversificação e variedade, principalmente, devido ao seu baixo custo. O setor da engenharia, por exemplo, conta com uma gama de aplicações e possibilidade de trabalho. Tais estudos buscam obter melhorias das propriedades desses materiais e resultados satisfatórios durante o seu uso em diversos fins.

Os aços são classificados de acordo com o seu percentual de carbono que podem ser de baixo, médio e alto teor de carbono. Os aços de baixo teor de carbono são produzidos em maior quantidade e possuem um percentual de carbono menor que 0,20%p e possuem baixa dureza, característico de sua microestrutura perlítica e ferrítica, implicando em boa usabilidade e soldabilidade; os aços com médio teor de carbono podem ser tratados termicamente com o intuito de melhorar suas propriedades mecânicas e seu percentual de carbono está entre 0,20 a 0,49%p e; os aço de alto teor de carbono são mais duros e resistentes quando comparado ao de baixo e médio teor e possuem na sua composição química um percentual acima de 0,50 até o limite de 2,11%p (BOLETIM DE GEOLOGIA E METALURGIA, 2011; IMIANOWSKY e WALENDOWSKY, 2017).

Além do percentual de carbono, outros elementos como manganês, silício e o fósforo regulam a resistência do aço. A importância de conhecer a composição química desse material e alguns aspectos como temperabilidade, propriedades mecânicas, propriedades físicas, entre outros, garantem sua aplicabilidade adequada (IMIANOWSKY e WALENDOWSKY, 2017).

Os aços de qualidade comercial, no caso dos aços carbono-manganês. Com garantia do atendimento à composição química, porém sem adição de elementos microligantes ou propriedades mecânicas garantidas são largamente empregados na construção civil e mecânica, relaminação, autopeças, indústrias de móveis, tubos, implementos agrícolas, aparelhos eletrodomésticos, peças com leve conformação ou dobramento (PANONI, 2007a; PANONI, 2007b).

A Tabela 3 apresenta as especificações e composição química dos aços com a finalidade de um melhor entendimento sobre os aços simplesmente ao carbono - SAE/AISI 10XX. Os dois primeiros algarismos, 10 significa que os aços são simplesmente ao carbono e a fração XX/100 indica o teor de carbono em peso presente no aço - por exemplo, um aço SAE/AISI 1020 é um aço simplesmente ao carbono, contendo entre 0,18 e 0,23%C em peso, e um aço SAE/AISI 1008 é um aço simplesmente ao carbono, contendo 0,08%C em peso máximo. Estes aços apresentam teor de manganês que varia entre 0,30 e 1,00%, além de fósforo e enxofre com teores máximos de 0,030 e 0,050, respectivamente.

Tabela 3 – Especificações e composição química do aço carbono de baixo teor.

Especificações			Composição química		
Norma	Graus	C	Mn	P(máx.)	S (máx.)
ASTM	Tipo B	0,02-0,15	0,60 máx	0,030	0,035
	1006	0,08 máx	0,25-0,40	0,030	0,035
	1008	0,10 máx	0,30-0,50	0,030	0,035
	1010	0,08-0,13	0,30-0,60	0,030	0,035
	1012	0,10-0,15	0,30-0,60	0,030	0,035
	1015	0,13-0,18	0,30-0,60	0,030	0,035
	1016	0,13-0,18	0,60-0,90	0,030	0,035
	1017	0,15-0,20	0,30-0,60	0,030	0,035
	1018	0,15-0,20	0,60-0,90	0,030	0,035
SAE/AISI (1995)	1019	0,14-0,20	0,70-1,00	0,030	0,035
	1020	0,18-0,23	0,30-0,60	0,030	0,035
	1021	0,18-0,24	0,60-0,90	0,030	0,035
	1025	0,22-0,28	0,30-0,60	0,030	0,035
	1030	0,28-0,34	0,60-0,90	0,030	0,035
	1035	0,31-0,38	0,60-0,90	0,030	0,035
	1040	0,36-0,44	0,60-0,90	0,030	0,035
	1045	0,42-0,50	0,60-0,90	0,030	0,035
	1050	0,47-0,55	0,60-0,90	0,030	0,035

Fonte: ARCELORMITTAL, 2010.

Um fator importante a ser observado no emprego do aço é a sua corrosão, alteração físico-química sofrida quando em contato com o meio. Tais alterações podem transformar o

aço em compostos químicos semelhantes ao minério de ferro e, conseqüentemente, afeta suas propriedades essenciais, além da redução da seção resistente.

O transporte e/ou armazenamento do biodiesel normalmente é realizado em tambores, contêineres ou tanques de postos de combustíveis fabricados de material metálico (aço) que pode ser galvanizado ou não, além de existir peças e componentes dos motores e automóveis fabricados desse mesmo material. Devido a essa utilização, este estudo consiste em avaliar a corrosividade do biodiesel em materiais de aço carbono e galvanizado.

3.4. DEPÓSITO DE ZINCO

O zinco é um dos elementos químicos considerado raro, pois não existem tantos depósitos naturais desse metal, como por exemplo, para o cobre. Ele está presente em ambientes naturais como na água e no solo na forma de óxido (ZnO). Sendo considerado um metal de transição, possuindo características semelhantes aos metais alcalinos terrosos, dureza de 2,5 Mohs, boa condutibilidade térmica, sendo sua principal característica o seu alto grau de resistência a corrosão e são encontrados também na forma de ZnS, ZnCO₃, Zn₂SiO₄ e ZnO (SILVA, 2001).

Depósitos constituídos pelo zinco ou por ligas a base de zinco são frequentemente utilizados na proteção contra a corrosão de aços, sendo o aço revestido com zinco denominado de aço galvanizado. A imersão a quente e a eletrodeposição são os processos mais utilizados na deposição do zinco (processo de galvanização). O processo contínuo por imersão a quente garante uma camada com acabamento superficial uniforme (PINHEIRO et al., 2016). A galvanização do aço utilizando a liga de zinco forma uma fina película deste metal sobre o substrato do aço a fim de proteger este material de possível degradação por ação do meio. Por ser um metal com maior potencial de oxidação em relação ao ferro, o zinco é utilizado como metal de sacrifício em descontinuidade da camada protetora sobre um substrato. Por isso, o zinco é bastante utilizado na galvanização, que tem como objetivo recobrir um material que oxida mais facilmente ou forma óxido instável com outro que forma óxido estável. Esse óxido estável estabiliza o processo de corrosão e mesmo se rompida a camada formada por ele, o zinco irá proteger o ferro (OLIVEIRA, BRASIL e ANJOS, 2016).

A escolha do depósito de zinco para realizar teste de corrosividade provocada pelo biodiesel é devido a sua elevada utilização na proteção do ferro, principalmente em tanques para combustíveis, navios, oleodutos e tubulações que, por sua vez, faz uso da técnica de galvanização. Além disso, pode funcionar como aditivo de certas borrachas e tintas para

reduzir ou prevenir a corrosão provocada pelo meio (FRAGATA e ORDINE, 2019). No caso dos navios, normalmente utiliza-se as placas de zinco colocadas diretamente em contato com o casco. Já no caso de tubulações, tanques de combustível e oleodutos, blocos de magnésio são conectados em vários pontos desses equipamentos (MARQUES, 2008; CARVALHO et al., 2005).

A deposição do zinco no aço carbono através de eletrodeposição, pode ser realizada em banhos ácidos ou alcalinos. Os banhos ácidos oferecem alta eficiência de corrente catódica, brilho excelente, camada bem distribuída e nivelada, consequência da sua alta velocidade de deposição. Enquanto, os banhos alcalinos se destacam pela excelente capacidade de penetração e baixo custo (SANTOS e PANOSSIAN, 2018; MARTINS, 2009).

Os banhos com pH próximo de 5 proporcionam uma elevada taxa de deposição com a máxima eficiência de corrente. Os componentes utilizados no banho ácido característico da eletrodeposição de zinco puro são: cloreto ou sulfato de zinco ($ZnCl_2$ ou $ZnSO_4$, respectivamente), cloreto de potássio (KCl) – têm a função de aumentar a condutividade do banho, e ácido bórico (H_3BO_3), que atua como tampão para manter o pH da solução ácido. Já os banhos alcalinos favorecem a ocorrência de revestimento mais homogêneo, proporcionam um maior poder de penetração e uniformidade da camada. Os compostos utilizados na formulação desse banho para deposição de zinco puro são: cloreto ou sulfato de zinco ($ZnCl_2$ ou $ZnSO_4$, respectivamente) e hidróxido de sódio (NaOH) (KUMAR, CLEMENT e AGRAWAL, 2011).

O zinco forma compostos que têm aplicações importantes, a exemplo, o sulfato de zinco ($ZnSO_4$) tem forte utilização na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres em zinco; o cloreto de zinco bastante usado para preservar madeiras bem como desodorizante em diversos fluidos e, também, pode ser usado em pilhas secas, bem como, mordente em tintas. (FERNANDES et al.; 2013; SOUZA et al., 2005; SILVA, 2001). As principais ligas de zinco são: zinco-níquel; zinco-níquel-potássio e o zinco-ferro. Na liga zinco-níquel, o zinco como metal menos nobre, se deposita preferencialmente. Na literatura essa liga é sugerida como substituta para o cádmio, pois resiste bem a corrosão em aços, tem superior formabilidade e melhor soldabilidade (HALL, 1983; SPERB, 2001).

Os revestimentos de Zn ou das suas principais ligas metálicas reduz o efeito da corrosão em substratos de aço e a duração da proteção é, geralmente, proporcional à taxa de dissolução do revestimento. Recentemente, algumas ligas de zinco depositadas sobre aço por eletrodeposição, especificamente Zn-Fe, Zn-Ni e Zn-Ni P, foram propostas como revestimentos protetores contra a corrosão. Essas ligas são termodinamicamente mais estáveis

e, portanto, mais duradouras que revestimentos de zinco de mesma espessura (TOMACHUK e COSTA, 2017).

Para obtenção dos revestimentos metálicos são utilizados os principais processos e sua respectiva espessura para o depósito de zinco, especificamente: deposição química (até 20 μm), eletrodeposição (até 40 μm), imersão a quente (até 125 μm), aspersão térmica (até 200 μm), e cladização (até 400 μm) (MULLER, 2002).

Os processos de eletrodeposição e imersão à quente são os mais empregados para obtenção de revestimentos de zinco, sendo o seu uso bastante difundido na indústria automotiva e de construção civil, bem como na fabricação de produtos químicos para indústria de tintas e farmacêutica (KAVITHA et al., 2006).

A eletrodeposição tem sido vista como uma das técnicas mais utilizadas na prevenção e no combate à corrosão dos metais. Técnica eficiente que possibilita a melhora do material em relação ao desgaste mecânico e a resistência a corrosão, através da formação de uma camada protetora praticamente isenta de poros (MOON et al., 2011).

A eletrodeposição é de baixo custo em equipamentos, permite o trabalho com peças geométricas complexas, apresentam dureza mais elevada, menos dúcteis, menos densos, os grãos são mais refinados, além de possuir maior resistência elétrica, resistência a corrosão e boa aparência (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998) quando comparada a outros processos de obtenção de depósitos (imersão a quente, metalúrgico, deposição química). Com isso a eletrodeposição se destaca na área de tratamento superficial. Por outro lado, segundo Grandissimi (2015), o processo de eletrodeposição apresenta algumas desvantagens como a falta de uniformidade da espessura do filme depositado ao longo da peça revestida. E, aliado a isso, segundo Zehbour (2015):

“Junta-se ao fato de que sempre ocorre um desperdício de parte da energia elétrica utilizada no processo, pois a eletrodeposição sempre utiliza-se de água que, por sua vez, transforma-se em gás hidrogênio que será descartado. A produção desnecessária desse H_2 pode chegar a consumir até 40% da energia elétrica.

Além disso, parte desse hidrogênio é incorporado à peça tratada, comprometendo a qualidade do revestimento e necessitando, muitas vezes, de um tratamento de desidrogenação.

O processo de eletrodeposição consiste em um circuito fechado formado pelos seguintes componentes: eletrodo onde ocorre a semi-reação de oxidação dos reagentes, denominado ânodo ou contra eletrodo. O ânodo pode ser constituído tanto por um material inerte como o grafite ou a platina como pode ser também constituído pelo material que

fornece os íons metálicos que serão depositados no substrato. Os oxidantes são também chamados receptores de elétrons e os redutores, doadores de elétrons. Os oxidantes e redutores podem ter naturezas diversas, tais quais compostos iônicos, moleculares em solução, sólidos ou gasosos. O eletrólito (banho ou solução) onde estão contidos os íons metálicos. E, ao mesmo tempo, ocorre à oxidação acontece a redução dos oxidantes no cátodo, também chamado de substrato (área que será recoberta). Estas reações são alimentadas pelos elétrons produzidos por uma fonte que fornecerá a corrente necessária para que os elétrons migrem do ânodo para o cátodo no eletrólito. Um esquema geral de uma célula de eletrólise está representado na Figura 1.

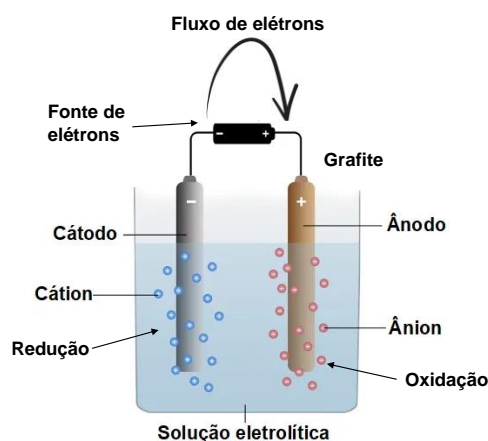


Figura 1 – Representação esquemática do processo de eletrodeposição.

Em resumo, na eletrodeposição, o processo de revestimento se dá por meio de reações de oxirredução não espontâneas, também conhecidas como eletrólise. O material que será revestido é definido como cátodo (polo negativo) e o metal que revestirá a peça, como o ânodo (polo positivo). Ambos são colocados numa cuba eletrolítica, que contém sais do metal de revestimento no seu eletrólito (GENTIL, 2011).

Alguns fatores devem ser levados em consideração para que ocorra a eletrodeposição com resultados satisfatório no depósito desejado, a saber: a corrente aplicada, temperatura do banho, presença ou não de aditivos (como abrillantadores), tempo de deposição, concentração dos sais, e natureza do metal base (cátodo) estão diretamente relacionadas com espessura da camada e as propriedades que esperam alcançar (GENTIL, 2011). A obtenção de depósitos eficientes, compactos, aderentes e homogêneos, está extremamente relacionado com qualidade da preparação da superfície do substrato, assim como em outros processos de revestimento na eletrodeposição não é diferente, o desempenho esperado da deposição está sensivelmente relacionado com uma boa limpeza da peça (SANTANA et al., 2007).

A peça de aço deve estar isenta de poros, falhas e lacunas que poderão acumular substâncias indesejadas que evitarão a deposição da camada metálica. Comumente é encontrado em substratos sujeiras de várias naturezas que comprometem a eficiência da proteção oferecida pelo metal depositado (MARTINS, 2009). Essas sujeiras podem e devem ser removidas e posteriormente após a limpeza é importante que a peça seja lavada, secada e novamente seja polida com abrasivos leves, como: pedra-pomes, rouge, trípoli, entre outros (SANTANA et al., 2007). O tratamento preparatório não é normatizado e depende de fatores técnicos e econômicos, diversas variáveis irão influenciar no método que será aplicado, como: o tipo de metal, condições econômicas, o fim a que se destina, além da quantidade das impurezas a serem removidas (MARTINS, 2009).

Algumas leis foram formuladas por Faraday desde 1833 e referem-se ao processo de eletrólise que proporcionou ao homem entendimento da natureza elétrica da matéria: a primeira lei afirma que “a massa de qualquer elemento eletrolisado é diretamente proporcional à fração de carga que atravessa o sistema”, ou seja, em uma eletrólise a massa transferida por um eletrodo é diretamente proporcional à corrente transportada durante o processo, Equação 1:

$$m = k.i.t \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

k – Constante de proporcionalidade;

i – Corrente (mA);

t – Tempo (s).

E, de acordo com a segunda lei de Faraday, “as massas de vários elementos, quando depositadas durante a eletrólise pela mesma quantidade de eletricidade, são diretamente proporcionais aos respectivos equivalentes químicos”, ou seja, em um eletrodo, a massa da substância transferida para uma determinada quantidade de energia é diretamente proporcional a sua massa atômica e inversamente proporcional a sua valência. Diante da primeira e segunda Lei de Faraday, é possível calcular a massa do depósito por uma substância em um processo de eletrólise, Equação 2:

$$m = \frac{A.i.t}{v.96487} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

A – Massa atômica do elemento (g/mol);

i – Corrente transportadora (mA);

t – Tempo em que a corrente circula (s);

v – Valência do elemento.

Existem diversas vantagens proporcionadas pelo processo de eletrodeposição, algumas são: (MOONEY, 2003)

- Permite o recobrimento de substrato com formato complexo;
- Depósito de ligas metálicas com vários componentes possui elevado controle da espessura do depósito;
- Possui bom acabamento superficial;
- Consegue depositar uma ampla variedade de elementos e elevada automatização;
- Possui versatilidade de aplicação e na maioria dos casos é usado à temperatura ambiente.

E, por outro lado, as desvantagens apresentadas pela eletrodeposição são: (MOONEY, 2003)

- São observados depósitos com pequena espessura;
- Alguns casos possuem baixa eficiência energética;
- Dificuldade de aderência do depósito ao substrato;
- Tem possibilidade de ocorrer à fragilização por hidrogênio;
- O elemento a ser depositado deverá estar na forma de sal.

Essas desvantagens leva a existência de uma limitação de cores das camadas de eletrodeposição de alguns metais, por ser limitado o design das peças, onde a camada tem que alcançar as densidades mínimas exigidas em superfícies significantes, tem que realizar estes objetivos a um custo razoável, grandes estruturas de metais estão, frequentemente, além das capacidades de eletrodeposição além do alto custo de tratamento de efluentes, alto impacto social e ambiental, em caso de falhas operacionais, abalando o prestígio da indústria perante a sociedade, além das multas aplicadas pelos órgãos de controle ambiental.

3.5. TRATAMENTO DE CONVERSÃO QUÍMICA NO ÁCIDO OXÁLICO

Como visto anteriormente no Item 1, o aumento da resistência à corrosão do zinco na solução de NaCl 0,1 M devido ao tratamento com ácido oxálico é atribuído ao efeito da camada de oxalato de zinco em promover a formação de um filme de hidróxido de cloreto de

zinco (simonkolleite) mais protetor (FERREIRA et al., 2018). Com a dissolução do oxalato de zinco na solução de NaCl, esta camada é substituída pela camada simonkolleite, que tem uma maior capacidade de proteção contra corrosão do que a camada de simonkolleite formado na ausência de tratamento com ácido oxálico. Alguns estudos relatam (KALINAUSKAS et al., 2001; ZHANG, 1996) que a camada de hidrozincita formado em solução de NaCl na ausência de oxalato de zinco são porosos e, portanto, não agem como uma película protetora passiva. No entanto, o hidrozincita atua como uma camada protetora contra a corrosão em presença de oxalato de zinco. Portanto, é possível que hidrozincita, bem como carbonato de zinco, também atua como uma camada protetora na presença de oxalato de zinco.

Outros estudos apresentam o ácido oxálico como um ácido orgânico cuja ingestão pode ser fatal, porém, seu teor é baixo na maioria das plantas comestíveis, portanto não oferece risco. E, mostram também, que este ácido tem efeito satisfatório na remoção de manchas e ferrugem, sendo usado em várias preparações comerciais de limpeza (FIORUCCI, SOARES e CAVALHEIRO, 2002). Portanto, pode ser classificado como um promissor inibidor de corrosão e seu mecanismo de ação está associado à sua estrutura molecular, a polarização e sua linearidade estrutural que promove a formação de um filme protetor na interface metal e meio corrosivo (ROSSI, SCATENA e MACIEL, 2007). Isso ocorre porque os ácidos alifáticos são adsorvidos através dos seus grupos carboxílicos e a inibição é independente do comprimento da cadeia (MOUSA et al., 1990 apud SINGH e MUKHERJEE, 2010). Normalmente, os inibidores orgânicos adsorvem na superfície do metal através do deslocamento de moléculas de água na superfície, formando uma película compacta (SINGH e MUKHERJEE, 2010). Neste tipo de inibição, as películas de proteção formadas são afetadas por diversos fatores, tais como: volume, concentração do inibidor, temperatura do sistema e tempo de contato entre o inibidor e a superfície metálica (GENTIL, 2007). E, uma das principais características de um oxalato é sua capacidade de se ligar fortemente (ligação covalente) a muitos metais, apresentando diferentes configurações de ligação interfacial e melhorando a proteção contra corrosão (YUAN et al., 2011), sua atuação no tratamento de conversão química na superfície do aço revestida com zinco se mostra eficiente na melhoria e proteção da peça contra a corrosão.

Outro tratamento é a cromatização que corresponde a conversão química frequentemente realizado no depósito de zinco para elevar a resistência à corrosão. No entanto, esse método utiliza como fonte de passivação os íons cromato, conhecidos por apresentarem elevada toxicidade possuindo o efeito carcinogênico (MARINHO, 2018).

3.6. CORROSÃO METÁLICA PROVOCADA PELO BIODIESEL

O fenômeno da corrosão é visto como a destruição dos materiais metálicos em contato com o meio ambiente e os custos diretos e indiretos atingem somas enormes causando prejuízos aos fabricantes e fornecedores de metal (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

O processo de corrosão resulta no desgaste pela ação do meio sobre determinado material, geralmente metálico, por ação física, química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração do material causada pela interação físico-química entre o material e o meio provoca alterações indesejáveis no metal, tais como, desgaste e variações químicas ou estruturais (GENTIL, 2007; FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

A corrosão pode ocorrer nas estruturas metálicas causando danos parciais ou integrais inutilizando os componentes mecânicos deteriorados. Esse fenômeno, pode ser acelerado pela presença da atmosfera, oxigênio, luz, temperatura e água, com isso, altera a propriedade química do material e conseqüentemente gera fatores negativos para estrutura.

Em função da composição química ou processo de fabricação, alguns materiais são mais susceptíveis a corrosão do que outros. A saber, o aço inoxidável, ouro e cobre são materiais com maior resistência a corrosão atmosférica, dessa forma, em meios corrosivos usuais eles são mais elegíveis a serem utilizados. Contudo, não existe nenhum material imune a todos os meios corrosivos. Portanto, em alguns casos se faz necessário à construção ou utilização de uma liga metálica que atenda aos requisitos de serviço.

A corrosão metálica pode ocorrer por inúmeros fatores, tais como contato com metais e reações que ocorrem durante o processo de produção, armazenamento e degradação do biodiesel. A presença de água, álcool, glicerol livre, ácido graxo, resíduos de catalisador, purificação inadequada, a diferença de potencial entre o metal e o meio corrosivo e ação microbiana desencadeiam e muitas vezes aceleram o processo de corrosão (SINGH et al., 2012).

Na literatura, estão descritos poucos trabalhos relacionados à corrosividade do biodiesel, como pode ser observado no Tópico 3.7 (Prospecção tecnológica e científica). Alguns estudos mostraram que os materiais bronze, latão, cobre, zinco, chumbo, estanho, ferro e níquel são capazes de oxidar o biodiesel, podendo surgir ou não a formação de polímeros e/ou sedimentos. Em contrapartida, alumínio e aço inoxidável são reportados como materiais praticamente inertes à corrosão (KAUL et al., 2007).

O estudo sobre a corrosividade do biodiesel é dificultado devido a sua baixa condutividade, porém existem normas como a ABNT 14359 e ASTM D130 que estabelecem métodos de determinação da corrosão em combustíveis, porém, a avaliação é qualitativa. Nesse cenário, Johann et al. (2016) investigaram a corrosão do aço carbono (SAE 1045) revestido com cobre pelo método indireto. Os metais foram imersos em biodiesel e em diesel S10 e posteriormente, em NaCl 0,5 mol L⁻¹. Os autores caracterizaram a corrosão do metal através do potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica e polarização anódica e indicaram que a metodologia empregada foi eficiente para a avaliação da corrosão. Concluíram que as amostras eletrodepositadas apresentaram maiores densidades de corrente na polarização indicando uma menor resistência à corrosão. Esse comportamento pode ser atribuído a um efeito de eletrodo de sacrifício promovido pelo cobre que se oxidou em detrimento da proteção do aço carbono.

Gallina et al. (2010) realizaram estudos sobre o comportamento corrosivo do aço inoxidável austenítico 304 na presença de biodiesel, não lavado e lavado com soluções aquosas de ácido cítrico, oxálico, acético e ascórbico 0,01 mol L⁻¹ e compararam com os resultados obtidos para o cobre (ASTM D130). Utilizaram as técnicas de espectrometria de absorção atômica (EAA) e microscopia óptica (MO) para avaliar a corrosão. Observaram que os resultados de EAA mostraram uma baixa taxa de corrosão para o aço inoxidável, os elementos de liga estudados foram Cr, Ni e Fe, a maior taxa observada foi para o cromo, 1,78 ppm/dia em biodiesel não lavado ou lavado. As micrografias do aço 304, obtidas por microscopia óptica, quando comparados com as do cobre, observa-se a baixa taxa de corrosão para o sistema aço 304/biodiesel, entretanto comprovaram que, tanto o aço 304, quanto o cobre, sofrem corrosão em amostras de biodiesel.

Jin et al. (2015) e Hu et al. (2012) realizaram estudos sobre a corrosividade do biodiesel sobre metais. Os dois trabalhos realizaram testes de imersão variando tempo e temperatura e observaram que a medida que aumentava o tempo ou a temperatura a corrosividade também aumentava. Na pesquisa de Hu et al. (2012), notou-se que os efeitos de corrosividade do biodiesel em relação ao cobre e aço carbono foram mais evidentes que no alumínio e aço inoxidável. E no trabalho de Jin et al. (2015), observou-se que à medida que a temperatura e o tempo de exposição foram aumentados, notou-se maior corrosividade. E nos dois trabalhos foi observado que nas mesmas condições, as taxas de imersão para os testes em diesel a corrosividade foi menor.

Gergely et al. (2018) estudaram o caráter corrosivo de biodiesel obtido a partir do óleo de colza (canola), óleo residual e gordura animal bem como suas emulsões com ácido cítrico

de 5 e 50% de soluções ácidas a temperatura de 80 °C através da imersão do aço carbono e aço inoxidável. Notaram que as maiores taxas de perda de massa correlacionaram-se com o aumento das correntes de corrosão medidas em solução de ácido cítrico por métodos eletroquímicos e que o fluxo das biomassas e o aumento da concentração ácida das emulsões foram benéficos para a passivação dos aços inoxidáveis.

Ambrozin, Kuri e Monteiro (2009) estudaram os efeitos de corrosão associadas a gasolina, etanol, diesel, biodiesel e suas misturas. Basearam-se em estudos anteriores e, em resumo, concluíram que o etanol é o mais corrosivo e a gasolina, o menos. Poucas investigações sobre o efeito do biodiesel indicam que a corrosão está associada ao seu grau de insaturação e a corrosão do diesel está relacionada à sua acidez.

Souza et al. (2010) investigaram a microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão de um aço inoxidável martensítico contendo 15% de cromo. O desempenho do material foi avaliado sobre amostras previamente submetidas a determinadas condições, ar e meio corrosivo (H_2S e CO_2) à temperatura ambiente e 190 °C, por meio de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varrimento (MEV), dureza, ensaios de corrosão uniforme e localizada (fendas e pite) e ensaios de tração sob uma baixa velocidade de deformação. Concluíram que o material tem uma fratura dúctil, uma ausência de pite ou fissuras mesmo em condições mais agressivas, e as propriedades mecânicas em condições severas são análogas às obtidas ao ar, o que o torna apto a ser utilizado em oleodutos ou gasodutos.

Santana, Meira e Tentardini (2015) investigaram a eficácia do ácido octadecanóico (ácido esteárico, S4751), β -caroteno (beta-caroteno, 1065480) éster propílico do ácido 3,4,5-trihidroxibenzóico (propil galato, S48710) como inibidor de corrosão no biodiesel de soja. A avaliação foi realizada por meio de testes de imersão e espectroscopia de impedância eletroquímica. Notaram que é possível reduzir a influência do biodiesel na corrosão do aço carbono e que pode ser estendido a outros metais utilizados em motores automotivos.

Meira et al. (2016a), estudaram aditivos que aumentem a estabilidade oxidativa e que diminuam a corrosividade do biodiesel e aditivos que aumentem a lubrificidade de misturas de biodiesel com diesel. Entre os aditivos testados, verificaram 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. E por meio de ensaios eletroquímicos o galato de propila funcionou como inibidor de corrosão a aço carbono usando o biodiesel como meio corrosivo. Nos testes de lubrificidade 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%.

3.6.1. Anticorrosivos

Os aditivos multifuncionais viáveis devem prover proteção contra corrosão, a oxidação, o congelamento, antiespumante e proteção antidispersante. No Quadro 2, tem-se os principais aditivos e suas funções utilizados para os combustíveis.

Quadro 2 – Principais aditivos e funções.

Aditivos e funções	Composições
Antioxidantes	Aminas aromáticas e fenóis
Anticorrosivos	Ácidos carboxílicos e carboxilatos
Desativadores de metais	Agentes quelantes
Desmulsificadores	Derivados de poliglicóis
Compostos antidetonantes	Metilciclopentadiésnil manganês Tricarbólita (MMT)
Anticongelamento	Surfactantes, álcoois e glicóis
Corantes	Ácidos carboxílicos/carboxilados
Detergente/dispersante	Aminas amidas
Drag reducers	Polímero de alta massa molecular

Fonte: Adaptado de MELLO, 2008.

Os aditivos destinados ao biodiesel afetam propriedades como a corrosividade, a estabilidade oxidativa, fluxo de filtro a fluxo frio, lubrificidade, índice de cetanos, emissões atmosféricas, entre outros (ALI et al., 2014). No entanto, alguns aditivos que apresentam efeitos satisfatórios para algumas propriedades, como o fluxo de filtro a fluxo frio, tendem a piorar outras, como a densidade e a viscosidade (ALI, MAMAT e FAZAL, 2013).

Os anticorrosivos conhecidos também como inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo visam evitar, prevenir ou impedir a ocorrência da corrosão, normalmente adicionadas em baixa concentração a um meio, seja ele gasoso, aquoso ou oleoso. A proteção oferecida pelos anticorrosivos depende do tipo do metal ou liga metálica, bem como, do meio corrosivo.

Os anticorrosivos podem ser orgânicos ou inorgânicos, sendo que os primeiros, em geral, são os mais eficientes na inibição da corrosão eletroquímica. A eficiência de um composto orgânico na inibição da corrosão eletroquímica é geralmente dependente da natureza dos substituintes presentes capazes de formar ligações com a superfície do metal por transferência de elétrons, no qual o metal é o eletrófilo e o anticorrosivo orgânico o

nucleófilo, e da planaridade da molécula. Essas características determinam a capacidade de adsorção destas moléculas na superfície do metal formando um filme aderente que protege a superfície do metal. Esse filme é constituído pelo quelato ou complexo formado com a superfície metálica. A eficiência do anticorrosivo depende da estabilidade deste quelato formado (RANGEL, 2009).

A proteção oferecida pelos anticorrosivos ao material metálico ocorre pela formação de uma camada na superfície do metal através da adsorção entre a substância anticorrosiva prevenindo o progresso das reações eletroquímicas do metal com o ambiente corrosivo. A adsorção nas regiões catódicas impede a ocorrência das reações catódicas - reduz o oxigênio e evolui o hidrogênio; e na região anódica impede que o material metálico sofra oxidação, em ambas as regiões (PANOSSIAN, 1993).

A adsorção é classificada em física (atração eletrostática entre a substância anticorrosiva e a superfície metálica) e química (interação dos elétrons não ligante da molécula com os orbitais *d* pouco energético do metal). Durante a adsorção química ocorre a formação de ligação entre o anticorrosivo (funciona como ácido de Lewis) e o metal (funciona como base de Lewis). Diante disso, as substâncias heterocíclicas (N, S, O ou P), aromáticas ou insaturadas, que contêm grupos polares como -OH, -OCH₃, -Cl, -NO₂, -CN, -C=N-, -CH₃ e -NH₂ tem uma boa funcionalidade como anticorrosivo (FAZAL et al., 2016). A adsorção que pode ocorrer de forma horizontal confere ao material metálico maior proteção, devido a menor exposição do metal ao meio corrosivo, e vertical, nessa situação as moléculas adsorvidas causam repulsa uma nas outras e conseqüentemente não irá oferecer proteção suficiente ao material, isso normalmente ocorre se a concentração do anticorrosivo estiver acima da concentração ótima, o que explica a ineficiência das substâncias quando são adicionadas além do necessário ou em excesso (LI et al., 2009).

Fasal et al. (2011) estudaram o efeito dos aditivos etilenodiamina (EDA), n-butilamina (nBA), terc-butilamina (TBA) contra a corrosão do ferro fundido. Testes de imersão estática em biodiesel na presença (100 ppm) e ausência desses inibidores foram realizados em temperatura ambiente por 1200 horas. No final do teste, a avaliação da corrosão foi investigada por medidas de perda de massa e alterações na superfície do metal exposto por fotografia digital e microscópio eletrônico de varredura (MEV) e por difração de raios-X. Concluíram que o TBA foi um inibidor de corrosão mais eficaz na redução da corrosão do que outros.

Santana, Meira e Tentardini (2015) investigaram a eficácia do ácido octadecanóico (ácido esteárico, S4751), β -caroteno (beta-caroteno, 1065480) éster propílico do ácido 3,4,5-

trihidroxibenzóico (propil galato, S48710) como inibidor de corrosão no biodiesel de soja. A avaliação foi realizada por meio de testes de imersão e espectroscopia de impedância eletroquímica. Notaram que é possível reduzir a influência do biodiesel na corrosão do aço carbono e que pode ser estendido a outros metais utilizados em motores automotivos.

Fazal et al. (2016), investigaram os efeitos da terc-butilamina (TBA), benzotriazol (BTA), butil-hidroxitolueno (BHT) e pirogalol (PY) na corrosão do ferro fundido (CI) e aço de baixo carbono (LCS) através de um teste de imersão no biodiesel de palma (B100) a 300 K. Observaram que o biodiesel adicionado do TBA exibe boas propriedades inibidoras de corrosão para os materiais e sua eficiência de inibição é 86,54% e 86,71% para CI e LCS, respectivamente, mostrando-se mais expressivo do que outros aditivos testados neste estudo e infere que a alta eficiência de inibição pode ser atribuída à adsorção física dominante de nitrogênio.

Dentre os trabalhos publicados que envolveu a avaliação da eficiência dos aditivos naturais e sintéticos, tradicionalmente utilizados no biodiesel, como inibidores de corrosão. O Subitem 3.6.1 apresenta informações encontradas na literatura em relação as vantagens e desvantagens do uso de aditivos naturais e sintéticos. Todavia, alguns pesquisadores e estudiosos se referem ao biodiesel como um gargalo tecnológico em relação a problemática, principalmente sobre a ação dos aditivos para prevenir a corrosividade do biodiesel (FAZAL et al., 2018; ROCHA e GOMES, 2018).

Nesta breve revisão sobre os inibidores de corrosão e o que está exposto no Subitem 3.6.1, percebe-se as vantagens e desvantagens dos inibidores obtidos a partir de extratos vegetais em relação aos inibidores sintéticos/comerciais. Os inibidores naturais podem ser obtidos através de métodos simples e de baixo custo como: extração por infusão, extração por gradiente de polaridade e extração hidroalcoólica utilizando extratos de plantas secas ou de material biodegradável, além de acarretarem a redução da intensidade de dissolução dos metais, diminuindo a sua corrosão (ROCHA e GOMES, 2018). Enquanto os aditivos sintéticos são obtidos por processos complexos e de alto custo como a síntese do material por reações químicas (FAZAL et al., 2011).

3.7. ESTABILIDADE OXIDATIVA

A estabilidade oxidativa do biodiesel, assim como todos os combustíveis, refere-se ao processo de degradação que modifica suas propriedades físicas e químicas. Os íons metálicos presentes no combustível também podem acelerar a sua oxidação. A estabilidade à oxidação é

um parâmetro de qualidade da matéria-prima para a produção de biodiesel (QUINTELLA et al., 2009; MEIRA et al., 2015, LAU et al., 2022). Normalmente, a oxidação aumenta a acidez e ocorre a formação de ácidos de cadeia curta e aumento da viscosidade e, se deve também, à formação de gomas insolúveis. Essas podem obstruir os filtros de combustíveis tornando-os inadequados (NOGUEIRA et al., 2020).

A degradação do biodiesel ocorre quando ele está em contato com o oxigênio (oxidação) e com a temperatura elevada ocorre a sua decomposição, mesmo sem a presença do oxigênio, devido ao excesso de calor e, na reação de hidrólise pelo contato com a água ou umidade e, também, biodegradação por ação microbiana, enzimática e fungicida. Também é válido ressaltar que a degradação do biodiesel pode ocorrer na sua produção ou durante seu armazenamento em tanques e até mesmo em motores de automóveis (LAU et al.; 2023; RODRIGUES et al., 2020).

O biodiesel sofre degradação por oxidação com o passar do tempo devido a presença de uma quantidade de ácidos graxos com duplas ligações (YANG et al., 2013; NOGUEIRA et al., 2020). De acordo com Freire, Mancini-Filho e Ferreira (2013), Machado et al. (2013) e Frankel (2005), a taxa de oxidação desses compostos está relacionada não só ao número de duplas ligações na cadeia carbônica, mas também pela localização dessas ligações.

Além da presença de insaturações nos ácidos graxos que compõe o biodiesel a sua estabilidade oxidativa pode ser afetada por outros fatores (isto é, luz, humidade, pigmentos, enzimas e os elementos metálicos) durante o seu armazenamento e comercialização (JAIN e SHARMA, 2011). Portanto, manter a qualidade do biodiesel, considerando o tempo de armazenamento é uma grande preocupação para os produtores de combustíveis e fornecedores (STAVINOHA e HOWELL, 1999).

A estabilidade oxidativa do biodiesel, refere-se à tendência de o biocombustível reagir com o oxigênio do ar em temperaturas próximas à temperatura ambiente. Essa reação geralmente ocorre de forma lenta, porém é acelerada quando em altas temperaturas. Geralmente, o biodiesel vindo de gorduras insaturadas, como óleos vegetais, tende a oxidar-se mais rapidamente que o biodiesel que provém de gorduras saturadas, como as de origem animal. Isto ocorre, devido a estrutura química das cadeias carbônicas da gordura, que devido as insaturações, contém grupos alílicos ou bi-alílicos, grupos metilênicos vizinhos as ligações. Já a gordura saturada, geralmente provém de gordura animal, em sua estrutura química o teor de insaturações é muito menor (MOURA, 2017, LAU et al., 2022).

A estabilidade oxidativa de um óleo ou biodiesel é a resistência que os componentes lipídicos apresentam diante da reação de oxidação e pode ser avaliada pela análise da acidez,

índice de peróxido, viscosidade cinemática e período de indução (PI) por meio do método Rancimat (MEIRA et al., 2011a; DAMASCENO et al., 2013, LAU et al., 2022).

A oxidação de amostras oleosas envolve reações radicalares, o que torna o método complexo e demorado. Uma das fontes vegetais preponderantes na produção do biodiesel é o óleo de soja. Esse óleo é bastante susceptível a oxidação devido ao seu maior grau de instauração, caracterizado pelo alto teor de ácido linoléico (C18:2) e relativo teor elevado do linolênico (C18:3) (DAMASCENO et al., 2013). Essa reação de oxidação segue a sequência de iniciação, propagação e terminação. Na iniciação, ocorre o consumo do oxigênio e do lipídio insaturado, que são os substratos de oxidação; na propagação são gerados os peróxidos e hidroperóxidos, produtos primários de oxidação e, na terminação, há cisão e rearranjo dos peróxidos originando os produtos secundários de oxidação que são os epóxidos, compostos voláteis e não voláteis (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

Um dos quesitos importantes para justificar a investigação do poder corrosivo do biodiesel é devido a sua susceptibilidade à oxidação quando comparado com os combustíveis fósseis típicos e, portanto, a presença de biodiesel no óleo diesel mineral pode afetar a estabilidade desta mistura de forma significativa (DUNN e KNOTHE, 2003). Sendo assim, os estudos de avaliação e desenvolvimento de novas tecnologias que aumentem sua resistência à oxidação durante longos tempos de estocagem são cada vez mais relevantes (QUINTELLA et al., 2009; LAU et al., 2022).

O presente trabalho investiga substâncias (antioxidantes) capazes de diminuir a susceptibilidade à degradação que o biodiesel apresenta durante seu armazenamento, transporte e utilização em motores automobilísticos.

3.7.1. Antioxidantes

Os antioxidantes são substâncias que possuem propriedades capaz de retardar a auto-oxidação, sejam em alimentos, combustíveis, cosméticos, gorduras e óleos por meio de diversos mecanismos, tais como: inibição da formação de radicais livres, eliminação de compostos que iniciam a peroxidação, quelação de metais de transição etc (BREWER, 2011).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) os antioxidantes, do ponto de vista químico, são compostos aromáticos que contêm em sua estrutura molecular, no mínimo, uma hidroxila, podendo ser sintéticos (bastante utilizados na indústria) ou naturais, que são substâncias bioativas. A presença da hidroxila no anel aromático ou fenólico

bloqueiam o efeito danoso dos radicais livres o que os tornam mais eficiente que os que não possuem em relação a oxidação (DEL RÉ e JORGE, 2012).

A hidroxila presente na estrutura molecular dos antioxidantes é responsável pela doação de um átomo de hidrogênio para a espécie deficiente de elétrons, e com isso lhe confere a estabilização. Ao mesmo tempo, o antioxidante torna-se um radical livre, porém, mais estável do que o radical livre inicial, ou seja, ocorre a estabilização por ressonância (há o deslocamento de elétron, geralmente do anel aromático para o oxigênio deficiente de elétron) (NAWAR, 1996 apud PAVANELLO, 2017). Portanto, o radical estabilizado não tem energia suficiente para iniciar ou propagar reações de oxidação.

3.7.2. Classificação e mecanismo de ação dos antioxidantes

Os antioxidantes apresentam-se como uma alternativa para impedir ou prevenir a deterioração oxidativa dos materiais, seja alimentício, polimérico ou metálico. A classificação dos antioxidantes depende do seu mecanismo de ação e podem ser primários e secundários como pode ser visto no Quadro 3.

Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que possuem a capacidade de remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a propagação da reação, através da doação de elétrons ou hidrogênio a estas moléculas interrompendo a reação em cadeia (ADEGOKE et al., 1998 apud DEL RÉ e JORGE, 2012; RAMALHO e JORGE, 2006). Enquanto, os antioxidantes secundários atuam na complexação com metais, sequestro de oxigênio, decomposição de hidroperóxidos para formar espécie não radical, absorção da radiação ultravioleta ou desativação de oxigênio singlete (DECKER, 2002 apud DEL RÉ e JORGE, 2012).

Quadro 3 – Classificação, mecanismo de ação e principais antioxidantes.

Classe	Antioxidantes	Mecanismo de ação	Principais antioxidantes
Primários	Sintéticos e naturais	Compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres durante a propagação da reação $ROO^* + AH \longrightarrow ROOH + A^*$ $R^* + AH \longrightarrow RH + A^* (1)$	Polifenóis: butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG) – são os sintéticos e os tocoferóis, organosulfurados e terpenos são os naturais
	Sinergistas	Atuam como sequestrantes de radicais peróxidos ou regenerador de radicais	BHA com propilgalato, BHA com BHT, ácido cítrico com TBHQ
Secundários	Removedores de oxigênios	Compostos que capturam o O ₂ presente no meio, através de reações químicas estáveis	Ácido ascórbico, seus isômeros e seus derivados

Classe	Antioxidantes	Mecanismo de ação	Principais antioxidantes
	Biológicos	Removem o O ₂ ou compostos altamente reativos	Enzimas: glucose oxidase, superóxido dismutase e cataleses
	Agentes quelantes/ sequestrantes	Complexam íons metálicos cobre e ferro, que catalisam a oxidação lipídica. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove a ação de complexação	Ácidos cítricos e seus sais, fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA)
	Mistos	Incluem compostos de plantas e animais	Proteínas hidrolisadas, flavonoides e derivados de ácido cinâmico (ácido caféico)

⁽¹⁾ ROO* e R* - radicais livres; AH – antioxidante com H; A* - radical inerente.

Fonte: DOSSIÊ ANTIOXIDANTES, 2009; DEL RÉ e JORGE, 2012.

Os antioxidantes naturais são constituídos por diversos compostos (carotenóides, flavonoides, vitaminas A, C, E, polifenóis etc.), encontrados em produtos alimentícios, principalmente nos vegetais. Algumas especiarias como o ginkgo, o alecrim, a cúrcuma, o manjeriço e o orégano têm sido estudados devido as suas propriedades antioxidantes. Segundo Brewer (2011), compostos como diterpenos fenólicos (rosmanol, carnósico, carnosol), ácidos fenólicos (ácido rosmarínico e caféico) e fenilpropanóides (timol, eugenol e carvacrol) foram identificados em algumas das especiarias citadas e apresentam propriedades fisiológicas como: anti-inflamatória, antimicrobiana, antitrombótica e cardioprotetora. Já como inibidor de oxidação apresenta ótimo efeito antioxidante em gorduras e óleos.

Os extratos desses vegetais possuem propriedades antioxidantes e são aplicados no biodiesel a fim de retardar a oxidação com elevada eficácia e sem alterar as características físico-químicas deste combustível (MEIRA et al., 2011b; MAIA, 2011; CLEMENTE et al., 2023). Estudos apresentam que os compostos fenólicos são multifuncionais, podendo combater radicais livres (etapa de iniciação), quelar metais de transição, retardar o progresso das reações de propagação da auto-oxidação lipídica etc. Os tocoferóis são compostos encontrados na natureza e pertencem ao grupo dos antioxidantes primários. A vitamina E é o principal tocoferol encontrado nos vegetais. Além disso, podem ser classificados também como antioxidantes biológicos devido a sua função fundamental nos seres vivos (BAILEY, 1996 apud PAVANELLO, 2017).

Os principais antioxidantes pertencentes a segunda classe são os polifenóis, como butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), propil galato (PG) e o butil-hidroxi-anisol (BHA) e suas estruturas químicas são apresentadas na Figura 2 (RUSSO, 2013). A matéria-prima desses compostos é o petróleo e são considerados antioxidantes

sintéticos. A partir de suas estruturas observa-se a presença de hidroxilas e oxigênio com elétrons livres e hidrogênio, o que justifica seu ótimo desempenho na prevenção da oxidação.

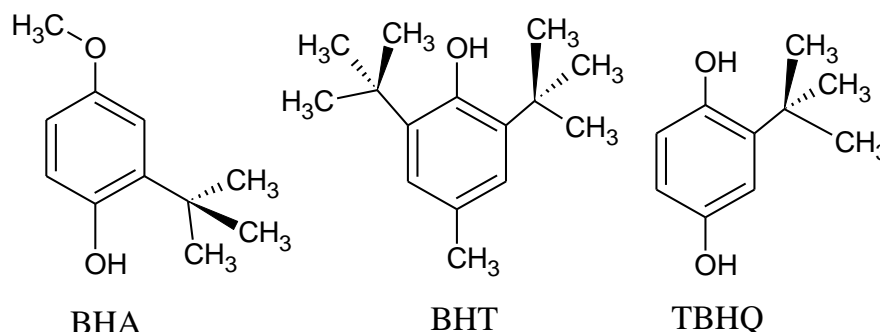


Figura 2 – Estrutura química dos antioxidantes sintéticos.

Fonte: Adaptado de MAIA, 2011.

Os antioxidantes sintéticos são amplamente utilizados nas indústrias, os quais podem ser econômicos e eficazes. No entanto, estudos estão sendo feitos sobre as propriedades carcinogênicas desses compostos, considerando os níveis de segurança alimentar e ambiental. Os quais mostraram efeito carcinogênico sobre os animais. O BHA induziu hiperplasia gastrointestinal em ratos e o TBHQ reduziu níveis de hemoglobina. Adicionalmente, para maior segurança alimentar, o Canadá e a Comunidade Econômica Europeia proibiram o uso do TBHQ (CUTIMBO, ARO e VIVANCO, 2016). No Brasil o uso do TBHQ é permitido e o Ministério da Saúde rege os limites permitidos para os antioxidantes sintéticos. É possível observar na Tabela 4 os limites máximos.

Tabela 4 – Limite máximo dos antioxidantes em alimentos.

Antioxidante	Limite máximo (mg kg⁻¹)
BHA	200
TBHQ	200
BHT	100

Diante do que foi explanado sobre os antioxidantes sintéticos pode-se inferir que sua aplicação apresenta inúmeras desvantagens quando comparado aos naturais e sua substituição mostra vantagens devido à elevada toxidez apresentada e a fonte ser de origem não renovável.

3.7.3. Efeitos dos antioxidantes no biodiesel

A degradação do biodiesel causa efeito danoso a qualidade deste combustível e afeta as propriedades como viscosidade cinemática, acidez e valor de peróxido. Portanto, o antioxidante é a substância usada para tratar o biodiesel com o objetivo de retardar este processo de degradação.

Pesquisas sobre o efeito de antioxidante sintéticos em biodiesel na literatura é bastante difundido quando comparado aos antioxidantes naturais. Segundo Damasceno et al. (2013) investigaram o efeito dos antioxidantes sintéticos (ácido caféico, ácido felúrico e TBHQ) adicionados no biodiesel de soja de rota etílica adicionado de 1000 ppm. O método Rancimat foi utilizado para verificar o período de indução inicial do biodiesel e encontrou 4,34 h e, após adição dos aditivos, teve um aumento significativo. No entanto, apenas o ácido caféico atendeu as especificações (mín. 6 h) após o período de 90 dias em condições apropriadas de armazenamento.

Outro estudo sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja foi realizado por Maia et al. (2011) em condições de armazenamento, com e sem a adição de BHT, BHA e TBHQ. Durante a análise de estabilidade oxidativa, variou-se a temperatura e observou-se diferentes comportamentos para o mesmo aditivo. Constatou-se que o biodiesel aditivado com os antioxidantes sintéticos (BHA e TBHQ) apresentam melhores resultados no retardo do processo oxidativo.

Já o estudo desenvolvido por Yang et al. (2013) avaliou o efeito de antioxidantes, sintéticos e naturais, na mistura de biodiesel metílico de óleo de soja utilizando TBHQ, PY, PG, BHA, BHT e α -tocoferol, adicionados nas concentrações de 0 a 8000 ppm. Observou-se que abaixo da quantidade de 3000 ppm, PY apresentou resultados próximos as conformidades da norma (mín. de 6 h), enquanto o TBHQ apenas alcançou esses valores de período de indução (PI) quando adicionadas concentrações superiores a 3000 ppm. Para análise geral da eficiência destes antioxidantes, adicionados na mesma proporção, tem-se PY>TBHQ>PG>BHA>BHT> α -tocoferol. O trabalho desenvolvido por Sarin et al. (2010) também investigou a adição de antioxidantes sintéticos e naturais ao biodiesel metílico de pinhão-mansão na concentração de 50 a 600 ppm dos compostos α -tocoferol (α -T), BHT, TBHQ, terc-butil fenol (TBP) e octilato butilato difenil amina (OBPA), a fim de aumentar o valor de PI, que sem adição, foi de 3,95 h. Todos os antioxidantes retardaram, em diferentes proporções, a degradação oxidativa da mistura de ésteres, podendo constatar que a ordem de eficiência foi de TBHQ>BHT>TBP>OBPA> α -T.

A oxidação do biodiesel obtido a partir de óleo de soja, algodão e gorduras derivadas de aves e resíduos (classificada como gordura amarela), em concentrações variadas de 250 a 1000 ppm de diferentes antioxidantes foi investigada por Tang et al. (2008). Na concentração de 1000 ppm, o PY mostrou maior eficiência, em relação ao PG. Na concentração de 500 ppm, BHA apresentou atividade antioxidante melhor que o PY. Os autores concluíram que a ordem de efetividade dos antioxidantes é TBHQ>BHA>PY>BHT>DTBHQ>PG>IB (Ionol BF200)> α -tocoferol. Outro estudo utilizando alguns desses antioxidantes (BHA, TBHQ e PG) sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel obtido a partir do óleo de linhaça, maracujá e açaí, utilizando concentração de 2000 ppm, o TBHQ apresentou melhor eficiência. Porém, na concentração menor que a 2000 ppm o PG apresentou maior efeito no retardo da reação de auto-oxidação.

Os antioxidantes naturais, curcumina e β -caroteno foram adicionados ao biodiesel metílico de óleo de soja para avaliar sua estabilidade oxidativa, estudo realizado por Sousa et al. (2014), utilizando os métodos Rancimat e PetroOXY. O resultado mais expressivo foi da curcumina, demonstrando aumento correspondente a 83% do PI. Porém, o β -caroteno mostrou efeito pró-oxidante, sendo os valores de PI diminuídos na sua presença.

Como visto anteriormente, a estabilidade oxidativa é das características mais estudadas na literatura relacionando a adição de antioxidantes sintéticos e naturais ao biodiesel. Nota-se que nos trabalhos analisados, os sintéticos são mais eficientes que os naturais para impedir ou retardar as reações de degradação oxidativas. Outro ponto a se destacar é a concentração dos antioxidantes, que varia de acordo com o biodiesel e a quantidade de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados.

3.8. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA E CIENTÍFICA

Para a prospecção dos documentos foi construído um escopo de busca combinando palavras-chave e códigos de classificação internacional (IPC) de patentes, a fim de verificar a quantidade de documentos resultante de cada combinação estabelecida. O mesmo foi realizado para os artigos, porém sem a inserção dos códigos IPCs.

As palavras-chave estabelecidas foram: Cold Filter Plugging Point (Ponto de Conexão do Filtro Frio), Oxidative Stability (Estabilidade Oxidativa), Corrosion inhibitor (Inibidor de corrosão), Fuel* (Combustível), Biodiesel*, Carbon steel (Aço carbono), Zinc* (Zinco), Oxilac acid (Ácido oxálico).

Estas palabras foram combinadas com os códigos de classificação C11B5/00 (Conservação pelo uso de aditivos, exemplo: antioxidantes), C10L1/00 (Combustíveis Líquidos Carbonáceo), C10L10/00 (Uso de aditivos em combustíveis ou em fogo para propósitos particulares, C23F110/00 (Inibição da corrosão de materiais metálicos por aplicação de inibidores) e C22C38/00 (Ligas ferrosas, ligas de aço (ligas de ferro fundido)).

O somatório de todas as combinações estabelecidas indicou um total de 19698 no ano de 2018 e após atualização foram coletados 22489 em 2023 documentos de patentes. Contudo, para viabilizar o processo de mapeamento, foi coletada uma amostra de 21211 documentos de patentes, utilizando como critério a suficiência de documentos, por método amostral, e a variabilidade de combinações. Para os artigos foram encontrados 55619 e após a remoção dos documentos repetidos, sobraram 5885 documentos para base de dados Web of Science e foram encontrados 41645 documentos no total e após a remoção dos documentos repetidos sobraram 3283 documentos para a base de dados Scopus. Na Tabela 5 encontra-se o resultado de cada combinação e indicado em cinza as combinações que foram selecionadas para análise.

Tabela 5 – Estratégias de busca utilizadas nas bases de dados científicas e tecnológicas definidas.

Estratégias	Cold Filter Plugging Paint	Oxidative Stability	Corrosion Inhibitor	Fuel*	Biodiese*	Carbon steel	Zinc*	Oxalic acid	Conservação pelo uso de aditivos, p. ex. antioxidantes	Combustível líquido Carbonáceo	Uso de aditivos em comb. ou em fogo para propósitos particulares	Inibição da corrosão de materiais metálicos por aplicação de inibidores	Ligas ferrosas, ligas de aço (ligas de ferro fundido)	Espacenet IPC - 2018	Espacenet IPC - 2020	Espacenet IPC - 2023	Web of Science	Scopus
1	x													188	218	282	430	601
2		x												2990	3432	4148	29536	10535
4	x			x										72	85	98	356	456
5		x		x										157	169	192	1742	1055
6			x	x										467	546	648	158	382
7	x				x									39	41	56	332	0
8		x			x									21	22	24	850	1
9			x		x									11	15	15	31	0
10	x					x								0	0	0	0	0
11		x				x								2	2	3	58	19
12			x			x								622	637	828	4621	4872
13	x	x	x		x	x	x							0	0	0	3	5
14	x						x							0	0	0	3	5
15		x					x							84	84	103	481	81

Estratégias	Cold Filter Plugging Point	Oxidative Stability	Corrosion Inhibitor	Fuel*	Biodiese*	Carbon steel	Zinc*	Oxalic acid	C11B5/00	C10L1/00	C10L10/00	C23F11/00	C22C38/00	Espacenet IPC - 2018	Espacenet IPC - 2020	Espacenet IPC - 2023	Web of Science	Scopus
16			x				x							1627	1647	2022	1065	1157
17	x							x						0	0	0	0	0
18		x						x						2	2	3	36	4
19			x					x						123	125	149	58	68
20				x				x						222	225	244	251	340
21					x			x						5	5	6	31	0
22						x		x						113	116	128	123	111
23							x	x						1169	1176	1306	478	1009
24	x								x					0	0	0	NA	NA
25		x							x					97	99	122	NA	NA
26			x						x					2	2	2	NA	NA
27	x									x				1	2	4	NA	NA
28		x								x				5	5	5	NA	NA
29			x							x				7	9	10	NA	NA
30	x										x			3	4	7	NA	NA
31		x									x			7	8	8	NA	NA
32			x								x			30	41	64	NA	NA
33	x											x		0	0	0	NA	NA
34		x										x		1	1	1	NA	NA
35			x									x		995	1054	1159	NA	NA
36	x												x	0	0	0	NA	NA
37		x											x	0	0	0	NA	NA
38			x										x	14	14	15	NA	NA
TOTAL													19698	20423	22489	56220	41645	
TOTAL BAIXADAS													18416	19131	21211	5885	3283	

A base de dados escolhida para a extração dos documentos de patentes foi a do Escritório Europeu de Patentes - EPO (Espacenet®), a qual comporta documentos de todos os escritórios de patentes europeus, além de hospedar documentos de patentes de mais de 90 países, que estão classificados de acordo com o International Patent Classification – IPC (Classificação Internacional de Patentes) (EPO, 2018). E para os artigos foram extraídos das bases de dados Web of Science® e Scopus®.

Com os documentos uma vez tabulados, torna-se possível iniciar os tratamentos que precedem a mineração dos dados. Num primeiro instante elimina-se os documentos que porventura possam ter sido coletados em duplicata. Após estes procedimentos foram mantidos 21211 documentos de patentes para análise. Em seguida ajustou-se os campos (elementos dos

documentos), para que fosse possível o reconhecimento de padrões durante a mineração e caracterização dos dados.

3.8.1. Mapeamento Científico

A Figura 3 apresenta o quantitativo de artigos encontrados nas bases de dados Web of Science e Scopus.

A Scopus tem um resultado expressivo em relação a Web of Science, por ser uma base de dados com maior amplitude das revistas indexadas. Da Figura 3 é possível perceber que a base de dados Web of Science apresenta maior conteúdo considerando todas as composições de estratégias da Tabela 5. Como esperado, o termo estabilidade oxidativa (Estratégia 2) apresentou o maior número de referências bibliográficas, dada a relevância do tema.

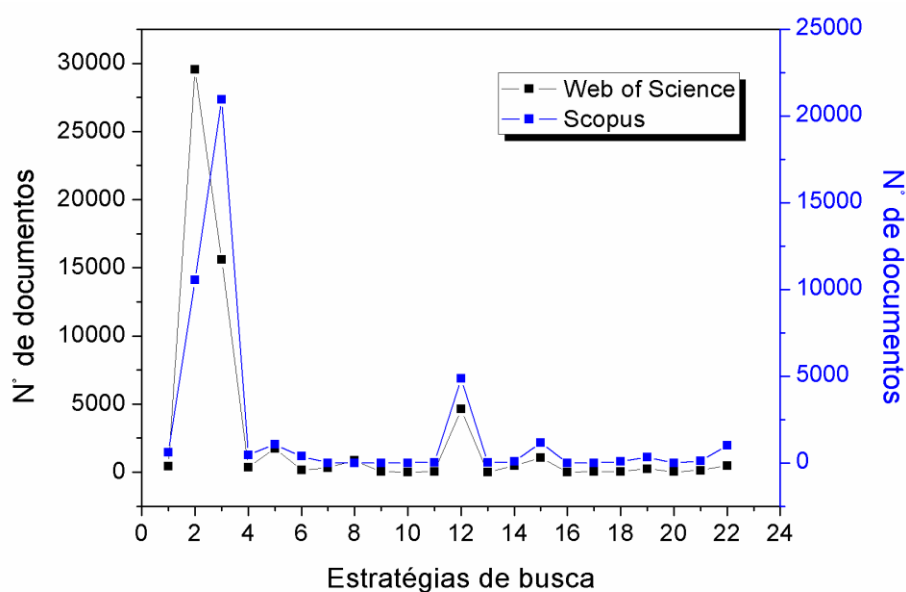


Figura 3 – Prospecção tecnológica realizada nas plataformas Web of Science e Scopus, utilizando as palavra-chaves presentes na Tabela 5.

3.8.2. Mapeamento Tecnológico

As patentes são documentos que precisam ser protocolados e somente fica exposto em base de dados após a sua aprovação.

Na Figura 4, observa-se que no período de cinco anos, 2018 a 2023, não houve uma alteração expressiva do número de patentes depositadas.

As estratégias escolhidas relacionadas ao tema pesquisado A composição de palavras-chave inibidor de corrosão-aço carbono (estratégia 12) foi bastante superior a inibidor de corrosão-combustível (estratégia 6). A estratégia 13, referente a composição ponto de congelamento-inibidor de corrosão-estabilidade oxidativa-biodiesel-aço carbono-zinco não apresentou documentos depositados, confirmando o ineditismo do tema desta tese dissertativa. Somente oito artigos foram publicados e observados nas bases de dados Web of Science e Scopus contendo as mesmas palavras-chave (estratégia 14) (Tabela 5).

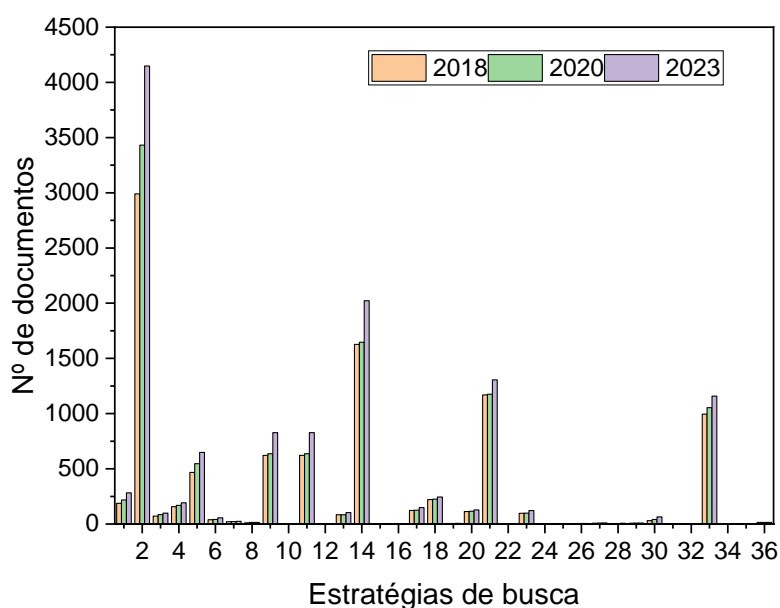


Figura 4 – Prospecção tecnológica realizada na plataforma Espacenet®, utilizando as palavra-chaves presentes na Tabela 5.

Na correlação entre os campos, evidencia-se que os tópicos em destaque se cruzam. Assim, observa-se que os principais países depositantes (China, EUA e Japão) são os principais desenvolvedores de tecnologias para fins de inibição da corrosão. No que tange as tecnologias voltadas para otimização do Ponto de Congelamento, observa-se que a China é o país mais desenvolvido neste tema. Enquanto as tecnologias voltadas para a Estabilidade Oxidativa, tem o destaque do Estados Unidos. Informações indicadas na Figura 5.

Foram formulados regulamentos e incentivos para estimular o uso e a competitividade das energias renováveis. Em relação ao biodiesel, foram estabelecidas metas para consumo a médio e a longo prazo, sendo a principal matéria-prima para a produção de biodiesel na China o óleo residual. Há uma expectativa de aumento de depósitos de patentes até 2025, em

conformidade com as metas estabelecidas pelo “Mid-Long Term Development Plan for Renewable Energy” (HAN et al., 2020).

Nos EUA, este combustível já está disponível em 50 estados e a maior parte da produção é originada de óleo de soja e óleo residual de fritura. Uma das metas dos EUA é o uso de combustíveis alternativos em frotas do governo federal. Existe forte participação do Comitê Nacional de Biodiesel dos EUA (NBB – National Biodiesel Board) que orienta a política sobre a produção e consumo de biodiesel nos Estados Unidos. Nos Estados Unidos o biodiesel é utilizado puro e misturado. O B20 é o mais comum seguido pelo B2, que é muito utilizado entre os fazendeiros (APROBIO, 2014).

No que tange a produção japonesa de tecnologia neste tema, observa-se um padrão de depósito constante desde a década de 70, com uma média de depósito de 8 patentes por ano. Os investimentos mais massivos neste setor datam de período mais recente, com foco em utilização em algas como matéria-prima e óleos residuais (APROBIO, 2014).

Na Rússia, o processo de desenvolvimento das tecnologias dentro deste tema data de período recente, sendo a sua primeira patente depositada em 1992, apesar da posição de destaque. Somente em 2003, foi aprovada a Estratégia Energética (ES) para o período até 2020, o que reflete tanto o novo programa econômico como a reestruturação da economia. Até o início dos anos 2000 a média de depósito era de 2 patentes por ano, enquanto este padrão de depósito elevou-se para 5 patentes por ano, a partir de 2003. A principal fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel na Federação Russa é a o mesmo que na Europa - a colza (canola) (MOTA e PINTO, 2017; JANDA e STANKUS, 2017).

A Grã-Bretanha possui um longo histórico de tecnologias no tema. Sua primeira patente data de 1945, porém somente a partir da década de 70 que se observa uma produção mais consistente no tema. Contudo, o marco regulatório data de 2005, quando foi anunciado o Renewable Transport Fuel Obligation (RTFO), mas que apenas tornou-se mandatório em 2008. Este marco regulatório estabelecia o propósito de consolidar que pelo menos 5% de todo o combustível para veículos rodoviários fosse fornecido a partir de fontes renováveis sustentáveis, dentre eles a absorção do biodiesel na matriz energética (RTFO, 2009).

Os alemães possuem a maior experiência neste mercado. Por volta de 1990 deu-se início à produção do biodiesel direcionada para o setor transporte. Como na Alemanha é permitido o uso do biodiesel puro, os postos vendem este combustível e permitem aos consumidores misturarem como desejarem. Sua comercialização se dá em postos de abastecimento (40%) ou venda para operadores de frota (60%). Na Alemanha já existe uma organização para a promoção do uso de biodiesel por meio de uma forte participação da

UFOP (Union zur Förderung von Oel und Proteinpflanzen – Union for the Promotion of Oil and Protein Plants) na política do biodiesel no país (APROBIO, 2014).

O desenvolvimento sul coreano também é bastante recente, sendo sua primeira patente no tema depositada em 1980. O fomento ao uso de energias alternativas na Coreia do Sul foi uma das bases do plano de desenvolvimento do país, iniciado na década de 70, no qual diversos aspectos da indústria e agricultura foram desenvolvidos, junto a um plano de educação consistente. As principais fontes de matéria-prima deste país são os resíduos da produção agrícola de arroz e biomassa (ARRUDA, 2014).

Na França os estudos relativos ao biodiesel iniciaram-se em 1981, já a produção teve início em 1991. A maior parte da produção é proveniente da colza (canola) e girassol com grande estímulo do governo. O óleo diesel comercializado possui no mínimo 1% de biodiesel. Neste país, das 13 refinarias de Petróleo em funcionamento, sete misturam 5% de biodiesel ao óleo diesel (APROBIO, 2014).

Embora o Brasil apresente esforços políticos e tecnológicos para o desenvolvimento do biodiesel desde a década de 70, apenas uma patente foi encontrada no tema (Aditivos Multifuncionais), em 2012, sobre o uso de biocida natural no processo de produção de biocombustíveis.



Figura 5 – Relação entre países depositantes e a finalidade do aditivo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda os procedimentos adotados no estudo do desenvolvimento de aditivos naturais oriundos de extratos vegetais para o biodiesel de soja, a fim de analisar o efeito desses extratos na estabilidade oxidativa do biodiesel e na resistência a corrosão de diferentes corpos de prova. Foram utilizados como corpo de prova uma chapa de aço AISI 1020, depósitos de zinco e o mesmo depósito submetido a um tratamento de conversão química em solução de 0,1 M de ácido oxálico.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Metais e Corrosão (Lametcorr), localizado no Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, no Cienam – (laboratórios situados na Universidade Federal da Bahia) e no Laboratório de Química localizado no Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia - Campus Simões Filho-BA.

A seguir, são apresentadas a sequência da metodologia aplicada ao estudo que consiste nas seguintes etapas:

- Obtenção do biodiesel e dos aditivos analisados;
- Caracterização físico-químicas do biodiesel de soja;
- Preparo dos corpos de prova;
- Análise de resistência a corrosão através de ensaio de perda de massa;
- Análise morfológica da superfície corroída;
- Ensaio eletroquímicos.

4.1. OBTENÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA E DOS ADITIVOS

A amostra de biodiesel de soja utilizada no desenvolvimento desta pesquisa foi produzida em laboratório, por reação de transesterificação (Anexo A) em rota metílica (RIAL et al., 2020; FERRER, 2019; MEIRA et al., 2011a; BELTRÃO e OLIVEIRA, 2008; GERPEN e KNOTHE, 2006; KNOTHE et al., 2006) seguida de filtração com sulfato de sódio anidro para remoção da umidade.

Na obtenção do biodiesel metílico de soja e dos extratos metílico vegetal utilizado no desenvolvimento da pesquisa, foram empregados reagentes com grau de pureza analítico conforme mostra a Tabela 6 e água destilada. Esses procedimentos experimentais foram realizados no laboratório de química do IFBA – Campus Simões Filho, BA.

Tabela 6 – Procedência dos reagentes e biomassa utilizados na obtenção do biodiesel de soja e dos aditivos oriundos de extratos vegetais.

Reagente/biomassa	Procedência/nome científico	Grau de pureza (%)
Óleo vegetal de soja	Liza®	---
Alecrim	<i>Rosmarinus officinalis</i>	---
Cúrcuma	<i>Curcuma longa L</i>	---
Cravo	<i>Dianthus caryophyllus</i>	---
Gengibre	<i>Zingiber of icinalis</i>	---
Quebra-pedra	<i>Phyllanthus niruri</i>	---
Tomilho	<i>Thymus vulgaris</i>	---
Metanol P.A.	Dinâmica Química	99,8
Hidróxido de potássio P.A.	Dinâmica Química	85
Cloreto de sódio P.A.	Neon	88-89
Sulfato de sódio anidro P.A.	Riedel-de Haen	Mín. 99

Os aditivos oriundos de vegetais secos foram obtidos a partir do método Soxhlet muito utilizado na extração sólido-líquido para obtenção de extrato vegetal. Para obtenção dos extratos pesquisados no presente trabalho pesou-se 10,00 g do vegetal seco e colocado no cartucho de celulose e em seguida colocado no extrator. Antes de acoplar o extrator ao condensador adicionou-se o solvente (metanol) no extrator até que o cartucho ficasse submerso. Em seguida, adicionou-se ao balão de 250 mL, aproximadamente 200 mL desse solvente e conectou-se ao extrator Soxhlet.

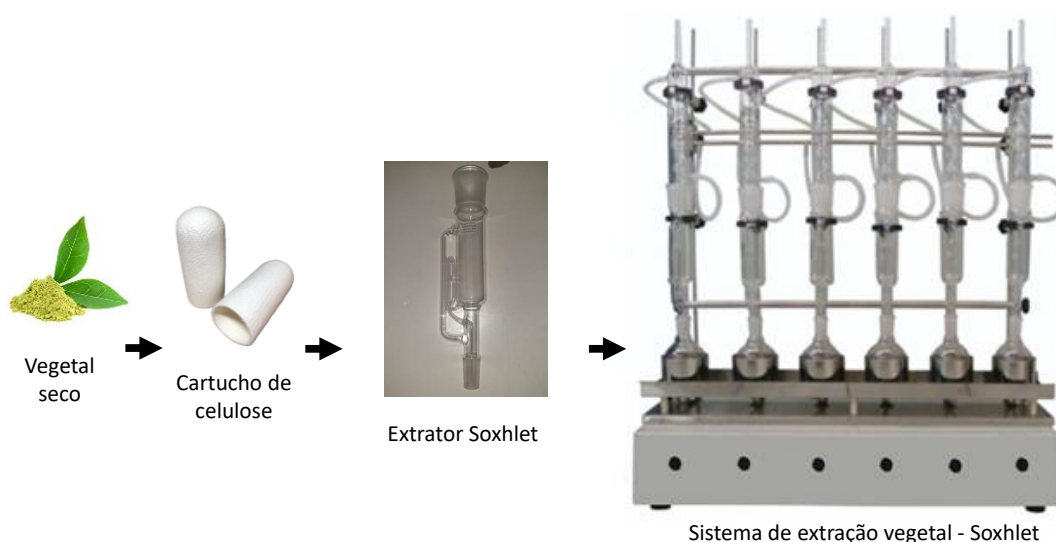


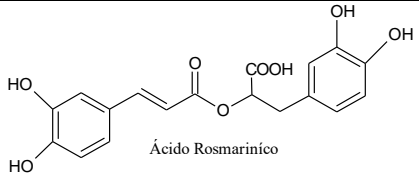
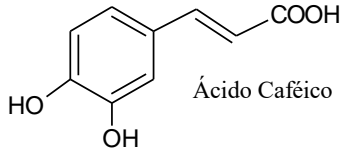
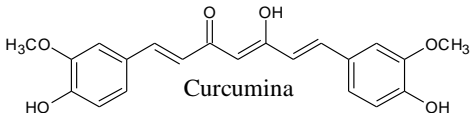
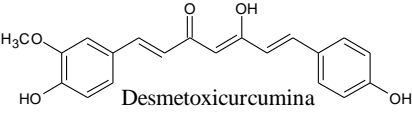
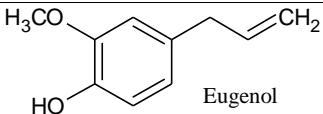
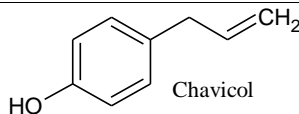
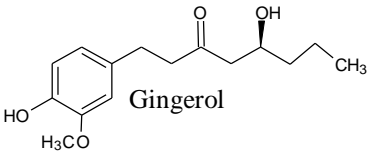
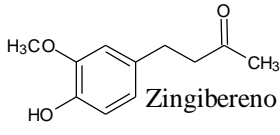
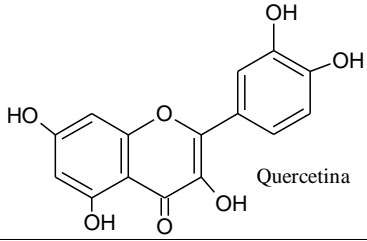
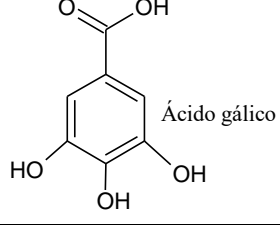
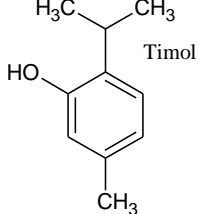
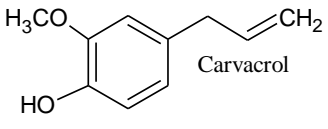
Figura 6 – Ilustração do método de extração Soxhlet.

O sistema ficou sob aquecimento até a temperatura de ebulição do solvente e, então, iniciou-se o refluxo do solvente em um processo intermitente por um período de aproximadamente 8 h que foi observado a limpidez do solvente o que significa que ocorreu a

extração total. Os vegetais secos utilizados foram: alecrim, cúrcuma, cravo, tomilho, gengibre e quebra-pedra. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras em pó (Figura 6).

Na Tabela 7 estão dispostas as estruturas químicas dos principais compostos presentes nos extratos utilizados na pesquisa, bem como o nome científico dos extratos. Cabe ressaltar que no Anexo A encontram-se as caracterizações que ratificam a eficiência dos métodos utilizados para obtenção das amostras usadas nesta pesquisa.

Tabela 7 – Estrutura química dos principais compostos fenólicos presentes nos extratos vegetais.

Extrato	Nome científico	Estrutura química	
Alecrim	<i>Rosmarinus officinalis</i>	 <p>Ácido Rosmarínico</p>	 <p>Ácido Caféico</p>
Cúrcuma	<i>Curcuma longa L</i>	 <p>Curcumina</p>	 <p>Desmetoxicurcumina</p>
Cravo	<i>Dianthus caryophyllus</i>	 <p>Eugenol</p>	 <p>Chavicol</p>
Gengibre	<i>Zingiber officinalis</i>	 <p>Gingerol</p>	 <p>Zingibereno</p>
Quebra-pedra	<i>Phyllanthus niruri</i>	 <p>Quercetina</p>	 <p>Ácido gálico</p>
Tomilho	<i>Thymus vulgaris</i>	 <p>Timol</p>	 <p>Carvacrol</p>

O biodiesel de soja foi adicionado de 1000 ppm de cada extrato obtido e foram submetidas as análises de caracterização físico-química.

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE SOJA

As amostras de biodiesel de soja puro recém produzido e após o armazenamento, com e sem a presença de aditivos, foram caracterizadas por meio de análises físico-química.

4.2.1. Viscosidade cinemática de líquidos opacos e transparentes (ASTM D445-15a)

A viscosidade do biodiesel de soja foi determinada a partir da norma ASTM D445-15a utilizando o viscosímetro Reômetro MCR 501 Anton Paar (Figura 7), com geometria cônica concêntrica. O recipiente foi preenchido com 30 mL de biodiesel e colocado no viscosímetro, com temperatura controlada de $40,0 \pm 0,1$ °C. Após 30 minutos, tempo necessário para estabilização da temperatura da amostra. As análises foram feitas em triplicata e os valores médios e desvio padrão foram reportados.

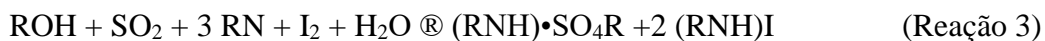


Figura 7 – Ilustração do viscosímetro MCR 501 Anton Paar.

4.2.2. Determinação de água em combustíveis por titulação Karl Fisher coulométrica (ASTM D6304-16)

O teor de água foi determinado pelo método A descrito na norma ASTM D6304-16. Neste método a quantidade de água é determinada através de um conjunto de reações químicas e eletroquímicas, espontâneas e induzidas, desenvolvidas em uma solução rica em iodeto e dióxido de enxofre.

Simplificadamente, no anodo do equipamento a oxidação do iodeto formando iodo é induzida a uma corrente constante. O iodo formado reage rápida e espontaneamente com a água presente no meio até que este seja totalmente consumida, de acordo com a Reação 3 (METLLER TOLEDO, 2011).



Quando não há mais água disponível a concentração de iodo livre no meio aumenta significativamente, provocando uma mudança drástica de potencial redox na solução (METLLER TOLEDO, 2011). Esta mudança é o indicador de que a análise já pode ser interrompida. Até que a análise seja interrompida, no catodo do equipamento a reação de redução do hidrogênio é alimentada para evitar que os elétrons liberados pela oxidação do iodeto alimentem a reação reversa, que é indesejada, do iodo para iodeto (METLLER TOLEDO, 2011). O tempo necessário para o surgimento de iodo livre no meio, juntamente com a massa da amostra e a corrente utilizada durante a análise permitem a determinação da concentração de água presente na amostra com elevado grau de precisão (METLLER TOLEDO, 2011).

Para análise de teor de água foi utilizado o titulador coulométrico modelo C20 da Mettler Toledo, acoplado com uma célula sem diafragma, ilustrado na Figura 8. O reagente coulométrico utilizado foi o HYDRANALÔ Coulomat AG da marca Fluka.



Figura 8 – Imagem ilustrativa do titulador coulométrico C20 Mettler Toledo.

4.2.3. Acidez total por titulação potenciométrica (ASTM D664-11a)

A acidez total foi determinada pelo método B descrito na norma ASTM D664-11a. Essa norma se refere a acidez total e de acordo com a mesma, a acidez é determinada por meio de titulação potenciométrica da amostra de biodiesel, diluída em 50 mL de isopropanol P.A., com solução alcoólica titulante de 0,01 mol/L de KOH. A partir do volume de titulante utilizado é possível determinar a acidez total através da Equação 3, sendo o resultado expresso em unidade de mg KOH/g de biodiesel.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(A - B) \times c \times 56,1}{m} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

- A – Volume total da solução alcoólica de KOH utilizada para titulação do biodiesel;
- B – Volume total da solução alcoólica de KOH utilizada para titulação do isopropanol P.A.;
- c – Concentração alcoólica da solução de KOH (mol/L);
- m – Massa do biodiesel (g).

Para realizar a determinação da acidez total foram utilizados os reagentes listados na Tabela 8.

Tabela 8 – Lista dos reagentes utilizadas na determinação da acidez total do biodiesel de soja.

Reagentes	Procedência	Grau de pureza (%)
Hidroxido de potássio P.A.	Dinâmica Química	85
Isopropanol P.A.	Neon	99,8
Hidrogenoftalato de potássio P.A.	Sigma-Aldrich	99,9

Para esta análise foi utilizado o titulador automático T50 da Mettler Toledo (Figura 9), acoplado a um eletrodo de pH para meios aquosos e não aquosos modelo DG113-SC também da Mettler Toledo, carregado com eletrólito de 1 mol/L LiCl em etanol, localizado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP. O titulante utilizado foi uma solução comercial de 0,01 mol/L KOH em isopropanol.



Figura 9 – Imagem ilustrativa do titulador potenciométrico automático T50 Mettler Toledo.

Ainda de acordo com a norma, antes de cada análise, o eletrodo foi calibrado utilizando solução aquosa padrão de pH 4 e 7, assim como foi confirmada a concentração do titulante através da titulação da solução de 0,01 mol/L de hidrogenoftalato de potássio. Ao finalizar cada análise o eletrodo foi lavado com isopropanol e imerso em água por 2 minutos. Antes de iniciar novas análises, o eletrodo foi enxaguado com isopropanol.

4.2.4. Determinação da estabilidade oxidativa por teste acelerado de oxidação Rancimat (EN14112)

A estabilidade oxidativa do biodiesel, assim como todos os combustíveis, refere-se ao processo de degradação que modifica suas propriedades físicas e químicas. Os íons metálicos presentes no combustível também podem acelerar a sua oxidação. A estabilidade à oxidação é um parâmetro de qualidade da matéria-prima para a produção de biodiesel (QUINTELLA et al., 2009; MEIRA et al., 2015). Normalmente, a oxidação aumenta a acidez e ocorre a formação de ácidos de cadeia curta e aumento da viscosidade e, se deve também, a formação de gomas insolúveis. Estas podem obstruir os filtros de combustíveis tornando-os inadequados para uso em motores.

O ensaio de estabilidade oxidativa foi realizado seguindo o método Rancimat, equipamento produzido pela empresa Metrohm, que consiste em analisar o tempo de indução de determinada amostra. A estrutura do equipamento é formada por dois blocos de aquecimento constituídos por 4 canais. É composto por recipientes de medição, tubos de ensaio, peças para vedação e eletrodos com sensores responsáveis pela transmissão do resultado. Nestes blocos são inseridos tubos de ensaio acoplados com sensor de medição. O equipamento pode trabalhar com 2 temperaturas diferentes, sendo capaz de analisar a mesma amostra em duas temperaturas e pode variar de 50 °C até 220 °C.

O processo de análise da amostra pelo equipamento Rancimat ocorre primeiramente pela exposição da amostra em uma corrente de ar e temperatura constante de 110 °C. Os produtos primários formados por peróxidos são os primeiros a se oxidarem, devido a sua alta volatilidade. O tempo de estabilidade é medido a partir do período de indução que é o período em horas em que ocorre um aumento brusco da condutividade. Isto ocorre quando são formados os produtos secundários como álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos de cadeia curta que são transferidos para o recipiente de medição pelo fluxo de ar. Esse recipiente contém 50 ml de água destilada ou deionizada, pois é importante a ausência de sais ou outros elementos que normalmente se encontram na água comum, já que com elas presentes alteraria o resultado da condutividade da água. A condutividade é continuamente registrada. Os ácidos orgânicos podem ser detectados pelo aumento da condutividade. O tempo de indução ou período de indução é um bom indicador da estabilidade oxidativa.

Para esta análise foram utilizados aditivos naturais adicionados ao biodiesel metílico de soja na concentração de 1000 ppm. As amostras foram pesadas, cerca de 3 g, em duplicata, uma no bloco A e outra no bloco B. O fluxo de ar utilizado foi de 10 L h⁻¹ e a temperatura de 110 °C.

A determinação da eficiência dos aditivos adicionados ao biodiesel é calculada de acordo com a Equação 4:

$$\eta = \frac{(PI_b - PI_a)}{PI_b} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

η – Valor de eficiência (%);

PI_a – Período de indução do biodiesel aditivado (h);

PI_b – Período de indução biodiesel puro (h).

A eficiência é calculada através dos valores encontrados de período de indução, dado em horas, indicando o potencial de inibição de oxidação que o aditivo exerce quando adicionado ao biodiesel.

4.2.5. Determinação do índice de peróxido do biodiesel de soja

Uma das principais formas de degradação de óleos vegetais consiste na oxidação, que ocorre quando o oxigênio atmosférico acaba sendo dissolvido no óleo e reage com os seus

constituintes (ácidos graxos insaturados), quanto maior o grau de insaturação mais reativos com o oxigênio serão (MEIRA, et al., 2016a). Esta oxidação é responsável pelo aparecimento de alguns sabores e odores desagradáveis, além de comprometer a qualidade do óleo produzindo substâncias tóxicas por meio da reação de peroxidação. Dentre alguns métodos para avaliar os níveis de oxidação dos óleos e gorduras está o índice de peróxido.

O índice de peróxido é a quantidade de peróxidos expressa em (mEq/kg) que ocasionam a oxidação do iodeto de potássio, com a solução problema dissolvida em ácido acético e clorofórmio (Tabela 9). Este índice nos fornece o grau de oxidação em que a gordura ou o óleo se encontram. É um método de titulação indireta, onde o iodeto é oxidado a iodo pelos peróxidos liberados como subprodutos da oxidação lipídica. O iodo liberado é estequiometricamente relacionado ao teor de ácidos graxos, sendo assim, titula-se este iodo em presença do amido (indicador) com tiosulfato de sódio.

Tabela 9 – Lista de reagentes utilizados para determinar o índice de peróxido do biodiesel de soja.

Reagentes	Procedência	Grau de purificação (%)
Iodeto de potássio P.A.	Dinâmica	99,5
Ácido acético P.A.	Dinâmica	99,7
Clorofórmio P.A.	Neon	99,8
Tiosulfato de sódio P.A.	Dinâmica	Min. 99,5

Este teste é aplicável a todos os óleos e gorduras normais, incluindo margarinas e creme vegetal, no entanto, é susceptível e por tanto qualquer variação no procedimento do teste pode alterar os resultados das análises. Por causa da ação altamente oxidante, os peróxidos formados no início do processo de rancificação atuam sobre o iodeto de potássio, liberando assim o iodo que será titulado com o tiosulfato de sódio, na presença do amido que funcionará como indicador.

Em altas temperaturas, a velocidade da formação dos peróxidos é menor que a sua decomposição. Sendo assim, a medida do índice de peróxido sofre um limite pela temperatura, a sua decomposição em produtos secundários pode mascarar o grau de oxidação sofrido, gerando um falso resultado. Geralmente, admite-se que o índice de peróxido não ultrapasse o valor de 10. A determinação do índice de peróxido teve como objetivo quantificar o nível ou teor de oxidação em que se encontrava o biodiesel de soja regido pelo método oficial da AOS Cd 8-53.

Para realização da análise foi utilizada de 5,00g da amostra de biodiesel de soja na ausência e na presença de aditivos (alecrim, cúrcuma e cravo), 0,5mL da solução saturada de

iodeto de potássio a 10%, 30mL de ácido acético com clorofórmio (3:2), 30mL de água destilada, tiosulfato de sódio 0,1 N, 0,5mL de solução de amido a 1%, balança analítica com precisão de quatro casas decimais, provetas, erlenmeyer de 250mL, pipetas graduadas e uma bureta.

A metodologia seguiu-se primeiramente com a pesagem de $5,00 \pm 0,05$ g da amostra em um erlenmeyer de 250mL com o auxílio da balança. Após isso, adiciona-se 0,5mL da solução saturada de iodeto de potássio a 10%, deixando em repouso com leve agitação por volta de 1 minuto. Feito isso, foi acrescentado 30mL de uma mistura de ácido acético e clorofórmio, na proporção de 3:2. Para dar continuidade a análise é necessária a agitação até que a solução se solubilize por completo.

Quando a solução já tiver sido solubilizada completamente, adicionou-se 30mL de água destilada e começou a titulação com a solução de tiosulfato de sódio 0,1 N. A titulação continuou até que a cor amarela desaparecesse por completo, sendo assim, acrescentou-se 0,5mL da solução indicadora de amido, a solução adquire caráter azulado. Continua-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Em paralelo, um teste em branco também foi realizado seguindo a mesma metodologia.

Ao término da metodologia aplicada, o índice de peróxidos do biodiesel de soja, pode ser calculado pela Equação 5:

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(A - B) \times N \times f \times 1000}{P} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

A – Volume de tiosulfato de sódio consumido na titulação da amostra (mL);

B – Volume de tiosulfato de sódio consumido na titulação da amostra Branca (mL);

N – Normalidade da solução de tiosulfato de sódio (N);

f – Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

P – Peso da amostra (g).

4.3. PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

4.3.1. Corpo de prova constituído pela chapa de aço

A chapa de aço utilizada como corpo de prova foi de aço carbono AISI 1020, previamente decapado por meio de solução de ácido sulfúrico PA (grau de pureza 99,99%) a

0,5 mol L⁻¹ em um período de tempo de 30 minutos com o intuito de remover as impurezas contidas na superfície do material. Após esse processo, a placa foi lavada com água destilada e seca. Com a utilização de lixas de carvão de silício, com granulometria entre (120 e 1200 mesh), foi realizado o lixamento da chapa seguido da lavagem com água destilada.

A placa de aço carbono foi então cortada, com auxílio de uma tesoura de aviação específica, nas dimensões pré-determinadas, e com a utilização de uma furadeira portátil foram gerados furos de tamanhos correspondentes com o objetivo de otimizar sua imersão no meio corrosivo. Posteriormente, foram novamente lavadas com água destilada e, em seguida, com acetona para remoção de óleos graxos e depois secas e submetidas ao ensaio de perda de massa a pressão de 1 atm e temperatura ambiente.

As amostras de aço carbono foram imersas em biodiesel de soja na ausência e na presença de 1000 ppm de aditivos por 90 dias. Em seguida foram submetidas a análises de resistência à corrosão.

4.3.2. Preparo do corpo de prova constituído pelo depósito de zinco

No presente trabalho os depósitos de zinco foram obtidos através de deposição galvanostática, utilizando como substrato uma chapa de aço AISI 1020. O banho eletrolítico utilizado nesta pesquisa foi produzido seguindo os padrões dos banhos comerciais e os reagentes utilizados foram cloreto de zinco, cloreto de potássio e ácido bórico, como matriz do banho. Foi medido o pH, constatando o valor usual 5, padrão usado na indústria.

Na preparação do banho eletrolítico utilizado na eletrodeposição de zinco no aço carbono, foram empregados reagentes com grau de pureza analítico e suas respectivas concentrações, conforme mostra a Tabela 10 e água deionizada.

Tabela 10 – Procedência, pureza e concentração dos reagentes utilizados no preparo do banho eletrolítico.

Reagentes	Procedência	Graus de pureza (%)	Concentração (mol dm ⁻³)
Cloreto de zinco P.A.	Nuclear	Mín. 96	0,10
Cloreto de potássio P.A.	Synth	Mín. 99	2,80
Ácido bórico P.A.	Vetec Química	Mín. 85	0,32

No processo de eletrodeposição de zinco no substrato de aço carbono 1020 foram utilizados o modelo de face retangular como elétrodo de trabalho. A limpeza da chapa de aço foi realizada de acordo com o procedimento descrito no item 4.3.1. Foi utilizado elétrodo com uma área superficial útil de 4,0 cm², sendo empregado a imersão na amostra de biodiesel

metálico de soja na ausência e na presença de aditivos investigados nesta pesquisa para realizar o teste de corrosão através do ensaio de perda de massa.

Na preparação do eletrodo, os substratos foram soldados (fio de solda de estanho e chumbo) com o cabo de contato. Posteriormente, a região soldada foi coberta com resina epóxi e resina de poliéster, (Figura 10), a fim de expor somente a face de interesse na eletrodeposição. Após a secagem das resinas, as superfícies dos substratos foram lixadas com lixas de carvão de silício com granulometria entre (120 e 1200 mesh), para obter uma melhor aderência do depósito. Neste processo é necessário cuidado para não comprometer o eletrodo com rompimento da solda, perda da planicidade do substrato ou quebra da resina, a ilustração do modelo do corpo de prova pode ser vista na Figura 10.

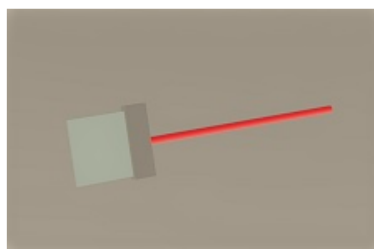


Figura 10 – Corpo de prova de face retangular.

Os eletrodos foram lavados com água destilada e acetona para remoção de óleos graxos e água destilada e logo após, secos e então foi iniciado o processo de eletrodeposição.

A formação do circuito para eletrodeposição contou com uma fonte HP modelo 6181 C com controle galvanostático, um multímetro analógico modelo ET-208-2B, uma célula de vidro com capacidade de 200 ml de formato cilíndrico, dotada de uma tampa com orifícios para dois eletrodos: um eletrodo inerte de grafite atuando como ânodo e o eletrodo construído, atuando como cátodo (Figura 11).

Ao ligar o circuito, foi aplicada uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} , durante um período de 34:06 min. Esse tempo foi obtido através da lei de Faraday, variável importante a ser controlada, pois quanto mais tempo de exposição de um produto sob corrente, mais espessa deverá ser a camada de revestimento (FARADAY, 1834). A espessura foi de $20 \mu\text{m}$ de revestimento de zinco. Finalizando o tempo os corpos de prova novamente foram lavados com água destilada para retirar resquícios do banho eletrolítico.



Figura 11 – Imagem do circuito para eletrodeposição utilizado na obtenção de depósito de zinco.

Os corpos de provas revestidos com zinco foram submetidos ao tratamento de conversão química através da imersão em uma solução de 0,1 M de ácido oxálico durante 5 minutos.

Na preparação da solução de 0,1 M de ácido oxálico utilizada no tratamento de conversão do depósito de zinco, foram empregados reagentes com grau de pureza analítico e suas respectivas concentrações, conforme mostra a Tabela 11 e água deionizada.

Tabela 11 – Procedência, pureza e concentração dos reagentes utilizados no preparo do banho de ácido oxálico.

Reagentes	Procedência	Graus de pureza (%)	Concentração (M)
Sulfato de sódio P.A.	Riedel-de Haen	Mín. 99	0,02
Nitrato de sódio P.A.	Alphatec	Mín. 99,5	0,02
Ácido oxálico P.A.	Êxodo Cientific	Mín. 99,6	0,1

Fonte: CEDRIM, et al., 2016; FERREIRA et al., 2018.

Para a presente pesquisa o ácido oxálico não foi usado como inibidor de corrosão, mas sim na realização de um tratamento químico que causa a formação do oxalato de zinco no depósito, seu efeito inibidor de corrosão é visto literatura para metais.

As amostras de aço carbono revestido com zinco e o revestimento de zinco tratado com a solução de ácido oxálico, foram imersas em biodiesel de soja na ausência e na presença de 1000 ppm de aditivos por 30 dias. Em seguida foram submetidas a análises de resistência à corrosão.

4.4. ANÁLISE DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO

4.4.1. Perda de Massa

A Comissão de Estudo de Corrosão pelos Combustíveis a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), estabelece algumas normas (NBR 8265/1983, NBR 8645/1984, NBR 8756/1984 e NBR 10517/1988) para avaliação da corrosão associada ao uso de combustíveis. Na literatura, de modo geral, os testes de imersão são descritos para determinar essa corrosão, especialmente baseados no procedimento estabelecido na norma ASTM G31 e na SAE J1747 (AMBROZIN, KURI e MONTEIRO, 2009).

A taxa de corrosão pode ser determinada por diversas maneiras. As mais comuns são: perda de massa por unidade de área por unidade de tempo, perda de espessura por unidade de tempo e densidade de corrente. Os valores dessas taxas comumente são expressos pelo uso das unidades milímetros por ano (mm ano^{-1}), milésimos de polegada por ano (mp ano^{-1}), ou miligrama por decímetro ao quadrado por dia (md d^{-1}), miliamper por centímetro quadrado (mA.cm^{-2}) ou amper por centímetro quadrado (A.cm^{-2}).

No ensaio de perda de massa, os corpos de prova foram pesados individualmente em balança analítica com precisão de quatro casas decimais e submetidos ao meio corrosivo, o biodiesel puro e aditivado, por um período de 90 dias (corpo de prova de aço carbono), 30 dias (corpos de prova de aço carbono revestido com zinco e corpo de prova de aço carbono revestido com zinco imerso em solução de ácido oxálico) após este período, os corpos foram retirados do meio corrosivo, lavados com detergente, água, acetona e água destilada e secos.

O cálculo para obtenção da taxa de corrosão leva em consideração a massa perdida em meio agressivo, utilizando a Equação 6, de acordo com a norma N-2364 da Petrobras e ASTM G31-72 (2004).

$$C_R = \frac{k \times W}{D \times A \times t} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que:

C_R – Taxa de corrosão ($\mu\text{m/ano}$);

W – Perda de massa após um certo tempo de exposição t (g);

t – Tempo de imersão (h);

D – Densidade de corrente do zinco (g.cm^{-3});

A – Área exposta da amostra (cm²);

K – Constante cuja magnitude depende do sistema de unidades utilizado.

4.4.2. Eficiência do Inibidor de Corrosão

A eficiência dos inibidores de corrosão está associada a percentagem de proteção oferecida pela presença do anticorrosivo adicionado ao biodiesel. O percentual de eficiência é calculado através da Equação 7.

$$\eta = \left(\frac{C_{Ri} - C_R}{C_R} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

η – Valor de eficiência (%);

C_{Ri} – Taxa de corrosão da amostra com adição do aditivo ($\mu\text{m ano}^{-1}$);

C_R – Taxa de corrosão da amostra sem adição de aditivo ($\mu\text{m ano}^{-1}$).

4.5. ANÁLISE MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE CORROÍDA

4.5.1. Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica tem como objetivo avaliar a morfologia do substrato de aço carbono (AISI 1020) imersos em meio corrosivo (biodiesel metílico de soja na ausência na presença de antioxidantes) durante período de 90 dias e para o substrato de aço revestido com zinco e substrato de aço revestido com zinco tratado com a solução de 0,1 M de ácido oxálico por 5 minutos por um período de 30 dias. Após o teste de imersão, a análise de Microscopia Óptica (MO) foi realizada utilizando uma máquina Olympus modelo BX41 com auxílio de um filtro com referência Olympus U25-LBD Daylight Blue Filter Slider, instalado no UFBA-Politécnica-NTPR.

A análise de MO consiste em incidir sobre a superfície da amostra uma luz de tungstênio que, após ser transmitida ou refletida pela estrutura do substrato, foi detectado e gerando imagens com aumentos de 1000x, permitindo a obtenção de informações relevantes sobre a morfologia das superfícies corroídas dos substratos em estudo.

4.5.2. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para identificar os produtos de corrosão formados durante o teste de imersão do substrato de aço carbono, substrato de aço carbono revestido com zinco e substrato de zinco tratado com a solução ácido oxálico imersos em meio corrosivo (biodiesel na ausência e na presença de aditivos) durante período de 90, 30 e 30 dias, respectivamente, por meio de raios X. Após o teste de imersão, a análise de difração de raios-x (DRX) foi realizada utilizando uma máquina Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (30 kV e 10 mA) para analisar as superfícies corroídas do aço carbono, instalado no IFBA-DTMM-LCM, campus Salvador, BA.

O difratômetro atua incidindo raio-x na superfície amostral, provocando espalhamento em todas as direções. A determinação dos espaçamentos das moléculas é realizada de acordo com os ângulos em que os raios são difratados e conhecimento sobre o comprimento das ondas pertencentes a eles, assim pode-se inferir sobre a estrutura em questão.

O equipamento trabalha em função de um software, em que o usuário deve classificar manualmente os elementos químicos de acordo com sua possível presença, ou não, na amostra. Após a medida dos ângulos difratados, algumas possibilidades de compostos são apresentadas ao usuário.

4.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o intuito de verificar a morfologia do substrato de aço carbono imersos em biodiesel na ausência e na presença de aditivos. Foi utilizando equipamento da marca Tescan e modelo VEJA 3 LMU, por elétrons secundários localizado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia Campus Salvador, IFBA-DTMM-LCM, campus Salvador, BA.

Os substratos de aço foram cortados até uma área de mais ou menos 1 cm^2 e depositada sobre a superfície de uma fita adesiva de carbono possibilitando a realização da análise. Essa amostra preparada foi inserida no porta-amostra do equipamento e fotomicrografias foram obtidas com aumento de 500 e 2000 vezes. As fotomicrografias com aumento de 2000 vezes apresentaram melhor as deformações sofridas pelas amostras durante o período de exposição ao meio corrosivo.

A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada com a finalidade de verificar os produtos de corrosão precipitados durante o período de exposição dos substratos ao meio corrosivo e identificar a composição química na região selecionada. O equipamento utilizado neste ensaio foi fabricado pela Oxford Instruments X-act, modelo 51-ADD0007, também localizado no IFBA-DTMM-LCM, campus Salvador, BA.

4.6. ENSAIO ELETROQUÍMICO – CURVA DE POLARIZAÇÃO

As técnicas eletroquímicas são bastante populares como ferramentas de caracterização dos fenômenos de corrosão, através da utilização da natureza eletroquímica dos processos corrosivos, tendo como principal objetivo prever o comportamento de corrosão dos materiais. Para realizar o ensaio foi utilizada uma fonte externa (potenciostato) para aplicação de tensão (ou variação de tensão) a um corpo-de-prova metálico mergulhado em um eletrólito.

A Figura 12 retrata uma típica célula de corrosão eletroquímica de três elétrodos submersos em um eletrólito; a corrente elétrica gerada pelo potenciostato altera o potencial do eletrodo de teste (ou de trabalho) de seu potencial de circuito aberto a um potencial que é determinado pela magnitude da corrente potenciostática (polarização) (RESENDE et al., 2017).

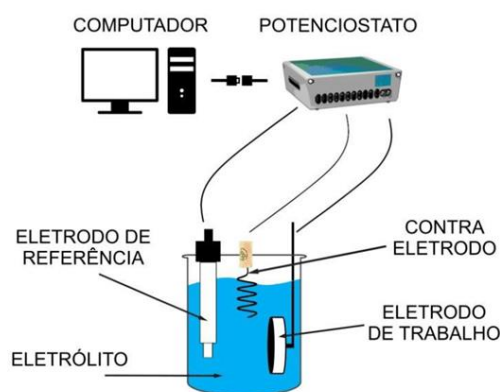


Figura 12 – Modelo de célula eletroquímica de três eletrodos utilizada na determinação da curva de polarização.

Fonte: RESENDE et al., 2017.

No ensaio eletroquímico foi utilizado contra eletrodo de grafite, eletrodo de referência calomelano saturado (Ag/AgCl) e o eletrodo de trabalho o substrato em aço carbono AISI 1020 revestido com zinco obtido por eletrodeposição utilizando banho eletrolítico e o mesmo revestimento de zinco submetido ao tratamento de conversão química com uma solução de

ácido oxálico 0,1 M. Utilizou-se como meio corrosivo uma solução de biodiesel de soja adicionado de 0,5 M de perclorato de lítio de alto grau de pureza (marca Êxodo), a fim de elevar sua condutividade, em temperatura ambiente e sem agitação. Cada substrato foi analisado em triplicata.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, foi utilizado um Potenciostato Gamry 1010ETM, controlado pelo software Gamry FrameworkTM versão 7, localizado no laboratório LEDMA da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, campus Salvador, BA, onde foi aguardado um intervalo de tempo de 30 segundos para estabilização do sistema, entre uma medição e outra e um tempo de 10 minutos para obter o resultado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA DE ACORDO COM SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

A Tabela 12 apresenta parâmetros relacionados às propriedades físico-químicas do biodiesel de soja de rota metílica produzido recentemente e após 90 dias de armazenamento. Esta tabela também apresenta as especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) de acordo com a Resolução 14/2012.

Em relação aos parâmetros físico-químicos analisados, a Tabela 12 mostra que o biodiesel de soja utilizado no presente trabalho está dentro dos limites permitidos pela resolução da ANP, mesmo após 90 dias de armazenamento.

Tabela 12 – Parâmetros físico-químicos do biodiesel de soja produzido recentemente (0 dias) e após 90 dias de armazenamento.

Propriedades	Unidades	Amostra	0 dias	90 dias	Limite (ANP) Resolução 14/2012
Aspecto		B100	As evidências atende o disposto na norma	As evidências atende o disposto na norma	(1)
		B100	4,55	5,34	3,0-6,0
		B100 / Extrato de Cúrcuma	5,34	5,64	NA
Viscosidade cinemática 40 °C	mm ² /s	B100 Extrato de Alecrim	4,09	5,11	NA
		B100 / Extrato de Cravo	4,13	5,15	NA
		B100 Extrato de Tomilho	4,21	5,18	NA
Teor máximo de água	mg/Kg	NA	192	250	500
Índice de acidez	mgKOH/g	NA	0,15	0,19	0,5

*NA: Não se aplica.

(1) Homogêneo, límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Deve-se observar o disposto no art. 9º desta Resolução.

O índice de acidez indica a quantidade de ácidos graxos livres no biodiesel. O aumento dos resultados desse parâmetro pode favorecer a corrosão dos componentes metálicos do motor (SINGH e SINGH, 2010). Em relação ao efeito da adição de aditivos naturais sobre o índice de acidez do biodiesel (B100), observou-se que a adição de extrato de cúrcuma não afeta significativamente este parâmetro (SOUSA et al., 2014), e a relação entre este efeito e a estabilidade oxidativa do biodiesel não foi estabelecida. A relação entre o efeito do extrato de gengibre na estabilidade oxidativa do biodiesel (DEVI, DAS e DEKA, 2017) também não foi estabelecida.

Um valor de viscosidade cinemática acima do limite estabelecido pela Resolução 14/2012 da ANP pode causar problemas no funcionamento de um motor, como aumento do coqueamento do injetor, entupimento do filtro de combustível e aderência de partes móveis (JAKERIA, FAZAL e HASEEB, 2014). Com o aumento do tempo de armazenamento, Tabela 12, há um aumento da viscosidade cinemática, que é atribuído à formação de compostos poliméricos de alto peso molecular (HALVORSEN e BLOMHOFF, 2011). Em relação ao efeito dos aditivos na viscosidade cinemática, verificou-se que a adição de aditivos não causou alteração significativa na viscosidade do B100, não sendo possível estabelecer uma relação entre este efeito e a estabilidade oxidativa, bem como a corrosividade do biodiesel. Com exceção do extrato de cúrcuma, a presença de aditivos não aumentou a viscosidade cinemática do biodiesel. A presença desse extrato provocou um leve aumento na viscosidade cinemática do biodiesel após 90 dias de armazenamento, passando de 5,34 mm²/s para 5,64 mm²/s, mantendo-se dentro do limite estabelecido pela Resolução 14/2012 da ANP. Esse efeito é consistente com os resultados obtidos por Sousa et al. (2014).

A presença de água pode prejudicar a estabilidade oxidativa do biodiesel ao favorecer a hidrólise e a proliferação de microrganismos (SOUSA et al., 2014). Conforme pode ser observado na Tabela 12, houve absorção de água no biodiesel durante o armazenamento, porém, dentro do limite estabelecido pela Resolução ANP 14/2012. Com a adição dos aditivos, verificou-se que não houve alteração significativa no teor de água tanto do biodiesel recém-obtido quanto do biodiesel armazenado por 90 dias.

5.2. EFEITO DE ADITIVOS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BODIESEL DE SOJA

5.2.1. Avaliação do efeito dos aditivos através do método Rancimat

O efeito dos aditivos na estabilidade oxidativa do B100 foi avaliado pela determinação do período de indução em triplicata e os resultados estão descritos na Tabela 13. São os valores de PI das amostras de biodiesel na ausência e presença de 1000 ppm dos aditivos estudados. Esses valores foram obtidos pelo método Rancimat a 110 °C.

De acordo com os resultados representados na Tabela 13, pode-se perceber, primeiramente, que o biodiesel possui uma oxidação acelerada, confirmado pela literatura, pois os resultados das amostras de biodiesel puro analisadas pelo método Rancimat revelam uma relação diretamente proporcional entre o envelhecimento do biodiesel e a sua oxidação. Desta forma foi produzido biodiesel pela transesterificação diversas vezes. Na literatura e na produção industrial, o biodiesel se oxida em torno de 6 horas, limite determinado para norma europeia EN 14214. Essa diferença pode ser explicada pela metodologia utilizada na produção do biodiesel, na matéria-prima e no uso de aditivos prévios. Porém, não influencia nos resultados encontrados, pois o objetivo é o aumento da oxidação que independe do tempo de indução que a amostra pura tenha.

Tabela 13 – Valores do período de indução (PI) de B100 na ausência e presença de diferentes aditivos e eficiência de estabilidade oxidativa (η) a 110 °C.

Aditivo	PI (h)	η (%)
-----	3,79	-
Extrato de cúrcuma	7,29	92
Extrato de cravo	5,91	56
Extrato de gengibre	6,55	73
Extrato de quebra pedra	7,01	85
Extrato de alecrim	7,10	87
Extrato de tomilho	7,25	91

Os resultados representados na Tabela 13 mostram um período de indução de B100 de 3,79 h. De acordo com a N 1421449 o tempo mínimo para o biodiesel oxidar é em torno de 6 horas o que indica que o biodiesel analisado no presente trabalho é adequado para a adição de antioxidantes.

Os aditivos aqui analisados aumentam o período de indução de B100 indicando que atuam como antioxidantes. Esse efeito antioxidante depende da estrutura molecular das substâncias ativas presentes nos extratos naturais, que são mostradas na Tabela 7 disponível na página 58. Essas substâncias possuem sistemas aromáticos que são eficazes na captura de radicais livres (SOUSA et al., 2014). Vários aditivos que possuem uma atividade antioxidante adequada possuem no sistema aromático grupos OH e/ou NH, que liberam átomos para o

radical livre (VARATHARAJANA e PUSHPARANIB, 2018; JAIN e SHARMA, 2010), e uma maior quantidade de grupo OH tende a elevar o efeito antioxidante.

A alta atividade antioxidante do extrato de cúrcuma pode ser atribuída ao seu principal constituinte antioxidante, a curcumina que apresenta duas subunidades estruturais: o metileno α das carbonilas e as hidroxilas fenólicas. Em ambos os casos a atividade antioxidante está relacionada com a doação de radical hidrogênio que reage com espécies reativas de oxigênio (ERO) e neutraliza possíveis danos celulares resultantes da presença desses intermediários (SUETH-SANTIAGO et al., 2015) (Figura 13).

Dentre os aditivos analisados, o extrato de cúrcuma, que contém a substância curcumina, é o que apresenta o maior número de grupos OH no sistema aromático, o que condiz com o maior período de indução obtido para este aditivo. A elevação do período de indução observado pela adição do extrato de tomilho ao biodiesel pode estar relacionada com a estrutura molecular de sua principal substância ativa, o timol (Tabela 7, página 58). Este fenol tem um grupo isopropilo na posição *orto* e um grupo metila na posição *meta* da hidroxila. A alta atividade antioxidante deste ativo pode ser explicada pelo efeito indutivo doador de elétrons por grupos isopropil e metil que facilita a liberação de hidrogênio pelo grupo hidroxila.

O extrato de quebra-pedra e o extrato de alecrim também possuem compostos antioxidantes (quercetina e ácido rosmarínico, respectivamente) com maior número de grupos OH em seu sistema aromático, o que pode explicar os maiores períodos de indução no biodiesel do que a adição de extratos de gengibre e cravo que contêm um número menor de hidroxila nas estruturas de seus principais compostos ativos (gingerol e eugenol). O maior período de indução do extrato de gengibre comparado ao extrato de cravo pode estar relacionado ao maior comprimento da cadeia do gingerol, porém, não está claro como essa diferença pode afetar o período de indução.

Entre os aditivos analisados apenas a adição do extrato de cúrcuma (curcumina), tomilho (timol), alecrim (ácido rosmarínico) e quebra-pedra (quercetina) permitiu que o biodiesel analisado atingisse o período de indução de 7,29 h, 7,25 h, 7,10, e 7,01 h, respectivamente, período esse aceito pelas normas vigentes. Entretanto, o efeito do aditivo em tornar o período de indução do biodiesel aceito pelas normas depende do período de indução do biodiesel na ausência do aditivo. O período de indução é muito sensível ao tempo de armazenamento, e este parâmetro diminui com o tempo de armazenamento do biodiesel.

Os extratos vegetais são constituídos de terpenos, fenóis, ácidos carboxílicos entre outros na sua composição. O grupo dos compostos fenólicos favorece a ação do extrato contra

a oxidação e corrosão do biodiesel, através da formação de estruturas estáveis pela liberação de elétrons, como mostra a Figura 13. Esses elétrons reagem com os radicais livres e proporcionam maior resistência ao biodiesel e retarda seu efeito corrosivo.

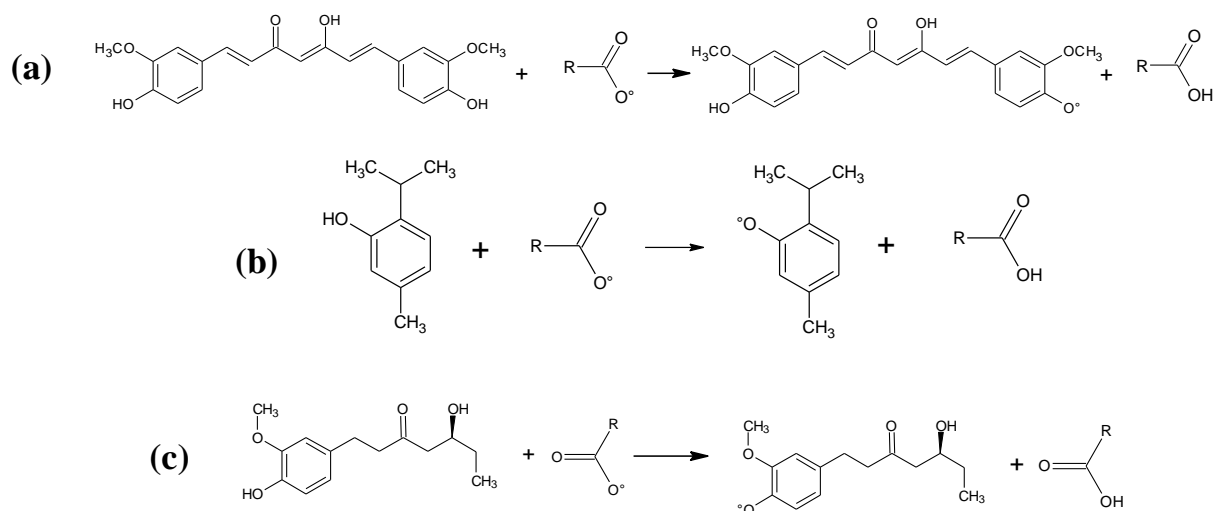


Figura 13 – Ação dos constituintes antioxidantes dos extratos de (a) cúrcuma, (b) tomilho e (c) gengibre.

O período de indução (PI) encontrado para a mistura de biodiesel de soja com 1000 ppm do aditivo comercial 2,6 diter-butil-4-metilfenol (BHT) foi de 6,25 h e para o biodiesel puro foi 4,17 h, mostrando que houve um aumento no PI do biodiesel (OLIVEIRA, 2019). Comparando esse resultado com o extrato de cúrcuma e alecrim na mesma concentração foi obtido PI de 7,29 e 7,10 h, nessa ordem, e no biodiesel puro foi de 3,79 h, apresentando adequação a exigência da norma ANP (2012) e, portanto, vantagem de usar aditivos naturais em relação ao aditivo comercial no que diz respeito a estabilidade oxidativa.

Os valores do índice de peróxido de B100 na ausência e presença de extrato de alecrim, cravo e cúrcuma são mostrados na Tabela 14. Esses resultados mostram que a presença de aditivos diminui o valor de peróxido de B100, sendo este efeito mais intenso na amostra contendo cúrcuma, que tem um valor de peróxido desprezível.

Tabela 14 – Índice de peróxido em amostra de B100 e amostras de B100 com aditivos.

Amostra	ppm	Valor de peróxido (mEq Kg ⁻¹)
B100	0	15,96
Extrato de alecrim	2000	13,3
Extrato de cravo	2000	14,8
Extrato de cúrcuma	2000	0

O índice de peróxido indica a quantidade de hidroperóxido que inicia o processo de oxidação e está relacionado com a extensão da oxidação primária (YILDIZ, WEHLING e CUPPETT, 2003; SALUJA, KUMAR e SHAM, 2016). Um valor do índice de peróxido menor indica maior estabilidade do estado de oxidação inicial do biodiesel. Portanto, os resultados da Tabela 14 indicam que a adição do aditivo inibe as fases iniciais de oxidação do biodiesel. Este efeito é mais intenso na amostra contendo extrato de cúrcuma, que possui um valor de peróxido desprezível.

O valor do índice de peróxido mais baixo está relacionado a uma menor quantidade de peróxidos lipídicos que são produtos primários da oxidação lipídica. Entretanto, a determinação do índice de peróxido é suscetível a interferências por meio do oxigênio molecular e reações do iodo liberado com outros componentes do sistema (LOVAAS, 1992; BOONYONGMANEERAT et al, 2011).

Comparando os valores de índice de peróxido com o período de indução na Tabela 14, pode-se observar que a amostra com extrato de cúrcuma que apresenta maior período de indução tem o índice de peróxido menor, enquanto a amostra com extrato de cravo que apresenta menor período de indução tem o índice de peróxido maior. Esses resultados mostram, portanto, que um menor grau de oxidação primária contribui para uma maior estabilidade oxidativa do biodiesel analisado.

5.3. EFEITO DOS ADITIVOS NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO NO BIODIESEL DE SOJA.

5.3.1. Avaliação da resistência a corrosão através dos resultados de perda de massa

O ensaio de perda massa foi realizado em condições ambiente de temperatura e pressão. O teste foi realizado em triplicata e ocorreu com a imersão de um corpo de prova de aço 1020 em amostras de biodiesel de soja de rota metálica na presença e na ausência de aditivos oriundos de extratos vegetais.

O corpo de prova foi exposto as amostras B100 puro e com adição de aditivos por um período de 90 dias, respectivamente. Os resultados desse ensaio foram calculados seguindo a Equação 6 e estão expostos na Figura 14 (extratos vegetais). E os resultados de eficiência dos aditivos testados foram calculados de acordo com a Equação 7.

A Figura 14 mostra a taxa de corrosão do corpo de prova de aço 1020 em B100 na ausência e presença de 1000 ppm de diferentes aditivos. A Tabela 15 mostra a eficiência de inibição de corrosão desses aditivos.

Esses resultados foram obtidos através de medições de perda de massa e observa-se que a resistência à corrosão do corpo de prova aumenta com a presença dos aditivos analisados, mostrando que eles atuam como inibidores de corrosão. Os extratos de cúrcuma e alecrim têm o maior efeito protetor, enquanto as taxas de corrosão dos outros aditivos estão dentro da margem de erro.

Tabela 15 – Valores médios da eficiência de inibição de corrosão (η) destes aditivos em aço carbono em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.

Aditivos	η (%)
B100	-
Extrato de cúrcuma	61,8
Extrato de alecrim	60,5
Extrato de gengibre	55,8
Extrato de quebra-pedra	50,5
Extrato de cravo	49,8
Extrato de tomilho	45,3

η - Eficiência de inibição de corrosão

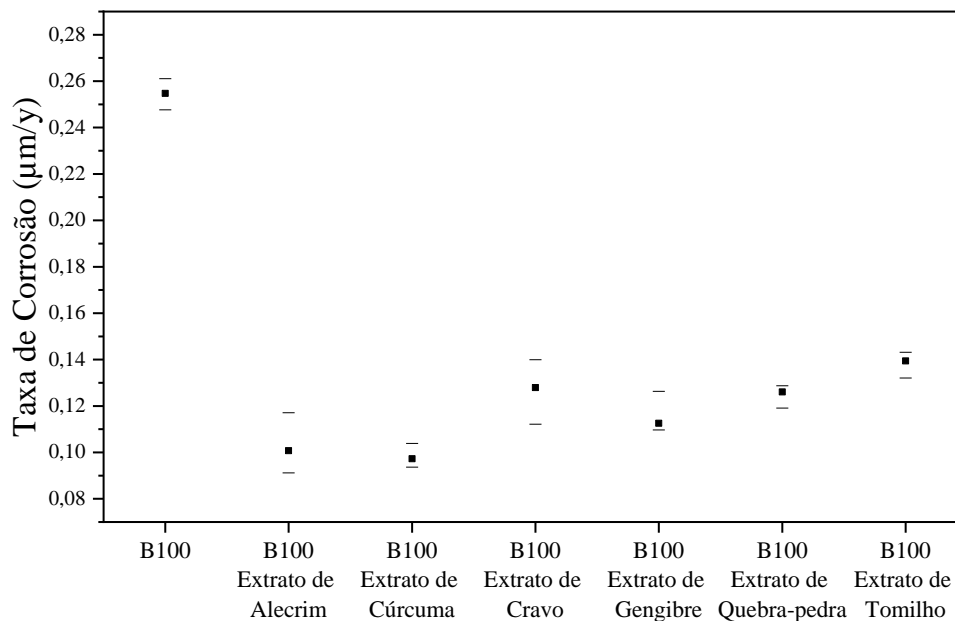


Figura 14 – Taxa de corrosão do aço carbono imersos em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.

De acordo com os resultados de valores médios da taxa de corrosão, observou-se que o biodiesel de soja puro foi agressivo em $0,2547 \mu\text{m ano}^{-1}$. Os resultados dos valores mínimos e máximos da taxa de corrosão, em geral, mostraram que os aditivos ofereceram proteção ao aço, ou seja, reduziram o ataque agressivo do biodiesel ao metal.

Dentre os demais extratos testados, a cúrcuma obteve uma taxa média de $0,0972 \mu\text{m ano}^{-1}$ e o alecrim uma taxa média de $0,1007 \mu\text{m ano}^{-1}$ sendo os anticorrosivos que ofereceram a proteção mais expressiva para o aço, seguido do gengibre com $0,1125 \mu\text{m ano}^{-1}$. Para esses aditivos em termos de eficiência média os resultados mostram 61,8, 60,5 e 55,8% de proteção em relação a amostra de biodiesel de soja pura, calculada pela Equação 4 (Tabela 15).

5.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLOGICA DO AÇO CARBONO 1020

5.4.1. Análise dos corpos de prova através de microscopia óptica após imersão no biodiesel

A Figura 15 ilustra a aparência dos substratos de aço carbono observados por microscopia óptica antes e após imersão por 90 dias em B100 na ausência e presença de vários aditivos. A amostra exposta ao B100 na ausência de aditivo, apresenta ataque de corrosão severo (Figura 15).

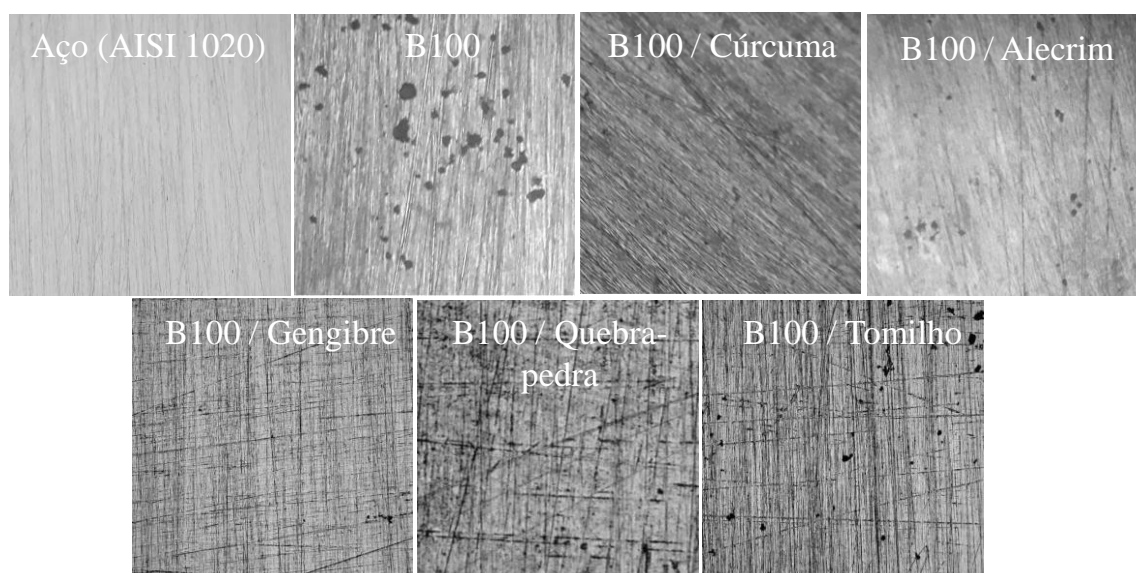


Figura 15 – Aspectos de cupons de aço carbono observados por microscopia de óptica antes e após imersão em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.

A degradação da superfície de carbono do aço pode ser atribuída a uma interação química entre a superfície do metal e o biodiesel. No entanto, o grau de ataque de corrosão é comparativamente menor na presença de aditivos como o extrato de cúrcuma e de alecrim. A degradação do substrato imerso em biodiesel adicionado de extrato de cravo, gengibre e quebra-pedra foi relativamente maior em comparação com as amostras expostas em biodiesel com extrato de alecrim e cúrcuma (Figura 15).

5.4.2. Análise dos corpos de prova através de difração de raios-X após imersão no biodiesel

A Figura 16 mostra os padrões de DRX da superfície do aço carbono antes e depois da imersão em B100 na ausência e presença de aditivos. Os picos de difração correspondentes aos produtos de corrosão não são claramente identificados nos padrões de DRX e também não foi encontrado uma ficha específica de padrão para o aço carbono imerso em biodiesel. No entanto, os padrões de DRX indicam a localização de possíveis produtos de corrosão do aço carbono no biodiesel de acordo com a ficha padrão para esses compostos (COD 7204904 Fe) (FAZAL et al., 2016).

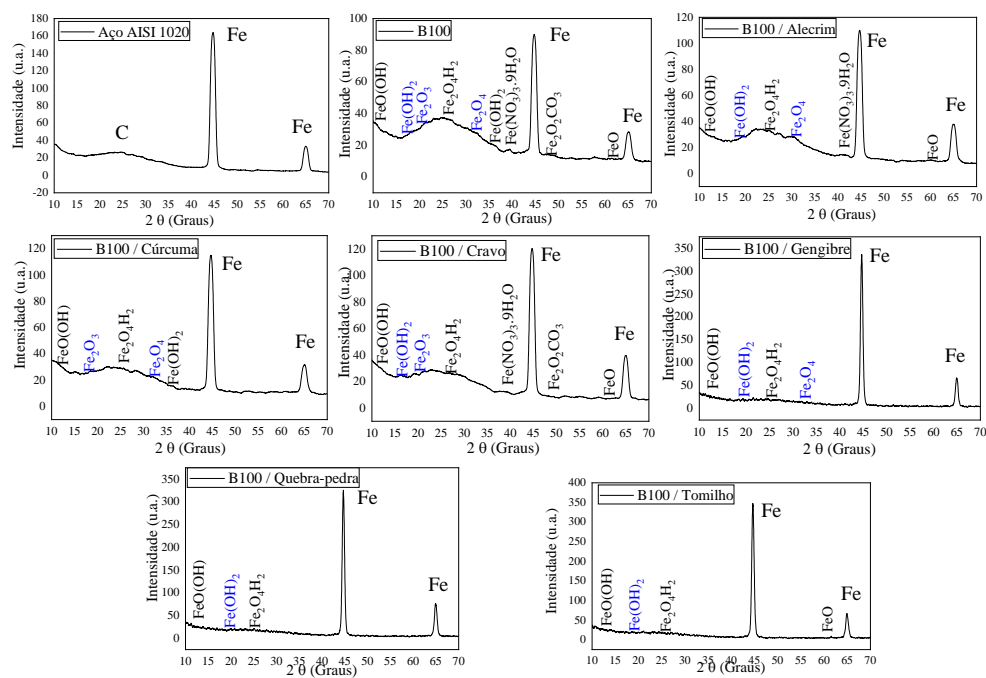


Figura 16 – Padrões de DRX de superfícies de substrato de aço carbono após imersão em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.

Os padrões de DRX mostram que a intensidade correspondente a Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ e Fe_2O_4 , em torno de $20,5^\circ$, 25° e $31,8^\circ$, respectivamente, é maior nos padrões de DRX correspondentes à ausência de aditivos. Isso indica uma menor presença de produtos de corrosão no B100 contendo aditivos, o que é consistente com o aumento da resistência à corrosão causada pela presença de aditivos. No entanto, não é possível através dos padrões de DRX indicar claramente o efeito dos diferentes aditivos.

O mecanismo de corrosão do aço carbono em contato com o biodiesel de soja é baseado nas reações de redução de oxigênio e H^+ na região catódica e na reação de oxidação de Fe para Fe^{2+} no ânodo. Enquanto a reação de redução do oxigênio ocorre na interface gota de água-biodiesel devido à maior concentração de oxigênio nessa região, a reação de oxidação ocorre na superfície do aço em contato com a parte central da gota de água (WANG, JENKINS e REN, 2012).

Anteriormente na introdução, foi visto que os produtos de corrosão da reação dos íons Fe com as substâncias O_2 , CO_2 e H_2O (JIN et al., 2015; FAZAL, HASEEB e MASJUKIN, 2011), resultam na formação de óxidos, carbonatos e hidróxidos, respectivamente. Assim, o mecanismo de corrosão está relacionado à presença de substâncias que atuam como fonte de H^+ .

Quando a água está em contato com o biodiesel, tem dois efeitos associados à sua presença: provoca a ocorrência de corrosão por aeração diferencial e o aumento da condutividade iônica que resulta em reações de hidrólise para formação de ácidos graxos (DÍAZ-BALLOTE et al., 2009). O biodiesel de soja contém ésteres metílicos e produtos químicos oxigenados, incluindo álcoois, produtos químicos carbonílicos e ácidos orgânicos (PENG, LAN e DAI, 2006). Como os ésteres metílicos e as substâncias orgânicas são ácidas, atuam como fonte de H^+ , contribuindo para a corrosão do aço (BOONYONGMANEERAT et al, 2011).

No presente trabalho, o mecanismo de inibição da corrosão dos aditivos analisados provavelmente envolve a formação de uma camada protetora adsorvida na superfície do aço (FERNANDES et al., 2013; FAZAL et al., 2016; DEYAB, 2016a). Também é possível que o mecanismo de inibição da corrosão esteja relacionado à ação dos aditivos analisados para aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja (FERNANDES et al., 2013; SANTANA, MEIRA e TENTARDINI, 2015).

De acordo com os resultados obtidos em relação ao período de indução, os aditivos investigados no presente trabalho aumentam a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja. Portanto, é possível que esses aditivos possam reagir com os produtos de oxidação do

biodiesel, o que resulta na redução da corrosividade do biodiesel. No entanto, o efeito dos aditivos como inibidores de corrosão também pode estar relacionado à formação de uma camada protetora superficial.

A adsorção de uma cobertura suficiente de camada protetora estável sobre superfícies metálicas bloqueia ataques químicos diretos entre o metal e o biodiesel (FAZAL et al., 2016; DEYAB, 2016a; MORAIS et al., 2009), aumentando assim a resistência à corrosão do metal no biodiesel. A capacidade protetora desta camada está relacionada com a intensidade da interação entre os átomos da molécula do aditivo e a superfície do metal. Verificou-se (FAZAL et al., 2016) que a adsorção de moléculas aditivas via átomos de N da fração heterocíclica (amina protonada), como com o TBA, exibe uma interação mais forte em comparação com a via grupo OH, o que resulta em uma camada superficial mais protetora no aço carbono. A adsorção via elétron de par solitário do grupo OH, como ocorre com o BHT, é considerada insuficiente para formar uma camada adsorvida protetora contra corrosão em aço carbono em biodiesel de palma (FAZAL et al., 2016). No entanto, o desempenho do aditivo como inibidor de corrosão depende de vários fatores, como a matéria-prima do biodiesel, a concentração de biodiesel na mistura e a superfície do metal em contato com o biodiesel (OLIVEIRA, SILVA e CARDOSO, 2018; LOVAAS, 1992). Verificou-se (DEYAB, 2016a) que na mistura de biodiesel B20, que é menos corrosiva que o biodiesel de palma, a adição de BHT permite a formação de uma película protetora que inibe a corrosão do aço carbono.

No presente trabalho, a presença do grupo OH contido nas estruturas dos principais antioxidantes presentes nos aditivos analisados pode ter sido suficiente para formar uma camada adsorvida anticorrosiva sobre o aço carbono no biodiesel de soja, que possui menor valor de acidez que o biodiesel de palma e, portanto, é menor corrosivo (FAZAL et al., 2018). Nos casos de aditivos de extrato de cúrcuma, alecrim, gengibre e quebra-pedra a formação da camada protetora também pode ocorrer através dos elétrons presentes no oxigênio o que pode resultar em uma camada adsorvida mais protetora. Analisando os valores de eficiência de inibição (Tabela 15, página 81) para o extrato de tomilho e cravo contendo apenas hidroxila, pode-se observar que o extrato de tomilho apresenta uma eficiência de inibição menor que a dos aditivos contendo oxigênio, porém, os valores da eficiência de inibição do extrato de cravo estão dentro da margem de erro dos outros aditivos com exceção do extrato de alecrim.

Em relação ao efeito que a reação do aditivo com os produtos de oxidação do biodiesel pode ter na corrosividade do biodiesel, o extrato de cúrcuma, conforme apresentado na Tabela 15 – página 81, é o aditivo com melhor desempenho de estabilidade oxidativa e juntamente com o extrato de alecrim, promove a maior resistência à corrosão. Esse comportamento é

consistente com o fato de que a maior estabilidade oxidativa do biodiesel implica em uma diminuição da acidez e do índice de peróxido do biodiesel resultando em uma menor taxa de corrosão (FERNANDES et al., 2013; PENG, LAN e DAI, 2006; ALMEIDA et al., 2011). Por outro lado, o extrato de tomilho que, com exceção do extrato da cúrcuma, promove estabilidade oxidativa superior à de outros aditivos, é o inibidor de corrosão menos eficiente. Esses resultados mostram, portanto, que o efeito da camada adsorvida pode predominar sobre o efeito do aditivo na estabilidade oxidativa. Como pode ser visto, o mecanismo pelo qual o aditivo atua como inibidor de corrosão é complexo e a análise da interação entre os átomos das moléculas dos aditivos e a superfície metálica não é suficiente para esclarecer esse mecanismo. No entanto, isso será tentado em trabalhos futuros.

5.4.3. Análise do substrato de aço carbono através de MEV e EDS após imersão no biodiesel

As micrografias SEM da superfície de aço carbono após a exposição ao B100 por 90 dias na ausência e presença de aditivos são ilustradas na Figura 17.

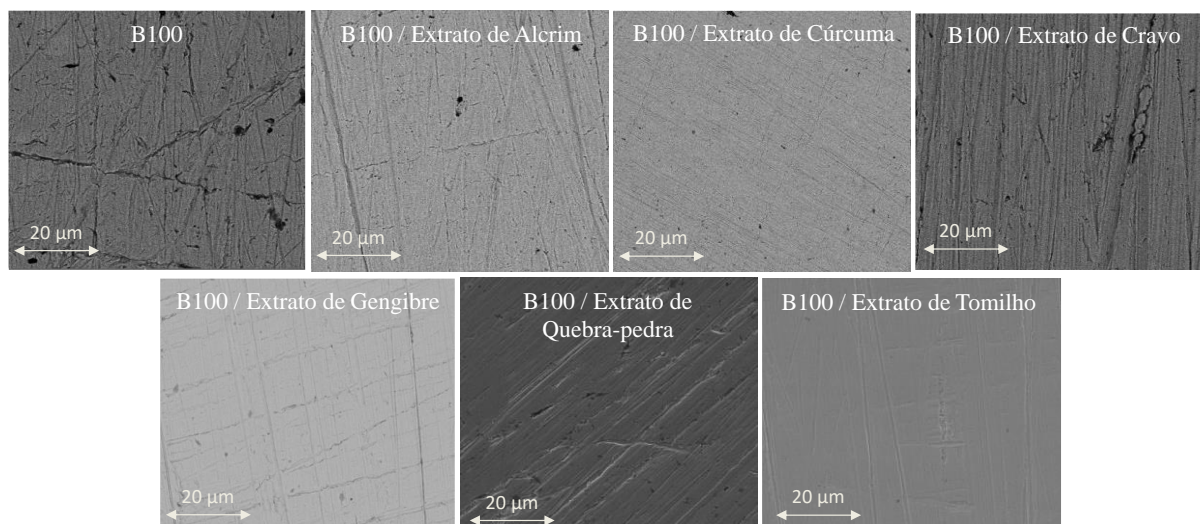


Figura 17 – Micrografias SEM do substrato de aço carbono imersão em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.

As superfícies de aço carbono imersas em B100 na ausência de aditivos são severamente danificadas pelo ataque de corrosão com a presença de grandes pites de corrosão. As imagens SEM de amostras imersas em B100 contendo aditivos apresentam uma redução no ataque de corrosão com a presença de pites de corrosão significativamente menores. Esses pites são menores na imagem SEM de amostras imersas na presença de extrato de cúrcuma o

que é consistente com os testes de perda de massa que mostram uma menor taxa de corrosão para as amostras imersas na presença deste aditivo.

Os resultados da análise EDS da superfície do aço carbono após imersão em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos são mostrados na Figura 18.

Após a exposição ao biodiesel, o metal ferroso forma óxidos de ferro, que são produtos de corrosão não protetores (FAZAL, RUBAIEE e AL-ZAHRANI, 2019). Uma maior quantidade desses produtos indica, portanto, uma maior taxa de corrosão.

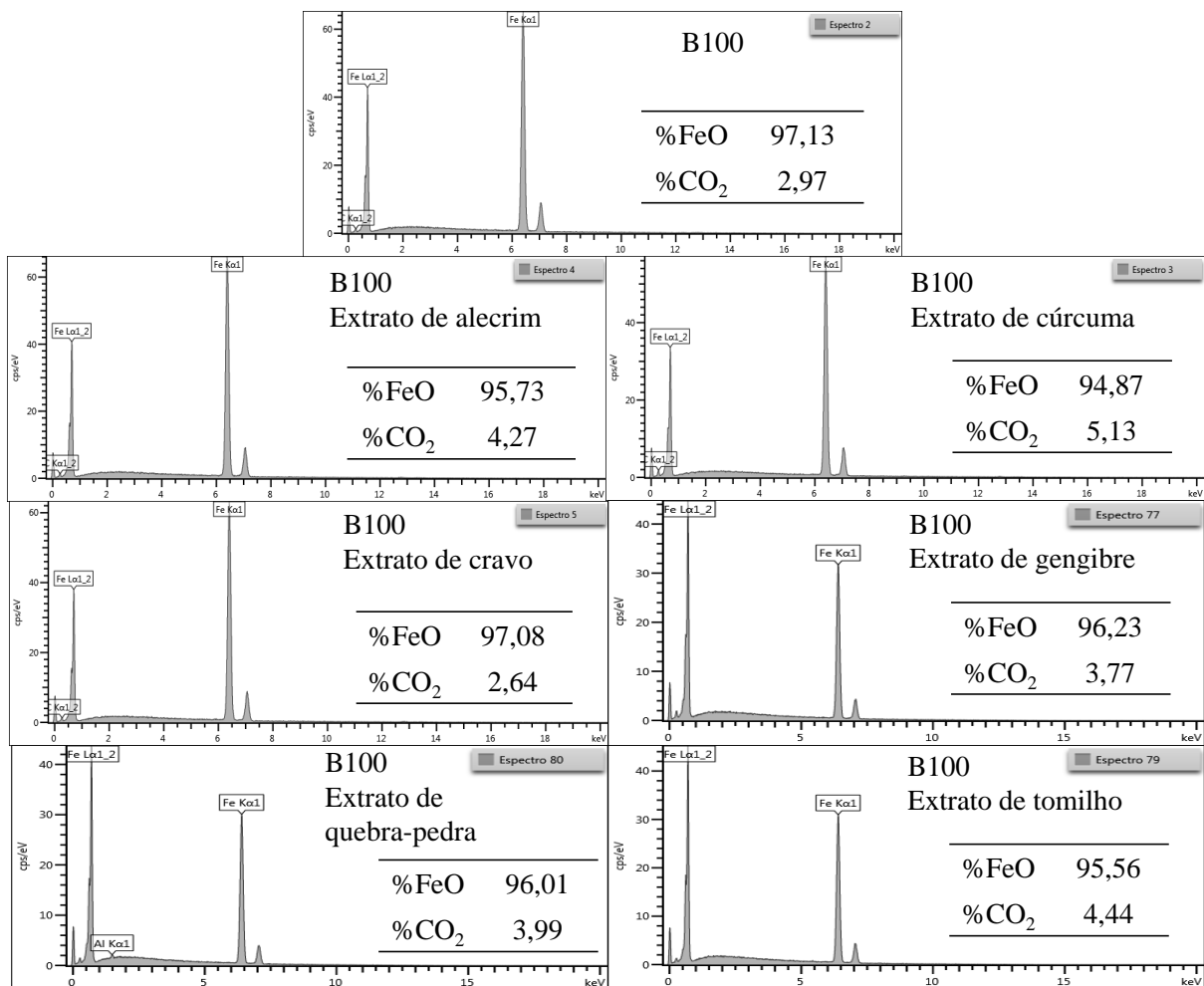


Figura 18 – Espectro de EDS de corpo de prova de aço carbono 1020 imerso em B100 na ausência e presença e diferentes aditivos.

A adição de aditivos ao B100 diminui a concentração de óxidos de ferro o que indica uma redução no ataque de corrosão. Essa diminuição é mais intensa com a adição de extrato de cúrcuma e extrato de alecrim, o que é consistente com trabalhos anteriores, os quais indicam que esses aditivos são mais eficientes em aumentar a resistência à corrosão do que o extrato de cravo, gengibre e tomilho.

5.5. ADITIVOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

Como visto na introdução, o efeito dos inibidores de corrosão no óleo diesel é atribuído tanto à formação de uma camada protetora na superfície do metal quanto à reação do aditivo com os produtos de oxidação do biodiesel, resultando na redução da corrosividade do biodiesel. Pelos resultados obtidos em relação ao período de indução, os aditivos investigados no presente trabalho aumentam a capacidade oxidativa do biodiesel de soja, o que indica que eles reagem com os produtos de oxidação do biodiesel, o que resulta na redução da corrosividade do biodiesel. No entanto, o efeito de aditivos como inibidores de corrosão também deve estar relacionado à formação de uma camada protetora de superfície.

A adsorção de uma cobertura suficiente de camada protetora estável sobre superfícies metálicas, bloqueia ataques químicos diretos entre o metal e o biodiesel (FAZAL et al., 2016; DEYAB, 2016a), aumentando assim a resistência à corrosão do metal no biodiesel. A capacidade protetora dessa camada está relacionada à intensidade da interação entre os átomos da molécula aditiva e a superfície do metal. Foi constatado que a adsorção de moléculas aditivas via átomos de N da fração heterocíclica (amina protonada) exibe uma interação mais forte em comparação com a via grupo -OH, o que resulta em uma camada superficial mais protetora (FAZAL et al., 2016). A adsorção pelo par de elétron do grupo -OH é considerada insuficiente para formar uma camada adsorvida de proteção contra a corrosão no aço carbono no biodiesel de palma (FAZAL et al., 2016).

É possível que uma camada protetora na superfície do metal possa se formar através de grupos ou átomos presentes no aditivo, como oxigênio no extrato da cúrcuma e no gengibre e N no alecrim. Foi encontrado (DEYAB, 2016b) que o hidroxitolueno butilado (BHT) inibe a corrosão do aço carbono na mistura de biodiesel B20 pela formação de um filme protetor na superfície do aço carbono. Este aditivo contém grupos CH_3 além do grupo OH e provavelmente a adsorção de moléculas aditivas ocorre via elétron do grupo CH_3 . Portanto, é possível que uma camada protetora possa se formar no extrato de quebra-pedra e no gengibre via grupo CH_3 e cravo através do grupo CH_3O .

5.6. EFEITO DO TRATAMENTO DE CONVERSÃO QUÍMICA EM ÁCIDO OXÁLICO E DE DIFERENTES ADITIVOS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO EM BIODIESEL DE SOJA

5.6.1. Taxa de corrosão obtida através de medições de perda de massa

A Figura 19 apresenta a taxa de corrosão obtida através dos ensaios de perda de massa das amostras de revestimento de zinco não submetidas (Zn) e submetidas ao tratamento de conversão (ZnOx). A taxa de corrosão corresponde à imersão das amostras em biodiesel de soja, B100, por 30 dias na ausência e presença de 1000 ppm de diferentes aditivos. O objetivo desta figura é determinar como o tratamento de conversão afeta a taxa de corrosão do revestimento de zinco no B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.

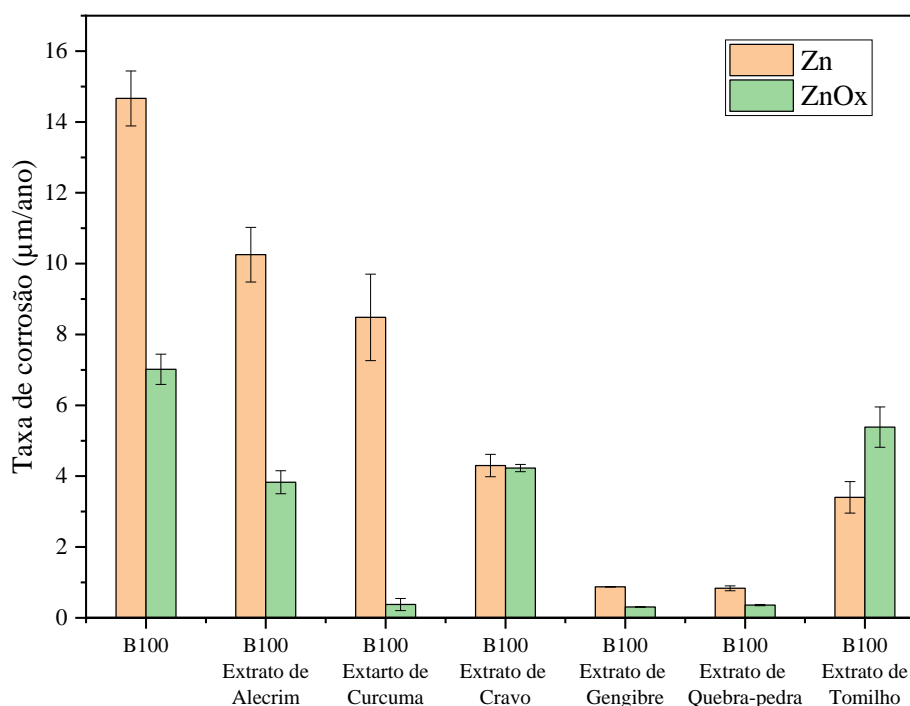


Figura 19 – Taxa de corrosão de revestimentos de zinco (Zn) e revestimento de Zn tratado em solução de ácido oxálico (ZnOx) imersos em biodiesel na ausência e presença de diferentes aditivos.

Os resultados apresentados na Figura 19 mostram que o tratamento de conversão na solução de ácido oxálico aumenta a resistência à corrosão do zinco no biodiesel de soja quando submetido a 30 dias de imersão. E também pode ser observado que na presença dos

aditivos analisados, a taxa de corrosão, tanto do revestimento de Zn quanto de ZnOx diminui, mostrando que eles atuam como inibidores de corrosão. Contudo, na presença do aditivo, o efeito do tratamento de conversão na resistência à corrosão do revestimento de zinco depende da natureza do aditivo. Assim, com a adição dos extratos de gengibre, quebra-pedra e principalmente de alecrim e cúrcuma, porém, com a adição do extrato de cravo, o tratamento de conversão praticamente não afetou a taxa de corrosão.

Os dados da Figura 19, apresenta que mesmo com o tratamento de conversão e com a adição do aditivo, a taxa de corrosão do aço é inferior à do revestimento de zinco, o que indica que este revestimento continua exercendo proteção catódica do substrato de aço.

As eficiências de inibição de corrosão dos aditivos são ilustradas na Figura 20. Extratos de cúrcuma e quebra-pedra com uma eficiência de inibição média entre 94,6% e 95,6% são os aditivos de melhor desempenho, enquanto o extrato de tomilho é o aditivo menos eficiente (média de eficiência de inibição de 23,3%).

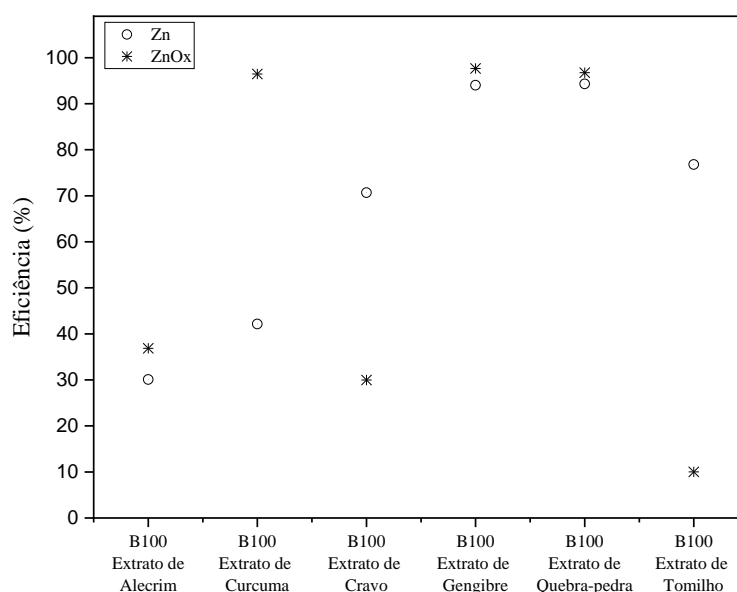


Figura 20 – Eficiência de inibição de corrosão em B100 com aditivos sobre revestimento de zinco (Zn) e o revestimento de Zn tratado em solução de ácido oxálico (ZnOx).

Em trabalho anterior (SOUZA et al., 2021), no qual foi avaliado o desempenho de aditivos naturais na inibição da corrosão do aço em biodiesel de soja, verificou-se que os extratos de alecrim e cúrcuma apresentam melhor desempenho, com a adição de 1000 ppm desses aditivos resultaram em eficiências médias de inibição entre 60,5% a 61,8%, enquanto

os extratos de gengibre e quebra-pedra apresentam desempenho inferior com eficiência média de inibição de 55,5% e 50,5%, respectivamente.

Esses resultados mostram, portanto, que a superfície metálica afeta o comportamento do aditivo como inibidor de corrosão e que no aço galvanizado com os aditivos analisados é possível obter uma eficiência de inibição superior à do aço carbono. A Figura 20 mostra que a classificação dos aditivos em relação às eficiências de inibição de corrosão muda com o tratamento de conversão do revestimento. Isto indica que a presença da camada de oxalato de zinco devido ao tratamento de conversão afeta o mecanismo de inibição de corrosão do aditivo.

O extrato de gengibre é o aditivo que proporciona a menor taxa de corrosão para revestimento de zinco tratado (ZnOx) e a taxa de corrosão deste revestimento na presença deste aditivo foi comparada com a taxa de corrosão do aço carbono na ausência do aditivo, e com a taxa de corrosão do revestimento de zinco não submetido ao tratamento de conversão. A Figura 21 mostra essas taxas de corrosão, obtidas após 30 dias de imersão em B100 na ausência e presença de 1000 ppm de extrato de gengibre. A taxa de corrosão corresponde às seguintes amostras: aço de baixo carbono; revestimento de zinco submetido ao tratamento de conversão; e Revestimento de Zn não submetido a este tratamento.

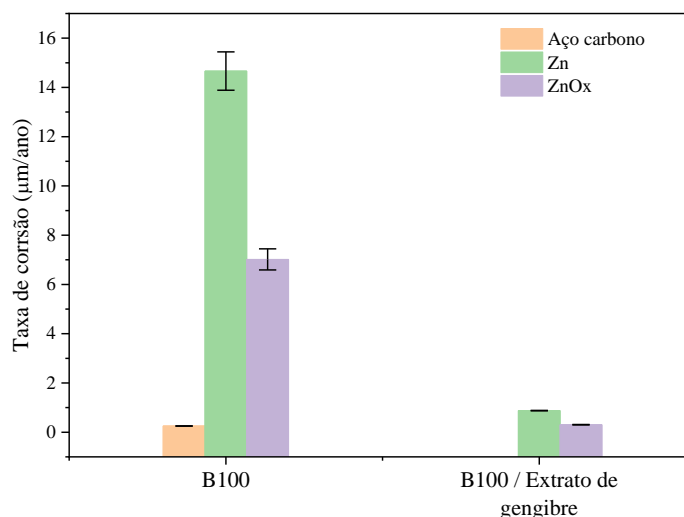


Figura 21 – Taxa de corrosão após imersão em B100 na ausência e presença do extrato de gengibre como aditivo.

Como pode ser observado na Figura 21, os resultados mostram que mesmo com o tratamento de conversão e com a adição do aditivo, a taxa de corrosão do aço é inferior à do revestimento de Zn, o que indica que este revestimento continua exercendo proteção catódica

do substrato de aço. Como visto anteriormente (ítem 5.6.1) a respeito da presença de descontinuidade no revestimento de Zn e sua atuação como ânodo em relação ao substrato de aço, tornando-a condição ideal do aço galvanizado em relação à corrosão é uma resistência à corrosão imediatamente abaixo do substrato de aço.

O presente trabalho mostra que o tratamento de conversão em ácido oxálico e a adição de 1000 ppm no biodiesel de extrato de gengibre permite que o aço galvanizado apresente uma resistência à corrosão no biodiesel de soja próxima da condição ótima. O tratamento de conversão e adição de extrato de gengibre resulta em uma taxa de corrosão mínima de $2,42 \cdot 10^{-8} \mu\text{m}/\text{y}$ contra uma taxa de corrosão máxima de $2,35 \cdot 10^{-8} \mu\text{m}/\text{y}$ de aço.

5.6.2. Medições de polarização potenciodinâmica

A Figura 22 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica em biodiesel de soja de revestimento de Zn submetido e não submetido ao tratamento de conversão. Pelas curvas potenciodinâmicas pode-se observar que o tratamento de conversão causa uma leve diminuição na densidade de corrente anódica, além de um aumento no potencial de corrosão, E_{corr} (de $-0,877 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para $-0,701 \text{ V vs. Ag / AgCl}$).

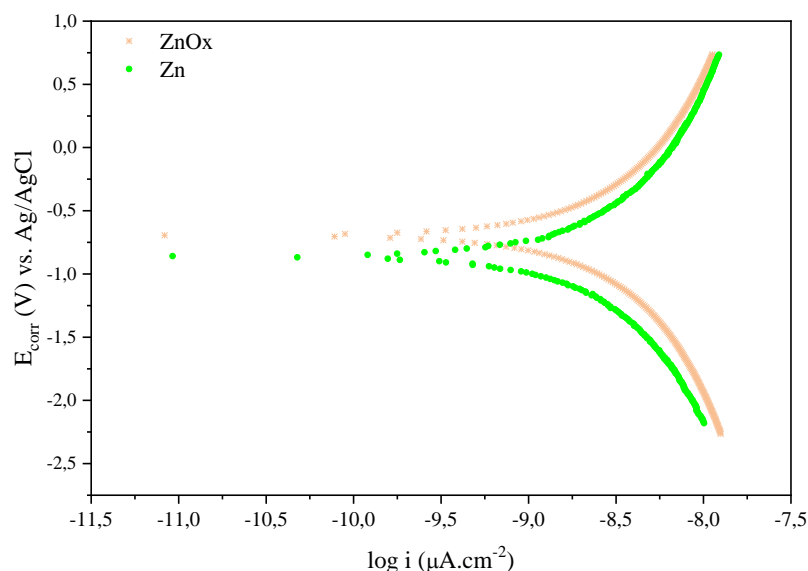


Figura 22 – Curvas de polarização potenciodinâmica em B100 de revestimento de Zn (Zn) e o revestimento de Zn tratado em solução de ácido oxálico (ZnOx).

O aumento do E_{corr} indica um aumento da resistência à corrosão, no entanto, o uso deste parâmetro para avaliar a resistência à corrosão é limitado, pois o E_{corr} é um valor

dinâmico e, portanto, não reflete necessariamente a taxa de corrosão que é um valor cinético (DEL RÉ e JORGE, 2012).

Como exemplo da limitação do E_{corr} , pode-se citar o fato de não refletir o real efeito da presença do produto de corrosão sobre a taxa de corrosão. Portanto, a avaliação da resistência à corrosão não deve se basear apenas na obtenção do E_{corr} .

Embora a avaliação qualitativa das curvas de polarização potenciodinâmica indique uma maior resistência à corrosão do revestimento submetido ao tratamento de conversão, deve-se considerar que a diferença entre estas curvas é muito pequena. Esta observação contrasta com o fato dos ensaios de perda de massa indicarem uma diferença significativa na resistência à corrosão entre as amostras não submetidas e as submetidas ao tratamento de conversão. Esta aparente contradição pode estar relacionada ao tempo de imersão das amostras. É possível que nas amostras submetidas ao teste de polarização não tenha havido tempo suficiente para a formação de compostos de zinco e assim proporcionar um aumento significativo na resistência à corrosão das amostras submetidas ao tratamento de conversão. Portanto, as curvas de polarização potenciodinâmica e os ensaios de perda de massa indicam que o efeito do tratamento de conversão na resistência à corrosão do revestimento de zinco depende do tempo de imersão da amostra no biodiesel. Este efeito deverá ser melhor analisado em um trabalho futuro.

5.7. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO AÇO GALVANIZADO

5.7.1. Análise dos corpos de prova galvanizado através de difração de raios-X após imersão no biodiesel de soja

Na Figura 23 estão expostos os difratogramas DRX dos revestimentos de zinco não tratados e tratados antes e depois da exposição por 30 dias em biodiesel de soja.

Picos de zinco (fase I) estão presentes em todos os difratogramas, relacionados ao revestimento de zinco metálico (Zn). Também pode ser observada a presença de picos de Fe (fase II) correspondentes ao substrato de aço carbono, o que está relacionado à presença de discontinuidades no revestimento de zinco.

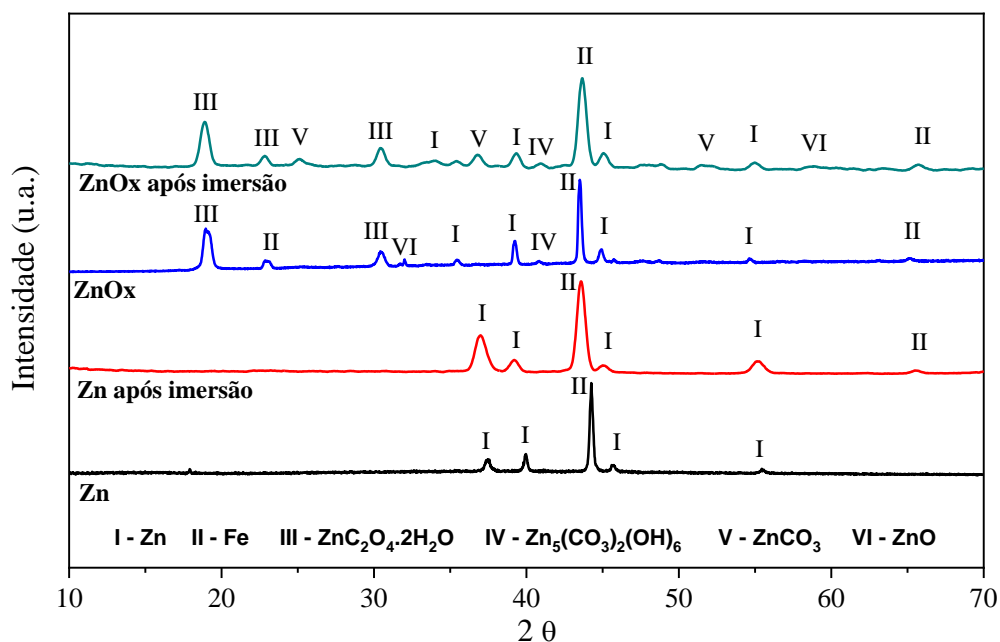


Figura 23 – Difratomogramas de DRX do revestimento de zinco (Zn) e do revestimento de Zn tratado em solução de ácido oxálico (ZnOx), antes e após imersão em B100.

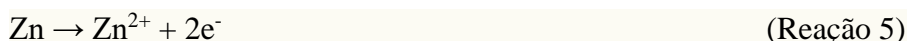
A imersão do revestimento de Zn no biodiesel não alterou as fases presentes na amostra não submetida ao tratamento de conversão em ácido oxálico (Zn). Nas amostras submetidas ao tratamento com ácido oxálico (ZnOx), os picos de oxalato de zinco hidratado ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a $18,5^\circ$, $22,6^\circ$ e $30,2^\circ$ (fase III) estão presentes. A presença desses picos indica que esse tratamento causou a deposição da camada de oxalato de zinco na superfície do zinco, e que essa camada permanece após a amostra ter sido exposta por 30 dias em biodiesel de soja.

No difratograma correspondente aos revestimentos de zinco após exposição no biodiesel, hidrozinca ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) (fase IV) (ângulos 2θ $40,95^\circ$ e $58,15^\circ$) e de carboneto de zinco (ZnCO_3) (fase V) (ângulos 2θ 25° , 37° e 51°) também pode ser visto. A presença dessas fases também foi encontrada (ALAGAWANY et al., 2021) em uma amostra de zinco após imersão em biodiesel de *Pongamia pinnatta*.

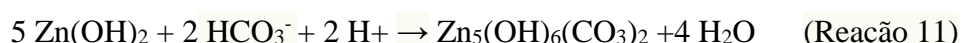
Nos difratogramas correspondentes ao revestimento de zinco tratado em ácido oxálico e antes da imersão em biodiesel pode-se observar a presença de um pico no ângulo 2θ $40,95^\circ$, que corresponde à fase III, e um pico no ângulo 2θ 32° , que indica a presença de óxido de zinco (ZnO) (fase VI), respectivamente. No trabalho encontrado na literatura (FERREIRA et

al., 2018), os resultados de XPS mostram que antes da imersão na solução corrosiva, a camada de oxalato é ligada ao óxido de zinco.

As reações que levam aos produtos de corrosão identificados na superfície por difratogramas de raios X (Figura 23) são indicadas nas Reações (4-7). Estudos sobre o comportamento corrosivo do zinco geralmente se referem a soluções de NaCl e NaOH, e tem sido proposto que para uma solução de NaCl levemente ácida (pH 6,5) a reação catódica de redução do oxigênio ocorre na presença de água (BENTISS et al., 2004; DEVI, DAS e DEKA, 2017; SAE, 2013). Portanto, é plausível que no biodiesel analisado no presente trabalho com pH neutro a corrosão do zinco ocorra via redução do oxigênio em meio aquoso e via oxidação do zinco.



A formação de hidrozincita e carbonato de zinco envolve inicialmente a absorção de dióxido de carbono atmosférico no eletrólito de superfície, conforme mostrado na Reação 8. Em estágios posteriores, os íons carbonato reagem com os cátions de zinco formando o carbonato de zinco (Reação 9) e os íons de hidrogenocarbonato (formados na Reação 10) reagem com o hidróxido de zinco, resultando na formação do hidrozincita, conforme mostrado na Reação 11 (DEVI, DAS e DEKA, 2017; MOHAMMADPOU et al., 2019).



Para que o hidrozincita e o carbonato de zinco se formem, é necessário que haja um teor mínimo de CO₂ na atmosfera que está em contato com a solução, na qual o Zn está imerso. Foi relatado (GORDON, 1990) que o Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ não é formado no eletrodo de Zn imerso em solução de NaCl quando a concentração de CO₂ na atmosfera é inferior a 5 ppm.

Na amostra não tratada com ácido oxálico (Zn), não foram observados picos correspondentes ao $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ e carbonato de zinco após esta amostra ter sido imersa em B100 (Figura 23). A ausência desses picos indica que a quantidade de CO_2 absorvida pelo biodiesel B100 durante os 30 dias de imersão não foi suficiente para possibilitar a formação de carbonato de hidróxido de zinco. A presença de $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ e carbonato de zinco nas amostras tratadas na solução de ácido oxálico indica que o contato com o ácido oxálico introduziu carbono no revestimento de Zn permitindo a formação desses compostos. O carbonato de zinco só foi observado após imersão em B100, o que indica que a imersão do revestimento de zinco por um determinado tempo em B100 foi necessária para a formação deste composto.

5.7.2. Análise dos corpos de prova galvanizado através de MEV e EDS após imersão no biodiesel de soja

Micrografias SEM de revestimentos de zinco, sem tratamento e tratamento em solução oxálica antes e após imersão por 30 dias em biodiesel B100 na ausência de aditivo, são mostradas na Figura 24. O revestimento de zinco não tratado (Figura 24) é composto por partículas hexagonais, o que é típico de revestimentos obtidos a partir de banhos de deposição com cloreto de zinco e sem aditivos (CHEN, PERSSON e LEYGRAF, 2008).

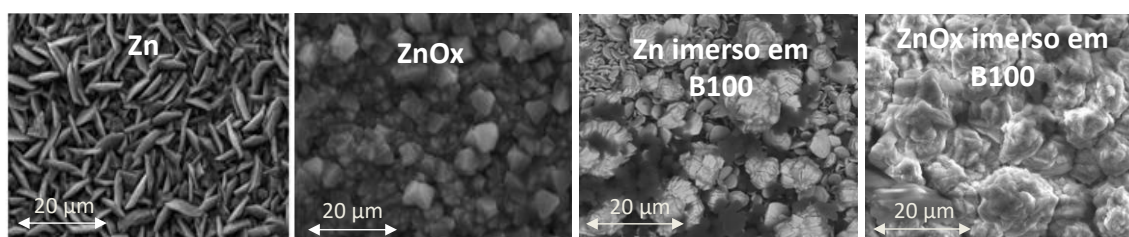


Figura 24 – Micrografias SEM de revestimentos de zinco (Zn) e do revestimento tratado em solução de ácido oxálico (ZnOx) antes e após imersão em B100.

A morfologia do revestimento de zinco tratado na solução oxálica (Figura 24) consiste principalmente de partículas prismáticas, o que é típico do revestimento de zinco contendo oxalato de zinco poroso (FERREIRA et al., 2018).

Com a imersão das amostras no B100, o zinco se dissolve com a consequente formação de produtos de corrosão, o que altera a morfologia dos revestimentos. Na Figura 24, observou-se que o revestimento de zinco tratado com oxálico (ZnOx) tem uma superfície mais

lisa e regular em relação ao revestimento zinco não tratado (Zn). Essa morfologia do ZnOx indica uma menor área superficial em contato com o meio corrosivo, o que favorece a resistência à corrosão do revestimento.

A Figura 25 mostra as micrografias SEM de ZnOx após imersão por 30 dias em B100 na ausência e na presença de 1000 ppm de diferentes aditivos.



Figura 25 – Micrografias SEM do revestimentos de zinco em solução oxálica (ZnOx) imersos em B100 na ausência e presença de diferentes aditivos.

Na presença de aditivos, as imagens mostram uma superfície mais uniforme em relação à superfície imersa em biodiesel sem aditivos. Isso indica uma menor presença de produtos de corrosão em consequência da maior resistência à corrosão causada pela presença dos aditivos.

5.8. DISCUSSÃO DO EFEITO DO TRATAMENTO DE CONVERSÃO NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO

Como visto anteriormente na introdução, o aumento da resistência à corrosão do zinco na solução de NaCl 0,1 M devido ao tratamento com ácido oxálico é atribuído ao efeito da camada de oxalato de zinco em promover a formação de um filme de hidróxido de cloreto de zinco mais protetor (FERREIRA et al., 2018). Tem sido sugerido que os produtos de corrosão do zinco, principalmente o hidróxido de cloreto de zinco (simonkolleite), são formados a partir da superfície do zinco e se expandem para os poros da camada de oxalato de zinco formando uma barreira de proteção para os tempos de exposição mais elevados à solução de

cloreto. Além disso, a dissolução do oxalato de zinco libera cátions de zinco, que devem favorecer a formação de simonkolleite (FERREIRA et al., 2018). Com a dissolução do oxalato de zinco na solução de NaCl, esta camada é substituída pela camada de simonkolleite, que tem maior capacidade de proteção contra a corrosão do que a camada de simonkolleite formada na ausência de tratamento com ácido oxálico. Foi relatado (LIMA-NETO et al., 2007; KALINAUSKAS et al., 2001) que a camada de cloreto de hidróxido de zinco e o hidrozincita formados na solução de NaCl na ausência de oxalato de zinco são porosos e, portanto, não atuam como um filme protetor passivo. No entanto, o hidróxido de cloreto de zinco atua como uma camada protetora contra a corrosão na presença de oxalato de zinco. Portanto, é possível que o hidrozincita, assim como o carbonato de zinco, também atue como uma camada protetora na presença de oxalato de zinco.

Ao contrário da solução de NaCl 0,5 M, em que a presença de oxalato de zinco não é mais observada após 5 dias de imersão na solução (FERREIRA et al., 2018), no B100 a presença de oxalato de zinco é identificada após 30 dias de imersão (Figura 19), indicando maior resistência à dissolução do oxalato de zinco em B100. No presente trabalho, é provável que a camada de oxalato de zinco atue como âncora para os produtos de corrosão formados a partir da dissolução da base de zinco durante a imersão no B100. É possível que o hidrozincita e o carbonato de zinco identificados na amostra tratada com ácido oxálico (Figura 19) sejam formados a partir da dissolução da base de zinco e preencham os poros da camada de oxalato de zinco formando uma barreira contra a corrosão. Na ausência de oxalato de Zn, a presença desses compostos deve ocorrer com menor intensidade devido à ausência de ancoragem causada pelo oxalato de zinco.

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que o tempo de imersão de 30 dias durante o qual a amostra foi exposta ao B100 foi suficiente para que a presença de produtos de corrosão fosse eficaz na proteção contra a corrosão. Porém, em um trabalho futuro serão realizadas medições de XPS para detectar a presença de possíveis produtos de corrosão na camada de oxalato de zinco que possam favorecer o aumento da resistência à corrosão.

O efeito dos inibidores de corrosão no biodiesel é atribuído tanto à formação de uma monocamada ou multicamada protetora na superfície do metal (FAZAL et al., 2018; DEYAB, 2016a; FERNANDES et al., 2013; ZHANG, 2016) quanto à reação do aditivo com os produtos de oxidação do biodiesel, resultando na redução da corrosividade do biodiesel (FERNANDES et al., 2013; FAZAL et al., 2018).

A camada protetora, que é formada pela adsorção dos componentes inibidores na superfície metálica, cobre os sítios ativos nas superfícies metálicas e, assim, suprime o ataque

corrosivo do biodiesel (FAZAL et al., 2016; DEYAB, 2016a). No entanto, além da estrutura química do inibidor, a adsorção das moléculas do inibidor na superfície do metal também depende da carga superficial do metal e da natureza do biodiesel (DEYAB et al., 2019).

As moléculas inibidoras de corrosão no biodiesel são adsorvidas aos sítios ativos do metal através da transferência de elétrons do átomo do inibidor para o elétron orbital vago de baixa energia na superfície do metal para formar uma ligação do tipo coordenada (SANTANA, MEIRA e TENTARDINI, 2015; LI et al., 2001). A adsorção do inibidor pode ocorrer através de diferentes átomos, como átomos N da porção heterocíclica (amina protonada) como com TBA (Terc-butilamina) e BTA (benzotriazol), via grupos OH como com BHT (hidroxitolueno butilado) e PY (pirogalol) (FAZAL et al., 2016; MEENAKSHI et al., 2016), e via heteroátomo (O) como ocorre com as moléculas de cardanol (DEYAB et al., 2019; RODRIGUES et al., 2009) e com os componentes do extrato de alecrim (DEYAB, 2016a). TBA e BTA são mais eficientes na inibição da corrosão do aço carbono no biodiesel de palma em comparação com BHT e PY, o que é atribuído a uma interação mais forte das moléculas aditivas com a superfície do metal via átomos de N em comparação com a interação via grupo OH (FAZAL et al., 2016; MEENAKSHI et al., 2016).

No presente trabalho, a presença do grupo OH contido nos aditivos analisados (Tabela 7, página 58) pode ter sido suficiente para formar uma camada adsorvida anticorrosiva na superfície do metal no biodiesel de soja, o que possibilitou diminuir a taxa de corrosão do revestimento de zinco. Nos extratos de cúrcuma, gengibre e quebra-pedra que apresentam maior eficiência de inibição de corrosão (η), a formação da camada protetora também pode ocorrer através dos elétrons presentes no oxigênio o que implica em um maior doador de elétrons e conseqüentemente em uma camada adsorvida mais protetora. Por outro lado, os componentes dos extratos de cravo que contêm apenas o grupo hidroxila ligado ao seu anel aromático apresentam menor η . Deyab (2016a) sugerem que o retardo da reação de evolução do hidrogênio devido à adsorção de espécies protonadas em sítios catódicos da superfície metálica é importante na inibição da corrosão do alumínio no biodiesel causada pela adição da camada de alecrim. É possível que esse efeito ocorra nos aditivos analisados no presente trabalho. Porém, através da fórmula estrutural dos componentes dos aditivos (Tabela 7, página 58), não é possível relacionar seu desempenho na inibição da corrosão com uma possível inibição da reação de liberação de hidrogênio.

Conforme visto no item 5,5, o fato de o efeito do tratamento de conversão na resistência à corrosão do revestimento de zinco depender da presença do aditivo indica que a alteração da superfície do revestimento de zinco devido à presença de oxalato de zinco afeta o

desempenho do aditivo como um inibidor. Essa dependência do efeito do inibidor na superfície do metal também foi encontrada em outros estudos (ZHANG, 1996; LI et al., 1997), os quais indicam que a atuação do aditivo como inibidor de corrosão depende da superfície do metal em contato com o biodiesel. Verificou-se (LI et al., 1997) que no biodiesel de palma PY e BHT exibem maior eficiência de inibição da corrosão do cobre em comparação ao aço macio, e que PY exibe maior eficiência inibidora em Cu enquanto BHT exibe maior η em aço. No entanto, não está claro como a superfície metálica está relacionada com o desempenho do inibidor de corrosão no biodiesel.

A adsorção do inibidor na superfície do metal pode ocorrer através da transferência de elétrons do átomo do inibidor para o elétron vago do orbital de baixa energia na superfície do metal. Portanto é possível que em um metal que apresente um orbital de baixa energia com maior vacância de elétrons, a adsorção do inibidor seja favorecida. No entanto, o mecanismo pelo qual ocorre a interação entre o inibidor e a superfície metálica é complexo e vários fatores podem interferir nisso. No presente trabalho, essa interação é particularmente complexa porque a superfície do zinco é recoberta por uma camada de oxalato de zinco contendo produtos de corrosão.

Foi proposto (SANTANA, MEIRA e TENTARDINI, 2015) que na região ativa uma quimissorção é a adsorção dominante eficaz para proteção contra corrosão e um bom inibidor deve ter forte afinidade pelos átomos de metal. No entanto, na região passiva onde a superfície do metal é extensivamente oxidada, o desempenho do inibidor está relacionado à sua capacidade de formar pontes de hidrogênio com as espécies de óxido ou hidróxido na superfície do metal. É possível que a camada de oxalato de zinco com os poros obstruídos com os produtos de corrosão atue como um filme passivo com superfície extensamente oxidada, ocorrendo a formação de pontes de hidrogênio entre a hidroxila do inibidor e o oxigênio da superfície metálica. No entanto, é necessário realizar estudos adicionais em trabalhos futuros para esclarecer o mecanismo de interação entre os aditivos e a superfície do revestimento de zinco analisado no presente trabalho.

As curvas de polarização foram obtidas após as amostras terem sido imersas durante um pequeno período, em torno de 10 minutos, já a resistência a corrosão avaliada através de perda de massa foi determinada após as amostras terem sido imersas durante um elevado período, 30 dias. Esse tempo mais longo de imersão permite a formação dos filmes de hidrozincita e o carbonato de zinco, enquanto o período de imersão de 10 minutos de imersão não foi suficiente para a formação desses compostos. Embora a avaliação qualitativa das curvas de polarização potenciodinâmica indique uma maior resistência à corrosão do

revestimento submetido ao tratamento de conversão, deve-se considerar que a diferença entre estas curvas é muito pequena. Esta observação contrasta com o fato dos ensaios de perda de massa indicarem uma diferença significativa na resistência à corrosão entre as amostras não submetidas e as submetidas ao tratamento de conversão. Esta aparente contradição pode estar relacionada ao tempo de imersão das amostras. É possível que nas amostras submetidas ao teste de polarização não tenha havido tempo suficiente para a formação de compostos de zinco, e assim proporcionar um aumento significativo na resistência à corrosão das amostras submetidas ao tratamento de conversão. Portanto, as curvas de polarização potenciodinâmica e os ensaios de perda de massa indicam que o efeito do tratamento de conversão na resistência à corrosão do revestimento de zinco depende do tempo de imersão da amostra no biodiesel. Este efeito deverá ser analisado em um trabalho futuro.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, é possível que o tratamento de conversão em solução de ácido oxálico possa melhorar a resistência à corrosão de revestimentos à base de zinco contendo elementos como Ni e compostos como CaCO_3 – ESP que aumentam a resistência à corrosão do revestimento de zinco em biodiesel. Verificou-se (FAZAL et al., 2017) que o revestimento constituído por camada dupla de Zn-10% CaCO_3 -ESP, utilizando CaCO_3 derivado de resíduo de casca de ovo (ESP), exibe uma resistência à corrosão em biodiesel superior à do revestimento de zinco. Portanto, em um trabalho futuro planejamos analisar como o tratamento de conversão na solução de ácido oxálico afeta a resistência à corrosão de depósitos como Zn-Ni e Zn-10% CaCO_3 -ESP dupla camada (ATIKPO, AIGBODION e VON KALLON, 2022).

E, de forma geral, o aditivo com melhor desempenho em relação a estabilidade oxidativa e corrosividade do biodiesel de soja foi o extrato de gengibre. Em relação a estabilidade oxidativa do biodiesel esse aditivo ofereceu 73% de eficiência. Já para corrosividade do substrato de aço carbono esse aditivo obteve de 55,8% de eficiência; para o revestimento de zinco obteve 94%; e para o revestimento de zinco submetido ao tratamento de conversão em 0,1M de ácido oxálico a eficiência foi de 95,6%.

6. CONCLUSÃO

A estabilidade oxidativa do biodiesel na presença dos aditivos em análise aumentou em relação ao biodiesel puro. Para os extratos de cúrcuma, tomilho, alecrim ou quebra-pedra o biodiesel analisado atingiu o período de indução superior a 6 h (7,29, 7,25, 7,10 e 7,01 h, com aumento de 92, 91, 87 e 85%), aceito pelas normas vigentes, considerando que o biodiesel analisado possui um PI de 3,79 h na ausência de aditivos.

Em relação a corrosividade do biodiesel para o aço carbono medido através de perda de massa, observado por MO e MEV mostram que os aditivos extraídos do alecrim e cúrcuma têm um desempenho ligeiramente melhor no aumento a resistência da corrosão, enquanto o extrato de tomilho é ligeiramente inferior aos outros aditivos. Já para o aço carbono revestido com zinco imerso em biodiesel por 30 dias, os extratos de alecrim, cúrcuma, gengibre, cravo e de quebra-pedra diminuem a sua taxa de corrosão. Este efeito está relacionado com a formação de uma monocamada protetora ou multicamadas na superfície metálica.

Os extratos de cúrcuma, gengibre e quebra-pedra exibem a maior eficiência (η) de inibição de corrosão e, a formação da camada protetora, também pode ocorrer através dos elétrons presentes no oxigênio e nenhum grupo hidroxila. Por outro lado, os extratos de cravo que contêm apenas o grupo hidroxila ligado ao seu anel aromático exibe um menor η .

Para análise em aço carbono com depósito de Zn submetido ao tratamento de conversão química com solução de ácido oxálico (ZnC_2O_4) imerso 30 dias em biodiesel, o extrato de alecrim apresentou o melhor efeito na resistência à corrosão. Este comportamento está associado à presença de hidrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) e carbonato de zinco ($ZnCO_3$) no revestimento de Zn que, a partir da dissolução a base de Zn e preenche os poros da camada de ZnC_2O_4 formando uma barreira contra a corrosão. A menor taxa de corrosão do revestimento de Zn tratado na solução de ZnC_2O_4 foi obtida com a adição de extrato de gengibre e quebra-pedra, enquanto o extrato de cravo não afetou a corrosividade do biodiesel.

O revestimento de Zn, além de exercer um efeito de barreira entre o substrato e o meio agressivo, também exerce proteção catódica para o substrato de aço carbono. O aumento da resistência à corrosão devido à tratamento de conversão e a adição de aditivos indica uma maior eficiência do efeito barreira. Por outro lado, embora o tratamento de conversão e a adição de aditivos resultam em uma diminuição significativa na taxa de corrosão, esta taxa permanece superior ao do substrato de aço carbono. Esse comportamento é a condição necessária para que o revestimento de Zn causando a redução do substrato de aço e

consequentemente exercer o mecanismo de proteção catódica nos locais de falha do revestimento.

De acordo com os resultados obtidos o tratamento de conversão e adição de extrato de gengibre em uma taxa de corrosão mínima de $2,42,10^{-8}\mu\text{m}/\text{y}$ contra uma taxa máxima de corrosão de $2,35,10^{-8}\mu\text{m}/\text{y}$ de aço. No entanto, uma desvantagem importante de usar o método proposto é que uma pequena variação nas condições experimentais como a concentração do inibidor pode resultar em um revestimento de Zn com resistência à corrosão superior do que o substrato de aço carbono. Nesta situação, o revestimento começa a sofrer redução resultando em corrosão galvânica das regiões do substrato nos locais de falhas de revestimento.

Conclui-se então que, apesar de ser esperado a ocorrência de corrosão no tempo de 90 dias para combustíveis (ABNT G31) em seus materiais de contato, o teste de imersão com amostra aditivada com alguns dos aditivos estudados neste trabalho, promoveram a redução a corrosão do substrato de aço, o mesmo para o substrato revestido com zinco e foi mais expressivo no substrato revestido com zinco tratado na solução de ácido oxálico ambos após o período de 30 dias, o que torna esses aditivos potenciais antioxidantes e inibidores de corrosão.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar um estudo mais aprofundado em relação a chapa de zinco imerso em ácido oxálico em diferentes tempos;
- Verificar o efeito de aditivos sintéticos na corrosão do aço carbono e/ou outros metais e comparar ao efeito dos aditivos naturais;
- Estudar a influência de um maior período de armazenamento do biodiesel em relação a sua corrosividade a metais;
- Analisar a possibilidade de estudar diferentes aditivos naturais;
- Investigar a complexidade do mecanismo pelo qual o aditivo atua como inibidor de corrosão a partir da observação da interação entre os átomos das moléculas dos aditivos e a superfície metálica por não ser suficiente para esclarecer esse mecanismo.

REFERÊNCIAS

ABE, Masahiro; HIRATA, Shiori; KOMATSU, Hiroyuki; YAMAGIWA, Kazuaki; TAJIMA, Hideo. Thermodynamic selection of effective additives to improve the cloud point of biodiesel fuels. **Fuel**, v. 171, p.91-100, 2016.

ALAGAWANY, M.; FARAG, M. R.; ABDELNOUR, S. A.; ELNESR, S. S. A review on the beneficial effect of thymol on health and production of fish. **Rev Aquacult.** v. 13, n. 1, p. 632-641, 2021.

ALI, O.; MAMAT, R.; FAIZAL, C. K. M. Review of the effects of additives on biodiesel properties, performance, and emission features. **Jornal of Renewable Sustain. Energy**, v. 5, 2013.

ALI, O.; YUSAF, T.; MAMAT, R.; ABDULLAH, N.; ABDULLAH, A. Influence of chemical blends on palm oil methyl esters' cold flow properties and fuel characteristics. **Energies**, v. 7, p. 4364–4380, 2014.

ALMEIDA, E. S.; PORTELA, F. M.; SOUSA, R. M. F.; DANIEL, D.; TERRONES, M. G. H.; RICHTER, E. M. Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3480-3484, 2011.

AMBROZIN, Alessandra Regina Pepe; KURI, Sebastião Elias; MONTEIRO, Marcos Roberto. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.

AMORATI, R.; PEDULLI, G. F.; VALGIMIGLI, L.; ATTANASI, O. A.; FILIPPONE, P.; FIORUCCI, C.; et al. Absolute rate constants for the reaction of peroxy radicals with cardanol derivatives. **J. Chem. Soc. Perkin Trans.** v. 2, p. 2142-2146, 2001.

ANP: Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 30, de 23 de junho de 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81898>>. Acesso em 15 ago. 2019.

ANP: Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. Disponível em: <<https://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=72084>>. Acesso em: 15 ago. 2019.

ANP: Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 920, de 04 de abril de 2023. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=443945>>. Acesso em 10 jul. 2023.

APROBIO – Associação dos Produtores de Biocombustíveis do Brasil. Diretrizes específicas para formação de estoques de biodiesel no país. 2014.

AQUINO, Isabella Pacifico. **Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas.** 243f. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2012.

ARAÚJO, Susana V.; LUNA, F. Murilo T.; ROLA JÚNIOR, Estélio M.; AZEVEDO, Diana C. S.; CAVALCANTE JÚNIOR, Célio L. A rapid method for evaluation of the oxidation

stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 10, p. 1272–1277, 2009.

ARCELORMITTAL. Chapas, tiras, Blanks e rolos. 2010.

ARRUDA, Vinicius Galera. Agricultura impulsionou o desenvolvimento da Coreia do Sul. **Agricultura / arroz**. 2014.

ASTM: American Society for Testing and Materials. ASTM D1293-99 – Standard test methods for pH of water. West Conshohocken: ASTM International; 1999.

ASTM: American Society for Testing and Materials. ASTM D6304 – 16 - Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. ASTM International. Anais...2016.

ASTM: American Society for Testing and Materials. ASTM D664 - 11a - Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric. Current, v. 05, n. December, p. 1–7, 2011.

ASTM: American Society for Testing and Materials. ASTM D445-03 – Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (the calculation of dynamic viscosity). West Conshohocken: ASTM International; 2003.

ASTM: American Society for Testing and Materials. ASTM D6304-16 – Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric karl fischer titration. West Conshohocken: ASTM International; 2016.

ATIKPO, E.; AIGBODION, A. S.; VON KALLON, D. V. CaCO₃-derived from eggshell waste for improving the corrosion resistance of zinc composite coating on mild steel for biodiesel storage tank. **Chem Data Collect**. v. 37, 2022.

BALEN, M.; TANOBE, V. O. A; YAMAMOTO, C. I. Aditivos para a melhoria das propriedades de escoamento do biodiesel a frio. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEC. Florianópolis, SC, 2014.

BELTRÃO, Napoleão Esberard de Macêdo; OLIVEIRA, Maria Isaura Pereira de. **Oleaginosas e seus óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel**, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Embrapa Algodão. Documentos, 201. Campina Grande, 2008. 28p.

BEM: Balanço Energético Nacional. Relatório Síntese ano base 2017. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Rio de Janeiro, 2023.

BENTISS, Fouad; LEBRINI, Mounim; VEZIN., Hervé; LAGRENÉE, Michel. Experimental and theoretical study of 3-pyridyl-substituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 87, n. 1, p. 18-23, 2004.

BOLETIM DE GEOLOGIA E METALURGIA. Aços-carbono e aços-liga: influência dos elementos de liga sobre os característicos mecânicos dos aços. 2011. Disponível em: <http://sites.poli.usp.br/geologiaemetalurgia/Revistas/Edi%C3%A7%C3%A3o%2011/artigo11.7.pdf>. Acesso em: 19 set. 2019.

BOONYONGMANEERAT, Y.; SUKJAMSRI, C.; SAHAPATSOMBUT, U.; SAENAPITAK, S.; SUKKASI, S. Investigation of electrodeposited Ni-based coatings for biodiesel storage. **Appl Energy**. v. 88, p. 909-913, 2011.

BREWER, M. S. Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 10, n. 4, p. 211-247, jul. 2011.

CANDEIA, R. A.; SILVA, M. C. D.; CARVALHO FILHO, J. R.; BRASILINO, M, G, A.; BICUDO, T, C.; SANTOS, I, M, G., Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends. **Fuel**, v. 88, p. 738–743, 2009.

CARVALHO, Luciene S.; SANTOS, Hilda C. dos; COSTA, Antonio C. S.; CARVALHO, Jéssica S. de; CIRNE, Kelly M.; MATOS, Flávio P.; LOPEZ, Ricardo V.; TEIXEIRA, Leonardo S. G. Estudo do efeito da adição de zinco e níquel nas características físico-químicas da gasolina automotiva. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, BA, 2005.

CASTILHO, P. A.; SILVA, L. C. L.; SILVA, T. B. V.; OLIVEIRA, I. S.; PERALTA, R. M.; SÁ-NAKANISHI, A. B. Potencial antioxidante da casca de jabuticaba: um bioresíduo rico em moléculas bioativas. Encontro Nacional de Produção Científica Unicesumar – XII EPCC, 2021.

CEDRIM, F. A.; ALMEIDA, V. L.; SOUZA, C. A. C.; JESUS, M. D.; RIBEIRO, D. V. Efeito da eletrodeposição de zinco e da liga zinco-níquel na corrosibilidade das armaduras de concreto armado. **Rev. IBRACON Estrut. Mater.** v. 9, n. 4, 2016.

CHANDRAN, D.; GAN, S.; LIK, H.; LAU, N.; RAVIADARAN, R.; SALIM, M.; et al. Critical relationship between biodiesel fuel properties and degradation of fuel delivery materials of a diesel engine. **Therm Sci Eng Prog**. v. 7, p. 20-26, 2018.

CHEN, Z. Y.; PERSSON, D.; LEYGRAF, C. Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc-Effect of CO₂ and SO₂. **Corros Sci.**, v. 50, n. 1, p. 111-23, 2008.

CLEMENTE, M. A. J.; MARCHEAFAVE, G. G.; SILVA, H. H. P.; BRANCO, I. G.; CANESIN, E. A.; MANTOVANI, A. C. G.; CHENDYNSKI, L. T.; BORSATO, D. Addition of jabuticaba peel extract with antioxidant properties in biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 243, 2023.

CNPE: Conselho Nacional de Política Energética. Resolução nº 16 de 29 de março de 2023. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/despacho-do-presidente-da-republica-473383252>>. Acesso em: 21 ago. 2023.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; RAMOS, L. P.; ZAGONEL, G. F. Utilization of used frying oil for the production of biodiesel. **Química Nova**, v. 23, p. 531–537, 2000.

CURSARU, D. L.; BRĂNOIU, G.; RAMADAN, I.; MICULESCU, F. Degradation of automotive materials upon exposure to sunflower biodiesel. **Ind Crops Prod**. v. 54, p. 149-158, 2014.

CUTIMBO, M. C.; ARO, J. M. A.; VIVANCO, Z. L. T. Evaluación de la eficacia de antioxidantes de Isaño (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz&Pavón) en la oxidación de aceite de soya. **Rev Investig Altoandin**, v. 18, n. 2, p. 143-150, jun. 2016.

DAMASCENO, S. S.; SANTOS, N. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G.; QUEIROZ, N. Caffeic and ferulic acids: an investigations of the effect of antioxidants on the stability of soybean biodiesel during storage. **Fuel**, v. 107, p. 641-646, 2013.

DEL RÉ, P. V.; JORGE, Neusa. Especiarias como antioxidantes naturais: aplicações em alimentos e implicação na saúde. **Revista Brasileira Plantas Medicinai**s, Botucatu, v. 14, n. 2, p. 389-399, 2012.

DEVI, A.; DAS, V. K.; DEKA, D. Ginger extract as a nature based robust additive and its influence on the oxidation stability of biodiesel synthesized from non-edible oil. **Fuel**. v. 187, p. 306-314, 2017.

DEYAB, M. A. The inhibition activity of butylated hydroxytoluene towards corrosion of carbon steel in biodiesel blend B20. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 369-375, March 2016a.

DEYAB, M. A. Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol extracts of Rosemary leaves. **J. Taiwan Inst Chem Eng**. v. 58, p. 536-541, 2016b.

DEYAB, M. A.; CORRÊA, R. G. C.; MAZZETTO SE, DHMEES AS, MELE G. Improving the sustainability of biodiesel by controlling the corrosive effects of soybean biodiesel on aluminum alloy 5052 H32 via cardanol. **Ind Crops Prod.**, v. 130, p. 146-50, 2019.

DÍAZ-BALLOTE, L.; LÓPEZ-SANSORES, J. F.; MALDONADO-LÓPEZ, L.; GARFIAS-MESIAS, F. L. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel. **Electrochem Commun**. v. 11, n. 1, p. 41-44, 2009.

DOĞAN, T. H.; TEMUR, H. Effect of fractional winterization of beef tallow biodiesel on the cold flow properties and viscosity. **Fuel**, v. 108, p.793-796, 2013.

DOSSIÊ ANTIOXIDANTE. Os antioxidantes. **Food Ingredients Brasil**, n. 6, 2009.

DUNN, R. O.; KNOTHE, G. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, p. 1021–1026, 2003.

DUNN, R. Thermal oxidation of biodiesel by pressurized differential scanning calorimetry: effects of heating ramp rate. **Energy Fuels**, v. 26, p. 6015–6024, 2012.

DUNN, Robert. Analysis of oxidative stability of methyl soyate by pressurized differential scanning calorimetry. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v. 43, n. 5, p. 1203–8, 2000.

EN: EUROPEAN STANDARD. EN14112 – Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – determination of stability (accelerated oxidation test). Brussels: CEN; 2003.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLES, J. F.; RODRÍGUES, J. J.; TEJEDOR, J. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy Fuels**, v. 16, p. 443–445, 2002.

EPO: European Patent Office. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/>>. Acesso: jun. 2018.

EPO: European Patent Office. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/>>. Acesso: ago. 2020.

EPO: European Patent Office. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/>>. Acesso: mar. 2023.

ESPINDOLA, G. C.; BRAUN, J. V.; RENNER, R. E.; FONTOURA, L. A. M.; ONGARATTO, D. P. Estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio de blendas de biodieseis etílicos de óleo de soja e de gorduras de origem vegetal. 9º Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Teresina/PI, de 27 a 29 de Abril de 2016.

FARADAY, M. On Electrical Decomposition. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 124, p. 77 - 122, 1834.

FAZAL, M. A.; RUBAIEE, S.; AL-ZAHRANI A. Overview of the interactions between automotive materials and biodiesel obtained from different feedstocks. **Fuel Process Technol.** v. 196, p. 106-178, 2019.

FAZAL, M. A.; JAKERIA, M. R.; HASEEB, A.; RUBAIEE, S. Effect of antioxidants on the stability and corrosiveness of palm biodiesel upon exposure of different metals. **Energy**. v. 135, p. 220-226, 2017.

FAZAL, M. A.; SAZZAD, B. S.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Inhibition study of additives towards the corrosion of ferrous metal in palm biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 122, p. 290–297, 2016.

FAZAL, M.; HASEEB, A.; MASJUKI, H. Effect of different corrosion inhibitors on the corrosion of cast iron in palm biodiesel. **Fuel Process Technol**, v. 92, p. 2154–2159, 2011.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A.; MASKUJI, H. H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. **Fuel Process Technol.** v. 91, p. 1308-1315, 2010.

FERNANDES, David M.; MONTES Rodrigo, H. O.; ALMEIDA, Eduardo S.; NASCIMENTO, Angerson N.; OLIVEIRA, Pedro V.; RICHTER, Eduardo M.; MUÑOZ, Rodrigo A. A. Storage stability and corrosive character of stabilised biodiesel exposed to carbon and galvanised steels. **Fuel**, v. 107, p. 608–14, 2013.

FERNANDES, F. D.; FERREIRA, L. M.; SILVA, M. L. C. P. Evaluation of the corrosion inhibitory effect of the ecofriendly additive of Terminalia Catappa leaf extract added to soybean oil biodiesel in contact with zinc and carbon steel 1020. **J. Clean. Prod.** v. 321, p. 128863, 2021.

FERRARI, Roseli Ap; OLIVEIRA, Vanessa da Silva; SCABIO, Ardalla. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. **Science Agriculture**, v. 62, n. 3, p. 291–5, 2005.

FERREIRA, J. M.; OLIVEIRA, M.; TRINDADE, G. F.; SANTOS, L. C. L.; TOMACHUK, C. R.; BAKER, M. A. Development and characterisation of zinc oxalate conversion coatings on zinc. **Corrosion Science**, v. 137, p. 13 – 32, 2018.

FERRER, Tiago Mendes. **Avaliação da corrosividade do biodiesel por microelétrodos e por SVET e do desempenho de amidas graxas como inibidores de corrosão**. 176f. 2019. Dissertação (Mestre em Ciências). Escola Politécnica. Universidade São Paulo, USP. São Paulo, SP, 2019.

FIORUCCI, Antonio Rogério; SOARES, Márlon Herbert Flora Barbosa; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. Ácidos Orgânicos: dos Primórdios da Química Experimental à sua Presença em Nosso Cotidiano. **Química Nova na Escola**, 2002.

FRAGATA, F.; ORDINE, A. Desempenho anticorrosivo de esquemas de pintura com tintas primárias em pó pigmentadas com zinco. **Corrosão e Protecção de Materiais**, v. 28, n. 2, 2019.

FRANCO, A. L. C.; LÔBO, I. P.; CRUZ, R. S. Biodiesel de microalgas: avanços e desafios. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 437-448, 2013.

FRANCO, Z.; NGUYEN, Q. D. Flow properties of vegetable oil–diesel fuel blends. **Fuel**, v. 90, p. 838–843, 2011.

FRANKEL, E. N. **Lipid oxidation**. Woodhead: Cambridge, 2005.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Rev. Virtual Quim.**, v. 6, n. 2, 293-309, 2014.

FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, M.; FERREIRA, T. A. P. C. Major physical and chemical changes in oils and fats used for deep frying: regulation and effects on health. **Rev. Nutr.** v. 26, n. 3, 2013.

GALLINA, André Lazarin; STROPARO, Erirelton César; CUNHA, Maico Taras da; RODRIGUES, Paulo Rogério Pinto. A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel. **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, 2010.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 20011.

GERGELY, András; KRÓJERB, Antal; VARGAC, Zoltán; KRISTÓFA, Tamás. Corrosion rates of stainless steels in renewable biofuel sources of refined rapeseed oil, waste cooking oil and animal waste lard^{1,2}. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 54, n. 4, p. 724–744, 2018.

GERPEN, Jon Van; KNOTHE, Gerhard. Produção de biodiesel - princípios da reação de transesterificação,. In: NOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KARAH, Jurgen; RAMOS, Luiz Pereira. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Blucher. 2006.

GORDON, M. The mechanism of antioxidant action in vitro In: Hudson BJJ, editor. Food antioxidants. London: Elsevier Publications; 1990. p. 1-18.

HALL, D. E. Eletrodeposited Zinc-Nickel alloy coating – A Review. **Plating and Surface Finishing**. Nov. 1983.

HALVORSEN, B. L.; BLOMHOFF, R. Validation of a quantitative assay for the total content of lipophilic and hydrophilic antioxidants in foods. **Food Chem**. v.27, p.761-768, 2011.

HAN, Shuang; QIAO, Yan-hui; YAN, Jie; LIU, Yong-qian; LI, Li; WANG, Zheng. Mid-to-long term wind and photovoltaic power generation prediction based on copula function and long short term memory network. **Applied Energy**. v. 239, p. 181-191, 2020.

HOAN, A. T.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, A. A review of the effect of biodiesel on the corrosion behavior of metals/alloys in diesel engines. **Energy Sources**. v. 42, n. 23, p. 2923-2943, 2019.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, n. 1, p. 143-169, 2012.

HU, E.; XU, Y.; HU, X.; PAN, L.; JIANG, S. Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapessed oil and methanol. **Renewable Energy**, v. 37, p.371-378, 2012.

IMIANOWSKY, Guilherme Wanka; WALENDOWSKY, Marcus Alberto. Os principais aços carbono utilizados na construção civil. **Conselho regional de engenharia e arquitetura de Santa Catarina**, Santa Catarina, p. 2-21, fev. 2017. Disponível em: Acesso em: 10 set. 2019.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Thermal stability of biodiesel and its blends: a review. **Renew Sust Energy Rev.**, v. 15, p. 438–448, 2011.

JAIN, Siddhart; SHARMA, M. P. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1937–47, 2010.

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, Abdul S.Md Abdul. Influence of different factors on the stability of biodiesel: a review. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 154–63, 2014.

JANDA, Karel; STANKUS, Elena. Biofuels markets and policies in Russia. **MPRA - Munich Personal RePEc Archive**. n. 76729, 2017.

JIN, D.; ZHOU, X.; WU, P.; JIANG, L.; GE, G. Corrosion behavior of ASTM 1045 mild steel in palm biodiesel. **Renew Energy**. v. 81, p. 457-63, 2015.

JOHANN, Julian; SILVA, Danielle; CUNHA, Maico; SOARES, Mayara; RODRIGUES, Paulo; BANCZEK, Everson. Resistência à corrosão em meio de diesel e biodiesel do aço carbono revestido com cobre. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v. 35, n. 2, p. 20-25, 2016.

JOSHI, H. et al. Ethyl levulinate: a potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties. **Biomass Bioenergy**, v. 35, p. 3262–3266, 2011.

KALINAUSKAS, P.; VALSIŪNAS, I.; SAMULEVIČIEN, M.; JUZELIŪNAS, E. Zinc photo-corrosion in neutral solutions. **Corros Sci.** v. 43, n. 11, p. 2083-2092, 2001.

KAMALESH, A. Sorate; PURNANAND, V. Bhale. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 777–798, 2015.

KARAVALAKIS, Georgios; BAKEAS, Evangelos; STOURNAS, Stamos. Influence of oxidized biodiesel blends on regulated and unregulated emissions from a diesel passenger car. **Environment Science Technology**, v. 44, p. 5306–12, 2010.

KAUL, S.; SAXENA, R. C.; KUMAR, A.; NEGI, M. S.; BHATNAGAR, A. K.; GOYAL, H. B.; GUPTA, A. K. Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 307-307, 2007.

KAVITHA, B.; SANTHOSH, P.; RENUKADEVI, M.; KALPANA, A.; SHAKKTHIVEL, P.; VASUDEVAN, T. Role of organic additives on zinc plating. **Surface & Coatings Technology** v. 201, p. 3438–3442, 2006.

KNOTHE, G.; KRAHL, J. G. J. V. **The biodiesel handbook**. Champaign, IL: AOCS press, 2004.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J.; RAMOS, L. P. Manual de Biodiesel. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KU, Y. Y.; TANG, T. W.; LIN, K. W.; CHAN, S. The impact upon applicability of metal fuel tank using different biodiesel. **Int. J. Mater.** v. 8, n. 3, p. 757-764, 2015.

KUMAR, Abhishek; CLEMENT, Shibu; AGRAWAL, V. P. Optimum selection and ranking of electroplating system process parameters: Taguchi-MADM approach. *International Journal of Applied Decision Sciences*, v. 4, n. 4, 2011.

LACERDA, C. V.; SOUZA, R. O. L.; ESSAYEM, N.; GONZALES, W. A. Reaproveitamento do glicerol residual do processo de produção de biodiesel utilizando catalisador à base de HPA suportado em ácido nióbbico para a obtenção de aditivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1332-1352, 2014.

LAU, C. H.; GAN, S.; LAU, H. L. N.; LEE, L. Y.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; NG, H. K. Insights into the effectiveness of synthetic and natural additives in improving biodiesel oxidation stability. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 52, 2022.

LAWANA, Ibrahim; ZHOUA, Weiming; GARBA, Zaharaddeen Nasiru; ZHANGA, Mingxin; YUANA, Zhanhui; CHEN, Lihui. Critical insights into the effects of bio-based additives on biodiesels properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, p. 83-95, 2018.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresour Technol.** v. 97, n. 2, p. 250-256, 2006.

LI, Xianghong; DENG, Shuduan; FU, Hui; LI, Taohong. Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0 M HCl. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 4089–4098, 2009.

LACERDA, Evanoel Crizanto de; SOUZA, Carolina C. de; SOARES, Renato de O.; VAZ, Boniek Gontijo; EBERLIN, Marcos N.; DIAS, Ayres G.; COSTA, Paulo R. R. DBU as a Catalyst for the Synthesis of Amides via Aminolysis of Methyl Esters. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 11, p. 2186-2190, 2011.

LOVAAS, E. A Sensitive spectrophotometric method for lipid hydroperoxide determination. *Ibid.* v. 69, p. 777-783, 1992.

MACHADO, Y. L.; TELES, U. M.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C.; FONSECA, J. L. C. Determination of antioxidant depletion kinetics using ASTM D 7545 as the accelerated oxidation method. **Fuel**, v. 112, p. 172–177, 2013.

MAIA, E. C. R. **Estudo da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes: aplicação do delineamento de mistura simplex-centroide**. 2011. 76f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina, PR, 2011.

MARINHO, Gabrielle. L. L. **Camadas de conversão substitutas ao cromo hexavalente na proteção anticorrosiva do aço galvanizado**. Monografia (Graduação em Tecnologia em Processos Metalúrgicos). Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO. Rio de Janeiro, RJ, 2018.

MARQUES, Rodrigo José Alves. **Avaliação da resistência à corrosão de aços IF revestidos com zinco e ligas de zinco-ferro destinados à indústria automobilística**. 2008. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. Belo Horizonte, MG, 2008.

MARTINS, Douglas F. **Estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição de zinco sobre pregos**. 2009. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, 2009.

MEENAKSHI, H. N.; LAKSHMI, M. C. P. V.; ANAND, A.; SHYAMALA, R.; SARATHA, R. Corrosivity of Pongamia pinnata biodiesel on zinc and its alloy – a comparison. **Int J Environ Sustain Dev.**, v. 15, n. 3, p. 264, 2016.

MEIRA, Marilena; SANTANA, Paulo Moura Bispo; SILVA, D. S.; CATARINO, F. B. S.; BORGES, L. F. J.; MOREIRA, L. B. Aditivos melhoradores da estabilidade oxidativa e corrosividade do biodiesel e da lubrificidade das suas misturas com diesel. **Revista Educação Tecnologia e Cultura**, n. 14, 2016a.

MEIRA, M.; LAGO, C.; RIBEIRO LEAL FILHO, J.; ANDRADE, M.; FERREIRA, N.; LUNA, S. Uso de extratos vegetais como aditivo anti-congelante para o biodiesel. 56^a Congresso Brasileiro de Química – CBQ. Belém, PA, 2016b.

MEIRA, Marilena; QUINTELLA, Cristina M.; LUNA, Saionara; SANTOS, Mariana Andrade. Determination of the oxidative stability of biodiesel and oils by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. **Global Journal of Advanced Engineering Technologies and Sciences**, v. 2, p. 1-7, 2015.

MEIRA, Marilena.; QUINTELLA, Cristina. M.; FERRER, Tiago Medes; SILVA, Humbervania Reis Gonçalves; GUIMARÃES, Alexandre Kamei; SANTOS, Mariana Andrade; PEPE, Iure M.; COSTA NETO, Pedro R. Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3d e análise das componentes principais. **Química Nova**, v, 34, n, 4, p, 621-624, 2011a.

MEIRA, Marilena.; QUINTELLA, Cristina. M.; TANAJURA, Alessandra. A.; SILVA, Humbervania Reis Gonçalves; FERNANDO, S. E. J.; COSTA NETO, Pedro R.; PEPE, Iure M.; SANTOS, Mariana Andrade; NASCIMENTO, L. L. Determination of the oxidation stability of biodiesel and by spectrofluorimetry and multivariate calibration. **Talanta**, v, 85, n. 1, p. 430-434, 2011b.

MELLO, Djalma de. **Caracterização do resíduo sólido formado em motor automotivo à gasolina por meio de técnicas analíticas**. 2008. 107 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear-materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MENEZES, M. F. B.; FREITAS, R. H.; DELBOUX, B.; DUARTE, V. S. P.; AZEVEDO, W. P.; PEREIRA, M. A. Study of the effects of additives in Biodiesel. **Brazilian Journal of Development**, v.8, n.1, p.937-961 jan. 2022.

METTLER TOLEDO. Good Titration Practice TM in Karl Fischer Titration. GTP KF brochure, p. 98, 2011.

MISRA, R.; MUSTHY, M. Blending of additives with biodiesel to improve the cold flow properties, combustion and emission performance in a compression ignition engine - A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, p. 2413–2422, 2011.

MME: Ministério de Minas e Energia. **Boletim Mensal de Energia**. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético - Departamento de Informações e Estudos Energéticos. Agosto, 2022.

MOHAMMADPOUR, H.; SADRAMELI, S. M.; ESLAMI, F.; ASOODEH, A. Optimization of ultrasound-assisted extraction of Moringa peregrina oil with response surface methodology and comparison with Soxhlet method. **Ind Crops Prod**. v. 131, p. 106-116, 2019.

MONYEM, Abdul; VAN GERPEN, Jon H, The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, n. 4, p. 317-325, 2001.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, 3941-3994, 2011.

MOONEY, T. Electroplated Coatings Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. v. 13A, ASM Handbook, ASM International, p 772–785, 2003.

MORAIS, S. M.; CAVALCANTI, E. S. B.; COSTA, S. M. O.; AGUIAR, L. A. Ação antioxidante de chás e condimentos de grande consumo no Brasil. **Rev Bras Farmacogn**. v. 19, n. 1B, p. 315-320, 2009.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. Transformações catalíticas do glicerol para inovação na indústria química. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, 135-149, 2017.

MOURA, D. S. S. **Avaliação da corrosividade e estabilidade oxidativa de biodiesel em condições simuladas de armazenamento**. 114f. 2017. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG, 2017.

MULLER, C.; SARRET, M.; BENDALA, M. ZnNi/SiC composites obtained from na alkaline bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 162, p. 49-53, 2002.

NACE INTERNATIONAL. RP0775-2005 – Preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations. Houston: NACE International; 2005.

NIRMALA, M. J.; SEKAR, P. C.; JOHNSON, A.; KIZHUVETIL, U.; SHORA, S.; NAGARAJAN, R. A comprehensive review of nanoadditives in Plant-based biodiesels with a special emphasis on essential oils. **Fuel**, v. 351, n. 1, 2023.

NOGUEIRA, T. R.; FIGUEREDO, I. M.; LUNA, F. M. T.; CAVALCANTE Jr., C. L.; SANTOS, J. E. A.; LIMA, M. A. S.; SILVA, T. S. J.; LEAL, L. K. A. M.; NUNES, F. M.; RIOS, M. A. S.; PIMENTA, A. T. A. Evaluation of oxidative stability of soybean biodiesel using ethanolic and chloroform extracts of *Platymiscium floribundum* as antioxidante. **Renewable Energy**, v. 159, p. 767-774, 2020.

OLIVEIRA, C. F. **Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com aditivos**. 2019. 38p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Federal do Ceará – UFCE. 2019.

OLIVEIRA, Daiane Festrats de; SILVA, Carmelita Gomes da; CARDOSO, Sheila Pressentin. Inibidor de corrosão ambientalmente seguro: avaliando extratos de *Plectranthus barbatus* Andrews. **Research, Society and Development**, v. 7, n. 12, p. 01-20, 2018.

OLIVEIRA, O. M.; BRASIL, M. D.; ANJOS, B. O. Estudo das propriedades do zinco e suas aplicações na construção civil. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil.

OLIVEIRA, T. F. V. Características químicas e microbiológicas do açafrão-da-terra (*Curcuma longa* L) [trabalho de conclusão de curso]. Apucarana: Universidade Tecnológica do Paraná; 2017.

PANONI, Fábio Domingos. **Coletânea do uso do aço**. Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio. 4ª ed. PERFIS: Gerdau AçoMinas. 2007a. 90p.

PANONI, Fábio Domingos. Fundamentos da corrosão. **Pintura Industrial**, v. 48, n.16, p. 32-35, 2007b.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção Contra a Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**, v. 1; 1a. ed; Instituto de Pesquisas Tecnologias, São Paulo; 1993.

PANTOJA, Samantha Siqueira; CONCEIÇÃO, Leyvison Rafael V. da; COSTA, Carlos E. F. da; ZAMIAN, José R.; ROCHA FILHO, Geraldo N. da. Oxidative stability of biodiesels produced from vegetable oils having different degrees of unsaturation. **Energy Convers Manag**, v. 74, p. 293–8, 2013.

PARENTE, J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PAVANELLO, Guilherme Pozzobom. **Aplicação de antioxidante natural em biodiesel**. 2016. 76f. Dissertação (Mestrado em bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO. Guarapuava, PR, 2016.

PENG, C.; LAN, C.; DAI, Y. Speciation and quantification of vapor phases in soy biodiesel and waste cooking oil biodiesel. **Chemosphere**. v. 65, p. 2054-2562, 2006.

PINHEIRO, Douglas Santos; NASCIMENTO, Vandr  Albertino Ser dio; VELOSO, Willy Costa; GALDINO, Luciano; ASSUMPCÃO, Thiago Alexandre Alves de. Processo contínuo de revestimento de tiras de aço por liga de alumínio e zinco. **Augusto Guzzo Revista Acad mica**, n. 17, p. 240-254, 2016.

PULLEN, James; SAEED, Khizer. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 223–35, 2014.

QUINTELLA, Cristina. M.; TEIXEIRA, Leonardo S. G.; KORN, Maria das Graças; COSTA NETO, Pedro R.; TORRES, Edinildo Andrade; CASTRO, Marilu P.; JESUS, Carlos A. Biodiesel chail from the lab bench to the industry: An overview with technology assesment R&D&I opportunities and tasks. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RAMALHO, Valéria Cristina; JORGE, Neusa. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, 2006.

RANGEL, H. A. **Emprego da técnica de emissão por fluorescência de ultravioleta no monitoramento de inibidores de corrosão em água produzida**. Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 169p. 2009.

RASIMOGLU, N.; TEMUR, H. Cold flow properties of biodiesel obtained from corn oil. **Energy**, v. 68, p. 57-60, 2014.

REINHARD, G.; RADTKE, M.; RAMME, U. On the role of the salts of weak acids in the chemical passivation of iron and steel in aqueous solutions. **Corros Sci**. v. 33, n. 2, p. 307-313, 1992.

RESENDE, C.; DINIZ, A. F.; MARTELLI, P. B.; BUENO, A. H. S. Avalia o da Eficiência de inibidores de corrosão para concretos em ambientes contaminados com CO₂ e  ons cloretos. **Revista Virtual Química**, v. 9, n. 2, p. 699-716, 2017.

RIAL, R. C.; Merlo, T. C.; Santos, P. H.; Melo, L. F. D.; Barbosa, R. A; Freitas, O. N.; Nazário, C. E. D.; Viana, L. H. Evaluation of oxidative stability of soybean methyl biodiesel using extract of cagaite leaves (*Eugenia dysenterica* DC.) as additive. *Renewable Energy*, v. 152, p. 1079-1085, 2020.

ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. P. Inibidores de corrosão naturais - Proposta de obten o de produtos ecologicos de baixo custo a partir de resíduos industriais. **Matéria**, v. 22, n. 1, 2018.

RODRIGUES, F. M. G.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; BICUDO, T. C.; SILVA, M. C. D.; SINFRÔNIO, F. S. M. Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton

biodiesel by PDSC and UV/vis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 605–609, 2009.

ROSSI, Cátia G. F. T.; SCATENA, Hélio; MACIEL, Maria Aparecida M. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1128-1132, 2007.

RTFO. Carbon and sustainability reporting within the renewable transport fuel obligation. Department for Transport Great Minster House, 2009.

RUSSO, M. E. **Estudo do comportamento oxidativo do biodiesel de soja**. 2013. 77f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR, 2013.

SAE: SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. J1747 – Recommended methods for conducting corrosion tests in hydrocarbon fuels or their surrogates and their mixtures with oxygenated additives. Warrendale: SAE International; 2013.

SALUJA, Rajesh Kumar; KUMAR, Vineet; SHAM, Radhey, Stability of biodiesel – a review. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866–81, 2016.

SANTANA, Paulo Moura Bispo de; MEIRA, Marilena; TENTARDINI, Eduardo Kirinus. Effects of adding some natural substances to biodiesel to control its effect on carbon steel corrosion. **Materials Research**, v. 18, p. 164-169, 01 October 2015.

LIMA-NETO, P.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; MOURA, E. S.; CAMPOS, A. R. N.; SILVA, G. P. Studies on electrodeposition of corrosion resistant Ni–Fe–Mo alloy. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2290-2296, 2007.

SANTOS, Fabiano Raymundo; PANOSSIAN, Zehbour. Estudo comparativo da conformabilidade e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco obtidos em banho de cloreto com aditivos e em banho de sulfato/cloreto sem aditivos. Parte 1: caracterização dos revestimentos. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 129-136, abr./jun. 2018.

SARIN, Shikhar; SEGO, Trina A.; KOHLIA, Ajay; KOHLI, Jay; CHALLAGALLA, Goutam. Characteristics that enhance training effectiveness in implementing technological change in sales strategy: a field-based exploratory study. **Journal of Personal Selling and Sales Management**, v. 30, n. 2, 2010.

SGROI, Mauro; BOLLITO, Gianluca; SARACCO, Guido; SPECCHIA, Stefania. BIOFEAT: biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit – study of the feed system. **Journal of Power Sources**, v. 149, p. 8–14, 2005.

SIERRA-CANTOR, Jonathan Fabián; GUERRERO-FAJARDO, Carlos Alberto. Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p.774-790, 2017.

SILVA, L. A. S. Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos comerciais alternativos ao cádmio. 92f. 2001. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

SILVA, Marcos V. F.; PEREIRA, Marinalda C.; CODARO, Eduardo N; ACCIARI, Heloisa A. Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química. **Química Nova**, v. 38, n. 2, 293-296, 2015.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Quím. Nova**, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SINGH, B.; KORSTAD, J.; SHARMA, Y. C. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition. **Renew Sustain Energy Rev.** v. 16, p. 3401-3408, 2012.

SINGH, S. K.; MUKHERJEE, A. K. Kinetics of Mild Steel Corrosion in Aqueous Acetic Acid Solutions. **Journal Material Science Technology**, v. 26n. 3, p. 264-269, 2010.

SINGH, S. P.; SINGH D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renew Sustain Energy Rev.** v. 14, p. 200-216, 2010.

SMITH, P. C.; NGOTHAI, Y.; NGUYEN, Q. D.; O'NEILL, B. K. Improving the low temperature properties of biodiesel: methods and consequences. **Renewable Energy**, p. 1145-1151, 2010.

SOUSA, Leanne Silva de; MOURA, Carla Verônica Rodarte de; OLIVEIRA, José Eduardo de; MOURA, Edmilson Miranda de. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v. 134, p. 420–428. 2014.

SOUZA, C. A. C.; MEIRA, M.; ASSIS, L. O.; BARBOSA, R. S.; LUNA, S. Effect of natural substances as antioxidants and as corrosion inhibitors of carbon steel on soybean biodiesel. **Mater. Res.** v. 24, n. 5, p. 1-13, 2021.

SOUZA, Jurema de C.; SANTOS, Hilda C. dos; SOBRINHO, Eledir V.; GUIMARÃES, Paulo R. B.; PONTES, Luiz A. M.; VIANNA, Regina; TEIXEIRA, Leonardo S. G. Aplicação da análise de variância para avaliação da influência da presença de metais na formação de goma em gasolinas automotivas. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, BA, 2005.

SOUZA, Sonia M. C.; BARBOSA, Cássio; CENTENO, Robson; ABUD, Ibrahim; FERRAZ, Olga. Avaliação da resistência à corrosão e das propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico contendo 15% de cromo em meio de H₂S e CO₂. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v. 29, n. 4, 2010.

SPERB, A. L. F. Caracterização das ligas zinco-níquel eletrodepositadas a partir de solução de cloreto. 101f. 2001. Dissertação – Departamento de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS. 2001.

STAVINOHA, L. L.; HOWELL, S. SAE Special publication SP-1482: alternative fuels. **Society of Automotive Engineers**, Warrendale, p. 79–93, 1999.

SUETH-SANTIAGO, V.; MENDES-SILVA, G. P.; DECOTÉ-RICARDO, D.; LIMA, M. E. F. Curcumina, o pó dourado do açafraão-da-terra: introspecções sobre química e atividades biológicas. **Quim Nova**. v. 38, p. 538-552, 2015.

- SYLVESTER, O.; ADAMS, F. V.; OKORO L. N. Impact of biodiesel on the corrosion of zinc and copper strips, international. **J Sci Eng Res.**, v. 6, n. 2, p. 546, 2015.
- SYLVESTER, O.; ADAMS, F. V.; OKORO, L. N. Impact of biodiesel on the corrosion of zinc and copper strips, international. **J. Sci Eng Res.** v. 6, n. 2, p. 546, 2015.
- TANG, H.; ABUNASSER, N.; WANG, A.; CLARK, B. R.; WADUMESTHRIGE, K.; ZENG, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; HIRSCHLIEB, G.; WILSON, J. et al. Quality survey of biodiesel blends sold at retail stations. **Fuel**, v. 87, n. 13, p. 2951–2955, 2008.
- TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ E. R. Eletroquímica. 1 ed. São Paulo (1998), p. 190-202.
- TOMACHUK, Celia R.; COSTA, Isolda. Ligas de zinco para proteção contra a corrosão. **Tratamento de Superfície**, n. 202, p. 27-33, 2017.
- TORRES, M.; JIMÉNEZ-OSÉS, G.; MAYORAL, J. A.; PIRES, E. Fatty acid derivatives and their use as CFPP additives in biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2590-2594, 2011.
- UĞUZ, G. Inhibitory effect of thyme oil as an antioxidant for waste cooking oil biodiesel crystallization. **Energy & Environment**, 2023a.
- UĞUZ, G. Antioxidant effect of clove oil on biodiesel produced from waste cooking oil. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, p. 367–373, 2023b.
- VARATHARAJAN, K.; CHERALATHAN, M. Influence of fuel properties and composition on NO_x emissions from biodiesel powered diesel engines: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3702–10, 2012.
- VARATHARAJANA, K.; PUSHPARANIB, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2017–2028, 2018.
- WANG, W; JENKINS, P. E.; REN, Z. Electrochemical corrosion of carbon steel exposed to biodiesel/simulated seawater mixture. **Corros Sci.** v. 57, p. 215-219, 2012.
- YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRUAULT, M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Process Technol**, v. 106, p. 366–375, 2013.
- YILDIZ, G.; WEHLING, R. L.; CUPPETT, S. L. Comparison of four analytical methods for the determination of peroxide value in oxidized soybean oils. **J Am Oil Chem Soc.** v. 80, n. 2, p. 103-107, 2003.
- YUAN, S.; PEHKONEN, S. O.; BIN, L.; TING, Y. P.; NEOH, K. G.; KANG, E. T. Superhydrophobic fluoropolymer-modified copper surface via surface graft polymerisation for corrosion protection. **Corrosion Science.** V. 53, n. 9, p. 2738-2747, 2011.
- ZEHBOUR. Nascidos para proteger e brilhar. **Revista Corrosão & Proteção**, 2015.
- ZHANG, X. G. Galvanic corrosion of zinc and its alloys. **Journal Electrochemical Society.** v. 143, p. 1472-1485, 1996.

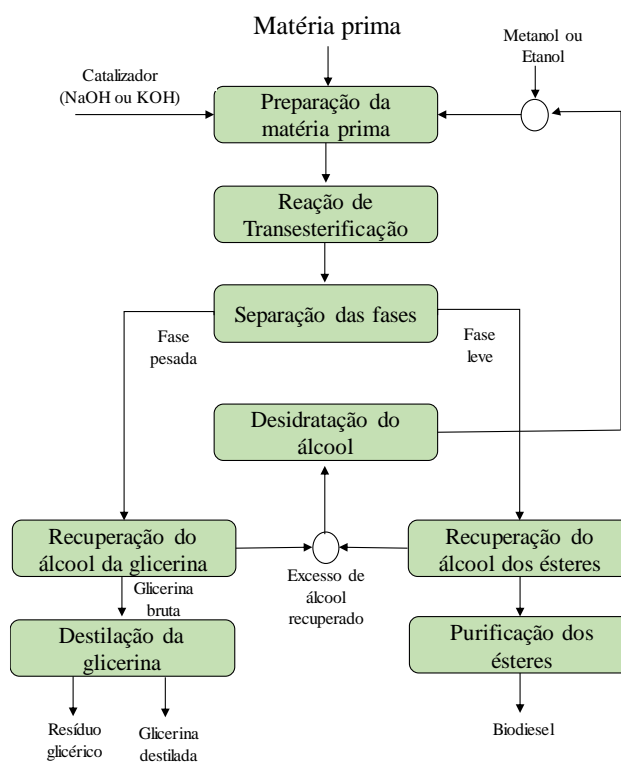
ZIMMER, A. R.; CAVALCANTI, E. H. S.; BENTO, F. M. Degradação de biodiesel de soja, sebo e mistura soja/sebo em condições de armazenamento simulado contaminado com *Aspergillus niger* (Parte II- Análises por infravermelho). Ubrabio. 6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. 2022.

ANEXO A

AMOSTRAS DE BIODIESEL

A obtenção do biodiesel de soja foi realizada por reação de transesterificação. Em um balão de fundo chato (500 ml) adiciona-se 200 g do óleo de soja da marca Liza®. Esse material é aquecido na chapa da marca Quimis, sob agitação, com o auxílio de uma bagueta magnética, até atingir a temperatura de 45 °C. Em seguida, é adicionada a solução de metóxido de potássio (catalisador – 1,5% KOH da quantidade do óleo utilizada) recentemente preparada em uma proporção de 30% da quantidade do óleo, e a mistura reacional deve permanecer 1 hora a 45 °C, sob agitação.

Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel.



Fonte: PARENTE, 2003; HOLANDA, 2003 Apud AQUINO, 2012.

Posteriormente, a mistura reacional é transferida para um funil de separação para permitir a decantação e separação das fases: superior contendo biodiesel e inferior composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool.

Para o processo de purificação é necessário eliminar o excesso de metanol (MeOH) que é feito aquecendo o biodiesel por cerca de 10 min a 60 °C, procedimento realizado em capela. E para finalizar a purificação, segue com a remoção dos traços de umidade. O biodiesel é filtrado utilizando-se sulfato de sódio anidro e transferido para uma proveta de 250 ml para medição do volume. Os ésteres metílicos de ácidos graxos aparecem como um líquido límpido de coloração amarela.

O volume de biodiesel (fase superior) é medido utilizando-se uma proveta de 250 ml e então retornado ao funil de separação para os procedimentos de lavagem. As primeiras lavagens são feitas com alíquotas de 100 ml de água destilada, ou seja 50% da quantidade de óleo utilizada na reação. Feito isso, lavou-se o biocombustível com uma solução de cloreto de sódio (350 g L^{-1}) com a mesma proporção do processo anterior. A finalidade desta lavagem foi para remover a emulsão formada com a lavagem anterior. A ausência do catalisador básico no biodiesel é confirmada através da medida do pH da última água de lavagem, a qual deve estar neutra ($\text{pH} = 7$).

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER

A análise de FTIR teve como objetivo identificar bandas características da estrutura química esperada para o biodiesel sintetizado. Esse ensaio foi realizado em espectrofotômetro de marca Shimadzu de modelo IRPrestige-21 (Figura 2), foi utilizado o acessório de reflectância total atenuada (ATR) com um cristal de seleneto de zinco (ZnSe), utilizando-se a seguinte programação: intervalo de leitura na região de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ em temperatura ambiente com varredura de 16 scan, disponível no Departamento de Física da Universidade Federal da Bahia, UFBA.

É importante salientar que para a técnica utilizada, ATR, as amostras são analisadas diretamente pelo equipamento, sem necessidade de nenhum tipo de pré-preparo.

Figura 2 – Imagem ilustrativa do espectrofotômetro de marca Shimadzu de modelo IRPrestige-21.

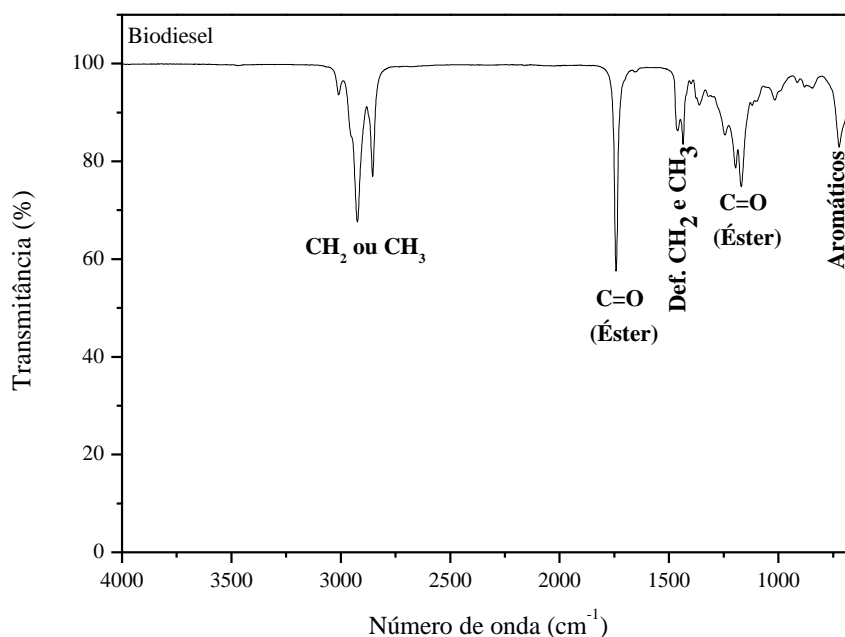


O biodiesel de soja obtido através da reação de transesterificação, como visto no ítem 4.1, foi caracterizado por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Na Figura 3 apresenta o espectro de infravermelho do biodiesel na região de 4000 a 400 cm^{-1} . No espectro são associadas aos ésteres na região de 1750 a 1735 cm^{-1} e as da ligação em 1300 a 1000 cm^{-1} as vibrações de estiramento de C=O e C-O, respectivamente.

Porém, as correlações feitas com a vibração do estiramento da ligação C-O são menos confiável que as feitas com o estiramento da ligação C=O, porque compostos que contenham hidrocarbonetos podem apresentar absorções na região em que ocorrem os estiramentos da ligação C-O (GUARIEIRO et al., 2008).

Figura 3 – Espectros de infravermelho do biodiesel de soja.



ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÃO E DIFERENTES ADITIVOS

A estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja adicionado de antioxidantes naturais foi determinada pelo método Rancimat nas concentrações de 1000, 2000 e 5000. A concentração de 1000 ppm apresentou bons resultados e foi decidido trabalhar nessa

concentração para os antioxidantes que se destacaram. A Tabela 1, mostra os antioxidantes que não apresentaram resultados adequados a norma.

Tabela 1 – Estabilidades oxidativa

Amostra	ppm	PI (h)	%
Sem antioxidante		3,95	
Noz moscada	1000	3,81	-3,5
Sem antioxidante		3,95	
Noz moscada	5000	4,28	8,2
Sem antioxidante		3,95	
Eucalipto	1000	4,16	5,3
Sem antioxidante		3,95	
Eucalipto	5000	4,18	5,7
Sem antioxidante		3,76	
Melissa	1000	4,34	15,4
Sem antioxidante		4,04	
Melissa	5000	4,67	15,5
Sem antioxidante		3,76	
Orégano	1000	4,56	21,4
Sem antioxidante		4,04	
Orégano	5000	5,07	25,4
Sem antioxidante		3,76	
Capim santo	1000	4,58	22,0
Sem antioxidante		4,04	
Capim santo	5000	4,66	15,2
Sem antioxidante		3,76	
Limoneno	1000	3,88	3,3
Sem antioxidante		4,04	
Limoneno	5000	3,96	-2,0
Sem antioxidante		4,04	
Canela	1000	3,21	-20,7
Sem antioxidante		4,04	
Canela	5000	5,43	34,4
Sem antioxidante		3,95	
Cúrcuma	5000	4,8	21,5
Sem antioxidante		3,95	
Cravo	5000	5,55	40,5
Sem antioxidante		4,01	
Cravo	5000	5,46	25,7
Sem antioxidante		4,04	
Alecrim	5000	5,87	45,3
Sem antioxidante		6,27	
Tomilho	5000	7,41	18,2