

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DOS EFEITOS DO BIODIESEL E SUAS MISTURAS
COM ÓLEO DIESEL EM MATERIAIS METÁLICOS

Cristie Luis Kugelmeier

São Carlos
2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DOS EFEITOS DO BIODIESEL E SUAS MISTURAS
COM ÓLEO DIESEL EM MATERIAIS METÁLICOS

Cristie Luis Kugelmeier

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Vitor Luiz Sordi

Coorientador: Dr. Marcos Roberto Monteiro

Agência Financiadora: CNPq (Processo: 130347/2015-9)

São Carlos

2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família que sempre me apoiou, me deu forças e muito ânimo para ir em busca da realização de meus sonhos.

VITAE DO CANDIDATO

Tecnólogo em Biocombustíveis pela UFPR (2013), Especialização em Desenvolvimento de Sistemas Multiplataforma pela Unipar (2010) e Bacharel em Sistemas de Informação pela Fasul (2006).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

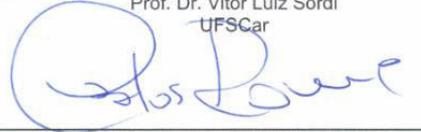
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Cristie Luis Kugelmeier, realizada em 09/03/2017:



Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi
UFSCar



Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere
UFSCar



Prof. Dr. Helton José Alves
UFPR

AGRADECIMENTOS

Tenho muito a agradecer por todas as coisas boas e maravilhosas que vivenciei durante o período de estudos do mestrado.

Agradeço primeiramente a Deus por sua imensa bondade e por tornar este sonho realidade. Além disso, agradeço a Ele por estar presente em minha vida, principalmente nos dias em que mais senti dificuldades.

Agradeço também a meu pai Silvio e minha mãe Nilma que dia-a-dia sempre me apoiaram e me incentivaram em meus estudos. Vocês são fundamentais e fazem parte desse meu sucesso, além de serem os melhores pais que um filho poderia ter. Agradeço a meu irmão Maicon pelos momentos de descontração e à minha querida nona Esterina por se preocupar comigo em todas as vezes que me ausentei de casa e também por me estimular a ir mais longe todos os dias.

Aos Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri, Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere, Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi e Prof. Dr. Marcos Roberto Monteiro pela orientação, ideias fornecidas, apoio e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Corrosão Professor Munir Rachid: Rodrigo, Guilherme, Felipe e Maria Eurenice por todo apoio e amizade.

À Danielle Cristina Camilo Magalhães do Laboratório de Deformação Plástica Severa pela ajuda (teórica e prática) com a liga de alumínio.

À Natália Meinl Schmiedt Satollo e Sabrina Casarin pelo apoio dado na realização de análises no Laboratório de Combustíveis e Biocombustíveis do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM).

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa-UFSCar) pela colaboração e por todo o conhecimento fornecido para realização desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) e à Comissão de Pós-Graduação CPG-CEM da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

A utilização de biodiesel em automóveis pode reduzir significativamente a dependência por combustíveis fósseis, ajudando a reduzir a poluição ambiental. Porém, há preocupações sobre a compatibilidade de materiais automotivos em contato com o biodiesel. Materiais como ligas de metais ferrosos e não-ferrosos que entram em contato com o combustível podem apresentar comportamento corrosivo, pois o biodiesel, que apresenta diferentes características químicas em relação ao diesel, pode interagir com materiais de uma maneira diferente. O objetivo do estudo foi comparar o comportamento de corrosão de aço carbono 8620; aço inoxidável supermartensítico 13 Cr; liga de alumínio AA 6061 T4 com e sem processamento por Extrusão em Canal Angular; cobre e chumbo em três misturas binárias diesel/biodiesel (B7, B15 e B30). Realizaram-se ensaios de perda de massa por imersão total, corrosão por frestas, imersão parcial e contato em fase vapor para cada mistura binária por 2160 horas a 50 °C. Os materiais foram avaliados através de caracterização estrutural, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por energia dispersiva de raios X (EDS), determinação de elementos metálicos nas misturas e corrosividade da lâmina de cobre. As características físico-químicas das misturas foram determinadas por análises de estabilidade oxidativa a 110 °C, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (^1H e ^{13}C) e análise de cor ASTM. Os resultados mostraram que cobre e chumbo são materiais não recomendados para uso em contato com biodiesel. Aço carbono 8620, aço inoxidável supermartensítico 13 Cr e a liga de alumínio AA 6061 são materiais mais resistentes em contato com biodiesel e suas misturas com óleo diesel, os quais podem ser utilizados, por exemplo, como materiais na construção de tanques de transporte e armazenamento.

Palavras-chave: Aço carbono 8620; Aço inoxidável supermartensítico 13 Cr; Liga de alumínio AA 6061-T4; Misturas diesel/biodiesel; Corrosão

ABSTRACT

STUDY OF THE EFFECTS OF BIODIESEL AND ITS BLENDS WITH DIESEL OIL IN METALLIC MATERIALS

The use of biodiesel in vehicles can significantly reduce dependence on fossil fuels and help to reduce environmental pollution. However, there are concerns about the compatibility of automotive materials in contact with biodiesel. Alloys of ferrous and non-ferrous metals that come in contact with the fuel may exhibit corrosive behavior because biodiesel, which has different chemical characteristics compared to diesel, may interact with materials in a different way. The objective of the study was to compare the corrosion behavior of SAE 8620 carbon steel; 13 Cr supermartensitic stainless steel; AA6061-T4 aluminum alloy with and without Equal-Channel Angular Pressing; copper and lead in three diesel/biodiesel binary blends (B7, B15 and B30). Mass loss tests were performed by total immersion, crevice corrosion, partial immersion and in contact with the vapor phase of each binary blends for 2160 h at 50 °C. The materials were evaluated through structural characterization, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray dispersive energy (EDX), determination of metallic elements in the blends and corrosivity of the copper. The physicochemical characteristics of the mixtures were determined by oxidative stability analyzes at 110 °C, specific mass at 20 °C, kinematic viscosity at 40 °C, hydrogen and carbon nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C) and ASTM color analysis. The results showed that copper and lead are materials not recommended for use in contact with biodiesel. SAE 8620 carbon steel, 13 Cr supermartensitic stainless steel and AA 6061-T4 aluminum alloy are more resistant materials in contact with biodiesel and their blends with diesel oil, which can be used, for example, as materials in the construction of transport and storage tanks.

Keywords: 8620 Carbon steel; 13 Cr supermartensitic stainless steel; AA6061-T4 aluminum alloy; diesel/biodiesel blends; Corrosion

PUBLICAÇÕES

Trabalho submetido para publicação:

KUGELMEIER, C. L.; SILVA, R.; MONTEIRO, M. R.; KURI, S. E.; DELLA ROVERE, C. A.; SORDI, V. L. Corrosive behavior of steels in different diesel:biodiesel mixtures. **Materials Research**.

Participação em congresso:

KUGELMEIER, C. L.; SILVA, R.; MONTEIRO, M. R.; KURI, S. E.; DELLA ROVERE, C. A. Comportamento corrosivo de aços em diferentes misturas diesel:biodiesel. In 22^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat). Natal – RN, 2016.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	7
2.1 Objetivo Geral	7
2.2 Objetivos Específicos	7
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1 Biodiesel.....	9
3.2 Reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	11
3.3 Qualidade do biodiesel.....	12
3.4 Estabilidade oxidativa do biodiesel.....	18
3.5 Corrosão metálica associada ao uso de biodiesel	22
3.6 Materiais metálicos selecionados para o estudo	37
3.6.1 Aço Carbono SAE 8620	38
3.6.2 Aço Inoxidável Supermartensítico 13 Cr	39
3.6.3 Alumínio AA6061.....	40
3.6.4 Cobre	40
3.6.5 Chumbo.....	41

4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1	Ensaio de corrosão	44
4.1.1	Ensaio de imersão total	45
4.1.2	Ensaio de corrosão por frestas.....	46
4.1.3	Ensaio de imersão parcial	46
4.1.4	Ensaio de contato em fase vapor	47
4.1.5	Perda de massa	47
4.2	Avaliação dos materiais submetidos aos ensaios de corrosão.....	48
4.2.1	Caracterização Microestrutural	48
4.2.2	Microscopia Óptica (MO)	49
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/EDS.....	49
4.2.4	Corrosividade à lâmina de cobre.....	49
4.3	Avaliação do biodiesel e das misturas para utilização com os materiais metálicos	50
4.3.1	Análise de estabilidade oxidativa do biodiesel por Rancimat.....	50
4.3.2	Análise de massa específica a 20 °C.....	50
4.3.3	Análise de viscosidade cinemática a 40 °C.....	51
4.3.4	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono.....	51
4.3.5	Determinação de elementos metálicos nas misturas B7, B15 e B30	52
4.3.6	Análise de cor ASTM	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1	Caracterização Microestrutural	53
5.2	Avaliação dos materiais em contato com as misturas B7, B15 e B30... ..	54
5.2.1	Ensaio de imersão total	55

5.2.2 Ensaio de corrosão por frestas	61
5.2.3 Ensaio de imersão parcial	66
5.2.4 Ensaio de contato em fase vapor	69
5.2.5 Avaliação do alumínio processado por ECA em contato com B7, B15 e B30	78
5.2.6 Determinação do teor de elementos metálicos em B7, B15 e B30 ..	80
5.3 Avaliação do B100 e das misturas B7, B15 e B30 em contato com os materiais metálicos	81
5.3.1 Estabilidade oxidativa a 110 °C para o biodiesel	81
5.3.2 Massa específica a 20 °C	86
5.3.3 Viscosidade cinemática a 40 °C	88
5.3.4 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (¹ H e ¹³ C) da mistura B30 em contato com aço carbono em fase vapor	91
5.4 Determinação da corrosividade da lâmina de cobre em B7 e B100...	94
5.5 Determinação da cor ASTM para as misturas B7, B15 e B30.....	95
6 CONCLUSÕES	99
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Especificação do biodiesel.....	14
Tabela 3.2 Ésteres de ácidos graxos típicos encontrados em biodiesel..	17
Tabela 3.3 Materiais típicos utilizados na construção de componentes do sistema de combustível do motor diesel.....	22
Tabela 4.1 Composição química nominal dos materiais metálicos (% em peso).....	43
Tabela 5.1 Composição química (% em peso) da matriz e da região de corrosão para o aço carbono em contato com fase vapor em mistura B7.	74
Tabela 5.2 Composição química (% em peso) da matriz e região de corrosão para o aço carbono em contato com fase vapor em mistura B30.	76
Tabela 5.3 Composição química (% em peso) da matriz e ponto de oxidação para o aço inoxidável em contato com fase vapor em mistura B30.	78
Tabela 5.4 Presença de elementos metálicos nos materiais em contato com as misturas de combustíveis.....	80
Tabela 5.5 Cor ASTM das misturas em contato com os materiais metálicos.	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama esquemático do sistema de combustível de motor diesel	4
Figura 3.1 Matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil.....	10
Figura 3.2 Reação geral de transesterificação de um triacilglicerídeo.....	11
Figura 3.3 Moléculas de ácidos graxos, com destaque para as regiões mais suscetíveis à ocorrência de oxidação	15
Figura 3.4 Reações de auto-oxidação do biodiesel.....	20
Figura 3.5 Fotografias da superfície do cobre exposto ao biodiesel em diferentes tempos de ensaio.....	24
Figura 3.6 Micrografias de MEV da superfície do cobre (a) antes do ensaio de imersão e (b-f) após exposição ao biodiesel em diferentes tempos.....	24
Figura 3.7 EDS com análise elementar das superfícies do cobre exposto ao biodiesel de palma B100 por (a) 1200 horas e (b) 2880 horas.....	25
Figura 3.8 Mudanças nos compostos oleato e linoleato de metila de acordo com o tempo de exposição do cobre e aço baixo carbono em biodiesel de palma.....	26
Figura 3.9 Taxa de corrosão para o cobre e bronze contendo chumbo em (a) temperatura ambiente e em (b) a 60 °C.....	28
Figura 3.10 Taxa de corrosão de cobre (Cu), bronze (BS), alumínio (Al) e ferro fundido (CI) após imersão em biodiesel (B0) e (B100) em temperatura ambiente por 2880 horas.....	30
Figura 3.11 Perda de massa de amostras de aço carbono imerso em diesel de petróleo (CS-D), biodiesel de óleo de soja (CS-SB) e biodiesel de óleo de girassol (CS-SF).	31
Figura 3.12 Mecanismo de corrosão na atmosfera (a) e em combustível (b)	36
Figura 3.13 Processo de corrosão para aço carbono em metal/combustível/ambiente aquoso	37

Figura 4.1 Esquema dos ensaios de imersão total, parcial, corrosão por frestas e contato em fase vapor.	45
Figura 4.2 Corpo de prova para ensaio de corrosão por frestas.	46
Figura 5.1 Micrografias ópticas típicas dos materiais (a) aço carbono 8620, (b) aço inoxidável supermartensítico 13 Cr, (c) cobre, (d) liga de alumínio AA6061 sem processamento por ECA, e (e) liga de alumínio AA6061 com processamento por ECA.	54
Figura 5.2 Corpos de prova em (1) aço carbono 8620, (2) aço inoxidável supermartensítico 13 Cr, (3) liga de alumínio AA6061 sem processamento por ECA e (4) liga de alumínio AA6061 com processamento por ECA. Em (a) imersão total, (b) imersão parcial, (c) corrosão por frestas e (d) contato em fase vapor.	55
Figura 5.3 Taxa de corrosão para os materiais em imersão total nas misturas B7, B15 e B30.	56
Figura 5.4 Corpos de prova de chumbo após contato com mistura B30. Em (a) imersão total, em (b) imersão parcial, em (c) imersão com formadores de frestas e (d) contato em fase vapor.	57
Figura 5.5 MEV do aspecto superficial dos corpos de prova de chumbo em (a), (b) e (c) e de cobre em (d), (e) e (f), ambos em contato com misturas B7 em (a) e (d), B15 em (b) e (e) e B30 em (c) e (f), no ensaio de imersão total.	58
Figura 5.6 Corpos de prova de cobre após contato com mistura B7. Em (a) imersão total, em (b) imersão parcial, em (c) corrosão por frestas e em (d) contato em fase vapor.	60
Figura 5.7 Taxa de corrosão para os materiais em imersão por corrosão por frestas nas misturas B7, B15 e B30.	62
Figura 5.8 MEV das regiões sob os formadores de frestas para chumbo em (a) e cobre em (b).	63
Figura 5.9 MEV do aspecto superficial dos corpos de prova de chumbo em (a), (b) e (c) e de cobre em (d), (e) e (f), ambos em contato com as misturas B7 em (a) e (d), B15 em (b) e (e) e B30 em (c) e (f) no ensaio de corrosão por frestas.	64

Figura 5.10 MEV do aspecto superficial dos corpos de prova de aço carbono em (a) e aço inoxidável em (b), ambos em contato com misturas B30 no ensaio de corrosão por frestas.	65
Figura 5.11 Taxa de corrosão para os materiais em imersão parcial nas misturas B7, B15 e B30.	67
Figura 5.12 MEV do aspecto superficial dos corpos de prova de chumbo em (a), (b) e (c) e de cobre em (d), (e) e (f), ambos em contato com as misturas B7 em (a) e (d), B15 em (b) e (e) e B30 em (c) e (f), no ensaio de imersão parcial.	68
Figura 5.13 Taxa de corrosão para cobre em contato com fase vapor nas misturas B7, B15 e B30.	70
Figura 5.14 MEV do aspecto superficial dos corpos de prova de chumbo em (a), (b) e (c) e de cobre em (d), (e) e (f), ambos em contato com as misturas B7 em (a) e (d), B15 em (b) e (e) e B30 em (c) e (f), no ensaio de contato em fase vapor.	72
Figura 5.15 MEV da superfície do aço carbono em (a) e (b) em contato com a fase vapor na mistura B7.	73
Figura 5.16 MEV da superfície do aço carbono em contato com fase vapor em B30.	75
Figura 5.17 Mapeamento químico por EDS. Em (a) região de corrosão, em (b) ferro, em (c) cromo, em (d) silício, em (e) carbono e em (f) oxigênio.	77
Figura 5.18 MEV da superfície do aço inoxidável na mistura B30.	77
Figura 5.19 Ganho de massa para alumínio AA6061 processado por ECA.	79
Figura 5.20 Estabilidade oxidativa a 110 °C do biodiesel recebido para o preparo das misturas com óleo diesel.	82
Figura 5.21 Estabilidade oxidativa do biodiesel sem o contato com os materiais metálicos em (a) após 5 meses e em (b) após 10 meses de armazenamento.	83

Figura 5.22 Estabilidade oxidativa para as amostras de biodiesel em contato por 2160 h com (a) aço carbono, (b) aço inoxidável, (c) alumínio, (d) chumbo e (e) cobre.	84
Figura 5.23 Estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel com e sem contato com os diferentes materiais metálicos por 2160 h.	85
Figura 5.24 Massa específica das amostras de biodiesel em contato com os materiais metálicos em imersão total.	86
Figura 5.25 Massa específica (g/cm^3) das misturas antes e após contato com os materiais metálicos.	87
Figura 5.26 Viscosidade cinemática das amostras de biodiesel em contato com os materiais metálicos em imersão total.	89
Figura 5.27 Viscosidade cinemática a 40 °C das misturas antes e após contato com os materiais metálicos.	90
Figura 5.28 Espectros de RMN ^1H para (a) óleo diesel sem biodiesel, (b) biodiesel e (c) blend diesel/biodiesel.	91
Figura 5.29 Espectros de RMN ^1H em (a) para a mistura B30 e em (b) para o líquido condensado.	92
Figura 5.30 Espectro de RMN ^{13}C da transesterificação básica com metanol do óleo de soja	93
Figura 5.31 Espectros de RMN ^{13}C para a mistura B30 em (a) e para o condensado em (b).	94
Figura 5.32 Lâminas de cobre do ensaio de corrosividade que permaneceram em contato com (a) B7 e (b) B100.	95
Figura 5.33 Cor das misturas B7, B15 e B30. Misturas em (a) antes do ensaio; e misturas após contato com (b) aço carbono, (c) aço inoxidável, (d) alumínio sem processamento por ECA, (e) alumínio com processamento por ECA, (f) cobre e (g) chumbo.	96
Figura 5.34 Coloração do biodiesel antes e após ensaios de imersão total.	97

1 INTRODUÇÃO

Com a utilização de fontes renováveis de energia, os biocombustíveis têm despertado grande interesse dos principais países consumidores de energia, e uma estimativa importante revelou que em 2013 19,1% de toda a energia consumida no mundo teve sua origem em fontes renováveis [1]. Em 2010, a produção mundial de biocombustíveis atingiu a marca de 105 bilhões de litros, representando um aumento de 17% a partir de 2009, sendo que os biocombustíveis forneceram aproximadamente 2,7% dos combustíveis utilizados no mundo para o transporte rodoviário, uma contribuição em grande parte composta de etanol e biodiesel [2].

Em 2014, as fontes de energias renováveis representaram uma adição de aproximadamente 58,5% à capacidade global de energia, apresentando um aumento na capacidade energética em vários países. No período de 2007 a 2012, a geração de energia renovável cresceu a uma taxa média de 5,9% ao ano. Em contraste, o consumo global de eletricidade aumentou a uma taxa anual média de 2,7% [2].

Neste cenário, os biocombustíveis (sólidos, líquidos e gasosos) têm se configurado como uma importante alternativa ao uso de energias de fontes não renováveis [2], passando a ocorrer uma diminuição na utilização de combustíveis fósseis na matriz energética mundial, sendo estas fontes relacionadas às demandas econômicas, energéticas e sócio-ambientais, possibilitando o desenvolvimento dos chamados combustíveis alternativos, como o biogás, etanol e o biodiesel, sendo estes dois últimos amplamente consumidos e importantes substitutos aos combustíveis de origem fóssil [3].

Dentre os combustíveis alternativos está o biodiesel, que apresenta vantagens ambientais e econômicas consideráveis, sendo obtido de matérias primas renováveis, mais seguro e fácil de manusear e menos poluente em comparação ao óleo diesel de petróleo, pois durante

a queima deixa de liberar, em média, 48% menos CO; 47% menos material particulado e 67% menos hidrocarbonetos [4–6].

Com uma grave crise energética ocorrida nas décadas de 1970 e 1980, o mundo passou a observar o quanto era dependente de combustíveis obtidos de fontes fósseis como o petróleo. O seu consumo aumentando e também seu preço fez com que esforços fossem concentrados para que a matriz energética mundial pudesse contar também com fontes de energia capazes de substituir em parte a utilização de petróleo [7].

Como resposta a essa crise, o Brasil, nessa época, deu os primeiros passos no sentido de desenvolver programas com o intuito de obter combustíveis de origem renovável. O primeiro programa a surgir foi o Proálcool que visava a produção de álcool etílico para abastecer a frota de veículos movidos à gasolina, e, anos após, o Prodiesel, que fazia uso de óleos vegetais e gorduras animais como fonte de combustível que pudessem substituir o óleo diesel.

Entretanto, a utilização de óleos vegetais e gorduras animais apresenta alguns inconvenientes, como alta viscosidade e baixa volatilidade, limitando a aplicação destes em motores veiculares, uma vez que podem levar a problemas, na maioria dos casos, irreversíveis. Nesse sentido, diferentes alternativas têm sido consideradas para minimizar tais problemas, como diluição, microemulsão, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com alcoóis de cadeias curtas como o metanol e etanol [8]. Esta última reação tem sido considerada como a melhor opção, pois trata-se de um processo simples que promove a obtenção de um combustível com propriedades similares ao óleo diesel, denominado biodiesel [9].

Em 2004 foi instituído pelo Governo Federal o chamado Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com o objetivo de fomentar com sustentabilidade a utilização e a produção de biodiesel no país. No ano seguinte, com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 [10], que passou a regular o mercado deste biocombustível, foi estabelecida a

obrigatoriedade de adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado nas bombas de combustível de todo o país [11]. Inicialmente o percentual de adição de biodiesel no diesel foi de 2% (B2), passando para 3% (B3) em janeiro de 2009, para 4% (B4) em julho desse mesmo ano, sendo utilizado desde novembro de 2015 a mistura de 7% (B7) [7].

Conforme consta no Boletim Mensal do Biodiesel divulgado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a produção brasileira de biodiesel passou de um (1) bilhão de litros em 2008 para aproximadamente quatro (4) bilhões de litros em 2015 [12].

Com a Lei nº 13.263 [13], de 23 de março de 2016, foram estabelecidos novos percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território brasileiro, passando a ser de 8, 9 e 10% para os anos de 2017, 2018 e 2019, respectivamente. Após março de 2019 poderá ser testada a mistura em caráter autorizativo de 15% para uso no transporte público e ferroviário, por exemplo.

Esse aumento na produção de biodiesel, que apresenta tendência de crescimento anual, e a obrigatoriedade de sua mistura ao óleo diesel, faz com que um determinado percentual de biodiesel esteja em contato com diferentes materiais metálicos que compõem os sistemas veiculares, de transporte e armazenamento, podendo ocasionar a ocorrência de corrosão desses materiais. A realização de estudos com diferentes percentuais de misturas binárias permite a obtenção de dados que possibilitem a seleção de materiais com características adequadas para o tipo de aplicação na qual o material será utilizado.

Ressalta-se, porém, que na literatura referente ao estudo do biodiesel e seus efeitos em materiais metálicos e poliméricos tem-se utilizado nos ensaios, em maior quantidade, o biodiesel proveniente do óleo de palma. Isso está de acordo com a disponibilidade de matéria prima graxa (vegetal e/ou animal) existente em um determinado país, como no caso da Malásia, grande produtora de óleo de palma [14]. No caso do Brasil, a maior parte do biodiesel é produzido com o óleo de soja

[12], matéria prima mais abundante, e estudos que avaliem o comportamento deste biodiesel em contato com materiais metálicos ainda são escassos.

Em motores de ciclo diesel (veículos de passeio, caminhões, carretas, máquinas pesadas entre outras) o combustível entra em contato com diferentes peças do motor (Figura 1.1), incluindo a bomba e o injetor de combustível, filtros, dutos de combustível, pistão, anéis de pistão etc [15].

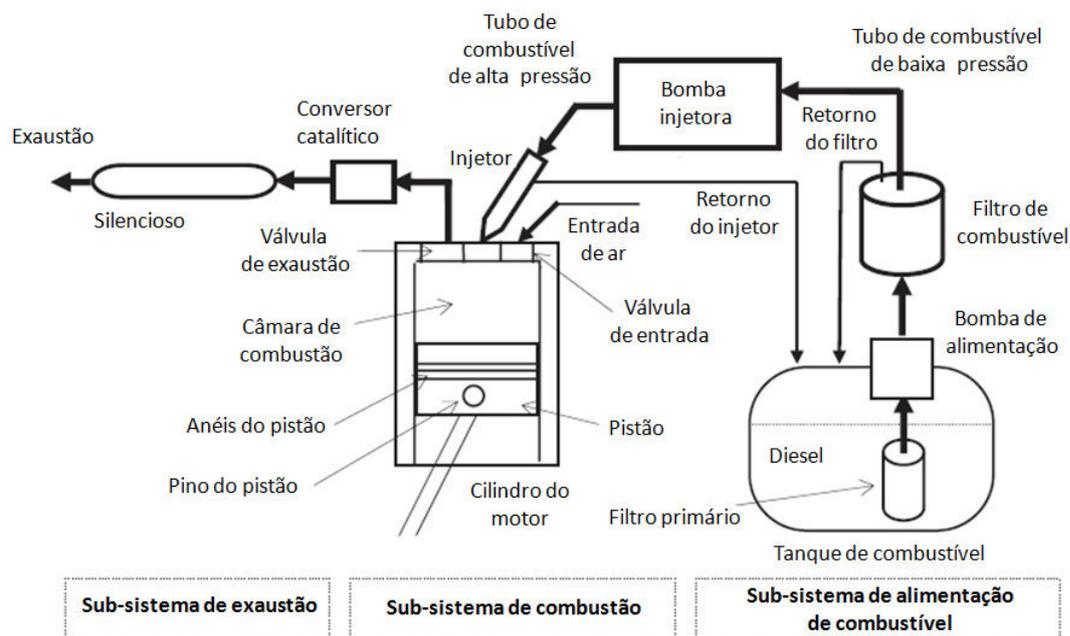


Figura 1.1 Diagrama esquemático do sistema de combustível de motor diesel [15].

Algumas peças são compostas por uma grande variedade de materiais, dentre as quais estão as ligas de alumínio, ligas de cobre, ligas de ferro e aço inoxidável [15–17]. A porcentagem de alumínio, por exemplo, em alguns componentes do motor chega a 100% para o pistão, 70% para cabeças de cilindros e 19% em blocos de motor [18].

Deve ser mencionado que os estudos disponíveis na literatura sobre a compatibilidade de materiais metálicos em contato com combustíveis ainda não fizeram uso dos materiais aço carbono SAE 8620,

aço inoxidável supermartensítico 13 Cr e liga de alumínio AA6061, os quais foram selecionados por apresentarem melhor resistência à corrosão quando comparados com alguns daqueles já estudados e que apresentaram incompatibilidade em suas aplicações. O pouco conhecimento do comportamento destes materiais quando em contato com misturas binárias diesel/biodiesel motivou o desenvolvimento deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito de misturas binárias diesel/biodiesel quando em contato com cinco diferentes materiais metálicos, sendo eles: aço carbono SAE 8620; aço inoxidável supermartensítico 13 Cr; liga de alumínio AA6061-T4 (com e sem processamento por ECA); cobre e chumbo.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar o efeito corrosivo das misturas B7, B15 e B30 através de ensaios de perda de massa com testes de imersão total, parcial, corrosão por frestas e contato com fase vapor.
- b) Analisar a presença de elementos metálicos nas misturas.
- c) Avaliar o efeito dos materiais nas propriedades físico-químicas das misturas por RMN ^1H e RMN ^{13}C , estabilidade oxidativa, massa específica e viscosidade.
- d) Identificar o(s) tipo(s) de mistura(s) adequada(s) para o contato com os principais materiais metálicos avaliados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é estabelecida uma abordagem dos fundamentos teóricos que envolvem o tema deste trabalho. Inicialmente tem-se uma breve descrição sobre o biodiesel e algumas de suas características; a forma de obtenção através de reação de transesterificação; a importância da qualidade do biodiesel; a sua estabilidade oxidativa, que é o principal parâmetro avaliado para se saber o nível de conservação (degradação) do mesmo; e o efeito corrosivo que o uso de biodiesel e a adição ao óleo diesel podem causar sobre alguns materiais metálicos que são utilizados em peças de sistemas veiculares, transporte e armazenamento.

3.1 Biodiesel

Os biocombustíveis são menos poluentes que os combustíveis de origem fóssil, pois seus processos de produção tendem a ser mais limpos e emitem menos substâncias químicas nocivas para a atmosfera durante a combustão. Dentre eles destaca-se o biodiesel, um combustível que apresenta importantes características superiores ao diesel de petróleo, tais como: menor emissão de gases causadores do efeito estufa, é biodegradável, não tóxico, renovável, livre de enxofre e compostos aromáticos. Essas e outras características têm feito do biodiesel uma fonte energética alternativa e, principalmente, sustentável [19].

Quimicamente, o biodiesel é composto por ésteres (metílicos ou etílicos) de ácidos graxos que podem ser obtidos a partir de diferentes fontes lipídicas (óleos vegetais ou gorduras animais) como mostra a Figura 3.1 [12], através da reação de transesterificação que utiliza um álcool na presença de um catalisador básico, ácido ou enzimático [5, 20].

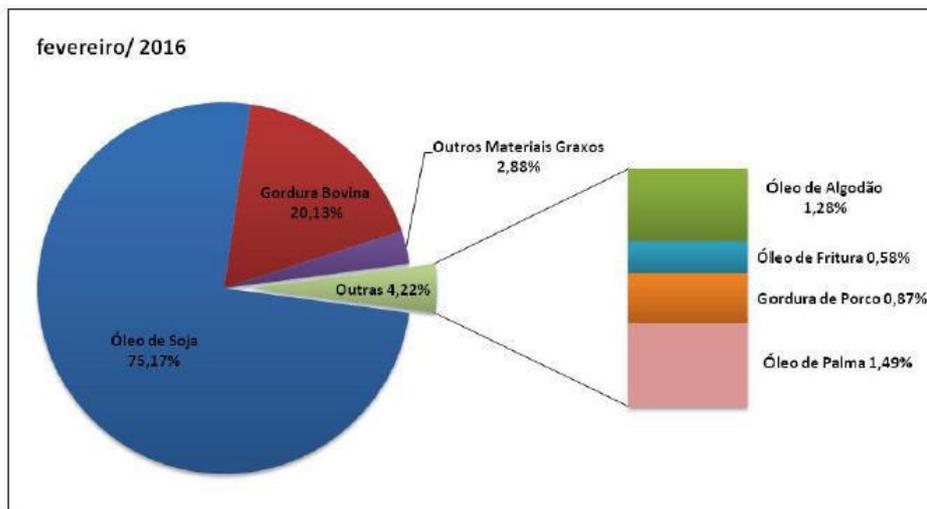


Figura 3.1 Matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil [12].

Trata-se de um biocombustível que possui grande adaptabilidade à tecnologia atual dos motores de ciclo diesel, configurando-se como uma alternativa técnica capaz de atender de imediato a toda frota de veículos já existentes e movida a diesel de petróleo [21]. Conforme consta na Lei nº 11.097 [10], de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é considerado como “um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.

O biodiesel apresenta inúmeras vantagens frente ao diesel convencional, dentre elas: é uma energia renovável; é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor; fácil de ser transportado e armazenado, devido ao seu menor risco de explosão; seu uso colabora para diminuir a poluição e o efeito estufa; na queima do biodiesel, ocorre a combustão completa; além de seu alto ponto de fulgor, ausência de compostos aromáticos e enxofre [22].

Conforme Knothe *et al.* [22], uma das mais relevantes propriedades do biodiesel é sua característica de autoignição nas temperaturas e pressões presentes no cilindro do motor, quando ocorre a sua injeção na câmara de combustão, caracterizado pelo número de cetano (NC), que está relacionado à ocorrência de pequenos

retardamentos de ignição. Neste ponto, muitos biodieseis possuem número de cetano superior ao diesel de petróleo, sendo que o biodiesel de óleo de soja apresenta NC entre 48 e 52.

Outra característica do biodiesel diz respeito à lubricidade (propriedade de lubrificação do combustível). No diesel de petróleo, a lubrificação é favorecida pela presença de enxofre, porém, com a redução em seu teor, também tem-se redução na capacidade de lubrificação. Nesse ponto, o biodiesel apresenta excelente lubricidade, fazendo com que a adição de uma pequena quantidade (1 a 2%) de biodiesel no diesel permita que o diesel volte a apresentar lubricidade aceitável [22].

3.2 Reação de transesterificação para produção de biodiesel

Segundo Knothe *et al.* [22], o biodiesel pode ser produzido pela transesterificação, também conhecida como alcoólise (Figura 3.2), de óleos vegetais e/ou gorduras animais, ou pela esterificação de ácidos graxos livres, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo.

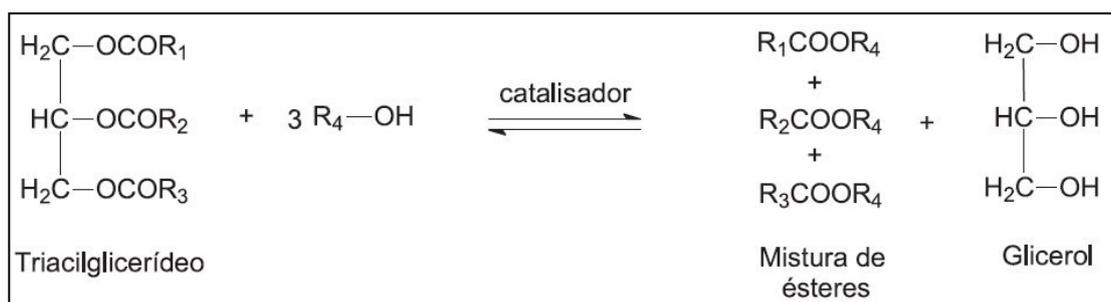


Figura 3.2 Reação geral de transesterificação de um triacilglicerídeo [23].

Ao final da reação de transesterificação haverá, além do produto de interesse, o glicerol, que representa o principal co-produto desta reação, além da presença de mono-, di-, e triacilglicerídeos que não reagiram por completo, ácidos graxos livres, água, álcool, resíduo de catalisador e outras impurezas que podem estar presentes no biodiesel

[24] e a presença de impurezas podem favorecer a ocorrência de oxidação, a qual é determinada pela análise de estabilidade oxidativa e regulamentada por normas de padronização, como a norma europeia EN 14112 [25].

Diversas são as matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel através da transesterificação, tais como óleo de soja, óleo de palma, óleo de canola (colza), óleo de girassol, óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*), óleo de algodão [26]; além de gorduras animais, como sebo bovino, gordura de frango, gordura de porco (banha) e óleo de peixe [27–29].

Para tornar o processo de produção de biodiesel viável, faz-se necessária a utilização de catalisadores que diminuam o tempo reacional. Esses catalisadores podem ser homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos. Tanto a catálise homogênea quanto a heterogênea podem ser divididas em ácida e básica.

A catálise básica ou alcalina é a mais utilizada na produção de biodiesel por se tratar de uma reação com custo relativamente baixo, além de promover alta conversão no produto de interesse (biodiesel) em poucos minutos sob condições reacionais moderadas, fazendo-se uso de hidróxidos como NaOH ou KOH [30].

No entanto, a catálise ácida, que utiliza como catalisadores HCl, BF_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 e FeSO_4 é indicada quando o óleo vegetal apresenta conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) maior que 1% em peso, uma vez que causa danos aos equipamentos que mantêm contato com estes ácidos, além de requerer maior gasto energético e tempo para a obtenção do produto [31].

3.3 Qualidade do biodiesel

A qualidade do biodiesel é determinada através de padrões com o objetivo de estabelecer limites para a presença de impurezas e/ou

contaminantes advindos da matéria prima ou do processo de produção, com a finalidade de se garantir a qualidade das emissões da queima, o desempenho e integridade do motor e também a segurança em seu transporte e manuseio. Além disso, por se tratar de um produto de origem vegetal, deve-se ter o cuidado para que possíveis degradações não venham a ocorrer durante o processo de estocagem [32].

A determinação das características de qualidade do biodiesel no Brasil é realizada através da utilização de normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), além de normas internacionais da American Society for Testing and Materials (ASTM), da International Organization for Standardization (ISO) e do Comité Européen de Normalisation (CEN).

A agência que estabelece tanto as portarias quanto as resoluções com o intuito de monitorar a qualidade e uso do biodiesel no Brasil é a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e através da Resolução ANP nº 45, DE 25/8/2014 [33] fica estabelecida a especificação e as normas de ensaio para que o biodiesel possa ser comercializado. A Tabela 3.1 mostra a grande maioria dos parâmetros e seus limites para o biodiesel ser considerado em conformidade com a especificação.

Tabela 3.1 Especificação do biodiesel [33].

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII*	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 a 900	7148	1298	EN ISO 3675
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200	-	6304	EN ISO 12937
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771	6584	EN 14105
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15342	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15342	6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	8	-	-	EN 14112

*LII – Límpido e Isento de Impurezas.

Contudo, ressalta-se que o biodiesel por ser de origem vegetal e/ou animal, apresenta suscetibilidade à oxidação devido às insaturações presentes nos ácidos graxos e em algumas regiões da cadeia carbônica de alguns ésteres alquílicos [34]. Na Figura 3.3 observam-se três exemplos de ácidos graxos insaturados mais comuns presentes em óleos e gorduras e, após reação de transesterificação, presentes também no biodiesel [35]. Observam-se regiões destacadas que correspondem às posições alílicas e bis-alílicas de hidrogênios adjacentes às duplas ligações, que são sítios mais reativos na etapa inicial da auto-oxidação.

Conforme Yaakob *et al.* [34], a maior presença de cadeias insaturadas torna o biodiesel mais instável.

A oxidação tem início nas posições alílicas dessas duplas ligações e a composição do ácido graxo do éster, em especial a posição e o número de hidrogênios alílicos e bis-alílicos adjacentes à dupla ligação, irá determinar a taxa de oxidação do biodiesel. Dessa forma, a taxa relativa de oxidação do biodiesel está relacionada aos ésteres insaturados na seguinte ordem: linolenatos > linoleatos > oleatos.

Isso demonstra que, quanto maior a quantidade de ácidos graxos com mais de uma insaturação, mais propenso estará o biodiesel a sofrer com a oxidação, levando à ocorrência de produtos de decomposição como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, ésteres, peróxidos e alcoóis, afetando tanto a qualidade do biocombustível quanto o seu uso em motores [35].

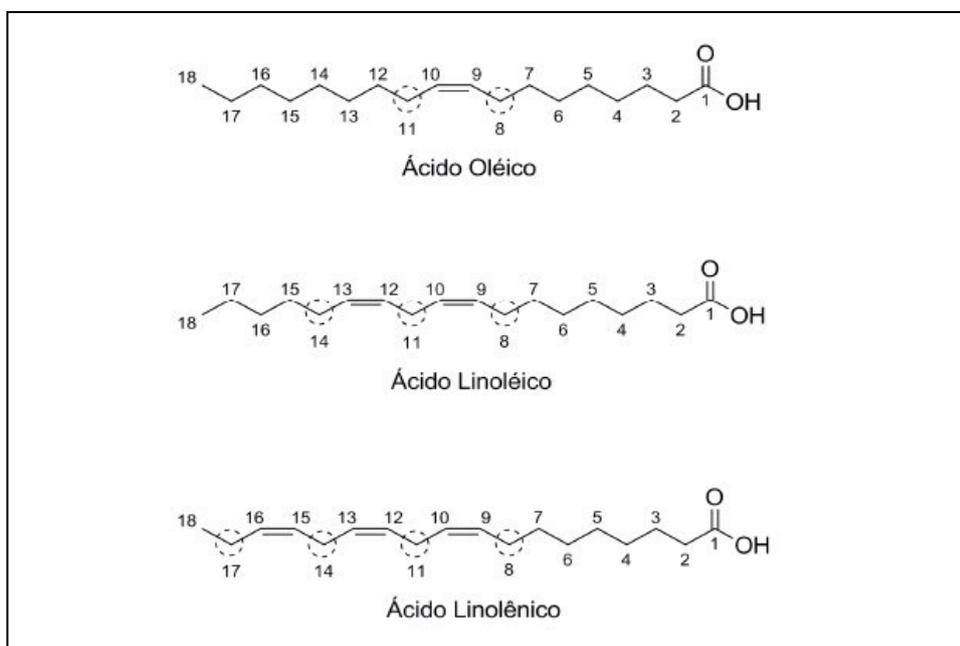


Figura 3.3 Moléculas de ácidos graxos, com destaque para as regiões mais suscetíveis à ocorrência de oxidação [35].

Conseqüentemente, a degradação oxidativa do biodiesel ocorre devido ao contato com contaminantes (desde o transporte até o período

que ficará armazenado), levando à alterações de suas propriedades por fatores que, segundo Matos [36], podem ser pela oxidação ou auto-oxidação devido ao contato com o oxigênio existente no ar; pela decomposição térmica ocasionada pelo superaquecimento; pela hidrólise devido a existência de água ou umidade no produto; ou pela ação microbiológica.

Lobo, Ferreira e Cruz [32] em seu artigo de revisão classificam os métodos analíticos para avaliação da qualidade do biodiesel em cinco grupos, sendo eles: i) métodos analíticos para determinação de contaminantes provenientes da matéria prima; ii) métodos analíticos para avaliação do processo produtivo; iii) métodos analíticos para avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares; iv) métodos analíticos para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem; e v) métodos analíticos multivariados na análise de biodiesel.

No quarto grupo (métodos analíticos para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem) são abordados três métodos analíticos muito importantes que determinam se o biodiesel está ou não adequado para uso. Estes métodos são: i) a estabilidade oxidativa a 110 °C; ii) água e sedimentos; e iii) índice de acidez.

No que se refere à estabilidade oxidativa do biodiesel, esta possui relação direta com o grau de insaturação dos ésteres alquílicos que o compõem, conforme descrito na Tabela 3.2, e que pode variar de acordo com a matéria prima utilizada para a obtenção do biodiesel. A maior presença de ligações insaturadas tenderá a tornar a molécula de éster propensa à degradação tanto térmica quanto oxidativa, afetando mais a estabilidade oxidativa quando estas duas formas de degradação estiverem presentes [32].

Tabela 3.2 Ésteres de ácidos graxos típicos encontrados em biodiesel [37].

Nome comum	Nomenclatura IUPAC	Abreviação	Fórmula Química
Ácido láurico	Ácido dodecanóico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Ácido mirístico	Ácido tetradecanóico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Ácido miristoléico	Ácido <i>cis</i> -9-tetradecanóico	14:1	$C_{14}H_{26}O_2$
Ácido palmítico	Ácido hexadecanóico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Ácido palmitoléico	Ácido <i>cis</i> -9-hexadecanóico	16:1	$C_{16}H_{30}O_2$
Ácido esteárico	Ácido octadecanóico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Ácido oléico	Ácido <i>cis</i> -9-octadecenóico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Ácido linoléico	Ácido <i>cis</i> -9,12-octadecadienóico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Ácido linolênico	Ácido <i>cis</i> -9,12,15-octadecatrienóico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Ácido araquídico	Ácido eicosanóico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Ácido gondóico	Ácido <i>cis</i> -11-eicosenóico	20:1	$C_{20}H_{38}O_2$
Ácido behênico	Ácido docosanóico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Ácido erúcico	Ácido <i>cis</i> -13-docosenóico	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

Sobre a presença de água, além de promover a hidrólise do biodiesel levando à formação de ácidos graxos livres, também está relacionada com a proliferação de microrganismos, com a corrosão de tanques de estocagem e deposição de sedimentos. E um fator importante sobre o biodiesel, é que este é mais higroscópico que o próprio diesel de petróleo, levando-se à necessidade de monitoramento durante o período que estiver estocado.

O índice de acidez é outro importante parâmetro de qualidade que está relacionado diretamente com a ocorrência de hidrólise dos ésteres de ácidos graxos em ácidos graxos livres, que tendem a elevar o índice de acidez, permitindo determinar se o biodiesel encontra-se oxidado (degradado), e estes ácidos graxos livres podem propiciar no processo que leva à corrosão.

Consequentemente, a qualidade do biodiesel é indicada por um conjunto de análises físico-químicas, que mostram se o produto está em conformidade com a especificação e adequado para seu uso.

3.4 Estabilidade oxidativa do biodiesel

A estabilidade é um dos critérios importantes quanto às propriedades do combustível. No caso do biodiesel, quimicamente, há vários fatores que influenciam em seu processo de oxidação, como a concentração de oxigênio (O_2) ao qual o biodiesel está exposto, a presença de umidade, temperaturas elevadas, presença de metais e peróxidos. Isso mostra que o biodiesel apresenta menor estabilidade em comparação ao óleo diesel e o armazenamento a longo prazo promove a formação de depósitos, goma e o seu escurecimento como resultado da formação de contaminantes, tais como alcoóis, aldeídos e peróxidos [34, 38]. Conforme Meira *et al.* [39], um fator chave que aumenta a corrosividade do biodiesel está em sua degradação oxidativa, que leva ao aumento de sua acidez devido a formação de ácidos graxos livres.

Pullen e Saeed [40] comentam que a estabilidade oxidativa está ligada à tendência de um combustível reagir com o oxigênio à temperatura ambiente e representa a suscetibilidade relativa do mesmo à degradação pela oxidação, sendo o grau de degradação sofrido pelo biodiesel antes da combustão em um motor diesel influenciado por fatores como: a natureza da matéria-prima (óleos vegetais e/ou gorduras animais), o método utilizado para a produção do biodiesel, a presença de aditivos no combustível e impurezas, as condições de armazenamento e manuseio, além das condições no interior do sistema de fornecimento de combustível e do depósito de combustível.

Segundo Yaakob [34] e Jain e Sharma [41], alguns processos, como oxidação em condições aeróbicas, a ocorrência de hidrólise na presença de umidade, decomposição térmica por excesso de calor e a contaminação por impurezas elevam a instabilidade do biodiesel, podendo mudar consideravelmente as propriedades do combustível, alterando seu padrão de qualidade e elevando sua ação corrosiva.

Conforme Ambrozini [42], o biodiesel oxida quando exposto ao ar e a temperaturas elevadas, levando à formação de ácidos orgânicos e

hidroperóxidos que afetam a qualidade do produto e desencadeiam processos corrosivos. Além disso, sabe-se que o biodiesel pode absorver mais de 1500 ppm de água dissolvida contra apenas 50 ppm para o diesel [22] e isso pode ter ação direta sobre a corrosão de alguns materiais, além da própria hidrólise que o biodiesel pode sofrer, influenciando no aumento da corrosão metálica. Dessa forma, segundo Yaakob [34] e Ambrozin [42], a corrosividade causada pelo biodiesel possui relação com o grau de insaturação, a quantidade de álcool e água presentes no mesmo.

No motor diesel as principais partes do sistema de combustível que mantêm contato com a mistura de combustíveis (diesel / biodiesel) são: o tanque e a bomba de combustível, os filtros de combustível, a bomba de injeção e bicos injetores. Materiais ferrosos como ferros fundidos, materiais compostos de aço e materiais não ferrosos, como as ligas de cobre e alumínio, também ficam em contato com o combustível, incluindo-se ainda os materiais poliméricos (elastômeros). O combustível ao entrar em contato com estes materiais, sob várias condições, ocasiona a sua deterioração, degradando-os de forma diferente [21, 43].

Segundo Yaakob *et al.* [34], a estabilidade oxidativa do biodiesel está principalmente relacionada com a presença de duplas ligações (nas moléculas dos ésteres alquílicos) e o número de sítios ativos que podem ser formados e que irão desencadear processos oxidativos, os quais podem ser de dois tipos: auto-oxidação e foto oxidação.

A auto-oxidação é a principal causa de oxidação do biodiesel, envolvendo reações com radicais de cadeia em três etapas, sendo elas: 1) iniciação, onde I significa radical iniciador da auto-oxidação; 2) propagação; e 3) terminação, como mostra a Figura 3.4 [44].

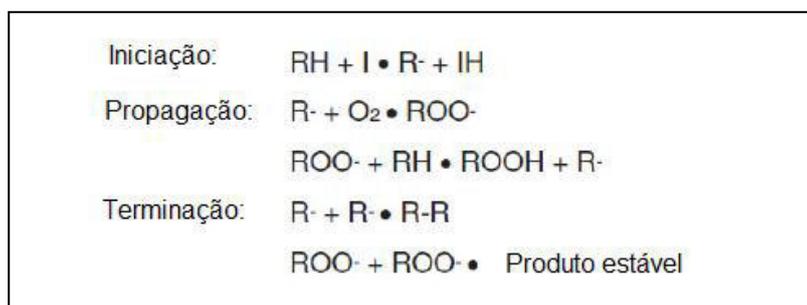


Figura 3.4 Reações de auto-oxidação do biodiesel [44].

Na iniciação, há a formação de radicais derivados de ácidos graxos livres através de radicais iniciadores. Conseqüentemente, o radical originado na fase de iniciação dá início à fase de propagação, reagindo rapidamente com o oxigênio para a formação de radicais de peróxidos, que são altamente instáveis e reagem com o substrato original, formando hidroperóxidos [34, 36, 44].

Após formados, estes se decompõem formando um grande número de produtos secundários de oxidação como aldeídos e ácidos carboxílicos. A última etapa, que consiste na terminação, ocorre quando dois radicais livres reagem entre si formando um composto não-reativo. Dessa forma, a auto-oxidação causa a degradação do biodiesel influenciando em propriedades como o índice de acidez, a viscosidade cinemática e a própria estabilidade oxidativa.

Segundo a literatura, uma outra forma de garantir que o biodiesel possa manter suas propriedades físico-químicas por um tempo prolongado está na utilização de produtos aditivos adicionados ao esse combustível. Kivevele *et al.* [43] avaliaram a influência de vários metais na estabilidade de amostras de biodiesel obtidas dos óleos de *Croton megalocarpus* e *Moringa oleifera* originárias da África Oriental.

Nestas amostras foram adicionados os antioxidantes pirogallol (1,2,3-tri-hidroxi-benzeno) [45] e propil galato (ácido 3,4,5-tri-hidroxi-benzóico) [46], indicados como aditivos para biodiesel. Verificou-se que o primeiro apresentou ação mais efetiva ao retardar a oxidação.

Quanto à contaminação do biodiesel por metais, segundo os mesmos autores, os tanques para transporte e armazenagem podem conter diferentes materiais metálicos em sua composição e que podem vir a causar efeitos na estabilidade do biocombustível. Foram estudados metais de transição como o ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre.

O resultado sobre a estabilidade durante a estocagem foi de que o cobre apresentou o maior efeito catalítico, e em menos de três meses o período de indução do biodiesel se aproximou a zero. Com a adição dos antioxidantes citados, pôde-se observar que a estabilidade oxidativa apresentou melhora. Apenas 200 ppm de cada um (pirogalol e propil galato) foi o suficiente para que as amostras de biodiesel atendessem ao padrão de qualidade quanto à estabilidade oxidativa constante nas normas ASTM D6751 e EN 14214.

Verma *et al.* [44] apresentam uma relação com diversos antioxidantes utilizados para melhorar a estabilidade oxidativa de ésteres metílicos. Dentre eles, o que mais se sobressai é o terc-butil-hidroquinona, que mostrou forte aumento nos períodos de indução. A presença dos metais cobre e chumbo revelou um forte efeito catalítico no decaimento da estabilidade oxidativa.

Sabendo-se dessa interação que afeta a estabilidade do biodiesel, Fazal *et al.* [47] compararam o comportamento corrosivo de alumínio, cobre e aço inoxidável em diesel (B0) e biodiesel de palma (B100). Os testes foram realizados com a imersão dos materiais nesses combustíveis a 80 °C por um período de 50 dias. Foi observado que a taxa de corrosão do cobre em biodiesel aumentou com o tempo de imersão e o alumínio apresentou ligeira alteração. Ao comparar os dois combustíveis, os autores descrevem que a taxa de corrosão do cobre e do alumínio em contato com o biodiesel é muito maior do que em contato com o diesel de petróleo. Para o aço inoxidável não ocorreu corrosão significativa em ambos os combustíveis.

3.5 Corrosão metálica associada ao uso de biodiesel

A corrosão é definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, que sofre ação química ou eletroquímica do meio ambiente relacionada ou não a esforços mecânicos, levando à necessidade de substituição desses materiais. A deterioração causada no material representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo mesmo, como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, fazendo que o material fique impróprio à utilização [48]. A Tabela 3.3 apresenta algumas partes do sistema de combustível e os materiais metálicos utilizados.

Tabela 3.3 Materiais típicos utilizados na construção de componentes do sistema de combustível do motor diesel [15].

Partes principais	Componentes	Materiais
Tanque de combustível	Corpo do tanque	Aço, plástico, tinta, revestimento
	Vedação	Elastômero, papel, cortiça, cobre
Bomba de alimentação	-	Ligas de alumínio, ligas de ferro, ligas de cobre
Linhas de combustível	Alta pressão	Aço
	Baixa pressão	Plásticos, borracha
Filtro de combustível	Cartucho do filtro	Papel
	Corpo do filtro	Alumínio, plástico
Bomba de combustível	-	Liga de alumínio, liga de ferro, liga de cobre
Injetor de combustível	-	Aço inoxidável
Cilindro	Cabeça do cilindro	Ferro fundido cinzento, alumínio, alumínio forjado, alumínio fundido
		Alumínio fundido, alumínio forjado, ferro fundido cinzento
Pistão	-	Alumínio fundido, alumínio forjado, ferro fundido cinzento
	Pino do pistão	Aço
	Anel do pistão	Ferro fundido especial, aço
	Rolamento	Liga de cobre
Sistema de exaustão	Haste de conexão	Aço, liga de alumínio
	Coletor do escape	Ferro fundido
	Escapamento	Aço
	Conversos catalítico	Aço inoxidável, fibra cerâmica
	Silencioso	Aço

Segundo Aquino [49], poucos são os trabalhos encontrados na literatura que tratam sobre a avaliação da corrosão metálica causada pelo

biodiesel e pelas misturas diesel/biodiesel, e muitos desses trabalhos utilizam ensaios gravimétricos, observação visual ou microscopia da superfície dos metais como forma de verificação de possíveis efeitos corrosivos.

Além disso, ainda são escassos os artigos que tratam do(s) mecanismo(s) de corrosão ocasionado(s) pelo biodiesel e suas misturas ao diesel em contato com diferentes materiais metálicos. Um dos estudos que constam na literatura foi realizado por Fazal, Haseeb e Masjuki [50] utilizando cobre em contato com biodiesel de palma.

Nos veículos, o cobre tem aplicações em sistemas de armazenamento e em pistões. Segundo a literatura, o cobre apresenta menor resistência à corrosão quando em contato com misturas de combustíveis contendo biodiesel. Para analisar o mecanismo de corrosão do cobre Fazal, Haseeb e Masjuki [50] realizaram testes de imersão à temperatura ambiente em diferentes períodos de imersão (de 200 a 2880 horas) em biodiesel de palma B100 adquirido de indústria e o mecanismo de corrosão foi investigado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raio X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

Conforme comentado pelos autores, a literatura mostra que os mecanismos de corrosão do cobre dependem muito do ambiente. Em meio ácido a corrosão é iniciada pela presença de oxigênio que leva à formação de íons metálicos de cobre. As imagens da superfície do cobre em contato com o biodiesel em diferentes tempos de imersão revelam a mudança progressiva da coloração e formação de um filme esverdeado (Figura 3.5).

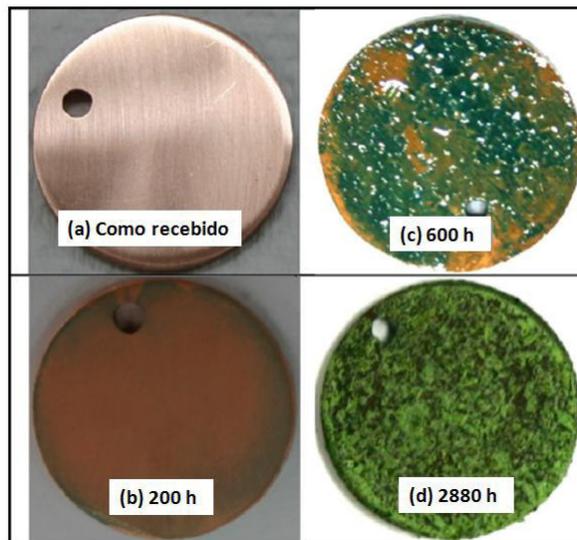


Figura 3.5 Fotografias da superfície do cobre exposto ao biodiesel em diferentes tempos de ensaio [50].

Nas micrografias de MEV (Figura 3.6) foi verificado que tanto o tamanho quanto a densidade de pites dependem do tempo de exposição do cobre no biodiesel.

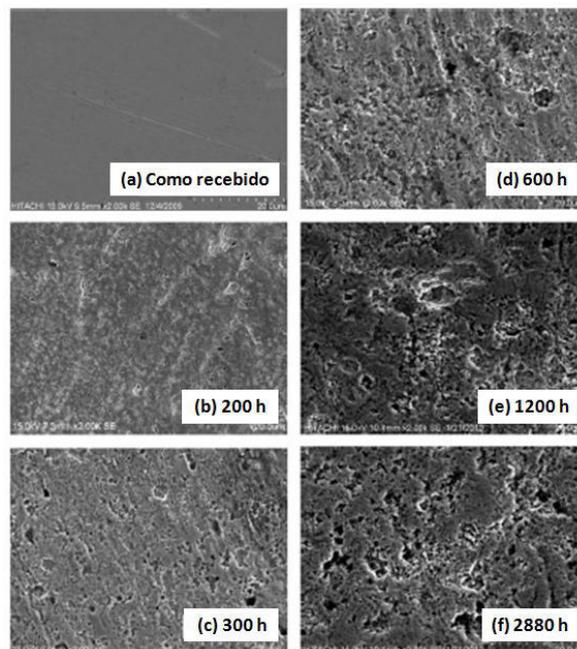


Figura 3.6 Micrografias de MEV da superfície do cobre (a) antes do ensaio de imersão e (b-f) após exposição ao biodiesel em diferentes tempos [50].

Na análise de EDS (Figura 3.7), o oxigênio em maior quantidade sugere uma maior concentração de compostos oxigenados de cobre presente na superfície do metal.

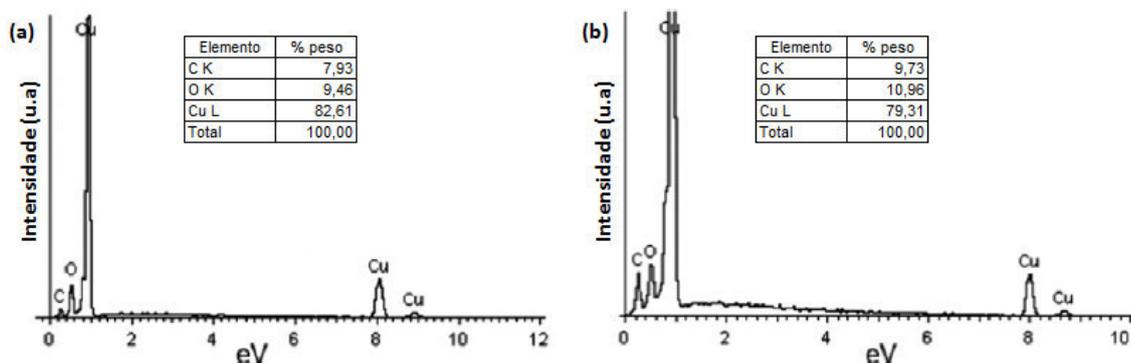


Figura 3.7 EDS com análise elemental das superfícies do cobre exposto ao biodiesel de palma B100 por (a) 1200 horas e (b) 2880 horas [50].

Assim, devido ao ataque corrosivo, o pite pode se formar pela quebra do produto de corrosão no metal de base. A presença de água dissolvida, CO_2 e RCOO^- (ânion carboxilato) em biodiesel leva à formação de carbonato e compostos de cobre.

Com base nos dados experimentais, os autores assumem que os compostos de cobre, tais como Cu_2O , CuO , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ são os principais constituintes encontrados na superfície dos materiais expostos até 200 horas ao biodiesel, e apenas CuCO_3 foi o principal produto encontrado na superfície do cobre após 2880 horas.

Isso mostra que oxigênio dissolvido, H_2O , CO_2 e RCOO^- presentes no biodiesel estão associados com a formação de diferentes compostos de cobre; e o aumento na concentração de espécies de carbonato com o tempo de imersão pode ser atribuído à presença de CO_2 e RCOO^- . A partir disso, foi verificado que o cobre forma diferentes compostos após exposição ao biodiesel em diferentes tempos de imersão. Contudo, os autores Fazal *et al.* [50] comentam que mais estudos precisam ser

realizados para se entender o efeito individual de O_2 , H_2O , CO_2 e $RCOO^-$ que levam à formação de diferentes compostos de cobre.

Fazal *et al.* [19] também avaliaram o efeito do cobre e aço baixo carbono nas propriedades do biodiesel de palma através de testes de imersão estática à temperatura ambiente por períodos de 20, 40 e 60 dias. O efeito do biodiesel sobre os materiais foi analisado por medidas de taxa de corrosão e por análise em MEV/EDS, além de análise por cromatografia gasosa para determinar mudanças na composição do biodiesel. Pela análise cromatográfica verificou-se que a composição do biodiesel variou durante os períodos de exposição.

Além disso, o principal componente do biodiesel de palma foi o oleato de metila (molécula mono insaturada) que apresentou diminuição de 44,85% no início dos testes para 24,62% após 60 dias para o cobre. Para o aço baixo carbono a redução foi de 45% em 20 dias para 42% em 60 dias (Figura 3.8).

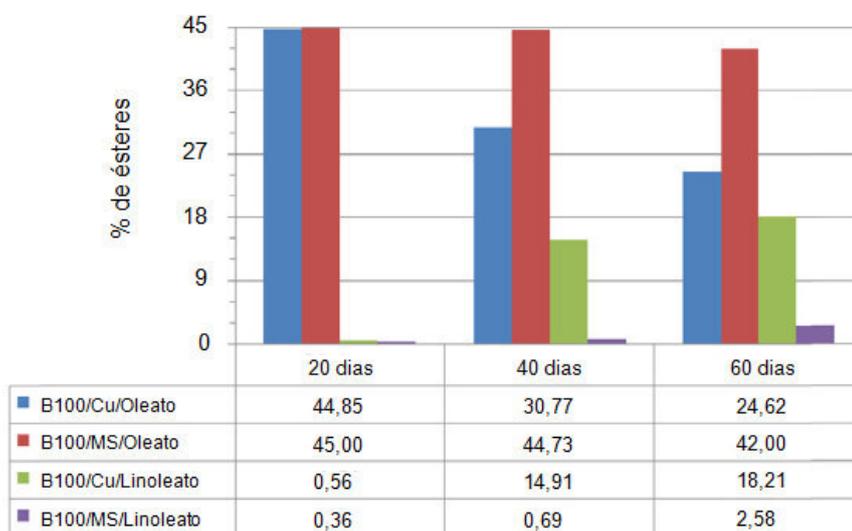


Figura 3.8 Mudanças nos compostos oleato e linoleato de metila de acordo com o tempo de exposição do cobre e aço baixo carbono em biodiesel de palma [19].

O segundo maior constituinte do biodiesel de palma foi o palmitato, uma molécula saturada (ânion do éster do ácido palmítico). Este componente apresentou menos de 5% de alteração em sua estrutura

para ambos os metais, mostrando que o palmitato não é muito reativo na presença de superfícies metálicas. Isso mostra que o oleato de metila (que apresenta insaturação) sofre maior redução em quantidade quando em contato com cobre em comparação com aço baixo carbono. Além disso, verificou-se que moléculas insaturadas podem formar diferentes compostos ácidos e moléculas de cadeia curta após várias reações na presença de íons metálicos.

Outro ponto importante destacado está no fato de que o composto linoleato de metila encontrado foi formado após a exposição do cobre e aço baixo carbono no biodiesel de palma. Isso demonstra que compostos insaturados podem reagir na presença de alguns metais, acelerando a formação de produtos como o linoleato de metila. Verificou-se que o cobre tem maior influência em alterar as propriedades do combustível especialmente a viscosidade, densidade, poder calorífico e a estabilidade oxidativa. Contudo, mais estudos devem ser feitos para se entender o mecanismo reacional que leva à formação de compostos insaturados que, por sua vez, apresentam impacto nas propriedades do biocombustível.

Haseeb, Masjuki e Fazal [17] compararam as características corrosivas de cobre e bronze contendo chumbo em biodiesel de palma através de testes de imersão estática em diesel (B0), em mistura de 50% diesel/biodiesel (B50) e biodiesel puro (B100) em temperatura ambiente por 2640 horas, além de testes de imersão a 60 °C por 840 horas com B0, B100 e B100 oxidado.

O comportamento corrosivo foi avaliado por medidas de perda de massa e por mudanças na morfologia superficial dos materiais metálicos. Para ambos os metais, as taxas de corrosão aumentaram com o aumento da concentração de biodiesel nas misturas, demonstrando que o biodiesel é mais corrosivo que o diesel (Figura 3.9).

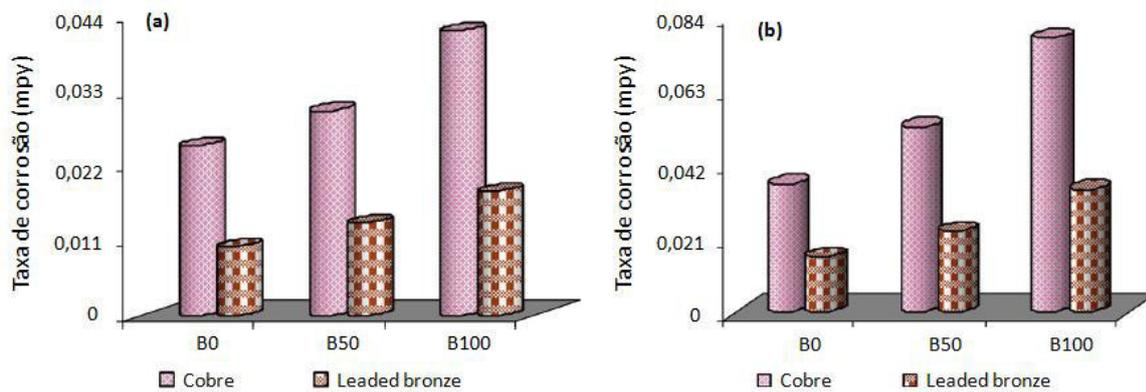


Figura 3.9 Taxa de corrosão para o cobre e bronze contendo chumbo em (a) temperatura ambiente e em (b) a 60 °C [17].

Os autores atribuem esse comportamento à maior concentração de ácidos graxos insaturados presentes no biodiesel de palma, como o ácido oléico (C18:1) e ácido linoléico (C18:2), que, aliado à temperaturas mais elevadas, são mais propensos a reagir com os metais.

Além do cobre, o alumínio e suas ligas representam outro material muito utilizado em veículos para fabricação de cilindros, pistões e sistema de exaustão de gases. Norouzi *et al.* [51] estudaram tanto a corrosão do alumínio quanto do cobre em diesel com baixo teor de enxofre e suas misturas com biodiesel de colza (espécie de canola), com testes variando a mistura de biodiesel (de 0, 50, 75 e 100%) a 80 °C durante 600 horas.

Com os resultados obtidos foi possível verificar que o aumento do teor de biodiesel fez aumentar a corrosividade da mistura para os materiais estudados, sendo confirmada pela análise das propriedades das misturas de combustível e por danos causados nas superfícies metálicas. Além disso, os autores verificaram que o cobre apresentou-se mais vulnerável a ataques em comparação com o alumínio para todas as diferentes misturas, sendo que o cobre age como um forte catalisador em contato com o biodiesel de colza, fato verificado pela quantificação do índice de acidez e pela formação de novos compostos no biodiesel.

Em outro estudo Norouzi *et al.* [52] investigaram o efeito da temperatura, do oxigênio dissolvido e da água no comportamento corrosivo de alumínio e cobre em contato com misturas de combustíveis

líquidos. Os testes realizados foram de curto prazo (600 horas, 80 °C) e longo prazo (5760 horas, temperatura ambiente).

Os resultados revelaram que o biodiesel aumentou a corrosividade dos combustíveis expostos aos dois metais, com efeito mais pronunciado nas amostras de cobre. Além disso, verificou-se também que a presença de oxigênio dissolvido e a água presente no combustível representam um fator chave que ocasiona maior corrosão nos materiais metálicos.

Outro material utilizado em veículos são as ligas de ferro, das quais destacam-se ligas de aço carbono e aço inoxidável. Conforme Matos [36], as ligas de aço carbono são utilizadas, por exemplo, em sistemas de armazenamento de combustível e também em sistemas de exaustão. Contudo, o aço carbono vem sendo substituído pelo aço inoxidável, por se tratar de um material mais resistente à corrosão.

Haseeb *et al.* [15] em artigo de revisão analisaram a compatibilidade de peças de automóveis em contato com o biodiesel. Neste estudo os autores descrevem as principais partes componentes de um motor a diesel e os respectivos materiais metálicos. O combustível entra em contato com os materiais sob diferentes condições de temperatura, velocidade, carga e deslizamento de partes móveis, provocando corrosão, desgaste e a degradação dos materiais metálicos.

Fazal *et al.* [16] utilizaram biodiesel de palma para estudar a degradação corrosão de diferentes materiais metálicos, sendo eles: cobre, latão, alumínio e ferro fundido após a exposição ao diesel puro (B0) e biodiesel de palma puro (B100), analisando-se também alterações nas propriedades dos combustíveis devido ao contanto com os diferentes materiais metálicos, uma vez que a detecção dos produtos de corrosão é importante para entender o mecanismo de degradação desses materiais. Os testes foram realizados em temperatura ambiente (25 a 27 °C) por 2880 horas.

Verificou-se que a corrosão causada pelo biodiesel (Figura 3.10) diminui conforme o material, na seguinte ordem: cobre (0,39278 mpy) >

latão (0,209898 mpy) > alumínio (0,173055 mpy) > ferro fundido (0,112232 mpy).

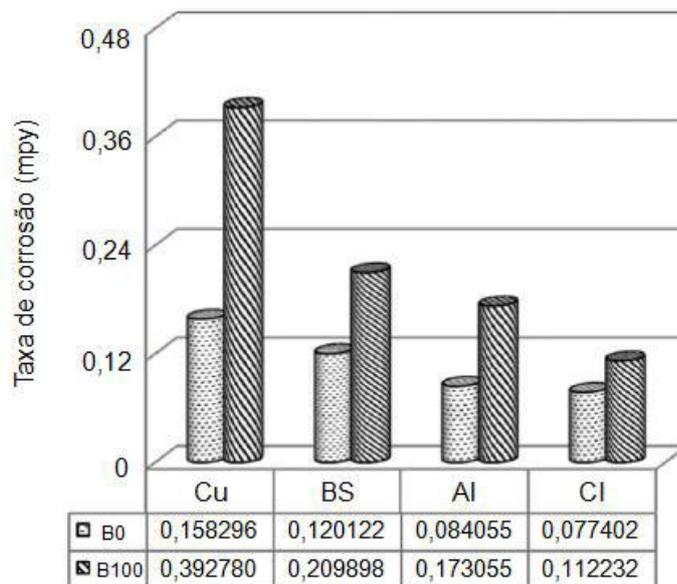


Figura 3.10 Taxa de corrosão de cobre (Cu), bronze (BS), alumínio (Al) e ferro fundido (CI) após imersão em biodiesel (B0) e (B100) em temperatura ambiente por 2880 horas [16].

Segundo os autores, o aumento da taxa de corrosão em diferentes metais em contato com o biodiesel de palma, em comparação com o diesel de petróleo, pode ser atribuída à presença de oxigênio, pois em termos de composição, o biodiesel contém de 10 a 12% em massa de oxigênio, além de absorver mais umidade da atmosfera [16]. Na presença desses compostos o metal poderia facilmente ser oxidado, originando diferentes óxidos e depois formar diferentes compostos metálicos por oxidação adicional [53].

Além disso, as moléculas de ésteres alquílicos são mais higroscópicas e de natureza polar, em comparação com diesel. Essas propriedades podem aumentar a afinidade química com metais e, com isso, levar ao início de processos corrosivos [53, 54]

Maru *et al.* [55] analisaram a interação de três combustíveis: diesel de petróleo e dois tipos de biodieseis (de soja e girassol) com aço

carbono (Figura 3.11). Ambos os materiais foram caracterizados antes e após os ensaios. Os testes de imersão estática foram realizados colocando-se as amostras na parte inferior de frascos âmbar contendo 20 mL de amostra, sob uma temperatura constante de 60 °C. Análises foram realizadas tanto com os combustíveis quanto com o aço carbono após 60 e 115 dias, sendo verificado que o tempo é relevante na ação causada pelo diesel sobre o aço carbono, mostrando uma perda de massa significativa nos períodos analisados.

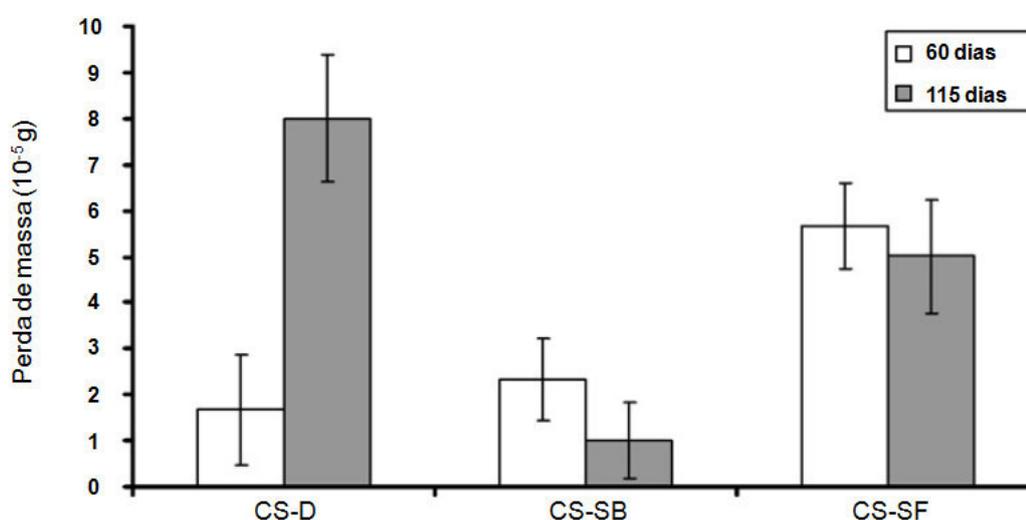


Figura 3.11 Perda de massa de amostras de aço carbono imerso em diesel de petróleo (CS-D), biodiesel de óleo de soja (CS-SB) e biodiesel de óleo de girassol (CS-SF) [55].

Por outro lado, a massa das amostras em contato com o biodiesel apresentou pequena alteração após 60 dias, e dos três combustíveis, o biodiesel de soja apresentou-se mais compatível com o aço carbono.

Estudo semelhante foi realizado por Cursaru *et al.* [56] que avaliaram o comportamento corrosivo de alumínio, cobre e aço carbono expostos ao biodiesel de girassol (B100), mistura de diesel/biodiesel (B20) e apenas diesel de petróleo (B0) em temperatura ambiente e a 60 °C por 3000 horas, a fim de se obter informações para ajudar a entender o comportamento corrosivo nos sistemas de combustível. Foi verificado

que, assim como para o biodiesel de palma estudado por Fazal *et al.* [19] e Fazal *et al.* [50], o biodiesel de girassol também apresentou taxas de corrosão maiores conforme o aumento da concentração de biodiesel no diesel, sendo que o efeito corrosivo foi maior para o cobre. Isso mostra que o biodiesel é mais corrosivo do que o diesel de petróleo.

Observou-se que, à temperatura ambiente, a corrosão causada pelo biodiesel diminuiu na seguinte ordem: cobre (0,323615 mpy) > aço baixo carbono (0,170124 mpy) > alumínio (0,162201 mpy). No entanto, à temperatura de 60 °C observou-se que as taxas de corrosão foram quase o dobro, aumentando na seguinte ordem: cobre (0,640758 mpy) > aço carbono leve (0,336845 mpy) > alumínio (0,316292 mpy). Com os resultados obtidos, os autores concluem que a degradação dos combustíveis é acelerada pela alta temperatura, afetando principalmente a estabilidade oxidativa do biodiesel, levando à formação de produtos de oxidação, tais como peróxidos e ácidos que tendem a promover o processo corrosivo.

Fazal *et al.* [57] em outro estudo avaliaram o efeito da temperatura sobre o comportamento corrosivo em aço baixo carbono em contato com biodiesel de palma através de ensaios de imersão estática. Foram utilizadas três faixas de temperatura (temperatura ambiente, 50 e 80 °C) em contato com diesel de petróleo (B0), mistura de 50% de biodiesel com diesel (B50) e biodiesel puro (B100) por 1200 horas. A corrosão de materiais metálicos e a degradação do combustível possuem relação com a temperatura, a qual, em determinadas partes do sistema de combustível pode ser superior a 80 °C.

Nos testes realizados observou-se que a taxa de corrosão em motores diesel e biodiesel foi de 0,046 e 0,052 mpy à temperatura ambiente, respectivamente. No entanto, a 80 °C a taxa de corrosão foi de 0,05 mpy para o diesel e 0,059 mpy para o biodiesel. Os autores comentam que devido à presença de ácidos graxos livres, oxigênio na forma de radicais, presença de água e outras impurezas presentes no

biodiesel, pode haver o aumento de sua corrosividade, em comparação ao diesel.

Para o aumento na taxa de corrosão em ambos os combustíveis, a elevação da temperatura pode ter contribuído para o aumento da taxa de difusão das espécies envolvidas no processo corrosivo. Como visto anteriormente, um maior efeito corrosivo do biodiesel pode ser atribuído à elevada concentração de ácidos graxos insaturados e a maior quantidade de oxigênio que podem levar à degradação da superfície do material [58].

A estabilidade oxidativa do biodiesel pode ser prolongada, dificultando a ocorrência de processos corrosivos. Com esse intuito, também buscou-se utilizar juntamente com o biodiesel e suas misturas substâncias inibidoras de corrosão.

Fazal *et al.* [59] investigaram o efeito de inibição utilizando os inibidores etilenodiamina (EDA), n-butilamina (nBA) e terc-butilamina (TBA) em biodiesel de palma na corrosão de ferro fundido. Testes estáticos de imersão foram realizados à temperatura ambiente durante 1200 horas com 100 ppm dos inibidores e também na ausência dos mesmos.

A corrosão foi avaliada através da perda de massa e de modificações na superfície do metal exposta ao combustível. De acordo com os resultados obtidos, foi possível identificar que os inibidores reduziram a corrosão causada pelo biodiesel em sua forma pura (B100), com a ordem de eficácia sendo EDA > TBA > nBA. Os autores justificam a inibição da corrosão pela ação dos inibidores como sendo provavelmente atribuída a adsorção de moléculas inibidoras sobre locais reativos na superfície do metal, através da formação de uma camada de óxido, evitando o contato de moléculas de oxigênio e água com a superfície do metal.

Deyab [60] em seu estudo utilizou como inibidor de corrosão o hidroxitolueno butilado (BHT), no aço carbono nas misturas de diesel/biodiesel B20, B50 e B100, além do uso de diesel puro, B0, com avaliação através do método de perda de massa. Observou-se que o

biodiesel tornou o combustível mais corrosivo do que o próprio diesel em sua forma pura.

A utilização do inibidor BHT apresentou boas propriedades de inibição de corrosão do aço carbono em combustível com 20% de biodiesel (B20), com uma eficiência de aproximadamente 95% em uma concentração de 150 mg/kg. Este efeito aumenta com o aumento da concentração de BHT, contudo diminui com o aumento da temperatura.

Outro aspecto importante referente à corrosão de materiais metálicos envolve a corrosão causada por microrganismos que utilizam o biodiesel como fonte de alimento, o que produz substâncias corrosivas provenientes de seu metabolismo. Matos [36] explica que esse tipo de corrosão é investigada fazendo-se uso de técnicas não eletroquímicas, dentre elas a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual permite um estudo da morfologia da superfície do material para se verificar a formação de biofilmes ou o consumo de elementos de liga metálica que seja essencial para o desenvolvimento do microrganismo.

Jakeria *et al.* [61] em artigo de revisão comentam que o biodiesel é considerado como uma solução promissora frente ao uso de diesel de petróleo, porém, estudos relatam que a biodegradação do biodiesel e suas misturas ocorre de forma mais rápida do que com o diesel de petróleo [61–65], e aliado a isso tem-se a natureza higroscópica do biodiesel que favorece o crescimento microbiano, levando a uma maior degradação do biocombustível [66]. E também, tanto a corrosão química quanto a corrosão influenciada por microrganismos pode ocorrer quando a água está presente [67]. Sabendo-se disso, estudos também foram realizados visando analisar a ocorrência de corrosão em materiais metálicos pela influência de microrganismos que degradam o biodiesel [68–72].

A biodegradação do biodiesel e a corrosão microbiologicamente induzida de aço 1018 foi estudada por Ching *et al.* [73] com a utilização de fungos basidiomicetos da espécie *Moniliella wahieum* Y12^T isolado a partir de misturas de 20% de biodiesel em diesel (B20). Verificou-se que a

presença deste fungo em componentes do sistema de combustível ou em tanques de armazenamento subterrâneo pode ser prejudicial devido à degradação causada no combustível, além do desenvolvimento de biofilmes que resultam em incrustação biológica e na corrosão do metal.

Aktas *et al.* [70] estudaram o metabolismo anaeróbico do biodiesel e seu impacto na corrosão metálica, com a inoculação de microrganismos anaeróbios adaptados a diferentes condições (hidrocarbonetos, biodiesel e oxigênio) capazes de degradar o biodiesel em um mês. Com os resultados obtidos os autores sugerem que o biodiesel pode ser facilmente hidrolisado e convertido em vários intermediários de ácidos graxos através da ação dos microrganismos, independentemente da forma de adaptação do microrganismo. Estes intermediários apresentam uma natureza ácida, o que acelera o processo de corrosão de dutos, tanques e unidades de armazenamento.

Lee *et al.* [71] avaliaram o efeito da contaminação microbiológica por *Niastella*, *Acinetobacter*, *Bacillus*, *Rhodotorula*, e *Mycosphaerella* com a corrosão causada nos materiais, quais sejam aço carbono (C1020), aço inoxidável (SS304L) e ligas de alumínio (AA5052). Os experimentos foram realizados para avaliar a natureza e a extensão da contaminação microbiológica, além do potencial de corrosão influenciada microbiologicamente pelas ligas expostas ao diesel com ultra baixo teor de enxofre e o diesel convencional com alto teor de enxofre e em combustíveis alternativos, incluindo 100% de biodiesel (B100), e misturas de 5 e 20% de biodiesel (B5 e B20) em diesel com baixo teor de enxofre, contendo água destilada em cada combustível, uma vez que a água exerce influência na ação microbiana.

Observou-se a presença de incrustações em todas as amostras contendo combustíveis/inóculos/água destilada. Após o tempo de exposição, as amostras de aço carbono (C1020) exibiram corrosão uniforme em diesel com ultra baixo teor de enxofre e em diesel convencional com alto teor de enxofre, e comportamento passivo em

biodiesel puro (B100) e em biodiesel com misturas com diesel com baixo teor de enxofre.

As amostras de aço inoxidável (SS304L) permaneceram com comportamento passivo em todas as exposições aos combustíveis, enquanto que as amostras de ligas de alumínio (AA5052) foram susceptíveis à corrosão subsuperficial na interface combustível/água.

Quanto ao mecanismo de corrosão do metal, segundo Groysman [74], este pode ocorrer em contato com a atmosfera ou em meio ao combustível (Figura 3.12). A primeira situação está relacionada com o volume de oxigênio da atmosfera (21% de O_2) e a existência de uma fina camada de água (2 a 10 μm) entre o metal e a atmosfera contendo 8 ppm de O_2 . Na segunda situação, para o combustível, há cerca de 70 ppm de O_2 acima da camada de água que contém 8 ppm de oxigênio, necessário para que ocorra corrosão eletroquímica. Em ambos os casos podem existir células de aeração diferenciais, que levam ao processo corrosivo.

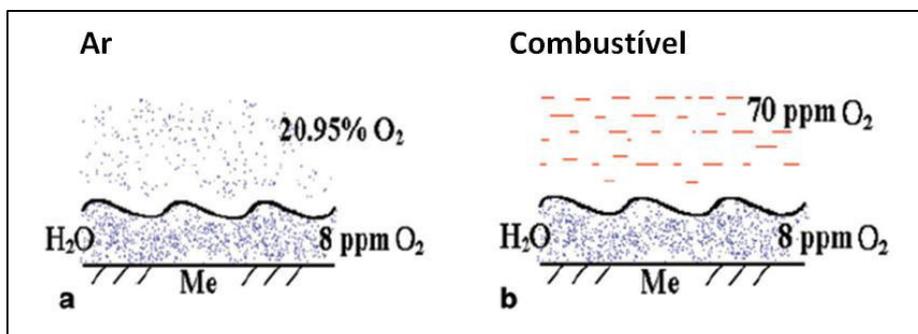


Figura 3.12 Mecanismo de corrosão na atmosfera (a) e em combustível (b) [74].

O mesmo autor descreve pela Figura 3.13 como pode ocorrer o processo de corrosão para um aço carbono através da interface entre as fases metal/combustível/água (semelhante ao observado na Figura 14). O metal quando molhado pela água cria uma fina camada de água, de 2 a 10 μm , que pode agir como uma célula de aeração diferenciada, responsável em grande maioria pela corrosão causada na água, na

atmosfera e no solo, por exemplo. Na região de baixa concentração de oxigênio (fase aquosa) surge uma área anódica e uma área catódica na região de alta concentração (combustível), sendo que o processo corrosivo na interface metal/combustível/água pode ser afetado pela concentração e formação de água livre, condutividade elétrica, concentração de eletrólitos, temperatura entre outros.

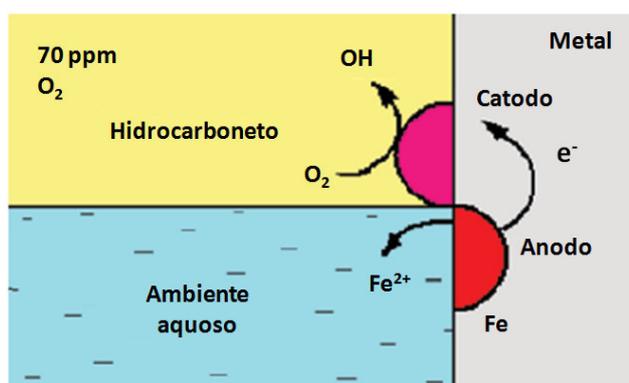


Figura 3.13 Processo de corrosão para aço carbono em metal/combustível/ambiente aquoso [74].

Assim, parte das investigações sobre as propriedades do biodiesel e suas misturas com o diesel de petróleo tem se voltado aos efeitos da corrosão causada em diferentes materiais componentes de tanque de combustível, motor e outras peças, tornando-se um tema importante em questões que envolvem problemas de compatibilidade de materiais utilizados em veículos automotivos, sistemas de transporte e armazenamento.

3.6 Materiais metálicos selecionados para o estudo

A seguir são descritas algumas características dos materiais selecionados para avaliação em contato com misturas de combustíveis diesel/biodiesel. A seleção dos materiais foi realizada levando-se em

consideração os poucos trabalhos existentes na literatura que estudam o comportamento dos mesmos em contato com misturas de combustíveis.

3.6.1 Aço Carbono SAE 8620

De acordo com Filho [75] o aço carbono SAE 8620 ou ABNT 8620 é muito utilizado na indústria mecânica e automotiva em componentes mecânicos como engrenagens, hastes, eixos de comando de válvulas, parafusos sem-fins de direção, buchas, acoplamentos, rolamentos, pinças para máquinas-ferramenta, cruzetas, pinos de pistão, engrenagens de câmbio e diferencial etc. Segundo Lu *et al.* [76] este aço também é utilizado na indústria aeronáutica/aeroespacial devido a sua alta resistência, boa temperabilidade e estabilidade de resistência ao sobreaquecimento.

Este aço possui boa temperabilidade e usinabilidade, possui ótima forjabilidade e soldabilidade, boa resistência ao desgaste na camada cementada e núcleo tenaz após cementação.

Neste aço, segundo Filho [75] o cromo estimula a formação de carbonetos, permitindo o aumento da resistência ao desgaste, aumenta sua temperabilidade e reduz a velocidade crítica de resfriamento, permitindo que a têmpera possa ser feita preferencialmente em óleo ou ar. Além disso, a adição de cromo torna mais fina sua granulação, levando ao aumento de sua resistência.

O molibdênio por sua vez influencia de forma favorável a dureza, a resistência a quente, a fluência e a temperatura de crescimento de grão de austenita, além de melhorar a penetração da têmpera; é um elemento empregado largamente nos aços de construção mecânica, pois, forma partículas resistentes à abrasão e evita a fragilidade de revenimento.

E quanto ao níquel, este elemento diminui a velocidade crítica de resfriamento, o que leva a produzir uma ótima penetração de têmpera; influencia diretamente na granulação, tornado-a mais fina, permitindo o

aumento da tenacidade dos aços ferrítico-perlíticos e a resistência dos aços recozidos.

3.6.2 Aço Inoxidável Supermartensítico 13 Cr

O termo "super" está relacionado com a melhoria das propriedades mecânicas, de soldagem e de corrosão quando comparados a um aço inoxidável martensítico convencional [77], além de ser mais barato do que os aços com elevados teores de Ni e Cr, a exemplo dos aços inoxidáveis duplex e superduplex. Nestes aços o aumento do teor de elementos de liga proporciona maiores propriedades mecânicas e melhores propriedades de corrosão [78, 79], exibem maiores propriedades de tenacidade e soldabilidade quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais [80].

Desde a década de noventa, os aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono, denominados de aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM), foram desenvolvidos para aplicações em linha de fluxo (flowline) em ambientes contendo CO₂, possibilitando para as indústrias de óleo e gás uma alternativa para substituir os materiais de maior custo, como os aços inoxidáveis ou aços carbono com inibidores.

Os AISM's combinam baixo conteúdo de carbono e adições de níquel e molibdênio, permitindo assim a obtenção de um material com alta resistência à corrosão e boa soldabilidade para obter propriedades superiores em relação aos aços convencionais com 13% de cromo [80, 81]. Devido aos menores custos de produção, os aços inoxidáveis supermartensíticos são possíveis candidatos para substituir os aços duplex como matérias-primas na utilização em oleodutos e gasodutos, os quais encontram-se submetidos a agentes corrosivos em ambientes de alta temperatura e pressão [82, 83].

3.6.3 Alumínio AA6061

Na indústria automobilística mundial, as peças de ferro fundido pesado e peças de aço passaram a ser substituídas por peças fundidas de alumínio [84]. Entre as ligas de alumínio da série 6000, a 6061 é uma liga Al-Mg-Si amplamente utilizada para aplicações estruturais devido à sua boa resistência à corrosão e soldabilidade [85].

Devido a essas características a liga AA6061 tem sido amplamente utilizada em várias aplicações industriais tais como: construção (acessórios para eletrodomésticos e pinos de dobradiça), transporte (aeronaves, embarcações, acessórios automotivos, pistões de freio, pistões hidráulicos) e indústrias eletrônicas (acessórios elétricos e conectores) [86].

3.6.4 Cobre

O cobre e suas ligas são amplamente utilizados em diversos ambientes e aplicações devido a sua resistência à corrosão, combinada com algumas propriedades, tais como condutividade térmica, elétrica e facilidade na fabricação de junções. Além disso, o cobre e suas ligas podem ser utilizados em aplicações que exijam resistência à exposição atmosférica, tais como coberturas; em tubulações de abastecimento de água doce e encanamentos; trocadores de calor, condensadores; equipamentos industriais envolvendo exposição a uma grande variedade de produtos químicos orgânicos e inorgânicos entre outras [87].

Além destas aplicações, o cobre e suas ligas são utilizados também é utilizado em componentes de materiais automotivos como a bomba de combustível e o sistema de exaustão. Contudo, tem-se verificado que o cobre não é compatível quando em contato com biodiesel, sendo mais propenso à corrosão em contato com biodiesel quando comparado com ligas ferrosas [17]. Dessa forma, o cobre foi

utilizado nos ensaios de imersão para se estudar seu comportamento em contato com diferentes misturas diesel/biodiesel em comparação com os demais materiais.

3.6.5 Chumbo

O chumbo ao longo de anos tem sido utilizado em aplicações envolvendo a exposição à atmosfera e à água, por se apresentar resistente à corrosão. Na indústria química, o chumbo é utilizado em equipamentos onde se faz necessária a resistência à corrosão para o manuseio de muitos produtos químicos [87]. Na indústria automotiva o chumbo está presente, por exemplo em soldas e revestimentos, além de ser um elemento de liga na fabricação de peças, como o bronze contendo chumbo (leaded bronze).

Embora seja um material com resistência à corrosão, materiais com chumbo em contato com biodiesel tendem a apresentar corrosão, o que fez com que este também fosse utilizado em ensaios de imersão contendo biodiesel.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foram utilizados cinco diferentes tipos de materiais metálicos, sendo eles: i) aço carbono SAE 8620 (AC 8620) recebido na forma de chapa laminada; ii) aço inoxidável supermartensítico 13 Cr (AISM 13 Cr) na forma de lingote, com tratamento térmico de têmpera; iii) liga de alumínio AA6061-T4 (Al AA6061-T4) recebido na forma de barras extrudadas a quente e envelhecidas naturalmente, com e sem processamento por ECA (*Extrusão em Canal Angular*); iv) cobre (> 99,0%) na forma de chapa laminada a quente; e v) chumbo (> 99,0%) obtido de um lingote.

A utilização do processamento por Extrusão em Canal Angular é uma técnica de deformação plástica severa que permite o refino de grão até a escala submicrométrica (abaixo de 1 μm) e a acumulação de grandes deformações no metal, que neste caso, foi aplicado na liga de alumínio devido a disponibilidade de material e equipamento. Neste sentido, a liga de alumínio AA6061-T4 foi utilizada para verificar se a microestrutura do material com e sem processamento por ECA apresentaria processo corrosivo quando em contato com as misturas binárias.

A Tabela 4.1 apresenta a composição nominal dos materiais em porcentagem em peso.

Tabela 4.1 Composição química nominal dos materiais metálicos.

Materia I	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Mg	Ti	Fe	Al
AISM 13 Cr	0,02	0,2	0,45	12,5	5,8	2,1	-	-	-	Bal.	-
AC 8620	0,17	0,10	0,60	0,35	0,35	0,15	-	-	-	Bal.	-
	-	-	-	-	-	-					
	0,23	0,40	0,95	0,75	0,75	0,15					
Al AA6061 -T4	-	0,62	0,03	0,05	-	-	0,19	1,01	0,023	0,22	Bal.

Para a realização dos ensaios de imersão, os corpos de prova em aço carbono e aço inoxidável supermartensítico foram cortados por eletroerosão nas dimensões de 40 mm x 20 mm x 3 mm. Para o alumínio e cobre as dimensões foram de 25 mm x 20 mm x 3 mm. Para o chumbo as dimensões foram 22 mm x 20 mm x 1,6 mm devido a disponibilidade de material. Com exceção dos dois tipos de aço, as dimensões do alumínio sem ECA e do cobre seguiram as dimensões do alumínio com ECA devido a dificuldade de se conseguir processar o alumínio no equipamento de extrusão. Dessa forma, com menos material processado foi possível obter os corpos de prova em menor tempo.

Os combustíveis utilizados neste trabalho consistiram no óleo diesel S10 adquirido em posto de combustíveis no comércio local, que já se consistia na mistura binária B7, e biodiesel fornecido pela empresa BSBIOS Marialva, Paraná – Brasil, consistindo em um blend de biodiesel com 50% de óleo de soja, 48% de sebo bovino e 2% de gordura suína (ficha técnica do biodiesel disponível no Anexo I). Com estes dois combustíveis foram preparadas as outras duas misturas binárias com diferentes percentuais de biodiesel, sendo elas B15 e B30. O tempo de exposição de 2160 horas e temperatura de 50 °C foram escolhidos levando-se em consideração que em algumas épocas do ano e em algumas regiões a temperatura ambiente pode ser superior a 40 °C.

4.1 Ensaios de corrosão

O estudo de corrosão das misturas foi realizado a partir de ensaios de perda de massa por imersão que consistiram no contato dos materiais metálicos com misturas de combustíveis diesel/biodiesel por 2160 horas a 50 °C em diferentes condições de ensaio, sendo estes: ensaios de imersão total, ensaios de imersão por corrosão por frestas, ensaios de imersão parcial e ensaios de contato com fase vapor. O tempo de imersão foi baseado levando-se em consideração o tempo médio para

que o biodiesel permanecesse em contato com os materiais antes de ser consumido. A temperatura de 50 °C foi escolhida sabendo-se que em determinadas épocas do ano (principalmente no verão) tanques de combustíveis de veículos expostos ao calor podem apresentar temperaturas próximas de 50 °C.

O volume das misturas foi estabelecido utilizando a norma ASTM G31-72 (2004) – Prática padrão para testes de corrosão de metais por imersão [88], e acondicionados em frascos erlenmeyers de 2 L e fechados com rolhas (Figura 4.1). Os ensaios de imersão total e por corrosão por frestas foram realizados em duplicata, enquanto que os demais foram realizados com apenas um corpo de prova em cada condição.

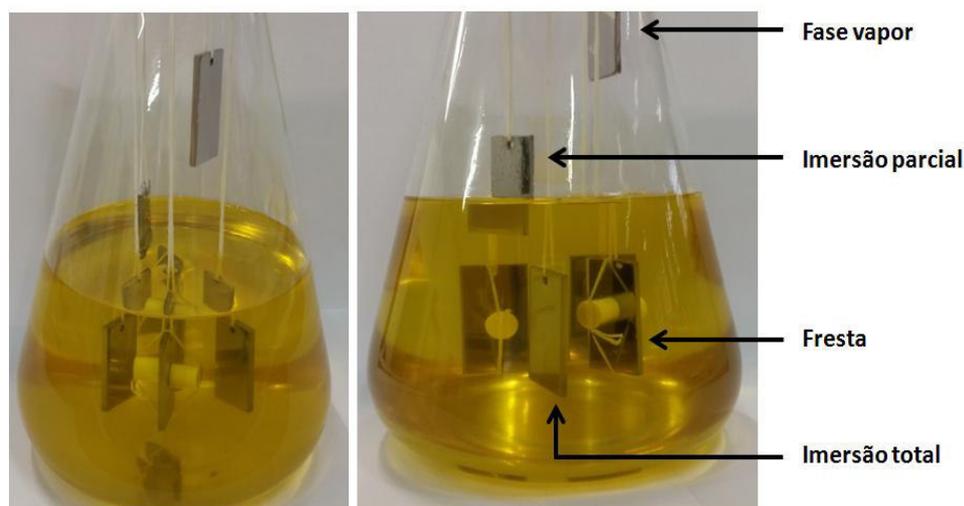


Figura 4.1 Esquema dos ensaios de imersão total, parcial, corrosão por frestas e contato em fase vapor.

4.1.1 Ensaios de imersão total

Os ensaios foram realizados em duplicata, onde cada material permaneceu suspenso por fios de Teflon® em contato direto em cada uma das misturas diesel/biodiesel.

4.1.2 Ensaio de corrosão por frestas

Os ensaios foram realizados em duplicata nas mesmas condições do ensaio de imersão total, sendo que este se diferenciou pelo fato de que em duas das faces do corpo de prova foram fixados discos circulares de Teflon® (Figura 4.2). Esta sobreposição de material inerte sobre o metal metálico visava estabelecer condições favoráveis à corrosão localizada nas regiões de contato do disco.



Figura 4.2 Corpo de prova para ensaio de corrosão por frestas.

4.1.3 Ensaio de imersão parcial

Os ensaios foram realizados em um corpo de prova para cada mistura (sem duplicata), sendo que, para cada material, uma parte da superfície permaneceu em contato direto em cada mistura, enquanto que a outra estava em contato com a fase vapor.

4.1.4 Ensaios de contato em fase vapor

A corrosão dos materiais quando expostos a um ambiente saturado de vapores das misturas dos combustíveis foi avaliado no mesmo frasco de ensaio, onde um corpo de prova (sem duplicata) ficou suspenso por fios de Teflon® no interior do recipiente de forma que toda a sua superfície ficasse acima do meio líquido. Os vapores presentes nesta fase podem ser constituídos de compostos de frações mais leves dos combustíveis, principalmente do óleo diesel. Além disso, outros compostos podem estar presentes, tais como vapor de água e gases como O₂, N₂ e CO₂.

4.1.5 Perda de massa

Para a determinação da perda de massa, os corpos de prova foram pesados em balança analítica com precisão de 0,0001 g antes do início dos ensaios. Após os ensaios, os corpos de prova foram limpos conforme norma ASTM G31-72 (2004) [88] e novamente pesados, tendo sua massa anotada para determinação da taxa de corrosão utilizando a Equação 1, conforme norma ASTM G1 [89].

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{8,76 \times 10^7 * w}{D * t * A} \quad (1)$$

onde a taxa de corrosão é expressa em µm/ano, a constante $8,76 \times 10^7$ é utilizada para obter a taxa de corrosão em µm/ano, w é a perda de massa (g), D é a densidade do material metálico (g/cm³), t é o tempo de exposição (h) e A é área superficial exposta (cm²).

4.2 Avaliação dos materiais submetidos aos ensaios de corrosão

As avaliações de compatibilidade dos materiais selecionados foram realizadas utilizando-se temperatura e tempo de imersão controladas. As amostras foram avaliadas antes e após os ensaios, de modo a permitir uma correlação direta do efeito dos biocombustíveis no material avaliado, principalmente por quantificação destes efeitos por meio da perda de massa dos corpos de prova, análise do conteúdo de elementos metálicos na solução de contato, caracterização microestrutural antes dos ensaios de perda de massa por MO e caracterização da superfície das amostras posterior aos ensaios de perda de massa por MEV/EDS.

4.2.1 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada inicialmente com o ataque químico nos materiais com os seguintes reagentes: Nital 2% (2 mL de HNO_3 + 98 mL de álcool etílico) para o aço carbono 8620; Villela (5 mL de HCl + 100 mL de álcool etílico + 1 g de ácido pícrico) para o aço inoxidável supermartensítico 13 Cr; reagente de Barker (ácido fluorbórico 2% + água destilada) para a anodização da liga de alumínio AA6061 com aplicação de corrente de 20 volts, e para o cobre, conforme norma ASTM E407.4466 [90], utilizou-se reagente composto de 5 g de FeCl_3 + 10 mL de HCl + 50 mL de glicerol + 30 mL de água. A caracterização dos corpos de prova foi realizada pela técnica de microscopia óptica após ataque químico para se analisar as fases da microestrutura quanto à sua morfologia e características.

4.2.2 Microscopia Óptica (MO)

A caracterização microestrutural foi realizada com o embutimento dos corpos de prova em resina poliéster de cura a frio. Em seguida, procedeu-se com a etapa de lixamento manual, com lixas d'água à base de carbetto de silício (SiC) com as granas de 120, 240, 320, 400, 600 e 1200 mesh. No passo seguinte foi realizado o polimento com suspensão de alumina 1,0 μm , com posterior ataque metalográfico. As microestruturas resultantes foram observadas em microscópio óptico Olympus BX41M-Led.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/EDS

Os corpos de prova foram analisados nos microscópios eletrônicos de varredura (MEV) FEI Magellan 400 L, FEI Inspect S50 e FEI Quanta 400, para se verificar as diferenças existentes na superfície dos materiais e a presença de possíveis regiões com oxidação ou com a presença de corrosão, e por energia dispersiva de raios X (EDS) para quantificar a porcentagem em peso dos elementos presentes na superfície de cada material analisado.

4.2.4 Corrosividade à lâmina de cobre

Apenas lâminas de cobre polidas foram imersas em tubos de ensaio contendo 30 mL de biodiesel, inseridas em vasos de pressão e mantidos em banho termostaticado a 50 °C por 3 horas. No final deste período, as lâminas de cobre foram limpas com o solvente isooctano e comparadas com o padrão de corrosão ASTM para a lâmina de cobre. O mesmo procedimento foi realizado para a mistura binário B7. A análise foi realizada seguindo a norma ABNT NBR 14359:2013 [91].

4.3 Avaliação do biodiesel e das misturas para utilização com os materiais metálicos

4.3.1 Análise de estabilidade oxidativa do biodiesel por Rancimat

A análise foi realizada utilizando o equipamento Rancimat modelo 873 (Metrohm® - Swissmade) de acordo com o padrão oficial para determinação da estabilidade oxidativa em teste acelerado, norma EN 14112:2003 [25]. Em um tubo de ensaio próprio do equipamento foram pesados aproximadamente 3,0 g de biodiesel. O tubo foi colocado no equipamento, ficando em contato com a chapa de aquecimento a 110 °C, sendo borbulhado um fluxo de ar, levando os compostos voláteis liberados durante a oxidação do biodiesel para o recipiente de medição da condutividade. A análise prosseguiu até se atingir o período de indução (h) da amostra.

Foram realizadas análises nas amostras de biodiesel recebido e após cinco e dez meses de estocagem. Também foram analisadas as amostras de B100 após o tempo de exposição em contato com os cinco materiais metálicos que permaneceram em imersão total apenas no biodiesel.

4.3.2 Análise de massa específica a 20 °C

A análise foi realizada em densímetro digital marca Anton Paar® modelo DMA 5000 M, com a injeção de cerca de 2 mL de amostra no equipamento. Segundo a norma ABNT NBR 14065:2013 [92], esta é uma propriedade física fundamental que permite ser utilizada em conjunto com outras propriedades, permitindo que sejam caracterizadas frações leves e pesadas de produtos de petróleo e seus derivados. Todas as análises

foram realizadas antes e após o tempo de exposição das amostras de B7, B15, B30 e B100 em contato com os cinco materiais metálicos.

4.3.3 Análise de viscosidade cinemática a 40 °C

A análise foi realizada em viscosímetro automatizado, marca Tanaka® modelo AKV-202. Segundo a norma ABNT NBR 10441 [93], a viscosidade corresponde a determinação do tempo, em segundos, para que um determinado volume de líquido possa escoar por gravidade através do capilar de um viscosímetro calibrado, em temperatura controlada. Todas as análises foram realizadas antes e após o tempo de exposição das amostras de B7, B15, B30 e B100 em contato com os cinco materiais metálicos.

4.3.4 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono

Devido ao processo corrosivo observado no aço carbono na mistura binária B30, apenas amostras desta mistura em contato com aço carbono e do líquido condensado no corpo de prova na fase vapor foram analisadas. Foram utilizados 100 µL de amostra e 900 µL de solvente (clorofórmio). Com a coleta de 600 µL da mistura as amostras foram analisadas em um equipamento Bruker Avance III, 9,4 T, 400 MHz para a obtenção e análise dos espectros de hidrogênio (^1H) e carbono (^{13}C).

4.3.5 Determinação de elementos metálicos nas misturas B7, B15 e B30

Amostras das misturas antes e após os ensaios de imersão foram analisadas por Espectroscopia de Emissão Atômica segundo a norma ASTM D 6595-16 [94] para quantificar a presença de elementos metálicos nas mesmas.

4.3.6 Análise de cor ASTM

A determinação da cor de produtos de petróleo é utilizada principalmente para o controle de produção, sendo uma importante característica de qualidade. A análise foi realizada seguindo a norma ABNT NBR 14483 [95] colocando-se uma alíquota da amostra em uma cubeta. Pela incidência de uma luz gerada a partir de uma pequena lâmpada comum própria do colorímetro, a cor foi identificada seguindo um padrão de cores contido em um disco rotativo com o qual se fez a comparação da cor da amostra com o padrão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com a caracterização microestrutural dos materiais estudados e os resultados experimentais dos ensaios de imersão e contato em fase vapor.

5.1 Caracterização Microestrutural

A Figura 5.1 mostra as microestruturas típicas das amostras de aço carbono 8620, aço inoxidável supermartensítico 13 Cr, cobre e alumínio (com e sem processamento por ECA). Nota-se que a microestrutura da amostra de aço carbono em (a) é constituída por grãos de ferrita mais colônias de perlita, enquanto que a microestrutura do aço inoxidável supermartensítico em (b) apresenta uma matriz de martensita temperada sem evidência de δ -ferrita. Por outro lado, a microestrutura da amostra do cobre laminado a quente em (c) é composta essencialmente por pequenos grãos. Para a liga de alumínio sem processamento por ECA em (d) observa-se que a microestrutura possui grãos alongados na direção de extrusão, com um tamanho de grão médio superior a 100 μm . Na mesma liga de alumínio com processamento por ECA em (e) observa-se que o material apresenta microestrutura altamente refinada.

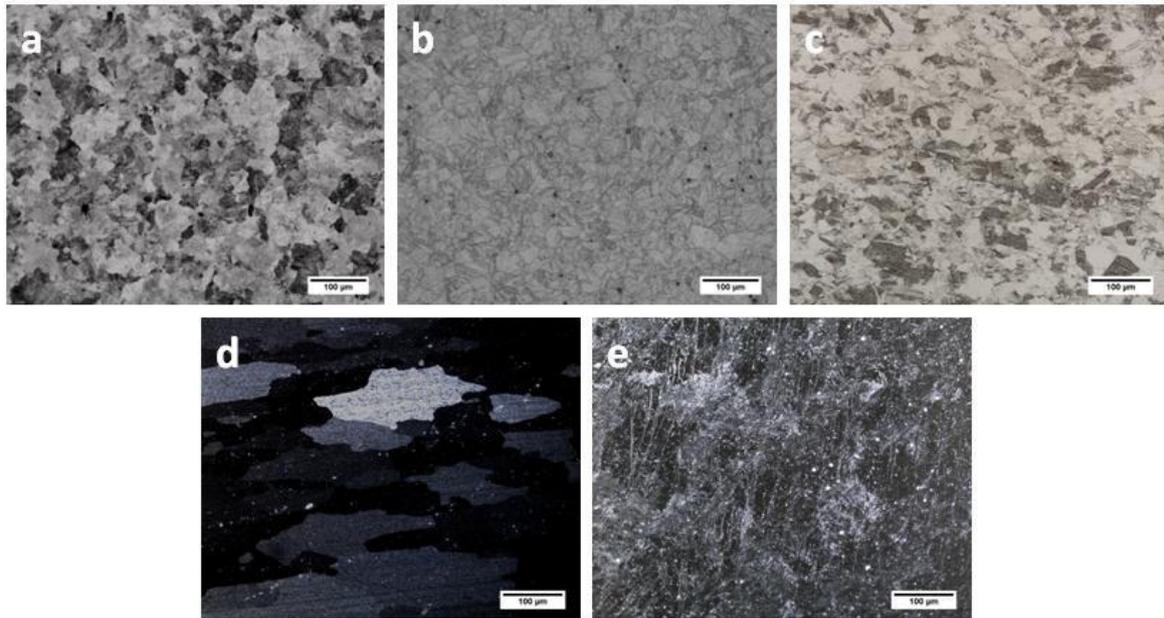


Figura 5.1 Micrografias ópticas típicas dos materiais (a) aço carbono 8620, (b) aço inoxidável supermartensítico 13 Cr, (c) cobre, (d) liga de alumínio AA6061 sem processamento por ECA, e (e) liga de alumínio AA6061 com processamento por ECA.

5.2 Avaliação dos materiais em contato com as misturas B7, B15 e B30

De acordo com Fernandes *et al.* [96] e Hu *et al.* [97], aço carbono, aço inoxidável e alumínio são materiais que apresentam resistência ao contato com combustíveis, inclusive o biodiesel.

Corroborando com os dados da literatura, nos ensaios de imersão total, imersão parcial, imersão por corrosão por frestas e contato com fase vapor, verificou-se que aço carbono 8620 (AC), aço inoxidável supermartensítico 13 Cr (AISM) e a liga de alumínio AA6061 (Al) com e sem processamento por ECA (Figura 5.2) não apresentaram perda de massa.

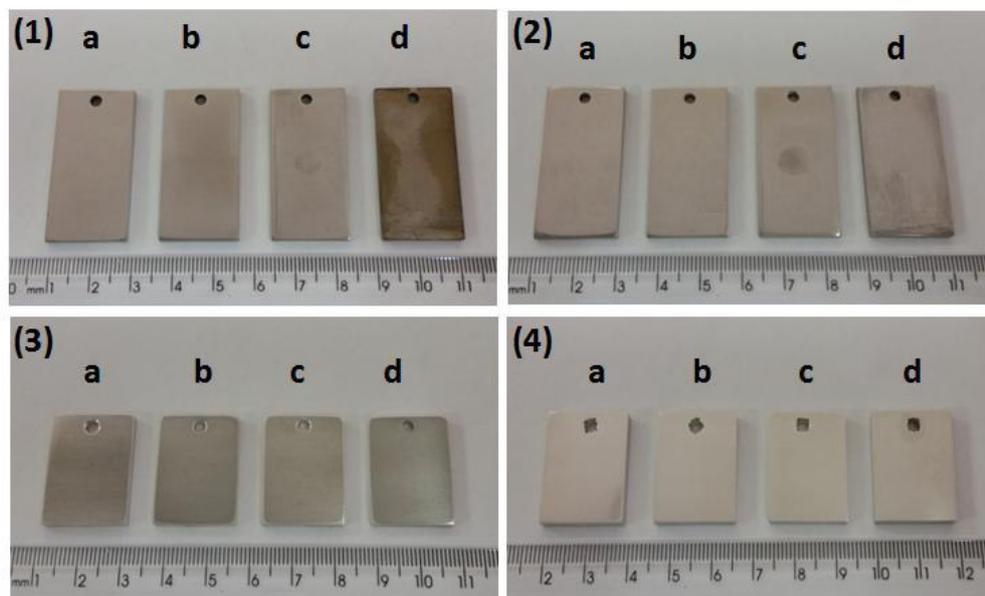


Figura 5.2 Corpos de prova em (1) aço carbono 8620, (2) aço inoxidável supermartensítico 13 Cr, (3) liga de alumínio AA6061 sem processamento por ECA e (4) liga de alumínio AA6061 com processamento por ECA. Em (a) imersão total, (b) imersão parcial, (c) corrosão por frestas e (d) contato em fase vapor.

Dessa forma, para a avaliação dos materiais foram considerados, principalmente, os dados de taxa de corrosão para chumbo e cobre, os quais apresentaram diferentes taxas de acordo com o contato nos diferentes ensaios de imersão e de contato com a fase vapor. Ressalta-se que aço carbono e aço inoxidável nos ensaios de corrosão por frestas e de contato em fase vapor apresentaram alterações superficiais, as quais são discutidas nos itens 5.2.2 e 5.2.4, respectivamente.

5.2.1 Ensaios de imersão total

A Figura 5.3 mostra as taxas de corrosão para chumbo e cobre que permaneceram em imersão total nas três misturas com o respectivo desvio padrão.

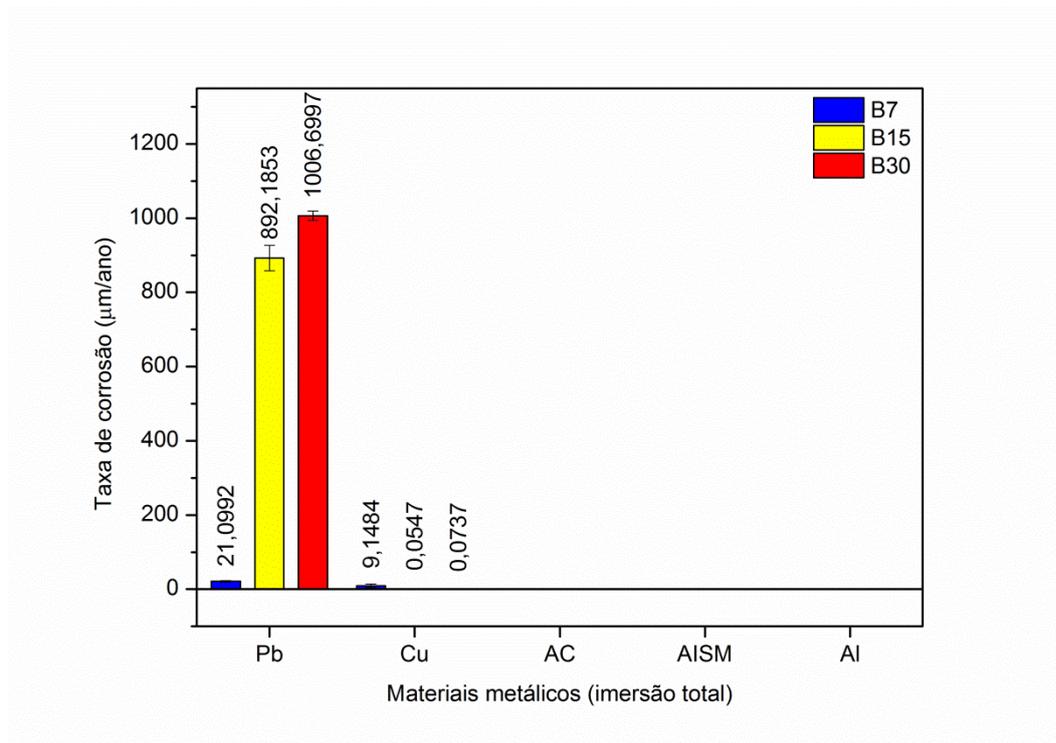


Figura 5.3 Taxa de corrosão para os materiais em imersão total nas misturas B7, B15 e B30.

Observa-se que a mistura B7 causou a menor taxa de corrosão para o chumbo nesta condição de ensaio. Segundo Haseeb *et al.* [17], que estudaram o comportamento do cobre, o aumento da taxa de corrosão para o chumbo pode estar relacionado com o percentual de biodiesel em cada mistura, devido a elevação na concentração de ácidos graxos insaturados, como o ácido oléico (C18:1) e ácido linoléico (C18:2), os quais tendem a ser mais susceptíveis a reagir com determinados metais. Com a menor porcentagem de biodiesel na mistura B7 (em comparação com as demais) houve também menor reação do material, levando a uma menor ação corrosiva.

De acordo com Groysman, [98] o chumbo não é resistente na presença de ácidos orgânicos como o ácido acético, por exemplo; e os produtos de corrosão do chumbo podem apresentar coloração branca, como o carbonato de chumbo ($PbCO_3$) o qual pode estar relacionado com a presença de CO_2 e O_2 nas misturas.

A Figura 5.4 mostra o comportamento que o chumbo apresentou em contato com a mistura B30 em todos os corpos de prova. Foi observada a formação de um produto de coloração esbranquiçada, inclusive para o chumbo em fase vapor, resultado da degradação do material, que, segundo Fazal *et al.* [99], está relacionado com a presença de água no biodiesel, a maior condutividade elétrica, o aumento da polaridade e poder de solvência; além do crescimento microbiano que causa corrosão de componentes do sistema automotivo. O mesmo comportamento foi observado para a mistura B15, em todos os corpos de prova.

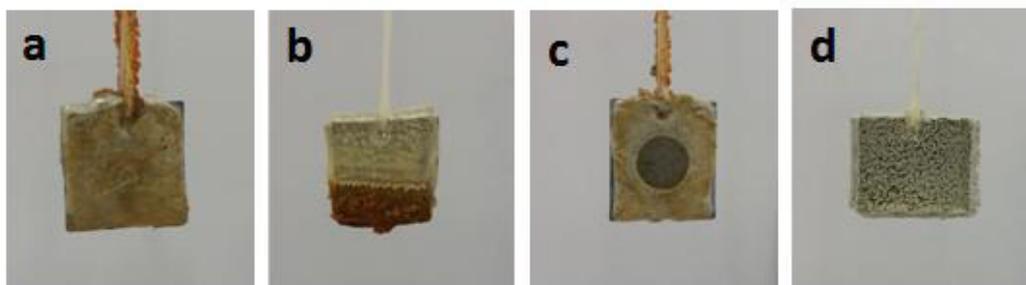


Figura 5.4 Corpos de prova de chumbo após contato com mistura B30. Em (a) imersão total, em (b) imersão parcial, em (c) imersão com formadores de frestas e (d) contato em fase vapor.

As micrografias da (Figura 5.5 (a), (b) e (c)) mostram que o chumbo apresentou gradual modificação de superfície conforme o aumento no percentual de biodiesel. No entanto, verificou-se que o material na região sob o formador de frestas (Figura 5.4 (c)), apresentou o aspecto mais protegido em relação ao material ao redor do formador de frestas.

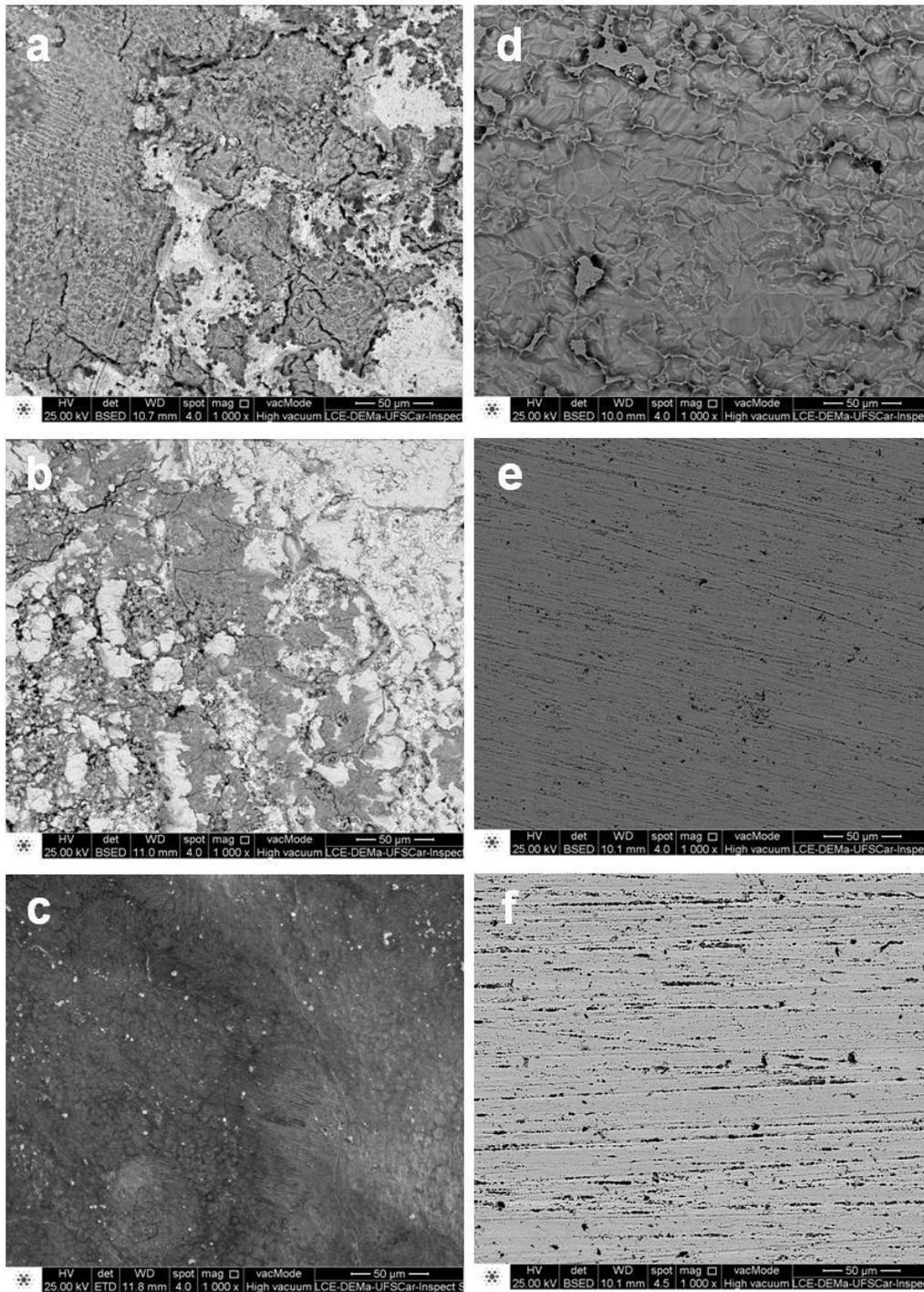


Figura 5.5 MEV do aspecto superficial dos corpos de prova de chumbo em (a), (b) e (c) e de cobre em (d), (e) e (f), ambos em contato com misturas B7 em (a) e (d), B15 em (b) e (e) e B30 em (c) e (f), no ensaio de imersão total.

Pelos dados de taxa de corrosão do chumbo (Figura 5.3) verifica-se que a mesma foi crescente, correspondendo a 21,0992, 892,1853 e 1.006,6997 $\mu\text{m}/\text{ano}$ em B7, B15 e B30, respectivamente. Estes resultados podem estar relacionados com o fato do chumbo se dissolver na presença de ácidos orgânicos e o aumento na concentração de biodiesel, fazendo com que o material apresentasse taxas crescentes de corrosão.

Para o cobre (Figura 5.5 (d), (e) e (f)) observa-se que a mistura B7 causou significativa taxa de corrosão em comparação com as demais, correspondendo a 9,1484, 0,0547 e 0,0737 $\mu\text{m}/\text{ano}$ em B7, B15 e B30, respectivamente. Quanto ao cobre, este apresenta uma taxa relativamente baixa de corrosão, com taxas insignificantes em contato com ar não poluído, água e substâncias como ácidos não oxidantes. Porém, a taxa de corrosão pode aumentar se estiverem presentes alguns compostos contendo enxofre e ácidos oxidantes, por exemplo [100, 101]

Na análise de EDS verificou-se que na superfície de todos os corpos de prova da Figura 5.5 estavam presentes carbono e oxigênio, correspondendo a 3,33, 6,69 e 3,65% em peso de carbono e 5,60, 5,72 e 2,49% em peso de oxigênio para o chumbo, respectivamente; e 5,29, 4,86 e 15,49% em peso de carbono e 1,83, 1,87, 0,57% em peso de oxigênio para o cobre, respectivamente. Segundo Hu *et al.* [97], esta presença está relacionada a óxidos ou sais de ácidos graxos que permaneceram aderidos após o procedimento de limpeza.

O cobre, de acordo com Fazal *et al.* [19], quando em contato com biodiesel ou em misturas diesel/biodiesel tende a ser mais susceptível à corrosão, podendo agir como um forte catalisador, ocasionando a oxidação do biocombustível. Além disso, o cobre quando em contato com o biodiesel faz com que este absorva mais água da atmosfera conforme o período de exposição aumenta, podendo agir diretamente sobre a corrosão dos materiais, além de favorecer a hidrólise de ésteres, levando à formação de produtos com características corrosivas, como ácidos carboxílicos, deteriorando as propriedades do combustível. Segundo Fazal *et al.*[102], sabe-se que o mecanismo de corrosão do cobre leva à

formação de compostos como hidróxidos e carbonatos devido ao contato do material com o biodiesel.

Como mostra a Figura 5.6, para o cobre em todos os corpos de prova imersos na mistura B7 foi observada a formação de uma película de coloração esverdeada sobre o material e a ausência no corpo de prova em fase vapor.

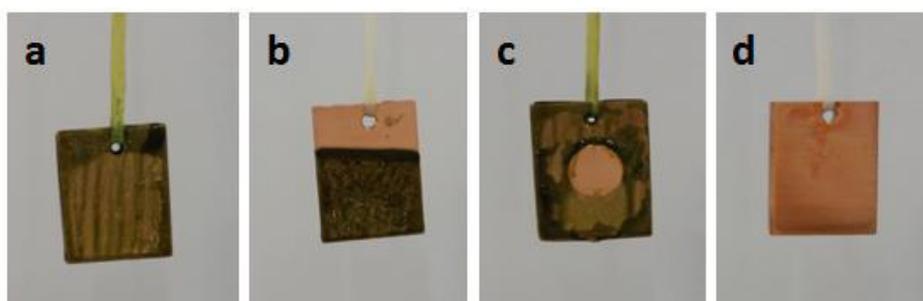


Figura 5.6 Corpos de prova de cobre após contato com mistura B7. Em (a) imersão total, em (b) imersão parcial, em (c) corrosão por frestas e em (d) contato em fase vapor.

Este aspecto também foi verificado por Fazal *et al.*[103], sendo reportado que esse produto sobre o cobre aumentava gradativamente com o aumento do tempo de imersão. Além disso, os autores comentam que a ocorrência dessa película sobre o material está relacionada com a formação de produtos de corrosão através da conversão de compostos de cobre na superfície do material, havendo o aumento da espessura do produto de corrosão de acordo com os tempos de imersão.

Ao analisarem o cobre por DRX em diferentes períodos de imersão foram identificadas a formação de diferentes produtos de corrosão. Em até 200 h de imersão foram observados picos referentes a compostos como Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e CuCO_3 . Ao fim do período de imersão de 2880 h estava presente em maior quantidade o composto CuCO_3 e nenhum pico referente ao metal base foi identificado. Outra característica importante destacada foi a formação de uma película de

Cu₂O interna que permitiu uma proteção ao material, dificultando o processo corrosivo.

Conforme Groysman [98], os produtos de corrosão formados na superfície do cobre podem apresentar diferentes colorações. Observando a Figura 5.6, os produtos de corrosão formados podem estar relacionados com Cu(OH)₂.CuCO₃ (patina), a qual possui coloração verde; e sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O) com coloração azul/verde, tendo como possíveis causas a presença de H₂O, O₂, CO₂ e SO₂ nas misturas. Demais produtos de corrosão, quando presentes, podem apresentar coloração vermelha, como Cu₂O; e preta, como CuO, Cu₂S e CuS.

Assim como verificado por Haseeb *et al.* [17], o aumento da taxa de corrosão do cobre na mistura B7 pode estar relacionado com o percentual de biodiesel, devido à concentração de ácidos graxos insaturados, como o ácido oléico (C18:1) e ácido linoléico (C18:2), os quais são mais susceptíveis para reagir com determinados metais, como mencionado anteriormente.

Além disso, o efeito corrosivo da mistura B7 foi mais intenso, possivelmente pela solubilidade do oxigênio em hidrocarbonetos (60 a 70 ppm) ser maior do que em fase aquosa (8 ppm). O teor maior de oxigênio e a possível presença de compostos ácidos na mistura provenientes de reações de oxidação do biodiesel podem ter tornado o cobre mais susceptível à corrosão [74].

5.2.2 Ensaio de corrosão por frestas

Os resultados apresentados pelo alumínio com e sem processamento por ECA em contato com a mistura B7 mostraram que a aplicação do formador de frestas não produziu nenhum efeito que levasse à corrosão desse material, possivelmente pelo tempo de exposição não propiciar o início de reações de oxidação que pudessem levar à corrosão ou ainda, conforme [Livro Groysman] [74], ao surgimento de células de

aeração diferenciada, característica do contato entre duas superfícies metálicas, por exemplo. Estes resultados vão de encontro com a compatibilidade dos mesmos em contato com os combustíveis, pois, segundo Haseeb *et al.* [15], este material é sugerido em aplicações que envolvam contato com biodiesel.

A Figura 5.7 mostra a taxa de corrosão para chumbo e cobre, onde pode-se verificar que, principalmente para o chumbo, houve diminuição na taxa de corrosão quando comparado com os resultados de imersão total.

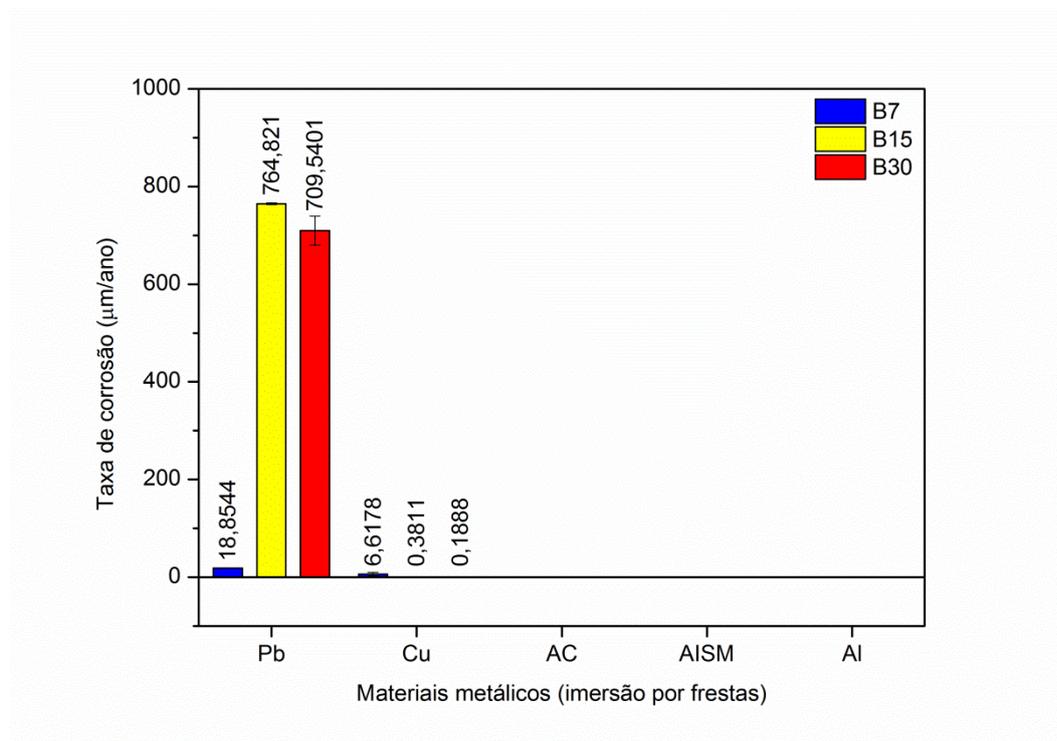


Figura 5.7 Taxa de corrosão para os materiais em imersão por corrosão por frestas nas misturas B7, B15 e B30.

Entretanto, pelas micrografias da Figura 5.8 (a) e (b), nota-se que, para chumbo e cobre, respectivamente, não foi observada a ocorrência de corrosão sob os formadores de frestas em contato com as três misturas binárias.

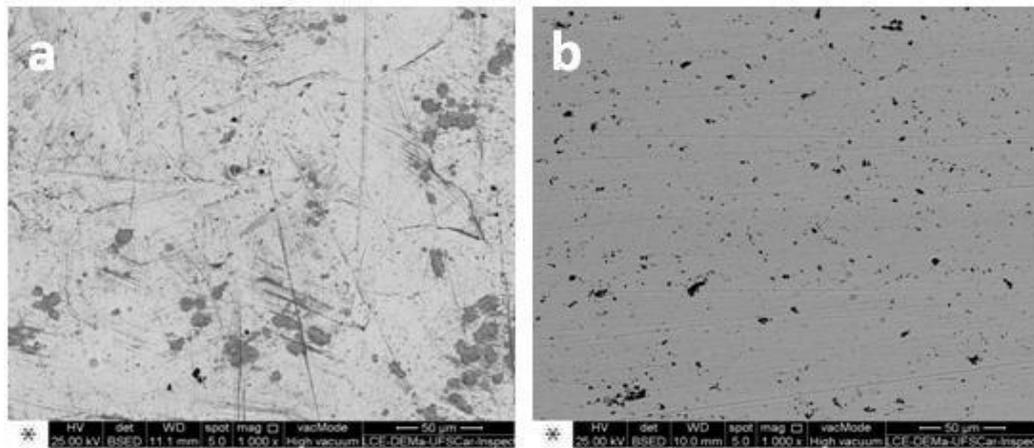


Figura 5.8 MEV das regiões sob os formadores de frestas para chumbo em (a) e cobre em (b).

Ambos os materiais apresentaram essas regiões preservadas do efeito causado aos materiais sem o contato com o formador de frestas. Para a maioria das ligas de cobre, a localização da corrosão por frestas ocorre externamente à região contendo o formador de frestas, porém a corrosão ocorre na região adjacente à fresta devido a formação de células de concentração de íons metálicos, sendo esta uma forma de corrosão pouco comum para o cobre e suas ligas [87], a qual também é uma possível causa de o chumbo não ter apresentado corrosão nessa região.

No entanto, as superfícies dos corpos de prova de chumbo (Figura 5.9 (a), (b) e (c)) e cobre (Figura 5.9 (d), (e) e (f)) ao redor do formador de frestas apresentaram corrosão, conforme mencionado anteriormente para o ensaio de imersão total.

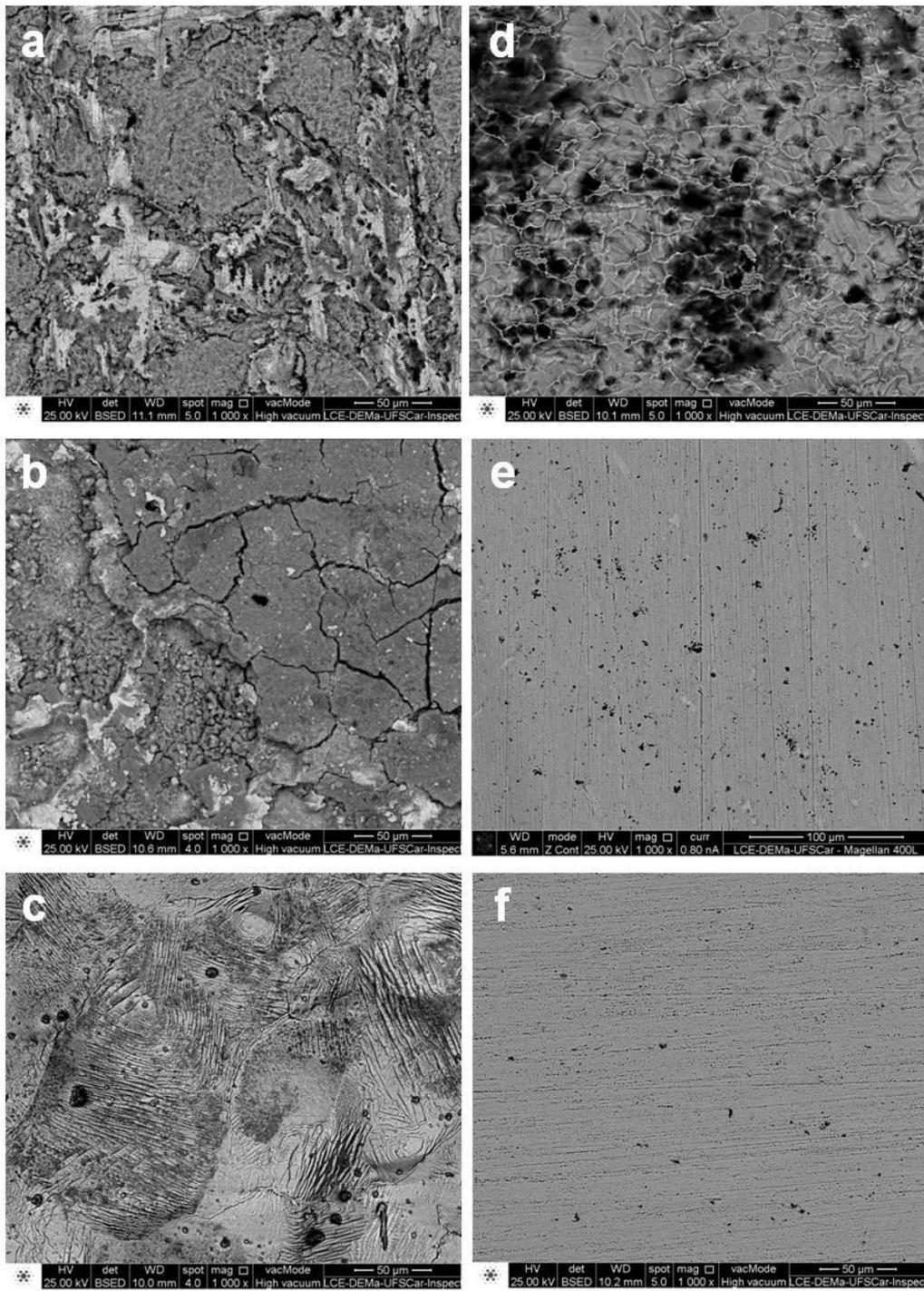


Figura 5.9 MEV do aspecto superficial dos corpos de prova de chumbo em (a), (b) e (c) e de cobre em (d), (e) e (f), ambos em contato com as misturas B7 em (a) e (d), B15 em (b) e (e) e B30 em (c) e (f) no ensaio de corrosão por frestas.

Pelas micrografias da Figura 5.9 pode-se notar o efeito corrosivo que cada mistura causou aos materiais, refletindo nas taxas de corrosão, correspondendo a 18,8544, 764,8210 e 709,5401 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para chumbo em B7, B15 e B30, respectivamente; e 6,6178, 0,3811 e 0,1888 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para cobre em B7, B15 e B30, respectivamente.

Nestes corpos de prova a análise de EDS mostrou a presença de carbono e oxigênio, correspondendo a 3,44, 3,16 e 3,30% em peso de carbono e 5,53, 2,44 e 3,42% em peso de oxigênio para o chumbo; e 11,72, 1,21 e 17,65% em peso de carbono e 2,45, 0,76, 1,54% em peso de oxigênio para o cobre; os quais podem estar relacionados a compostos aderidos à superfície após o procedimento de limpeza, como já mencionado.

Para aço carbono e aço inoxidável nas misturas B15 e B30, as regiões ao redor do formador não apresentaram oxidação e/ou corrosão, porém, nas regiões de contato com os formadores foram observados pontos iniciais de oxidação, como mostra as micrografias da Figura 5.10 (a) e (b).

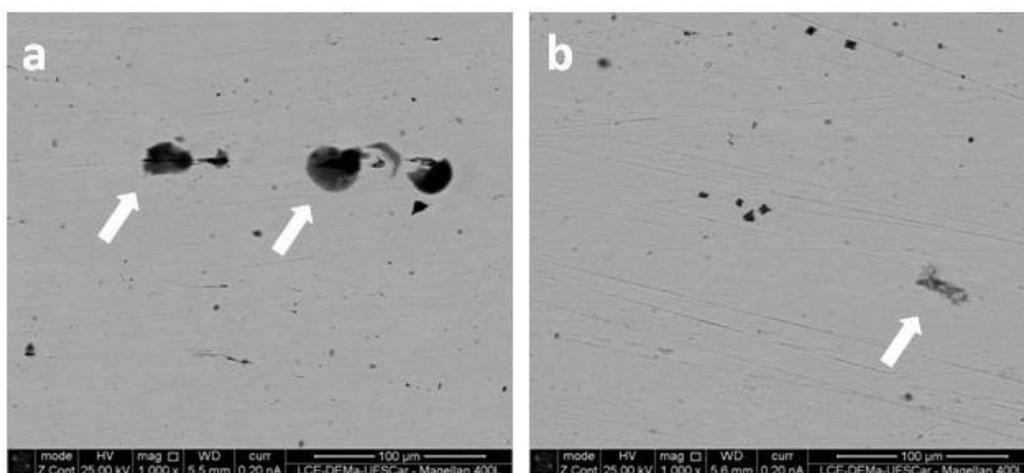


Figura 5.10 MEV do aspecto superficial dos corpos de prova de aço carbono em (a) e aço inoxidável em (b), ambos em contato com misturas B30 no ensaio de corrosão por frestas.

Como mencionado por Haseeb *et al.* [15] , aço carbono e aço inoxidável são materiais sugeridos para utilização com biodiesel. A resistência destes aços, segundo Singh *et al.* [18] ainda não é muito clara e há divergência nos dados.

Quanto à resistência à corrosão do aço inoxidável, o mecanismo de proteção contra corrosão para aços inoxidáveis não é o mesmo para a maioria dos outros metais. A proteção do aço inoxidável está relacionada com a formação de um filme passivo de Cr_2O_3 sobre sua superfície, a qual é função da espessura da camada de óxido, da sua continuidade, da sua coerência e adesão ao metal. Além disso, a presença de oxigênio é essencial para que este tipo de aço continue sendo resistente à corrosão. Quando o material está em um ambiente com fluxo de massa e sua superfície não é mantida livre de depósitos, pode surgir uma região empobrecida em oxigênio, a qual terá característica anódica em relação à região com maior teor de oxigênio, podendo levar ao início de oxidação do material [87].

Análises de EDS mostraram que os pontos destacados na Figura 5.10 (a) e (b) exibiram teores de oxigênio, correspondendo a 4,96 e 6,61% em peso para aço carbono e aço inoxidável, respectivamente, indicando que nestes pontos ambos os materiais apresentaram oxidação. Como se observa, os pontos de oxidação formados foram pequenos, devido também pelo tempo de exposição não ser mais prolongado. No entanto, o material apresentou-se resistente em todas as formas de contato com as misturas.

5.2.3 Ensaio de imersão parcial

A Figura 5.11 mostra as taxas de corrosão para os materiais já citados, os quais permaneceram em imersão parcial em contato com as três misturas e com a fase vapor. Aço carbono, aço inoxidável e alumínio não apresentaram alterações. Como mencionado anteriormente, chumbo

apresentou a formação de um produto de corrosão nas duas regiões (líquido e vapor), enquanto que o cobre apresentou a formação de uma película esverdeada apenas na região de contato com a mistura.

Este contato fez com que chumbo nas misturas B7 e B15 apresentassem diminuição na perda de massa, apenas apresentando elevação na mistura B30, quando comparado com os ensaios de imersão total e por frestas. Para cobre ocorreu um aumento de perda de massa quando comparado com os ensaios de imersão total e por frestas.

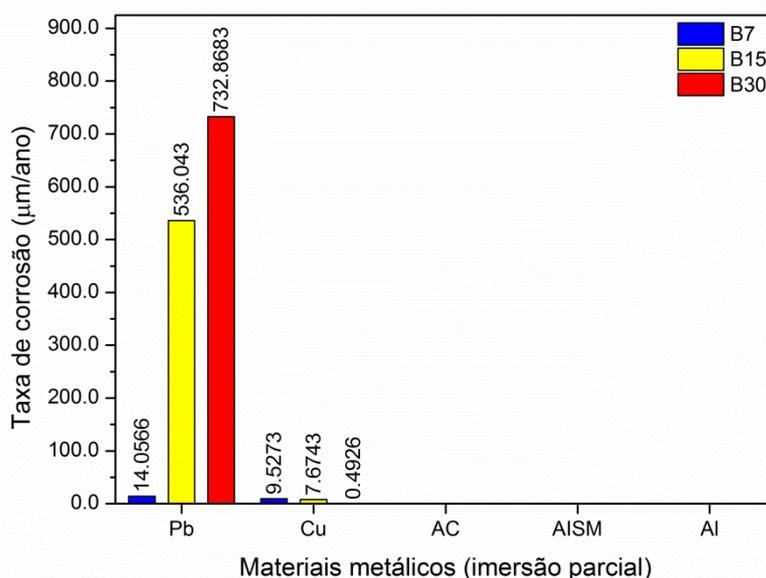


Figura 5.11 Taxa de corrosão para os materiais em imersão parcial nas misturas B7, B15 e B30.

As micrografias de MEV da Figura 5.12 (a), (b) e (c) mostram regiões dos corpos de prova de chumbo que estavam em contato com as três misturas, apresentando maior corrosão com a elevação no percentual de biodiesel. Como mencionado anteriormente por Groysman [98], o chumbo não é resistente na presença de ácidos orgânicos, e pelas micrografias pode-se notar o efeito corrosivo que cada mistura causou ao material, com reflexo nas taxas de corrosão, correspondendo a 14,0566, 536,0430 e 732,8683 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para B7, B15 e B30, respectivamente.

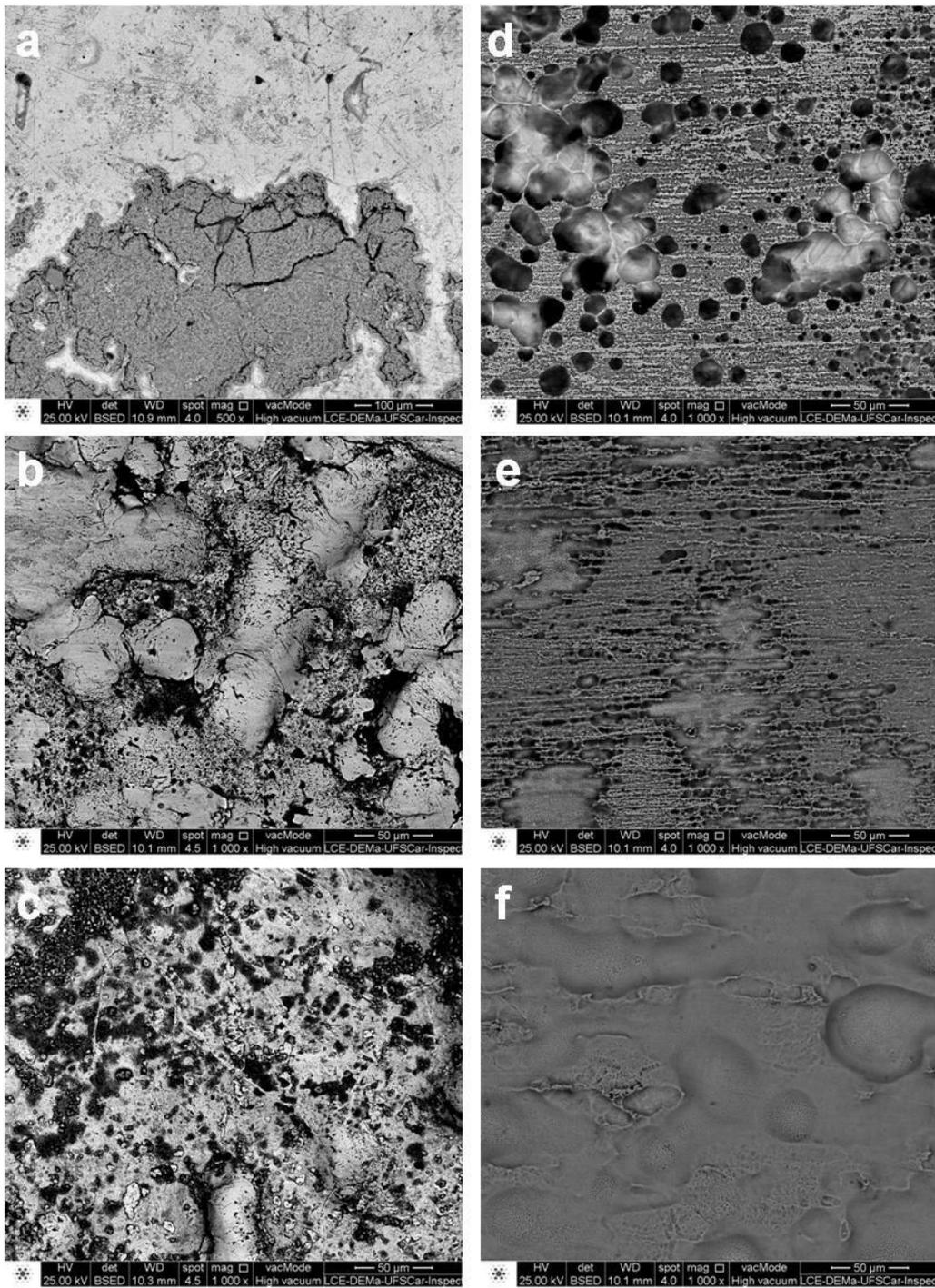


Figura 5.12 MEV do aspecto superficial dos corpos de prova de chumbo em (a), (b) e (c) e de cobre em (d), (e) e (f), ambos apenas em contato com as misturas B7 em (a) e (d), B15 em (b) e (e) e B30 em (c) e (f), no ensaio de imersão parcial.

Situação semelhante é verificada para os corpos de prova de cobre, porém com efeito contrário ao visto para o chumbo. As micrografias de MEV da Figura 5.12 (d), (e) e (f) mostram regiões dos corpos de prova de cobre com níveis de corrosão que foram diminuindo com o aumento no percentual de biodiesel.

Como já mencionado, o cobre apresenta corrosão quando em contato com meio contendo oxigênio e a presença de compostos ácidos que podem levar ao processo corrosivo. Pelas micrografias pode-se notar o efeito corrosivo que cada mistura causou, com reflexo nas taxas de corrosão, correspondendo a 9,5273, 7,6743 e 0,4926 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para B7, B15 e B30, respectivamente. Esse comportamento pode estar relacionado com a formação de uma película de óxido que permite proteger o material de um efeito corrosivo mais intenso. Na região acima do contato com as misturas (fase vapor) o material não apresentou corrosão.

Nestes corpos de prova a análise de EDS mostrou a presença de carbono e oxigênio, correspondendo a 3,98, 3,13 e 3,81% em peso de carbono e 7,54, 4,24 e 5,87% em peso de oxigênio para o chumbo; e 12,75, 9,88 e 1,87% em peso de carbono e 5,21, 4,52 e 1,33% em peso de oxigênio para o cobre; os quais podem estar relacionados a compostos aderidos à superfície após o procedimento de limpeza, como já mencionado.

Também verificou-se por EDS a presença de 0,04% em peso de fósforo no corpo de prova de chumbo em contato com mistura B7, que pode estar relacionado com atividade microbológica, uma vez que o biodiesel é susceptível a degradação por microrganismos e pode ter contribuído com o desgaste dos corpos de prova de chumbo.

5.2.4 Ensaios de contato em fase vapor

No ensaio de contato em fase vapor ocorreu a condensação de uma fração das misturas de combustíveis nos corpos de prova que

estavam suspensos. Esse contato fez com que o aço carbono e aço inoxidável apresentassem um comportamento diferente em relação às imersões total, parcial e por frestas.

A taxa de corrosão (Figura 5.13) mostra que o chumbo, mesmo sem o contato direto com as misturas de combustíveis, apresentou considerável taxa de corrosão, uma vez que, nos materiais onde ocorreu a formação de produto de corrosão, como já mostrado na Figura 5.4, a degradação foi maior. Para o cobre houve pequena taxa de corrosão em comparação com os ensaios de imersão com contato direto ou parcial com as misturas. Porém, ressalta-se que neste tipo de ensaio, chumbo apresentou os menores valores de taxas de corrosão quando comparadas com as taxas dos ensaios de imersão total, parcial e corrosão por frestas.

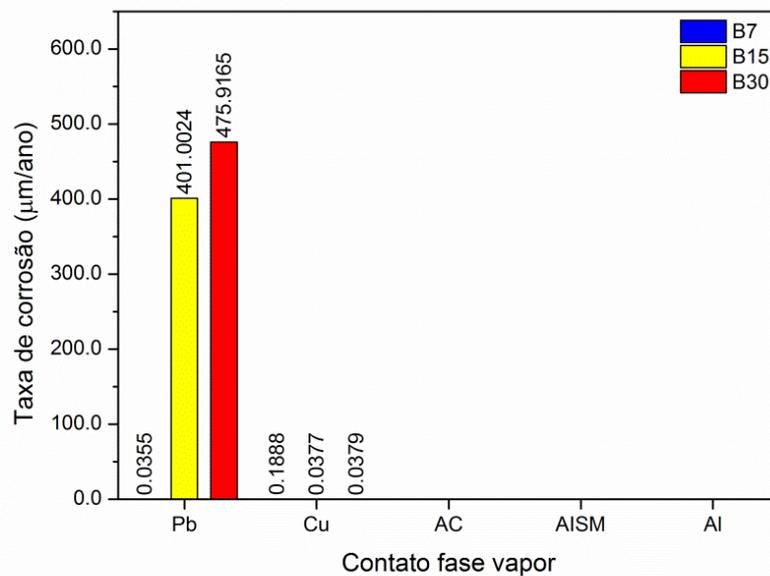


Figura 5.13 Taxa de corrosão para cobre em contato com fase vapor nas misturas B7, B15 e B30.

As micrografias de MEV da Figura 5.14 (a), (b) e (c) mostram regiões dos corpos de prova de chumbo que estavam em contato com a fase vapor. Nota-se que o aumento da corrosão ocorreu conforme a elevação no percentual de biodiesel (assim como visto para outros

ensaios), com taxas de corrosão correspondendo a 0,0355, 401,0024 e 475,9165 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para B7, B15 e B30, respectivamente.

Para o cobre, as micrografias da Figura 5.14 (d), (e) e (f) mostram que na fase vapor os corpos de prova não apresentaram alterações significativas, e levando-se em consideração os dados de taxa de corrosão para o cobre (0,1888, 0,0377 e 0,0379 $\mu\text{m}/\text{ano}$ em contato com as misturas B7, B15 e B30), pode-se verificar que em todas as misturas há uma gradual diminuição conforme ocorre a elevação no percentual de biodiesel. Este aspecto vai de encontro com o mencionado para os ensaios de imersão total, parcial e de corrosão por frestas.

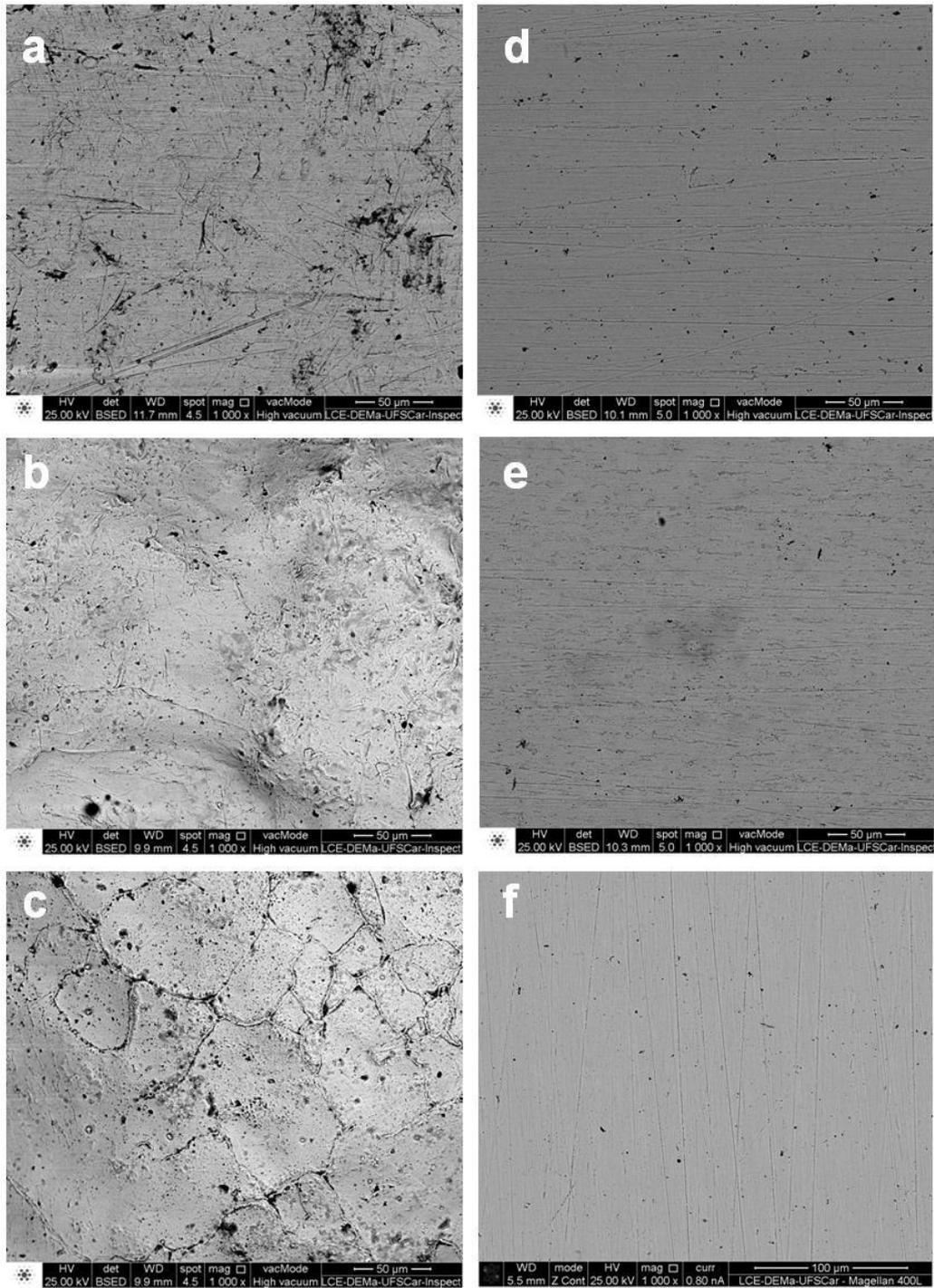


Figura 5.14 MEV do aspecto superficial dos corpos de prova de chumbo em (a), (b) e (c) e de cobre em (d), (e) e (f), ambos em contato com as misturas B7 em (a) e (d), B15 em (b) e (e) e B30 em (c) e (f), no ensaio de contato em fase vapor.

Apesar dos ensaios de contato direto com as misturas terem causado consideráveis taxas de corrosão em chumbo e cobre, principalmente pelo contato com o biodiesel, a fase vapor possivelmente continha presença de água que evaporou da mistura binária (uma vez que o biodiesel é mais higroscópico que o diesel) e alguns compostos vindos de frações leves do diesel que poderiam estar em maior concentração do que se estivessem na região de contato direto com os demais corpos de prova na mistura. Embora o aço carbono não tenha apresentado perda de massa e taxa de corrosão, foi verificado que nesta condição de ensaio, para a mistura B7, o material exibiu corrosão conforme mostram as micrografias de MEV da Figura 5.15 (a) e (b).

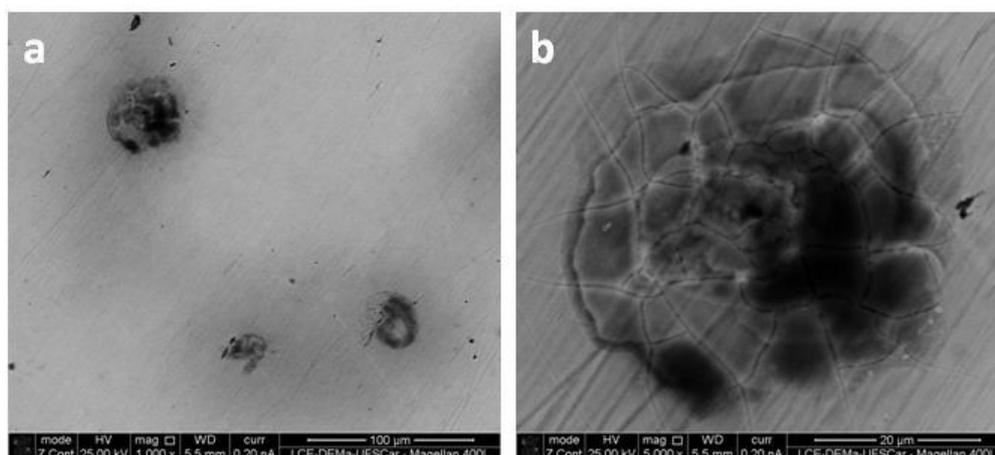


Figura 5.15 MEV da superfície do aço carbono em (a) e (b) em contato com a fase vapor na mistura B7.

A figura acima mostra a região restrita da seção da superfície analisada, com pontos iniciais de corrosão. A ocorrência dessas regiões pode estar relacionada à presença de água (uma vez que o biodiesel é aproximadamente 30 vezes mais higroscópico que o diesel [42]) e de compostos voláteis provenientes da mistura, principalmente os de cadeias curtas que evaporaram e condensaram no material.

Os compostos condensados podem ter reagido com a superfície do material que estava exposto a uma região rica em oxigênio, condição esta muito diferente da condição na qual estavam os materiais imersos,

mostrando que o contato direto protegeu o material, possivelmente por ser um ambiente com baixo teor de oxigênio. A Tabela 5.1 mostra a análise de EDS do aço carbono.

Tabela 5.1 Composição química (% em peso) da matriz e da região de corrosão para o aço carbono em contato com fase vapor em mistura B7.

Elemento	Composição (% em peso)	
	Matriz	Região de corrosão
C	10,86	5,56
O	4,95	30,25
Cr	0,83	0,73
Fe	83,28	63,28

Pelo EDS observa-se que há uma elevada concentração de oxigênio na região de corrosão, onde se sugere haver maior concentração de compostos oxigenados aderidos à superfície do metal [16]. Tanto a região da matriz quanto do óxido também apresentaram carbono, podendo estar relacionado à presença de compostos orgânicos que, segundo Hu *et al.* [97], podem ser óxidos ou sais de ácidos graxos que permaneceram aderidos após o procedimento de limpeza.

Para o aço carbono na mistura B15 foi observada a ocorrência de condensação da mesma forma como ocorrido para a mistura anterior. Neste percentual de mistura o aço carbono não sofreu alterações significativas. No entanto, a condição que se mostrou mais agressiva ao aço carbono foi o contato com a fase vapor da mistura B30, como mostram as micrografias da Figura 5.16 (a), (b) e (c).

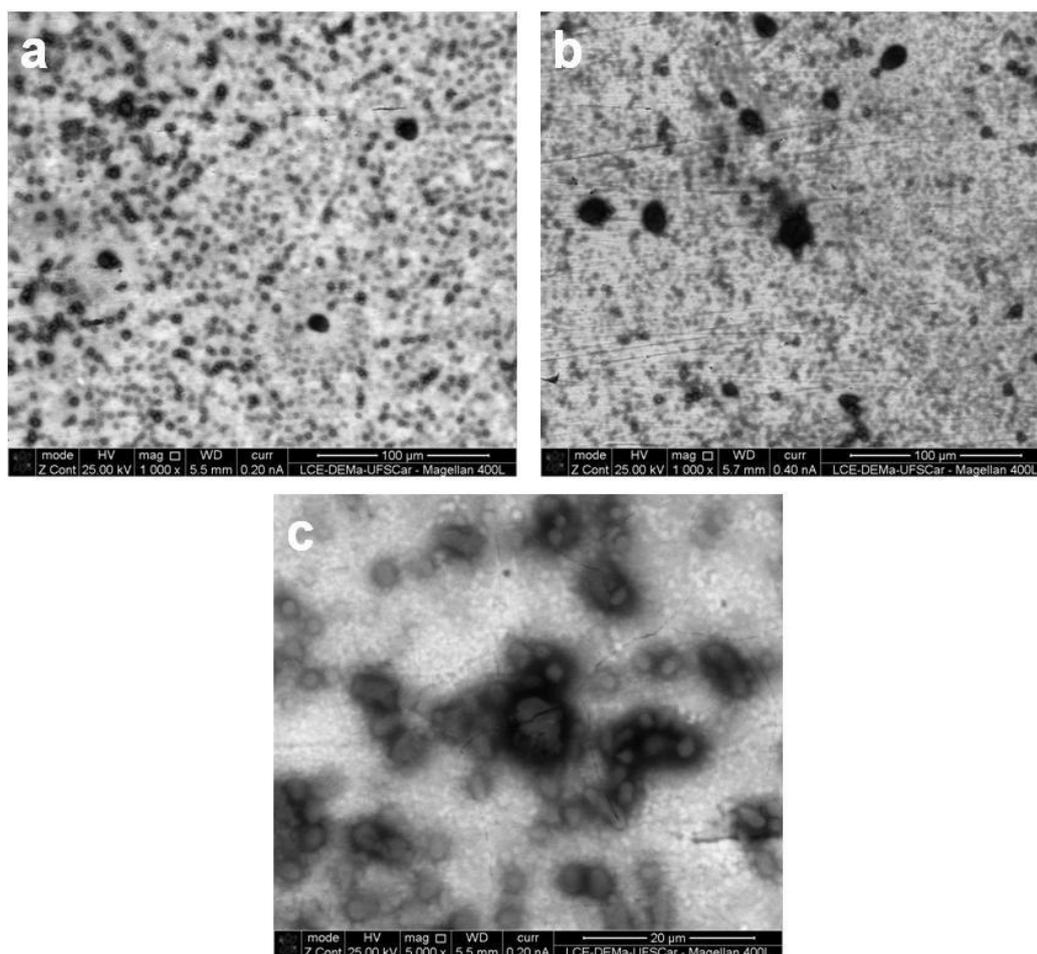


Figura 5.16 MEV da superfície do aço carbono em contato com fase vapor em B30.

As micrografias mostram a presença de numerosos pontos de oxidação no aço carbono, fato este que não ocorreu para nenhum outro corpo de prova deste material em contato direto ou parcial com as misturas B7, B15 e B30. Acredita-se que a ocorrência de corrosão do aço carbono esteja relacionada com a condensação de água e de frações leves de compostos presentes na mistura de combustíveis; e o aço carbono por estar em uma região com maior quantidade de oxigênio esteve exposto a uma atmosfera oxidante atacando o material, levando à formação de produto (ou produtos) de corrosão.

Esse produto (ou produtos) sobre a superfície do corpo de prova na fase vapor poderia estar em maior concentração do que se estivesse na mistura em contato com os demais corpos de prova, e o contato direto

com a própria mistura atuou como uma proteção, evitando ou dificultado a corrosão deste material.

A análise de EDS (Tabela 5.2) mostrou que nesse material estavam presentes variados percentuais de carbono e oxigênio atribuídos a compostos aderidos à superfície, como já mencionado por Hu *et al.* [97].

Tabela 5.2 Composição química (% em peso) da matriz e região de corrosão para o aço carbono em contato com fase vapor em mistura B30.

Elemento	Composição (% em peso)	
	Matriz	Região de corrosão
C	10,86	43,00
O	4,95	26,52
Si	0,33	-
Cr	0,83	0,24
Fe	82,88	29,98

Devido à ocorrência de corrosão neste corpo de prova, foi realizado mapeamento químico (Figura 5.17) onde se observa em (a) a região de corrosão, em (b) a presença de ferro, em (c) cromo e em (d) silício. Em (e) e (f) é possível verificar a maior concentração de carbono e a presença de oxigênio disperso por toda a região do óxido, respectivamente, indicando que o material apresentou corrosão.

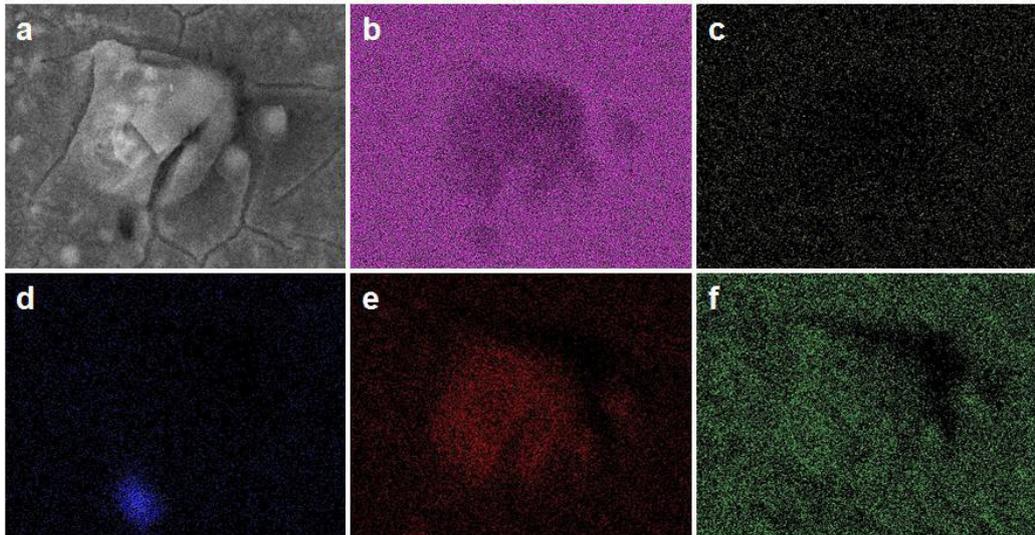


Figura 5.17 Mapeamento químico por EDS. Em (a) região de corrosão, em (b) ferro, em (c) cromo, em (d) silício, em (e) carbono e em (f) oxigênio.

O aço inoxidável em contato com a fase vapor na mistura B30 apresentou na superfície poucas regiões com aspecto de oxidação. Nas micrografias da Figura 5.18 (a) e (b) observam-se a presença de uma região com início de oxidação, além da presença de carbonetos de titânio, comuns nesse material.

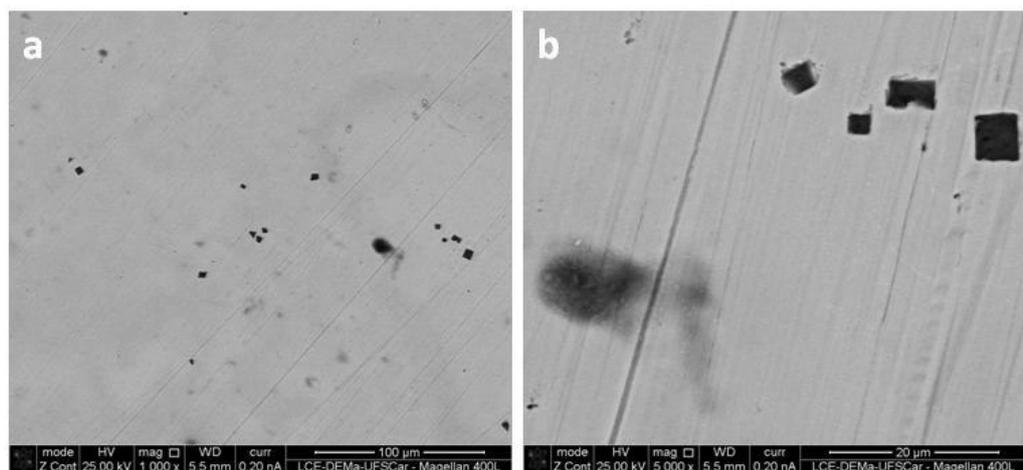


Figura 5.18 MEV da superfície do aço inoxidável na mistura B30 em fase vapor.

Pelo EDS, mostrado na Tabela 5.3, foi verificada a presença de oxigênio na região de oxidação que pode estar relacionado à formação de óxidos, e também carbono que pode pertencer a compostos que permaneceram aderidos após procedimento de limpeza. Pode-se notar que a extensão da oxidação foi relativamente pequena, uma vez que a superfície do material não apresentou alterações como as observadas nas micrografias para o aço carbono da Figura 5.16 (a), (b) e (c).

Tabela 5.3 Composição química (% em peso) da matriz e ponto de oxidação para o aço inoxidável em contato com fase vapor em mistura B30.

Elemento	Composição (% em peso)	
	Matriz	Ponto de oxidação
C	-	18,17
O	-	13,94
Si	0,39	2,15
Cr	12,14	8,09
Mo	3,37	-
Mn	0,67	-
Ni	5,41	-
Fe	78,01	56,69

Uma razão para este comportamento, como mencionado na literatura [87], consiste no fato que o aço inoxidável tende a ser mais resistente ao processo corrosivo em virtude da formação de filme passivo, protegendo o material. Outra razão pode estar relacionada com o período de exposição do aço inoxidável nas misturas diesel/biodiesel, não havendo tempo suficiente para a ocorrência de um ataque corrosivo mais severo.

5.2.5 Avaliação do alumínio processado por ECA em contato com B7, B15 e B3

Após o término dos ensaios de imersão e de contato em fase vapor, todos os corpos de prova foram limpos e pesados, sendo

observado neste material um pequeno ganho de massa, mostrado na Figura 5.19, sendo que o mesmo não ocorreu para as amostras não processadas por ECA.

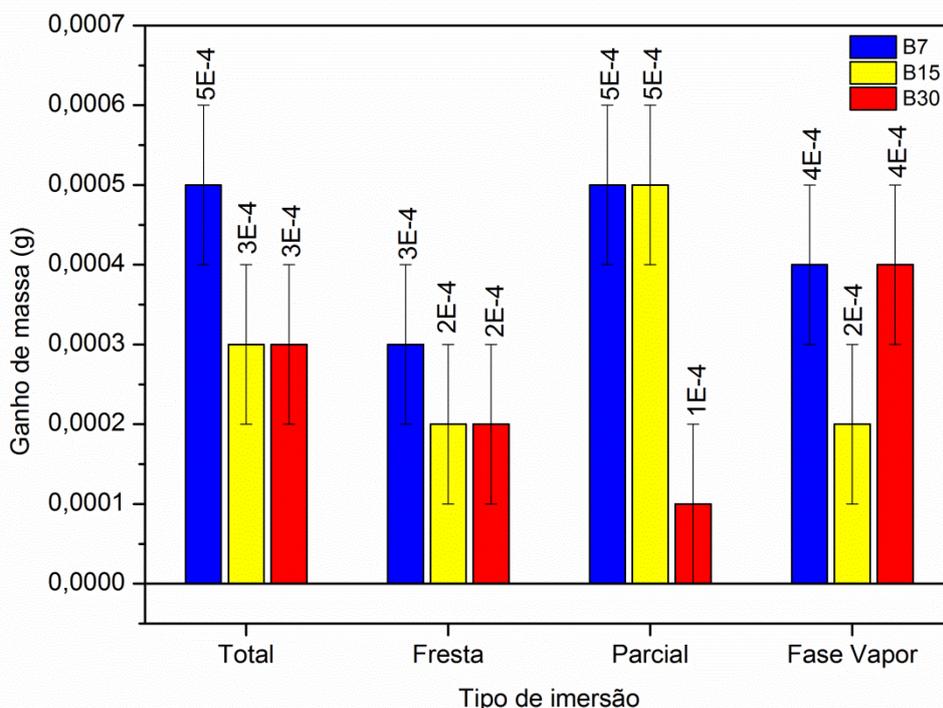


Figura 5.19 Ganho de massa para alumínio AA6061 processado por ECA.

Segundo a literatura, sabe-se que a resistência destes materiais é primariamente controlada pela sua microestrutura. Além disso, outra área voltada à materiais nanoestruturados de alumínio concentra-se na melhoria de suas propriedades físicas e químicas, dentre elas a melhoria da resistência à corrosão [102]. Uma característica importante para o alumínio processado por ECA está na gradativa redução do tamanho de grão, a partir de tamanhos de grãos maiores, chegando-se a atingir escala sub-micrométrica ou até mesmo nanométrica, conforme o número de passes.

Segundo Saji [104], os contornos de grão favorecem a difusão mais rápida de íons passivadores do interior do material para a superfície,

o que pode promover a formação de uma camada protetora mais efetiva. A formação de filmes de óxidos protetores como Al_2O_3 podem permitir que o material apresente resistência em ambientes corrosivos. O rápido crescimento do filme passivo pode favorecer a proteção do material, evitando a ocorrência de corrosão mesmo em ambientes mais propensos à sua ocorrência. No entanto, os efeitos de tamanho de grão e da deformação plástica severa sobre o material ainda precisam ser melhor estudados para que se possa entender melhor a relação entre o material deformado plasticamente e sua resistência à corrosão em contato com combustíveis, por exemplo.

5.2.6 Determinação do teor de elementos metálicos em B7, B15 e B30

A presença de elementos metálicos nas três misturas foi avaliada segundo a norma ASTM D6595.23614 [94]. Os dados mostrados na Tabela 5.4 são para aço inoxidável, alumínio sem processamento por ECA, cobre e chumbo, pois para os demais não foram encontrados elementos nas misturas.

Tabela 5.4 Presença de elementos metálicos nos materiais em contato com as misturas de combustíveis.

Elementos metálicos (ppm)	Misturas após contato com os materiais											
	Aço inoxidável			Alumínio*			Cobre			Chumbo		
	B7	B15	B30	B7	B15	B30	B7	B15	B30	B7	B15	B30
Cu							32	13	5			
Pb										327	432	690
Mo			1									
Si						58						

* Alumínio sem processamento por ECA

Pelos dados da tabela anterior verifica-se que o cobre em contato com B7, B15 e B30 apresentou diminuição na concentração em ppm com

o aumento no percentual de biodiesel, comportamento contrário apresentado pelo chumbo, que se mostrou o material mais reativo em ambas as misturas diesel/biodiesel.

O teor de elementos metálicos de chumbo e cobre corroboram com os valores das taxas de corrosão e com as micrografias de MEV, mostrando que ocorreu maior ou menor ataque corrosivo de acordo com o tipo de metal exposto a uma determinada mistura. O mesmo ocorre para aço inoxidável com 1 ppm de Mo, e alumínio com 58 ppm de Si, que, embora apresentaram elementos de liga em solução, ambos os materiais apresentaram-se resistentes.

5.3 Avaliação do B100 e das misturas B7, B15 e B30 em contato com os materiais metálicos

As análises realizadas nas amostras de biodiesel e com as misturas contendo diesel foram: i) estabilidade oxidativa a 110 °C (Rancimat), apenas para o biodiesel, ii) massa específica a 20 °C, iii) viscosidade cinemática a 40 °C, iv) análise de cor ASTM, apenas para amostras de diesel, e v) teor de metais nas misturas.

5.3.1 Estabilidade oxidativa a 110 °C para o biodiesel

Na determinação da estabilidade oxidativa a 110 °C, o biodiesel deve apresentar um período de indução de, no mínimo, 8 horas conforme especificado pela Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 [33]. A Figura 5.20 apresenta o resultado de Rancimat, conforme a [25], onde a amostra de biodiesel recebido apresentou resultado de 8,38 horas, com período de indução dentro do estabelecido.

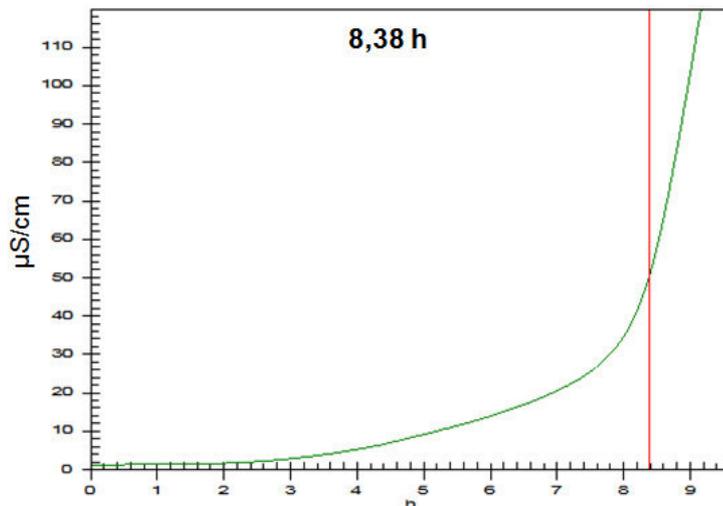


Figura 5.20 Estabilidade oxidativa a 110 °C do biodiesel recebido para o preparo das misturas com óleo diesel.

Com os ensaios de imersão em andamento, a estabilidade oxidativa do biodiesel foi novamente analisada. No estudo de Fazal *et al.* [19], o biodiesel de palma apresentou diminuição constante da estabilidade oxidativa com o passar do tempo, fato este atribuído a presença de moléculas insaturadas que podem ter reagido na presença de metais formando outras moléculas, como ácidos orgânicos, aldeídos, ésteres, cetonas, peróxidos e alcoóis; podendo ter contribuído com o aumento da polaridade do biodiesel. Estas moléculas recém-formadas contribuíram para o aumento da condutividade e, por consequência, na diminuição do período de indução.

Os resultados da Figura 5.21 mostram que a estabilidade oxidativa apresentou diminuição, de 7,64 e 6,93 horas para o biodiesel com 5 e 10 meses de armazenamento refrigerado, respectivamente.

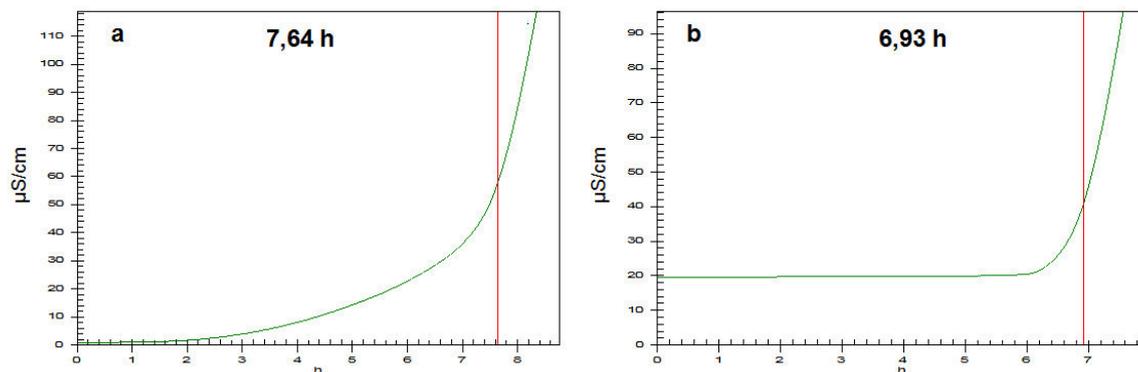


Figura 5.21 Estabilidade oxidativa do biodiesel sem o contato com os materiais metálicos em (a) após 5 meses e em (b) após 10 meses de armazenamento.

Os resultados mostram que a estabilidade oxidativa ficou cerca de uma hora (para o período de dez meses) abaixo do valor mínimo exigido pela resolução. Realizou-se, então, o mesmo ensaio para as amostras de biodiesel (B100 sem a presença de diesel) que foram mantidas em contato por 2160 h a 50 °C com as amostras de aço carbono, aço inoxidável, alumínio, chumbo e cobre após 10 meses de recebimento do biodiesel e os resultados são mostrados na Figura 5.22.

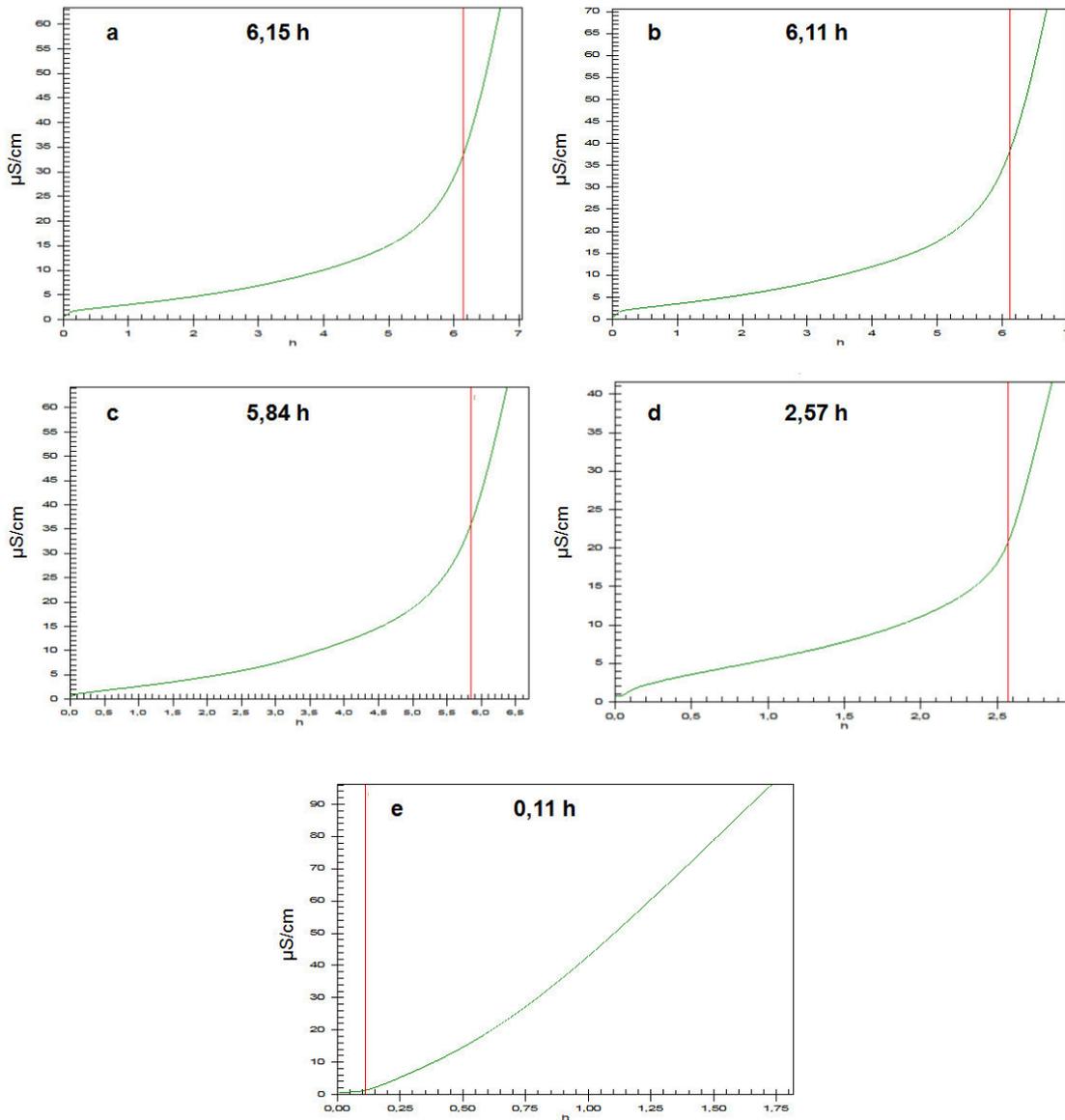


Figura 5.22 Estabilidade oxidativa para as amostras de biodiesel em contato por 2160 h com (a) aço carbono, (b) aço inoxidável, (c) alumínio, (d) chumbo e (e) cobre.

Estes resultados, comparados com os resultados das análises do biodiesel em 5 e 10 meses, mostraram que a estabilidade oxidativa apresentou diminuição com a exposição a determinados materiais metálicos (Figura 5.23). Os períodos de indução do biodiesel em contato com aço carbono (6,15 h), aço inoxidável (6,11 h) e alumínio (5,84 h)

quando comparados com o período de indução do biodiesel recebido (8,39 h), mostram que o decréscimo da estabilidade oxidativa não afetou de forma significativa os mesmos, e os menores tempos foram verificados para o chumbo (2,57 h) e cobre (0,11 h), sendo estes os que mais apresentaram interação nas três misturas diesel/biodiesel.

Além disso, a diminuição da estabilidade oxidativa do biodiesel em contato com aço carbono, aço inoxidável e alumínio está mais relacionada com a oxidação do próprio biodiesel do que com o contato com os materiais citados. Isso pode ser notado ao verificar a estabilidade oxidativa do biodiesel em contato com chumbo e cobre, os quais degradaram o biodiesel ainda durante o período de ensaio, que, por consequência, levou à baixa estabilidade.

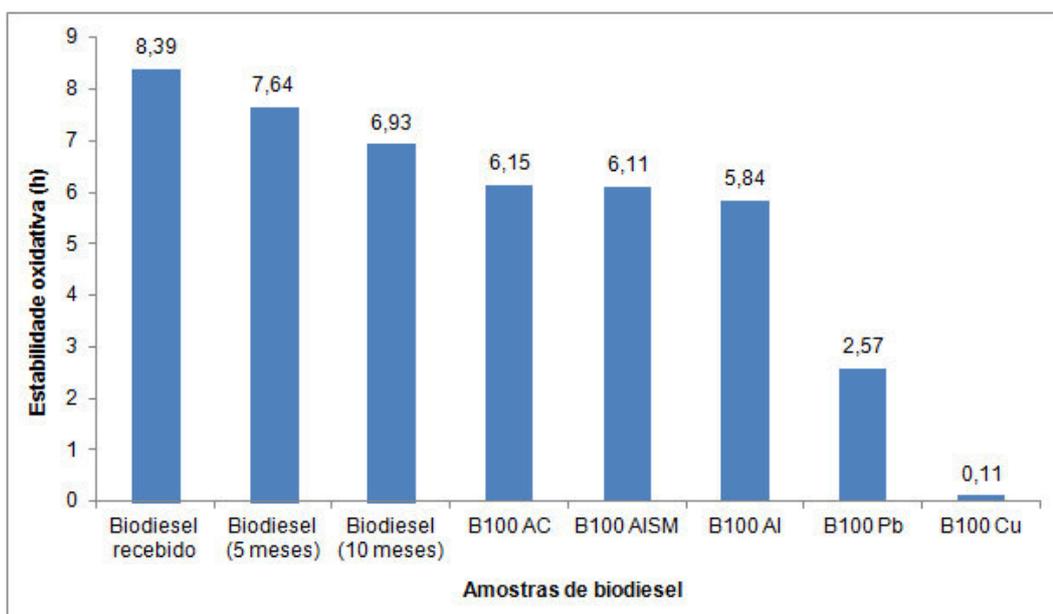


Figura 5.23 Estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel com e sem contato com os diferentes materiais metálicos por 2160 h.

Os resultados de Fazal *et al.* [19] comparando o cobre com aço baixo carbono mostraram que o aço baixo carbono não agiu como um catalisador que pudesse favorecer reações de oxidação em comparação com o cobre, que apresentou uma significativa taxa de corrosão. Com os dados da figura acima, verifica-se que os dois tipos de aço e o alumínio

não são reativos (a exemplo do cobre) e são materiais, assim como mencionado anteriormente, sugeridos para aplicações em contato com biodiesel e misturas diesel/biodiesel.

5.3.2 Massa específica a 20 °C

A determinação da massa específica das amostras de biodiesel (Figura 5.24) mostrou que os resultados estiveram muito próximos e ficaram dentro do estipulado na especificação, que compreende a faixa de 0,8500 a 0,9000 g/cm³.

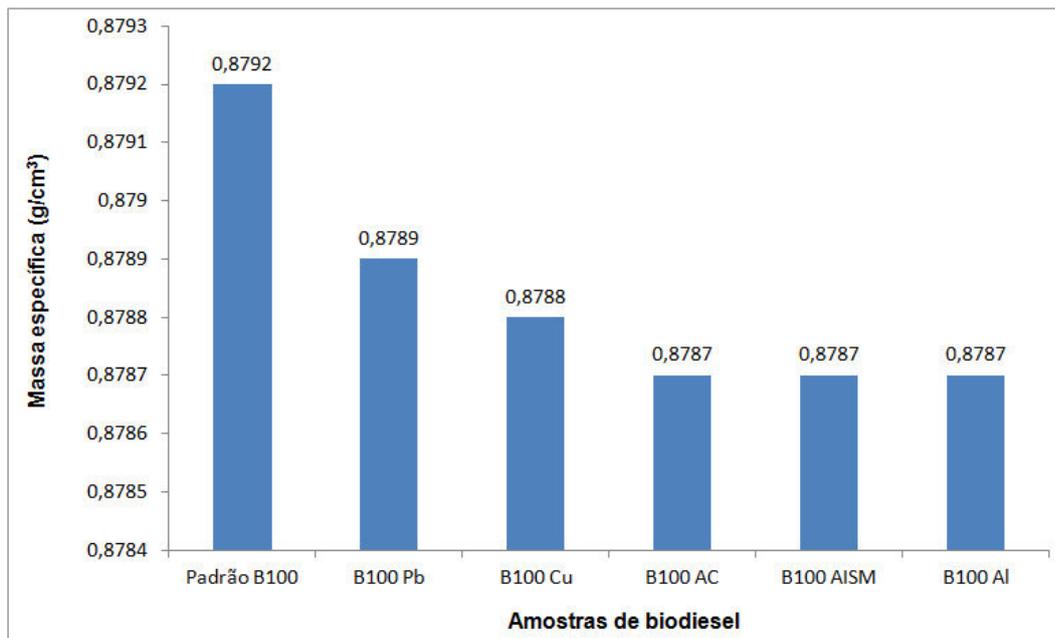


Figura 5.24 Massa específica das amostras de biodiesel em contato com os materiais metálicos em imersão total.

Porém, observa-se que a interação dos materiais com o biodiesel causou pequena diminuição da massa específica. Segundo Lôbo *et al.* [32] a massa específica do biodiesel possui relação direta com a estrutura molecular de suas moléculas. Dessa forma, se o comprimento das cadeias carbônicas dos alquilésteres for maior, também será maior a sua

massa específica, porém, este valor decrescerá com a maior quantidade de insaturações presentes na molécula. Há também a influência causada por impurezas que podem alterar a densidade do biodiesel como, por exemplo, a presença de álcool. Para as misturas B7, B15 e B30, a massa específica de cada amostra também foi analisada e o resultado mostrado na Figura 5.25.

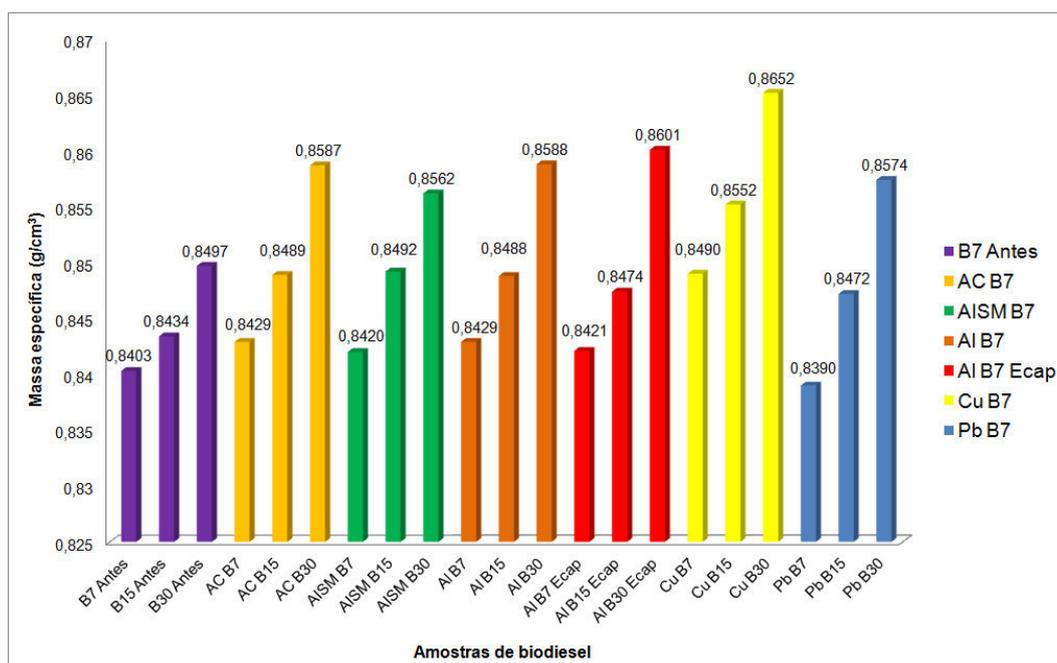


Figura 5.25 Massa específica (g/cm^3) das misturas antes e após contato com os materiais metálicos.

Na Resolução ANP nº 30, de 23.06.2016 [105] que dispõe sobre a especificação de óleo diesel BX contendo em sua composição uma porcentagem de biodiesel, consta que a massa específica para o diesel S10 (que foi utilizado neste trabalho) apresenta os limites de 0,8178 a 0,8650 g/cm^3 . Os resultados obtidos mostraram que aço carbono, aço inoxidável e alumínio apresentaram valores de massa específica dentro dos limites. Apenas a mistura B30 para o cobre foi quem apresentou valor acima do estipulado, correspondendo a 0,8652 g/cm^3 , que pode estar relacionado com a maior degradação da mistura binária.

Além disso, é notável que, para a maioria das amostras, em comparação com as amostras antes do ensaio (B7, B15 e B30 antes) houve uma tendência de elevação da massa específica de cada mistura em cada material, o mesmo sendo observado por Fazal *et al.* [16]. Esse aumento está relacionado com a quantidade de biodiesel em cada mistura e pode ter relação com alterações principalmente no biodiesel, no qual reações de polimerização da cadeia carbônica podem ter originado compostos com maior número de insaturações (Yaakob *et al* 2014) [34].

No entanto, os resultados para aço carbono, aço inoxidável e alumínio (com e sem ECA) mostram aumentos proporcionais de massa específica dentro dos limites estabelecidos, não havendo discrepâncias nestes resultados que possam prejudicar ou impedir a utilização destes materiais em aplicações que façam uso de biodiesel na forma pura ou em misturas com óleo diesel.

5.3.3 Viscosidade cinemática a 40 °C

A determinação da viscosidade cinemática a 40 °C das amostras de biodiesel (Figura 5.26) mostrou que, mesmo em contato com diferentes materiais metálicos, os resultados ficaram dentro do estipulado na especificação do biodiesel, que compreende a faixa de 3,0 a 6,0 mm²/s. Como destacado na figura, o biodiesel (B100) apresentou viscosidade de 4,440 mm²/s. Segundo Lôbo *et al.* [32] comentam, a viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação. Isso pode ter causado o aumento da viscosidade exibido por aço carbono (B100 AC), aço inoxidável (B100 AISM) e chumbo (B100 Pb).

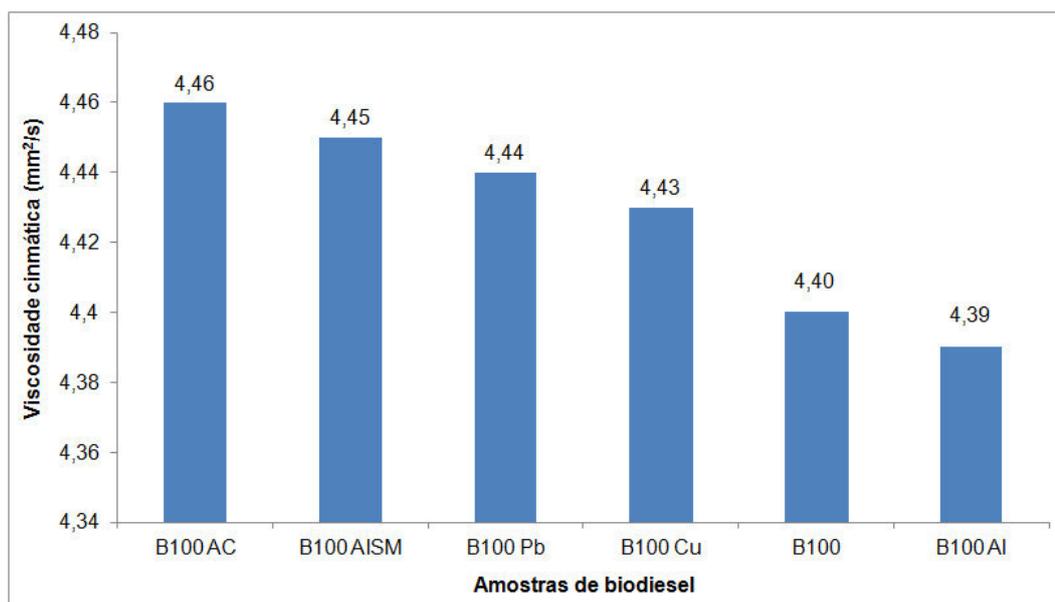


Figura 5.26 Viscosidade cinemática das amostras de biodiesel em contato com os materiais metálicos em imersão total.

Na Resolução ANP nº 30 para o óleo diesel [105] a viscosidade cinemática a 40 °C apresenta o limite de 1,9 a 4,1 mm²/s. Os resultados obtidos (Figura 5.27) mostraram que todas as amostras estiveram dentro dos limites fixados, sendo um indicativo de que a viscosidade não sofre alterações significativas pelo contato com os dois aços e alumínio.

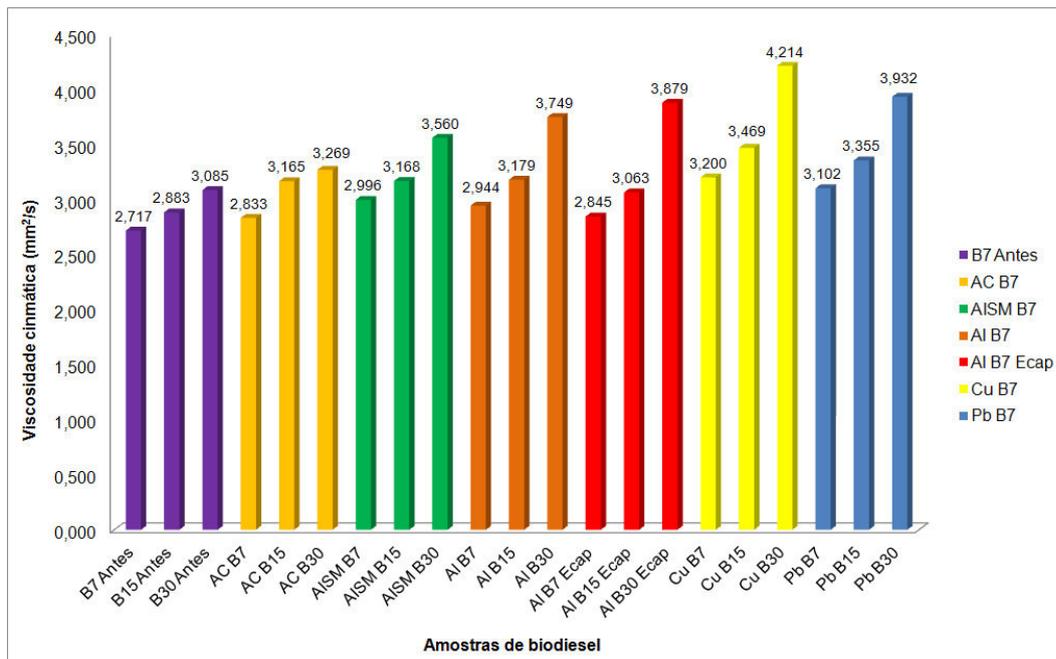


Figura 5.27 Viscosidade cinemática a 40 °C das misturas antes e após contato com os materiais metálicos.

No entanto, pelo menos duas razões possíveis para o aumento da viscosidade em todas as misturas podem estar relacionadas com a quantidade de biodiesel em cada uma delas, uma vez que os limites de viscosidade para o biodiesel são 3,0 a 6,0 mm²/s conforme resolução ANP [33]; e possivelmente pela ocorrência de reações de degradação do biocombustível, principalmente, como reações de isomerização, que segundo Yaakob *et al.* [34] ocorrem normalmente em regiões de duplas ligações, juntamente com a formação de produtos de elevado peso molecular. Além disso, os produtos poliméricos de oxidação secundária do biodiesel causam a formação de gomas solúveis e sedimentos insolúveis, resultando no aumento da viscosidade.

5.3.4 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (^1H e ^{13}C) da mistura B30 em contato com aço carbono em fase vapor

Dados da literatura sobre espectros de RMN ^1H de biodiesel e óleo diesel foram estudados por Monteiro *et al.* [106] e Portela *et al.* [107] que comparam esses espectros, identificando algumas regiões, como mostrado na Figura 5.28.

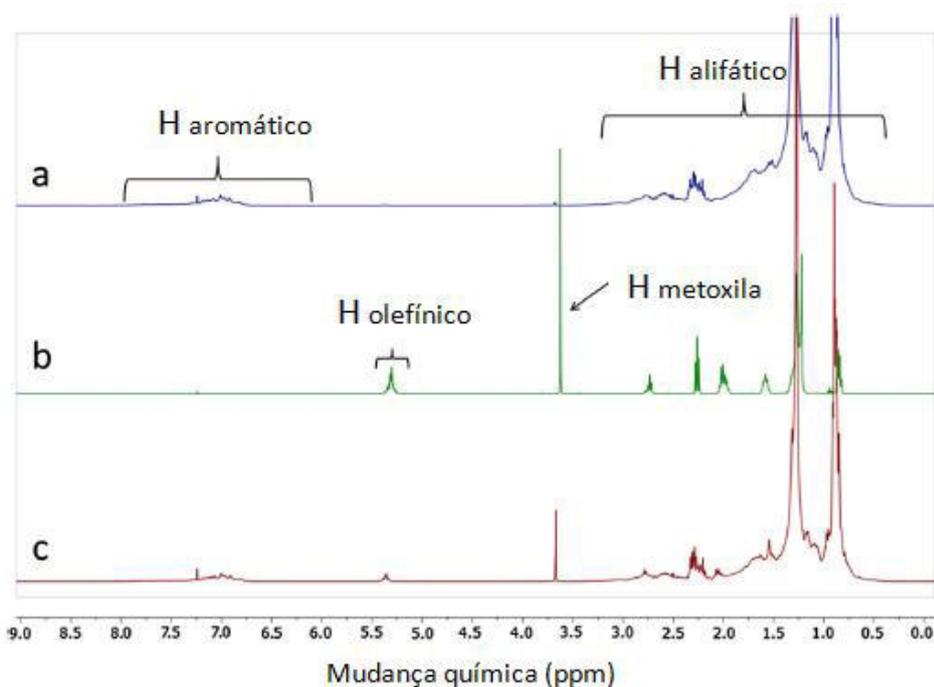


Figura 5.28 Espectros de RMN ^1H para (a) óleo diesel sem biodiesel, (b) biodiesel e (c) blend diesel/biodiesel. Portela *et al.* [2016] [107].

Observando-se a Figura 5.16 do aço carbono, na mistura binária B30, que apresentou corrosão, percebeu-se que era importante ao menos buscar saber se o líquido condensado no aço carbono na fase vapor continha composição semelhante ou igual à mistura em contato direto com os demais corpos de prova do mesmo frasco. Foram coletadas amostras da mistura B30 durante o ensaio e do líquido que condensou no

aço carbono suspenso na fase vapor. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 5.29.

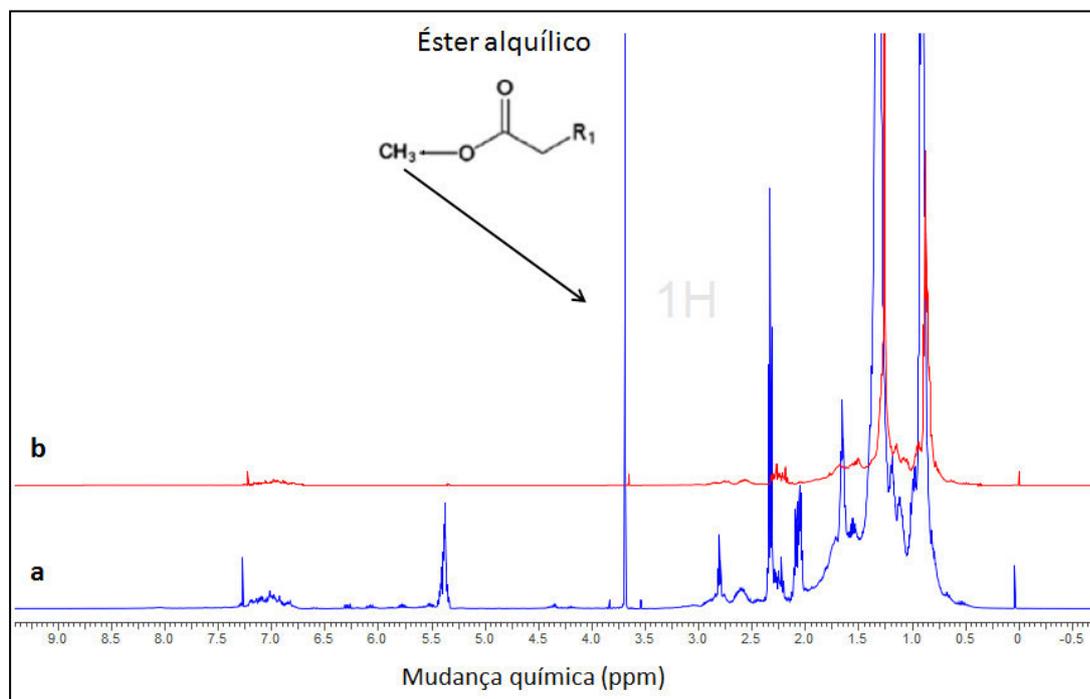


Figura 5.29 Espectros de RMN ^1H em (a) para a mistura B30 e em (b) para o líquido condensado.

No espectro de RMN ^1H da mistura B30 observa-se o sinal típico dos prótons metoxílicos produzidos ($\text{H}_3\text{C-O-CO-}$, em aproximadamente 3,66 ppm) [108]. Além disso, com base na Figura 5.28 tem-se de aproximadamente 0,7 a 3,0 ppm os prótons de compostos alifáticos e próximo a 5,4 ppm e na faixa de 6,7 a 7,3 ppm encontram-se os prótons de compostos olefínicos e aromáticos, respectivamente.

Ao analisar o espectro do líquido condensado no corpo de prova do aço carbono (Figura 5.29), o que mais chamou a atenção foi a pequena presença de ésteres alquílicos (biodiesel). O sinal dos prótons metoxílicos em 3,66 ppm é relativamente pequeno em comparação com os demais compostos, sendo na grande maioria compostos do óleo diesel.

Para o espectro de RMN ^{13}C , (Figura 5.30), a presença de ésteres alquílicos é verificada pela identificação dos picos 1 e 2, onde o pico 1 está relacionado com o carbono do éster ($-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, em aproximadamente 174 ppm) enquanto que o pico em 2 possui relação com o carbono metoxílico ($\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, em aproximadamente 51 ppm) [108].

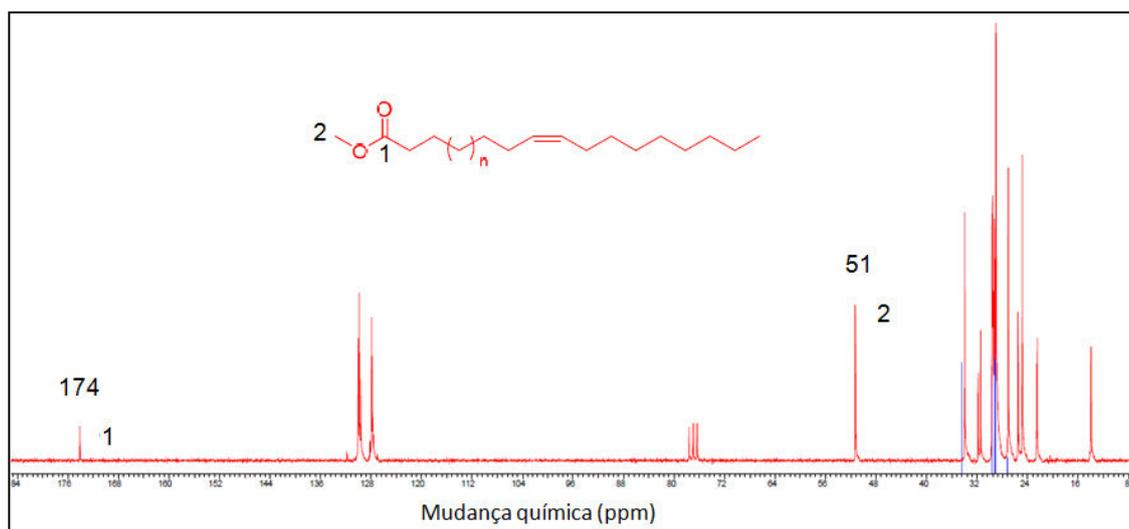


Figura 5.30 Espectro de RMN ^{13}C da transesterificação básica com metanol do óleo de soja [108].

Contudo, no espectro de RMN ^{13}C da mistura B30 e do líquido condensado (Figura 5.31) observou-se que no condensado não há presença de ésteres alquílicos e os picos em 51 e 174 ppm não foram detectados mesmo com a ampliação do sinal.

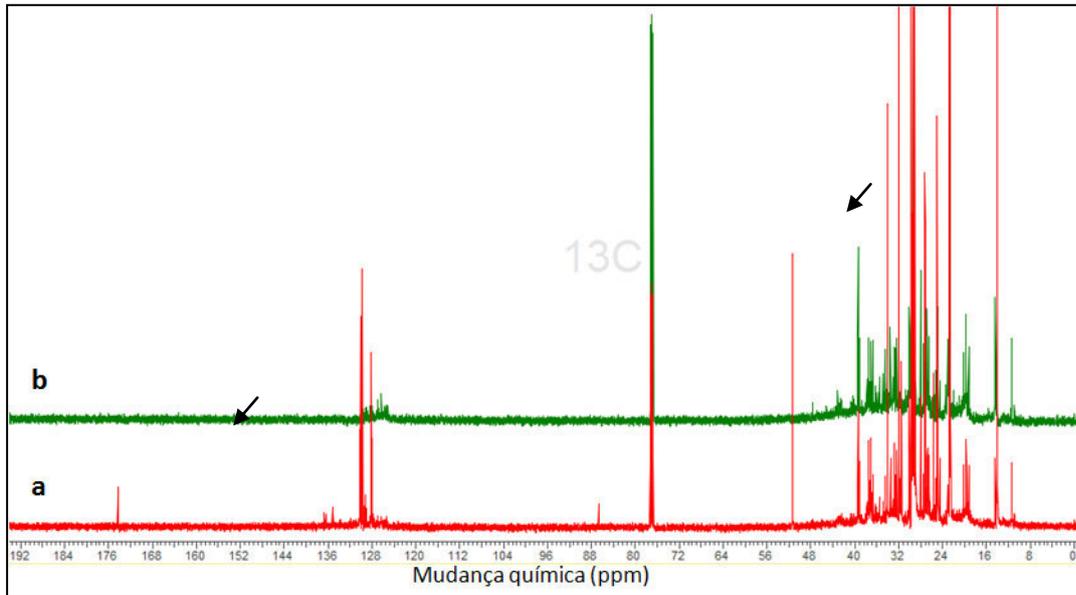


Figura 5.31 Espectros de RMN ^{13}C para a mistura B30 em (a) e para o condensado em (b).

Assim, com as informações de RMN ^1H e ^{13}C nota-se que o aço carbono em fase vapor apresentou corrosão, possivelmente devido a alguns compostos presentes no diesel que, por serem voláteis, condensaram na superfície do material e com a maior exposição ao ar e a presença de água (quanto maior a presença de biodiesel maior será a quantidade de água na mistura) possibilitaram o ocorrência de corrosão, e/ou podem ter favorecido o surgimento de célula de aeração diferencial. Para o aço inoxidável verificou-se apenas alguns pontos com início de oxidação como visto na Figura 5.18.

5.4 Determinação da corrosividade da lâmina de cobre em B7 e B100

A Figura 5.32 mostra as lâminas de cobre utilizadas no ensaio de corrosividade que foi realizado em triplicata, no qual as mesmas permaneceram em contato com a mistura B7 e biodiesel (B100) por 3 horas a 50 °C.

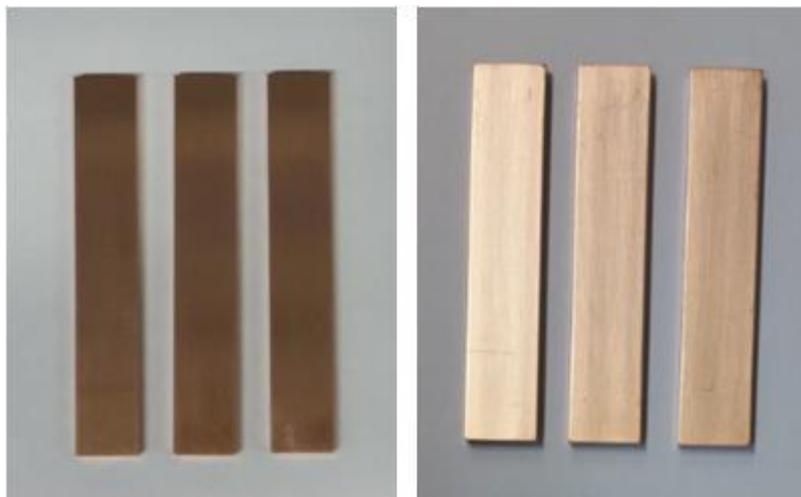


Figura 5.32 Lâminas de cobre do ensaio de corrosividade que permaneceram em contato com (a) B7 e (b) B100.

Pela comparação das lâminas de cobre com o padrão de corrosão ASTM verificou-se que ambas as lâminas foram classificadas como “1a”, semelhante ao da lâmina recém-polida. Como pode-se observar, o contato das lâminas com as amostras pelo tempo e temperatura estabelecidos não provocaram alterações nas mesmas.

Ressalta-se que, embora nos ensaios nos quais o cobre apresentou corrosão, os resultados obtidos neste ensaio, segundo Cursaru *et al.* [56] indicam apenas um pequeno desgaste provocado pelo contato com os combustíveis, como classificado acima. Além disso, este método não pode ser utilizado para se obter uma diferença mensurável entre os combustíveis diesel e misturas diesel/biodiesel.

5.5 Determinação da cor ASTM para as misturas B7, B15 e B30

Após os ensaios de imersão, todas as misturas (Figura 5.33) em contato com os cinco tipos de materiais metálicos foram analisadas para se determinar a respectiva cor ASTM através da norma ABNT NBR 14483:2015 [95]. As misturas antes do contato também foram analisadas,

os dados mostrados na Tabela 5.5. A figura abaixo apresenta, da esquerda para a direita, as misturas B7, B15 e B30, respectivamente, de a até g.

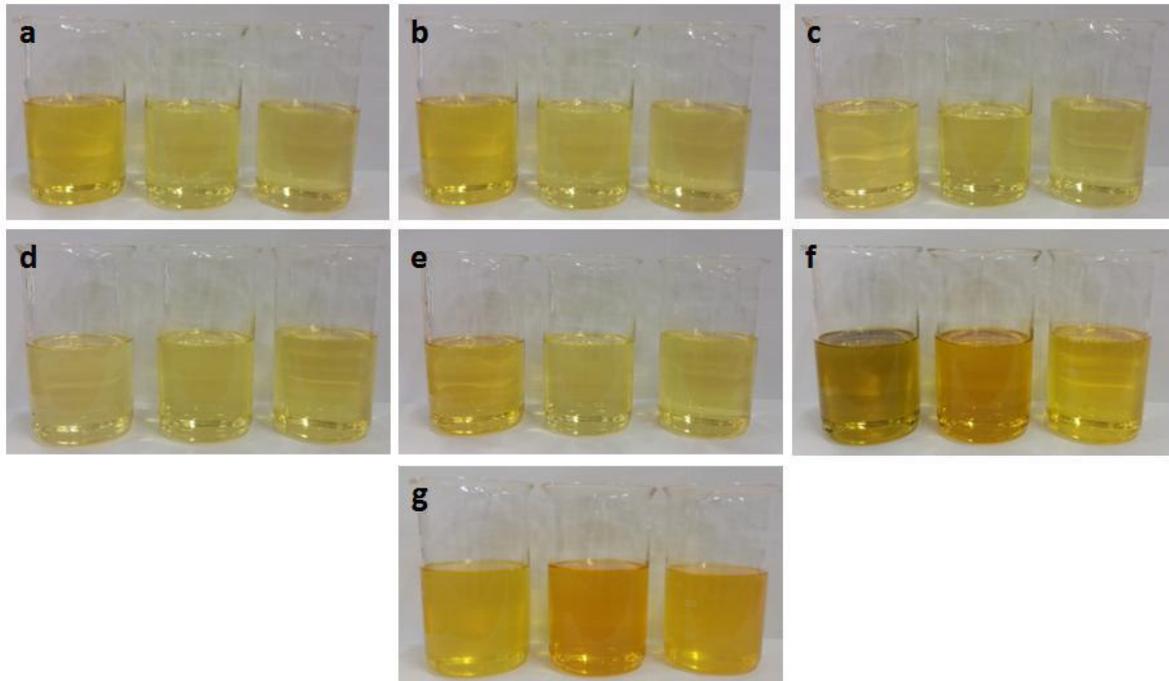


Figura 5.33 Cor das misturas B7, B15 e B30. Misturas em (a) antes do ensaio; e misturas após contato com (b) aço carbono, (c) aço inoxidável, (d) alumínio sem processamento por ECA, (e) alumínio com processamento por ECA, (f) cobre e (g) chumbo.

Pela especificação da Resolução ANP nº 30 [105], tem-se que a cor ASTM máxima permitida para o diesel S10 é 3,0. Verifica-se que todas as misturas apresentaram a cor dentro do estabelecido, mesmo para aquelas em contato com os materiais que alteraram a coloração das mesmas.

Tabela 5.5 Cor ASTM das misturas em contato com os materiais metálicos.

Amostra	Cor ASTM	Amostra	Cor ASTM
Aço carbono B7	1,0	Alumínio ECA B7	1,0
Aço carbono B15	0,5	Alumínio ECA B15	0,5
Aço carbono B30	0,5	Alumínio ECA B30	0,5
Aço Inoxidável B7	0,5	Cobre B7	1,5
Aço Inoxidável B15	0,5	Cobre B15	1,5
Aço Inoxidável B30	0,5	Cobre B30	1,0
Alumínio B7	0,5	Chumbo B7	1,0
Alumínio B15	0,5	Chumbo B15	1,5
Alumínio B30	0,5	Chumbo B30	1,0

Como a determinação da cor não se aplica ao biodiesel, para efeito de comparação, a Figura 5.34 (a) e (b) apresenta o efeito que os materiais causaram apenas no contato com biodiesel em ensaio de imersão total a 50 °C por 2160 h. Verifica-se que a alteração mais significativa ocorreu para o cobre (B100_Cu), no entanto, não foram observadas perda de massa e corrosão para o material. Para chumbo (B100_Pb) verificaram-se a ocorrência de corrosão e alteração da cor. Para aço carbono (B100_AC), aço inoxidável supermartensítico (B100_AISM) e liga de alumínio (B100_AI), além de não apresentarem corrosão neste meio, pouco alteraram a cor do biodiesel.

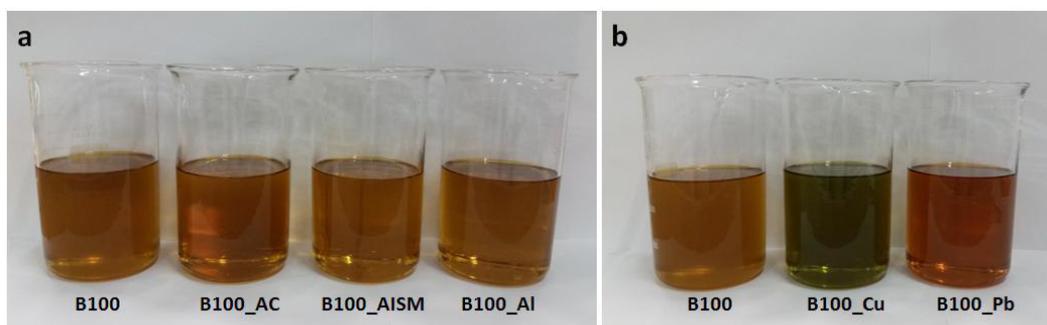


Figura 5.34 Coloração do biodiesel antes e após ensaios de imersão total.

6 CONCLUSÕES

A ação de três diferentes misturas binárias compostas por diesel/biodiesel em contato com diferentes materiais metálicos foi investigada através de testes de imersão e contato em fase vapor, concluindo-se que:

- 1) Chumbo foi o principal material que apresentou as maiores perdas de massa e alterações superficiais nos corpos de prova e seu comportamento mostrou a tendência de ser mais reativo com a elevação no percentual de biodiesel. As maiores taxas de corrosão verificadas foram nos ensaios de imersão total, imersão parcial e contato em fase vapor em B30, correspondendo a 1.006,6997, 732,8683 e 475,9165 $\mu\text{m}/\text{ano}$, respectivamente, e 764,8210 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para corrosão por frestas em B15.
- 2) Cobre também apresentou perdas de massa e alterações superficiais nos corpos de prova. As maiores taxas de corrosão foram nos ensaios de imersão total, corrosão por frestas e imersão parcial na mistura B7, correspondendo a 9,1484, 6,6178 e 9,5276 $\mu\text{m}/\text{ano}$, respectivamente.
- 3) Aço carbono em fase vapor, conforme observado, ficou exposto a um ambiente mais agressivo em comparação com o material imerso. Tal fato provavelmente esteja relacionado à presença de água, de compostos voláteis condensados e à presença de oxigênio em maior quantidade, o que teria permitido a formação de compostos com características ácidas, propiciando a oxidação do material; e também pela existência de células de aeração diferencial em regiões com menor e maior presença de oxigênio, causando corrosão. Para o aço inoxidável foi notada a ocorrência de algumas regiões de oxidação, porém, em pequena extensão e sem causar dano ao material. Entretanto, mais estudos são

necessários para se entender o processo de corrosão que o aço carbono e inoxidável apresentaram quando em contato com a fase vapor.

- 4) Aço carbono e aço inoxidável no ensaio de corrosão por frestas apresentaram pequenas regiões de oxidação, porém, de forma superficial, sem que houvesse o comprometimento dos mesmos.
- 5) Alumínio com processamento por ECA apresentou compatibilidade em todas as misturas, em todas as imersões e no contato em fase vapor. Apenas notou-se um ganho de massa que pode estar relacionada à formação de um filme passivo que protege o material da corrosão. Porém, para esse material com essa característica mais estudos são necessários para se entender o processo que levou ao ganho de massa.
- 6) As misturas binárias diesel/biodiesel em contato com os materiais metálicos apresentaram massa específica e viscosidade cinemática dentro dos limites estabelecidos pela resolução. Estabilidade oxidativa apresentou os menores tempos para cobre e chumbo, os quais provocaram alterações de cor nas misturas.
- 7) Aço carbono SAE 8620, aço inoxidável supermartensítico 13 Cr e liga de alumínio AA6061 (sem processamento por ECA) apresentaram compatibilidade adequada em contato com as três misturas binárias diesel/biodiesel. Não foram registradas perda de massa, taxa de corrosão e presença de elementos metálicos nas misturas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Identificar os compostos presentes nos corpos de prova em fase vapor que causaram corrosão em aço carbono.
2. Realizar experimentos com atmosfera de gás inerte (N_2) para comparar com atmosfera contendo oxigênio (O_2).
3. Estudar o comportamento que o cobre apresentou em contato com diferentes percentuais de biodiesel.
4. Estudar os produtos de corrosão por meio das técnicas de Difração de raios X (DRX) e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BHATTACHARYA, M.; REDDY, S.; OZTURK, I.; BHATTACHARYA, S. The effect of renewable energy consumption on economic growth: Evidence from top 38 countries. **Applied Energy**, vol. 162, p. 733–741, 2016.
- [2] KOÇAR, G.; CIVA, N. An overview of biofuels from energy crops: Current status and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 28, p. 900–916, 2013.
- [3] AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy Combustion Science**, vol. 33, p. 233–271, 2007.
- [4] ANDRADE, L. F.; CARVALHO, E. T.; SOUZA, S. R. G. Programa do proálcool e o etanol no Brasil. **Engevista**, vol. 11, p. 127–136, 2009.
- [5] ARAÚJO, C. D. M.; ANDRADE, C. C.; SILVA, E. S.; DUPAS, F. A. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 27, p. 445–452, Nov. 2013.
- [6] FILHO, R. M.; MACIEL, M. R. W. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. **Chemical Engineering Research and Design**, vol. 88, p. 626–632, 2010.
- [7] VIANA, F. B. **Avaliação da corrosividade do biodiesel e misturas em aço por espectroscopia de impedância eletroquímica**. Dissertação (Mestrado em Química) - Área de concentração em Química Analítica, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2013.
- [8] DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, vol. 31, p. 466–487, 2005.
- [9] FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, S. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, vol. 28, no. 1, p. 19–23, 2005.
- [10] LEI nº 11.097. Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: Fevereiro 2016.
- [11] UBRABIO – União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em:

<http://www.ubrabilio.com.br/1891/textos/programanacionaldeproducaoedebiodiesel_29608/>. Acesso em: Fevereiro 2016.

- [12] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Biodiesel – Março de 2016. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?dw=80223>>. Acesso em: Abril 2016.
- [13] LEI nº 13.263. Percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2015-2018/2016/Lei/L13263.htm>. Acesso em Abril 2016
- [14] AWALLUDIN, M. F.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; WANNADHARI W. N. A. An overview of the oil palm industry in Malaysia and its waste utilization through thermochemical conversion, specifically via liquefaction. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 50, pp. 1469–1484, 2015.
- [15] HASEEB, A. S. M. A.; FAZAL, M. A.; JAHIRUL, M. I.; MASJUKI, H. H. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Fuel**, vol. 90, p. 922–931, 2011.
- [16] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Degradation of automotive materials in palm biodiesel. **Energy**, vol. 40, p. 76–83, 2012.
- [17] HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H.; ANN, L. J.; FAZAL, M. A. Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**, vol. 91, p. 329–334, 2010.
- [18] 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. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 16, p. 3401–3408, 2012.
- [19] FAZAL, M. A.; JAKERIA, M. R.; HASEEB, A. S. M. A. Effect of copper and mild steel on the stability of palm biodiesel properties: A comparative study. **Industrial Crops and Products**, vol. 58, p. 8–14, 2014.
- [20] ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 31, p. 446–471, 2014.
- [21] SORATE, K. A.; BHALE, P. V. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 41, p. 777–798, 2015.

- [22] KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; E KRAHL, JÜRGEN. The biodiesel handbook. AOCS Press, 2005. 303 p.
- [23] GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, vol. 30, p. 1369–1373, 2007.
- [24] MA, Y.; WANG, Q.; ZHENG, L.; GAO, Z.; YANG, Y.; WANG, N.; MA, H. Biodiesel production using unrefined methanol as transesterification agent and the research of individual effect of impurities. **Energy**, vol. 82, p. 361–369, 2015.
- [25] COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION (CEN). EN 14112:2003 Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test).
- [26] MOFIJUR, M.; ATABANI, A. E.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; MASUM, B. M. A study on the effects of promising edible and non-edible biodiesel feedstocks on engine performance and emissions production: A comparative evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 23, p. 391–404, 2013.
- [27] ADEWALE, P.; DUMONT, M.; NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 45, p. 574–588, 2015.
- [28] B NKOVIĆ-ILIĆ I. B.; STOJKOVIĆ I. J.; ST MENKOVIĆ O. S.; VELJKOVIC, V. B.; HUNG, Y-T. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 32, p. 238–254, 2014.
- [29] ARBAB, M. I.; MASJUKI, H. H.; VARMAN, M.; KALAM, M. A.; IMTENAN, S.; SAJJAD, H. Fuel properties , engine performance and emission characteristic of common biodiesels as a renewable and sustainable source of fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 22, p. 133–147, 2013.
- [30] LEE, J.; SAKA, S. Bioresource Technology Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, vol. 101, p. 7191–7200, 2010.
- [31] ULLAH, F.; DONG, L.; BANO, A.; PENG, Q.; HUANG, J. Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. **Journal of the Energy Institute**, vol. 89, p. 282–292, 2016.

- [32] LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, vol. 32, p. 1596–1608, 2009.
- [33] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014. Disponível em: < <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>. Acesso em: Fevereiro 2016.
- [34] YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; K, S. U.; P, M. A. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 35, p. 136–153, 2014.
- [35] MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federa da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- [36] MATOS, L. A. C. **Estudo da corrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Área de concentração em Biocombustíveis, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2013.
- [37] HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 16, p. 143–169, 2012.
- [38] KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, vol. 88, p. 669–677, 2007.
- [39] MEIRA, M.; SANTANA, P. M. B.; ARAÚJO, A. S.; SILVA, C. L.; FILHO, J. R. L. L.; FERREIRA, H. T. Oxidative degradation and corrosiveness of biodiesel. **Corrosion Review**, vol. 32, p. 143–161, 2014.
- [40] PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 16, p. 5924–5950, 2012.
- [41] JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 14, p. 667–678, 2010.
- [42] AMBROZIN, A. R. P. Avaliação da corrosão dos materiais metálicos constituintes dos sistemas veiculares, de armazenagem e

transporte de combustíveis ocasionada pelos biocombustíveis etanol e biodiesel. Relatório de pós-doutorado. Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2010.

- [43] KIVEVELE, T.; HUAN, Z. Influence of metal contaminants and antioxidant additives on storage stability of biodiesel produced from non-edible oils of Eastern Africa origin (*Croton megalocarpus* and *Moringa oleifera* oils). **Fuel**, vol. 158, p. 530–537, 2015.
- [44] VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Investigation of metals and antioxidants on stability characteristics of biodiesel. **Materials Today: Proceedings**, vol. 2, p. 3196–3202, 2015.
- [45] AVASE, S. A.; SRIVASTAVA, S.; VISHAL, K.; ASHOK, H. V.; VARGHESE, G. Effect of pyrogallol as an antioxidant on the performance and emission characteristics of biodiesel derived from waste cooking oil. **Procedia Earth and Planetary Science**, vol. 11, p. 437–444, 2015.
- [46] NIVETHA, S.; ROY, D. V. Effect of natural and synthetic antioxidants on oxidative stability of FAMES obtained from hevea brasiliensis. **Journal of Energy Chemistry**, vol. 22, p. 935–941, 2013.
- [47] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. **Fuel Processing Technology**, vol. 91, p. 1308–1315, 2010.
- [48] GENTIL, V. Corrosão. 3^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 1998. 373 p.
- [49] AQUINO, I. P. **Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas Gravimétricas e Eletroquímicas**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Área de concentração em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, 2012.
- [50] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. **Corrosion Science**, vol. 67, p. 50–59, 2013.
- [51] NOROUZI, S.; ESLAMI, F.; WYSZYNSKI, M. L.; TSOLAKIS, A. Corrosion effects of RME in blends with ULSD on aluminium and copper. **Fuel Processing Technology**, vol. 104, p. 204–210, 2012.
- [52] NOROUZI, S.; HAZERI, K.; WYSZYNSKI, M. L.; TSOLAKIS, A. Investigation on the effects of temperature , dissolved oxygen and

- water on corrosion behaviour of aluminium and copper exposed to diesel-type liquid fuels. **Fuel Processing Technology**, vol. 128, p. 220–231, 2014.
- [53] SCENDO, M. Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions. **Corrosion Science**, vol. 47, p. 2778–2791, 2005.
- [54] TRAKARNPRUK, W.; PORNTANGJITLIKIT, S. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. **Renewable Energy**, vol. 33, p. 1558–1563, Jul. 2008.
- [55] MARU, M. M.; LUCCHESI, M. M.; LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G.; BALBO, A.; ARANHA, I. B.; COSTA, L. T.; VILANI, C.; SENA, L. A.; DAMASCENO, J. C.; CRUZ, T. S.; LIDÍZIO, L. R.; SILVA, R. F.; JORIO, A.; ACHETE, C. A. Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts. **Fuel Processing Technology**, vol. 90, p. 1175–1182, 2009.
- [56] CURSARU, D-L.; BRANOIUA, G.; RAMADANA, I; MICULESCU, F. Degradation of automotive materials upon exposure to sunflower biodiesel. **Industrial Crops and Products**, vol. 54, p. 149–158, 2014.
- [57] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A; MASJUKI, H. H. Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel. **Energy**, vol. 36, p. 3328–3334, 2011.
- [58] 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**, vol. 88, no. 3, p. 303–307, 2007.
- [59] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Effect of different corrosion inhibitors on the corrosion of cast iron in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**, vol. 92, p. 2154–2159, 2011.
- [60] 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**, vol. 60, p. 369–375, 2016.
- [61] JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 30, p. 154–163, 2014.

- [62] MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P. Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. **Renewable Energy**, vol. 28, p. 2395–2403, 2003.
- [63] OWSIANIAK, M.; CHRZ NOWSKI Ł.; SZULC .; ST NIEWSKI J.; OLSZANOWSKI, A.; OLEJNIK-SCHMIDT, A. K.; HEIPIEPER, H. J. Bioresource technology biodegradation of diesel/biodiesel blends by a consortium of hydrocarbon degraders: Effect of the type of blend and the addition of biosurfactants. **Bioresource Technology**, vol. 100, p. 1497–1500, 2009.
- [64] PASQUALINO, J. C.; MONTANE´, D.; SALVADÓ, J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. **Biomass and Bioenergy**, vol. 30, p. 874–879, 2006.
- [65] PASSMAN, F. J. Microbial contamination and its control in fuels and fuel systems since 1980 - a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, vol. 81, p. 88–104, 2013.
- [66] WALLBRUNN, A. V.; RICHNOW, H. H.; NEUMANN, G.; MEINHARDT, F.; HEIPIEPER, H. J. Mechanism of cis-trans isomerization of unsaturated fatty acids in *Pseudomonas putida*. **Journal of Bacteriology**, vol. 185, p. 1730–1733, 2003.
- [67] DEMELLO, J. A.; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E. E.; NELSON, R. K.; AREY, J. S.; REDDY, C. M. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 54, p. 894–904, 2007.
- [68] SØRENSEN, G.; PEDERSEN, D. V.; NØRGAARD, A. K.; SØRENSEN, K. B.; NYGAARD, S. D. Microbial growth studies in biodiesel blends. **Bioresource Technology**, vol. 102, p. 5259–5264, 2011.
- [69] SCHLEICHER, T.; WERKMEISTER, R.; RUSS, W.; MEYER-PITTROFF, R. Microbiological stability of biodiesel-diesel-mixtures. **Bioresource Technology**, vol. 100, p. 724–730, 2009.
- [70] AKTAS, D. F.; LEE, J. S.; LITTLE, B. J.; RAY, R. I.; DAVIDOVA, I. A.; LYLES, C. N.; SUFLITA, J. M. Anaerobic metabolism of biodiesel and its impact on metal corrosion. **Energy & Fuels**, vol. 49, p. 2924–2928, 2010.
- [71] LEE, J. S.; RAY, R. I.; LITTLE, B. J. n assessment of alternative diesel fuels : microbiological contamination and corrosion under storage conditions storage conditions. **Biofouling**, vol. 26, p. 37–41, 2010.

- [72] BÜCKER, F.; BARBOSA, C. S.; QUADROS, P. D.; BUENO, M. K.; FIORI, P.; HUANG, C.; FRAZZON, A. P. G.; FERRÃO, M. F.; CAMARGO, F. A. O.; BENTO, F. M. Fuel biodegradation and molecular characterization of microbial biofilms in stored diesel/biodiesel blend B10 and the effect of biocide. **International Biodeterioration & Biodegradation**, vol. 95, p. 346–355, 2014.
- [73] CHING, T. H.; YOZA, B. A.; WANG, R.; MASUTANI, S.; DONACHIE, S.; HIHARA, L.; LI, Q. X. Biodegradation of biodiesel and microbiologically induced corrosion of 1018 steel by *Moniliella wahieum* Y12. **International Biodeterioration & Biodegradation**, vol. 108, p. 122–126, 2016.
- [74] GROYSMAN, A. Corrosion in systems for storage and transportation of petroleum products and biofuels. New York: Springer, 2014. 306 p. ISBN 978-94-007-7883-2.
- [75] FILHO, N. N. A. **Estudo da influência do meio corrosivo na resistência à fadiga do aço estrutural SAE 8620**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2006.
- [76] LU, J. Z.; ZHONG, J. W.; LUO, K. Y.; ZHANG, L.; DAI, F. Z.; CHEN, K. M.; WANG, Q. W.; ZHONG, J. S.; ZHANG, Y. K. Micro-structural strengthening mechanism of multiple laser shock processing impacts on AISI 8620 steel. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 528, p. 6128–6133, 2011.
- [77] AQUINO, J. M.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E. Anodic behaviour of supermartensitic stainless steel weldments. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, vol. 45, p. 150–154, 2010.
- [78] ZEPON, G. **Desenvolvimento do aço inoxidável supermartensítico resistente ao desgaste por conformação por spray para aplicação em “risers”**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- [79] ANSELMO, N.; MAY, J. E.; MARIANO, N. A.; NASCENTE, P. A. P.; KURI, S. E. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 428, p. 73–79, 2006.
- [80] DIAS, G. P.; REGULY, A.; STROHAECKER, T. R. Fracture toughness evaluation of supermartensitic stainless steel submitted to cathodic protection in seawater environment. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, vol. 4, p. 146–156, 2008.

- [81] LASEK, S.; STŘÍLKOVÁ L.; ČÍH L V.; BL HETOVÁ M. Electrochemical testing of passivity state and corrosion resistance of supermartensitic stainless steels. **Metalurgija**, vol. 49, p. 23–27, 2010.
- [82] KURELO, B. C. E. S.; SOUZA, G. B.; SILVA, S. L. R.; DAUDT, N. F.; ALVES, C.; TORRES, R. D.; SERBENA, F. C. Tribo-mechanical features of nitride coatings and diffusion layers produced by cathodic cage technique on martensitic and supermartensitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, vol. 275, p. 41–50, 2015.
- [83] KURELO, B. C. E. S.; SOUZA, G. B.; SILVA, F S. L. R.; SERBENA, C.; FOERSTER, C. E.; ALVES, C. Plasma nitriding of HP13Cr supermartensitic stainless steel. **Applied Surface Science**, vol. 349, p. 403–414, 2015.
- [84] GUO, S-J; XU, Y.; HAN, Y.; LIU, J-Y.; XUE, G-X.; NAGAUMI, H. Near net shape casting process for producing high strength 6xxx aluminum alloy automobile suspension parts. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, vol. 24, p. 2393–2400, 2014.
- [85] KNOWLES, A. J.; JIANG, X.; GALANO, M.; AUDEBERT, F. Microstructure and mechanical properties of 6061 Al alloy based composites with SiC nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 615, p. S401–S405, 2014.
- [86] JAFARLOU, D. M.; ZALNEZHAD, E.; HASSAN, M. A.; EZAZI, M. A.; MARDI, N. A.; HAMOUDA, A. M. S.; HAMDY, M.; YOON, G. H. Severe plastic deformation of tubular AA 6061 via equal channel angular pressing. **Materials & Design**, vol. 90, p. 1124–1135, 2016.
- [87] ASM INTERNATIONAL, Volume 13: Corrosion, 2003, 3455 p. ISBN: 978-0-87170-705-5.
- [88] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). G31-12a Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.
- [89] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). G1-03(2011) Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- [90] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E407-07(2015) Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.

- [91] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 14359: Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre. Rio de Janeiro, 2013.
- [92] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 14065: Destilados de petróleo e óleos viscosos — Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. Rio de Janeiro, 2013.
- [93] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10441: Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. Rio de Janeiro, 2014.
- [94] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D6595-16 Standard Test Method for Determination of Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils or Used Hydraulic Fluids by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry.
- [95] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 14483: Produtos de petróleo - Determinação da cor - Método do colorímetro ASTM. Rio de Janeiro, 2015.
- [96] FERNANDES, D. M.; MONTES, R. H. O.; ALMEIDA, E. S.; NASCIMENTO, A. N.; OLIVEIRA, P. V.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Storage stability and corrosive character of stabilised biodiesel exposed to carbon and galvanised steels. **Fuel**, vol. 107, p. 609–614, 2013.
- [97] HU, E.; XU, Y.; HU, X.; PAN, L.; JIANG, S. Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol. **Renewable Energy**, vol. 37, p. 371–378, 2012.
- [98] GROYSMAN, A. Corrosion for everybody. New York: Springer, 2010. 377 p. ISBN 978-90-481-3476-2.
- [99] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, vol. 15, p. 1314–1324, 2011.
- [100] LEVIN, M.; WIKLUND, P.; LEYGRAF, C. Bioorganic compounds as copper corrosion inhibitors in hydrocarbon media. **Corrosion Science**, vol. 58, p. 104–114, 2012.
- [101] WELBOURN, R. J. L.; TRUSCOTT, C. L.; SKODA, M. W. A.; ZARBAKSH, A.; CLARKE, S. M. Corrosion and inhibition of copper in hydrocarbon solution on a molecular level investigated using

neutron reflectometry and XPS. **Evaluation and Program Planning**, vol. 115, p. 68–77, 2017.

- [102] SABIROV, I.; MURASHKIN, M. Y.; VALIEV, R. Z. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 560, p. 1–24, 2013.
- [103] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. **Corrosion Science**, vol. 67, p. 50–59, 2013.
- [104] SAJI, V. S.; COOK, R. Corrosion protection and control using nanomaterials. India: Woodhead Publishing, 2012. 417 p. ISBN 978-1-84569-949-9.
- [105] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 30, de 23.06.2016. Disponível em: < www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81898>. Acesso em: Fevereiro 2016.
- [106] MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; SANTOS, M. S.; BOFFO, E. F.; PEREIRA-FILHO, E. R.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Evaluation of biodiesel - diesel blends quality using ¹H NMR and chemometrics. **Talanta**, vol. 78, p. 660–664, 2009.
- [107] PORTELA, N. A.; OLIVEIRA, E. C. S.; NETO, A. C.; RODRIGUES, R. R. T.; SILVA, S. R. C.; CASTRO, E. V. R.; FILGUEIRAS, P. R. Quantification of biodiesel in petroleum diesel by ¹H NMR : Evaluation of univariate and multivariate approaches. **Fuel**, vol. 166, p. 12–18, 2016.
- [108] ROSSET, I. G. **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Área de concentração em Físico-Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.