

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FLÁVIA DIAS FERNANDES

**Estudo da ação antioxidante e anticorrosiva de produtos naturais usados como
aditivos ao biodiesel**

Lorena

2018

FLÁVIA DIAS FERNANDES

Estudo da ação antioxidante e anticorrosiva de produtos naturais usados como aditivos ao biodiesel

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração: Desenvolvimento de produtos e processos.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Lucia Caetano Pinto da Silva

Versão Original

Lorena

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Fernandes, Flávia Dias

Estudo da ação antioxidante e anticorrosiva de produtos naturais usados como aditivos ao biodiesel / Flávia Dias Fernandes; orientador Maria Lucia Caetano Pinto da Silva - Versão Original. - Lorena, 2018.

153 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2018

1. Biodiesel. 2. Corrosão. 3. Antioxidante. 4. Aço carbono 1020 cobre zinco. 5. Amendoeira-da-praia amoreira goiabeira. I. Título. II. Caetano Pinto da Silva, Maria Lucia, orient.

Dedico este trabalho a Maria Rosângela, Cérgio, Gustavo e Rafael.

A eles meu eterno amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela vida e pela oportunidade de estar realizando este trabalho e com ele continuar aprendendo.

Aos meus pais CérGIO e Maria Rosângela e aos meus irmãos Gustavo e Edna por todo amor e incentivo e por me impulsionarem na realização dos meus sonhos.

Ao meu namorado Rafael pelo amor, companheirismo, paciência e cuidado de sempre.

A minha orientadora Maria Lucia, agradeço em especial, pela oportunidade e por compartilhar sua experiência técnica científica. Por toda a sua atenção, paciência e amizade durante esse período.

Aos meus amigos Bruna, Caio, Danieli, Hemerson, Lucas, Luís, Patrícia, Pamela, Paula e Thayna pela amizade de sempre.

Aos demais familiares e amigos pelo apoio constante.

Aos professores Heizir, Jayne e Olivério e aos doutorandos Lucas e Daniela pela solicitude e disponibilidade na realização das análises.

A Escola de Engenharia de Lorena e a todos os professores do Departamento de Engenharia Química pela colaboração. Agradeço também a Ana Beatriz por toda atenção e ajuda durante esse período.

Aos professores constituintes da banca pelo tempo dedicado a avaliação do meu trabalho.

A Capes pelo apoio financeiro.

Agradeço enfim a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

FERNANDES, F. D. **Estudo da ação antioxidante e anticorrosiva de produtos naturais usados como aditivos ao biodiesel.** 2018. 153 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena. 2018.

RESUMO

Os impactos provocados pelo uso de combustíveis derivados de petróleo têm levado a uma maior conscientização no que diz respeito ao uso de energias renováveis. Assim, o biodiesel apresenta-se como uma solução em substituição ao diesel. Porém sua baixa estabilidade oxidativa altera seu padrão de qualidade, que por sua vez aumenta sua ação corrosiva em equipamentos e estruturas metálicas. O presente trabalho aborda o estudo da melhoria do comportamento oxidativo do biodiesel de óleo de soja em contato com placas metálicas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco utilizando antioxidantes naturais. Foi realizado teste gravimétrico conforme as normas ASTM G1-03 e G31, em que foram feitas pesagens das massas antes da imersão dos corpos de prova e durante o experimento como controle para o estudo. Os corpos de prova ficaram imersos em biodiesel suspensos por um fio de nylon, em recipiente de vidro fechado. As análises foram realizadas a temperatura ambiente por 2520 h e a 60 °C por 1440 h com o biodiesel puro (BP) e aditivado com extratos de folhas de amendoeira-da-praia (BA), de amoreira (BB) e de goiabeira (BC), obtidos pelo processo Soxhlet. O biodiesel em contato com as placas metálicas foi avaliado através do índice de acidez e espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier. Para as placas metálicas foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva e difratometria de raios-X. Resultados mostram que a 60 °C após 1440 h a perda de massa para as placas de cobre e de zinco, bem como a taxa de corrosão e o índice de acidez foram maiores. A eficiência de inibição dos aditivos ao biodiesel em contato com as placas de cobre segue a seguinte ordem: BC > BB > BA a temperatura ambiente e BA > BB > BC a 60 °C. Para o zinco tem-se: BC > BA > BB a temperatura ambiente e BC > BA a 60 °C. As análises de MEV e de DRX confirmam a corrosão das placas de cobre e de zinco, observando-se um menor desgaste para as seguintes placas devido ao uso dos aditivos ao biodiesel: cobre imerso em BC e em BA, a temperatura ambiente e a 60 °C respectivamente e para o zinco imerso em BC a 60 °C. As placas de aço carbono 1020 nas duas condições de temperatura e a de zinco apenas imersa em BC a temperatura ambiente, se mostram compatíveis para a estocagem do biodiesel. O extrato da folha da goiabeira foi o melhor aditivo nas condições estudadas.

Palavras-chave: Biodiesel. Corrosão. Antioxidante. Aço carbono 1020. Cobre. Zinco. Amendoeira-da-praia. Amoreira. Goiabeira.

FERNANDES, F. D. **Study of the antioxidant and anticorrosive action of natural products used as biodiesel additives.** 2018. 153 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena. 2018.

ABSTRACT

The impacts of the petroleum-derived fuels have led to an increase awareness of the use of renewable energy. However biodiesel presents itself as a solution to replace diesel. Although its low oxidative stability changes the quality standard increasing its corrosive action in metallic equipment and structures. The present work deals with the study of the improvement of the oxidative behavior of soybean oil biodiesel in contact with metallic plates of 1020 carbon steel also copper and zinc using natural antioxidants. A gravimetric test was performed according to the ASTM G1-03 and G31 standards in which masses were weighed prior to immersion of the specimens and during the experiment as control for the study. The specimens were immersed in biodiesel suspended by a nylon wire in an enclosed glass container. The analyzes were performed at room temperature for 2520 h and 60 °C for 1440 h with pure biodiesel (BP) and added with extracts of leaves of tropical almond (BA) mulberry (BB) and guava (BC), obtained by the Soxhlet process. The biodiesel in contact with the metallic plates was evaluated through the acid index and infrared absorption spectroscopy with Fourier transform. For the metal plates a scanning electron microscopy analyzes were performed with a coupled dispersive energy spectrometer and X-ray diffraction. Results show that at 60 °C after 1440 h the mass loss for the copper and zinc plates as well as the corrosion rate and the acid number were higher. The inhibition efficiency of the additives to biodiesel in contact with the copper plates follows the following order: BC > BB > BA at room temperature and BA > BB > BC at 60 °C. For zinc plates results shows: BC > BA > BB at room temperature and BC > BA at 60 °C. SEM and XRD analyzes confirm the corrosion of the copper and zinc plates. It's observed less corrosion for the following plates due the using of additives in the biodiesel: copper immersed in BC and BA at room temperature and at 60 °C respectively and for zinc immersed in BC at 60 °C. The 1020 carbon steel plates in the two temperature conditions and the zinc plate only immersed in BC at room temperature shown compatible for biodiesel storage. The leaf extract of guava was the best additive under the conditions studied.

Keywords:. Corrosion. Antioxidant. Carbon steel 1020. Copper. Zinc. Tropical almond. Mulberry. Guava.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Transesterificação de triglicerídeos com álcool.....	31
Figura 2- Mecanismo homogêneo catalisado por base para a transesterificação de triglicerídeos.	32
Figura 3- Principais moléculas de ésteres de ácido graxo do biodiesel de soja e pontos favoráveis à oxidação.....	35
Figura 4- Esquema geral do mecanismo de auto-oxidação.	36
Figura 5- Estrutura fenólica de principais antioxidantes sintéticos.	43
Figura 6- Estrutura molecular dos tocoferóis.	44
Figura 7- Mecanismo de ação para antioxidantes terminadores de radicais livres.....	45
Figura 8- Árvore (I) e folha (II) de amendoeira-da-praia (<i>Terminalia Catappa</i>).....	46
Figura 9- Estrutura química dos compostos antioxidantes encontrados na folha da amendoeira-da-praia.	47
Figura 10- Árvore (I) e folha (II) de amoreira (<i>Morus nigra L.</i>).....	48
Figura 11- Estrutura química dos compostos antioxidantes encontrados na folha da amoreira.	48
Figura 12- Árvore (I) e folha (II) de goiabeira (<i>Psidium guajava L.</i>).	49
Figura 13- Estrutura química dos compostos antioxidantes encontrados na folha da goiabeira.....	50
Figura 14- Fluxograma da metodologia de preparação do biodiesel e dos aditivos antioxidantes para realização do teste gravimétrico.	54
Figura 15- Fluxograma de preparação das placas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco para o teste gravimétrico (conforme normas ASTM G31 e G1-03).	55

Figura 16- Fluxograma do teste gravimétrico (conforme normas ASTM G31 e G1-03). ...	57
Figura 17- Espectro de FTIR do óleo de soja (I) e do biodiesel (II).	63
Figura 18- Placas de aço carbono 1020 (I), de cobre (II) e de zinco (III) preparadas para o teste gravimétrico.	64
Figura 19- Placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel para teste gravimétrico a temperatura ambiente (I) e a temperatura de 60 °C (II).	64
Figura 20- Placas de cobre imersas em biodiesel para teste gravimétrico a temperatura ambiente (I) e a temperatura de 60 °C (II).	65
Figura 21- Placas de zinco imersas em biodiesel para teste gravimétrico a temperatura ambiente (I) e a temperatura de 60 °C (II).	65
Figura 22- Variação de massa das placas de aço carbono 1020 por tempo de exposição à temperatura ambiente em contato com o biodiesel.	67
Figura 23- Aspecto das placas de aço carbono 1020 a temperatura ambiente após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.	67
Figura 24- Biodiesel após teste gravimétrico em contato com placas de aço carbono 1020 a temperatura ambiente.	68
Figura 25- Variação de massa das placas de aço carbono 1020 por tempo de exposição a 60 °C em contato com o biodiesel.	69
Figura 26- Aspecto das placas de aço carbono 1020 a temperatura de 60 °C após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.	69
Figura 27- Biodiesel após teste gravimétrico em contato com placas de aço carbono 1020 a 60 °C.	70
Figura 28- Variação da perda de massa das placas de cobre por tempo de exposição à temperatura ambiente em contato com o biodiesel.	71
Figura 29-Aspecto das placas de cobre a temperatura ambiente após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.	72

Figura 30- Biodiesel após teste gravimétrico em contato com placas de cobre a temperatura ambiente.....	73
Figura 31- Variação da perda de massa das placas de cobre por tempo de exposição a 60 °C em contato com o biodiesel.	73
Figura 32- Aspecto das placas de cobre a temperatura de 60 °C após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.	74
Figura 33- Biodiesel após teste gravimétrico em contato com placas de cobre a temperatura de 60 °C.	74
Figura 34- Variação da perda de massa das placas de zinco por tempo de exposição à temperatura ambiente em contato com o biodiesel.....	76
Figura 35- Aspecto das placas de zinco a temperatura ambiente após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.	77
Figura 36- Biodiesel após teste gravimétrico em contato com placas de zinco a temperatura ambiente.....	77
Figura 37- Variação de massa das placas de zinco por tempo de exposição a 60 °C em contato com o biodiesel.	78
Figura 38- Aspecto de zinco a temperatura de 60 °C após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.	78
Figura 39- Biodiesel após teste gravimétrico em contato com placas de zinco a temperatura de 60 °C.	79
Figura 40- Comparação da perda de massa das placas de cobre e de zinco em contato com o biodiesel a temperatura ambiente.	80
Figura 41- Comparação da perda de massa das placas de cobre e de zinco em contato com o biodiesel a 60 °C.....	81
Figura 42- Espectros de FTIR para o biodiesel de soja a temperatura ambiente em contato com placas de aço carbono 1020.	85
Figura 43- Espectro de FTIR do biodiesel de soja a 60 °C em contato com placas de aço carbono 1020.....	86

Figura 44- Espectro de FTIR do biodiesel de soja a temperatura ambiente em contato com placas de cobre.	87
Figura 45- Espectro de FTIR do biodiesel de soja a 60 °C em contato com placas de cobre.	88
Figura 46- Espectro de FTIR do biodiesel de soja a temperatura ambiente em contato com placas de zinco.	89
Figura 47- Espectro de FTIR do biodiesel de soja a 60 °C em contato com placas de zinco.	90
Figura 48- Micrografia da placa de aço carbono 1020 virgem.	91
Figura 49- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja puro a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.	92
Figura 50- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja puro a temperatura ambiente.	93
Figura 51- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.	94
Figura 52- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente.	95
Figura 53- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.	96
Figura 54- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a temperatura ambiente.	96
Figura 55- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.	98

Figura 56- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a temperatura ambiente.....	99
Figura 57- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja puro a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.	100
Figura 58- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.....	101
Figura 59- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.....	102
Figura 60- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.....	103
Figura 61- Micrografia da placa de cobre virgem.	104
Figura 62- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja puro a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.....	105
Figura 63- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja puro a temperatura ambiente.	105
Figura 64- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.....	106
Figura 65- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente.....	107
Figura 66- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes nas regiões.....	108
Figura 67- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a temperatura ambiente.	109

Figura 68- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.	110
Figura 69- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a temperatura ambiente.	112
Figura 70- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja puro a 60°C com ampliação de 2000 vezes.....	112
Figura 71- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja puro a 60 °C.....	114
Figura 72- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoira-da-praia a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.....	114
Figura 73- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoira-da-praia a 60 °C. ..	116
Figura 74- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.	116
Figura 75- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a 60 °C.	117
Figura 76- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.	118
Figura 77- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a 60 °C na região submersa inferior demarcada.	119
Figura 78- Micrografia da placa de zinco virgem.....	120
Figura 79- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja puro a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.....	121
Figura 80- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de zinco em contato com biodiesel de soja puro a temperatura ambiente.	122

Figura 81- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.....	122
Figura 82- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente.....	124
Figura 83- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.	124
Figura 84- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a temperatura ambiente.	125
Figura 85- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.	126
Figura 86- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a temperatura ambiente.	127
Figura 87- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja puro a 60 °C com ampliação de 2000 vezes nas regiões (I) submersa inferior, (II) submersa superior e (III) não submersa.	128
Figura 88- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.	129
Figura 89- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.	130
Figura 90- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a 60 °C.	132
Figura 91- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes nas regiões (I) submersa inferior, (II) submersa superior, (III) interface e (IV) não submersa.....	133
Figura 92- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.....	134

Figura 93- Difratoograma de raios-X das placas de aço carbono 1020 a temperatura ambiente por 2520 h após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.....136

Figura 94- Difratoograma de raios-X das placas de aço carbono 1020 a 60 °C por 1440 h após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.....137

Figura 95- Difratoograma de raios-X das placas de cobre a temperatura ambiente por 2520 h após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.....138

Figura 96- Difratoograma de raios-X das placas de cobre a 60 °C por 1440 h após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.139

Figura 97- Difratoograma de raios-X das placas de zinco a temperatura ambiente por 2520 h após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.....140

Figura 98- Difratoograma de raios-X das placas de zinco a 60 °C por 1440 h após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição de ácidos graxos para o óleo de soja.....	30
Tabela 2- Especificações para o biodiesel segundo as normas ANP, EN e ASTM.	34
Tabela 3- Variáveis empregadas para o processo de obtenção do biodiesel de soja.	53
Tabela 4- Procedimento de limpeza para remoção de produtos de oxidação.	56
Tabela 5- Índice de acidez para o óleo de soja e biodiesel.	62
Tabela 6- Massa das placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel a temperatura ambiente e a 60 °C durante teste gravimétrico.	66
Tabela 7- Massa das placas de cobre imersas em biodiesel a temperatura ambiente e a 60°C durante teste gravimétrico.....	71
Tabela 8- Massa das placas de zinco imersas em biodiesel a temperatura ambiente e a 60°C durante teste gravimétrico.....	75
Tabela 9- Resultados da taxa de corrosão e da eficiência de inibição para as placas de cobre e de zinco em contato com o biodiesel a temperatura ambiente e a 60 °C.....	82
Tabela 10- Energia de ativação para as placas de cobre e de zinco em contato com o biodiesel em relação à temperatura ambiente e a 60 °C.	83
Tabela 11- Índice de acidez para o biodiesel em contato com as placas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco a temperatura ambiente após 2520 h e a 60 °C após 1440 h.....	84
Tabela 12- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja puro a temperatura ambiente.	93
Tabela 13- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente.	94
Tabela 14- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amoreira a temperatura ambiente.....	96

Tabela 15- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de goiabeira a temperatura ambiente.	98
Tabela 16- Análise elementar por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja puro a 60 °C.	100
Tabela 17- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amendoeira-da-praia a 60 °C.	101
Tabela 18- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amoreira a 60 °C.	102
Tabela 19- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de goiabeira a 60 °C.	103
Tabela 20- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja puro a temperatura ambiente.	105
Tabela 21- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente e suas porcentagens em massa.	107
Tabela 22- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amoreira a temperatura ambiente.	109
Tabela 23- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de goiabeira a temperatura ambiente.	111
Tabela 24- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amoreira a 60 °C.	117
Tabela 25- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de goiabeira a 60 °C.	119
Tabela 26- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja puro a temperatura ambiente.	121

Tabela 27- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente.....	123
Tabela 28- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amoreira a temperatura ambiente.....	125
Tabela 29- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de goiabeira a temperatura ambiente.....	126
Tabela 30- Análise elementar por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja puro a 60 °C.	128
Tabela 31- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amendoeira-da-praia a 60 °C.	130
Tabela 32- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amoreira a 60 °C.	131
Tabela 33- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de goiabeira a 60 °C.	134

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 Objetivos	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1 Breve histórico do biodiesel	28
2.2 Matérias-primas utilizadas na obtenção do biodiesel	29
2.3 Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel	30
2.4 Especificações para o biodiesel	33
2.5 Estabilidade oxidativa do biodiesel	34
2.6 Corrosividade metálica do biodiesel	37
2.7 Aditivos antioxidantes	42
2.7.1 Antioxidantes sintéticos	42
2.7.2 Antioxidantes naturais	44
3 MATERIAIS E METODOS	51
3.1 Reagentes e materiais utilizados	51
3.3 Equipamentos	51
3.4 Coleta das folhas utilizadas como antioxidantes	52
3.5 Extração etílica do óleo das folhas	52
3.6 Síntese do biodiesel	53
3.7 Aditivação do biodiesel	54
3.8 Teste gravimétrico	55
3.8.1 Tratamento das peças metálicas para teste gravimétrico	56
3.8.2 Taxa de corrosão	57
3.8.3 Eficiência de inibição	58
3.8.4 Energia de ativação	58
3.9 Análises	58

3.9.1 Índice de acidez	59
3.9.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier	59
3.9.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrometria de Energia Dispersiva	60
3.9.4 Difratometria de Raio-X	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 Caracterização do óleo de soja e biodiesel	62
4.1.1 Índice de acidez	62
4.1.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier	63
4.2 Teste gravimétrico	63
4.2.1 Biodiesel em contato com placas de aço carbono 1020.....	66
4.2.2 Biodiesel em contato com placas de cobre	70
4.2.3 Biodiesel em contato com placas de zinco.....	75
4.2.4 Comparação entre as placas em contato com o biodiesel em relação à perda de massa	79
4.2.5 Taxa de corrosão e eficiência de inibição	81
4.2.6 Energia de ativação.....	83
4.3 Caracterização do biodiesel após teste gravimétrico em contato com as placas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco	83
4.3.1 Índice de acidez	83
4.3.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier	85
4.4 Caracterização para as placas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco após teste gravimétrico	90
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrometria de Energia Dispersiva	90

4.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura para as placas de aço carbono 1020	91
4.4.1.1.1 Placa de aço carbono 1020 virgem após tratamento mecânico e químico para teste gravimétrico	91
4.4.1.1.2 Placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel a temperatura ambiente	92
a) Biodiesel puro	92
b) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amendoeira-da-praia	94
c) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amoreira	95
d) Biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira	97
4.4.1.1.3 Placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel a 60 °C	99
a) Biodiesel puro	99
b) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amendoeira-da-praia	100
c) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amoreira	101
d) Biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira	102
4.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura para as placas de cobre	103
4.4.1.2.1 Placa de cobre virgem após tratamento mecânico e químico para teste gravimétrico	104
4.4.1.2.2 Placas de cobre imersas em biodiesel a temperatura ambiente	104
a) Biodiesel puro	104
b) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amendoeira-da-praia	106
c) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amoreira	108
d) Biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira	110
4.4.1.2.3 Placas de cobre imersas em biodiesel a 60 °C	112
a) Biodiesel puro	112
b) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amendoeira-da-praia	114
c) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amoreira	116
d) Biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira	118

4.4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura para as placas de zinco	120
4.4.1.3.1 Placa de zinco virgem após tratamento mecânico e químico para teste gravimétrico	120
4.4.1.3.2 Placas de zinco imersas em biodiesel a temperatura ambiente	120
a) Biodiesel puro	120
b) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amendoeira-da-praia	122
c) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amoreira	124
d) Biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira	126
4.4.1.3.3 Placas de zinco imersas em biodiesel a 60 °C	127
a) Biodiesel puro	127
b) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amendoeira-da-praia	129
c) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amoreira	130
d) Biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira	132
4.4.2 Difratomia de Raio-X	135
4.4.2.1 Difratomia de Raio-X para as placas de aço carbono 1020	135
4.4.2.2 Difratomia de Raio-X para as placas de cobre	137
4.4.2.3 Difratomia de Raio-X para as placas de zinco	140
5. CONCLUSÃO	142
REFERÊNCIAS	143

1 INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis fósseis derivados do petróleo nos dias atuais atende a maioria das necessidades energéticas, no entanto seu uso se restringe ao fato de ser uma fonte esgotável de energia e gerar produtos de combustão em seu uso como SO_x , N_xO_y , monóxido de carbono e dióxido de carbono, responsáveis por problemas ambientais globais. Assim há uma maior conscientização a respeito da redução desses impactos provocados pelo uso de combustíveis derivados do petróleo surgindo dentre as energias renováveis o biodiesel (GONÇALVES et al., 2016; SANDOUQA; AL-HAMAMRE, 2019).

Óleos vegetais e gorduras animais são aplicados na produção de biodiesel que apresenta características como biodegradabilidade, atóxico e baixos perfis de emissão de poluentes quando comparado ao diesel convencional. Seu processamento é simples, realizado por reação de transesterificação e pode ocorrer por catálise ácida, básica e enzimática. A catálise básica é referida como mais efetiva na síntese do biodiesel no que diz respeito a rendimento, tempo de reação e menor formação de produtos secundários, desde que o óleo apresente uma acidez baixa (KAFURU; MBARAWA, 2010; YAAKOB, 2014; SANCHEZ-CANTÚ et al., 2019).

Apesar das vantagens o biodiesel apresenta dificuldades para manter a qualidade do combustível durante seu armazenamento em longo prazo devido à matéria-prima que lhe deu origem conter ácidos graxos insaturados em sua composição o que faz com que ocorra a oxidação pela exposição ao oxigênio a altas temperaturas. Deste modo há o aumento de peróxidos, viscosidade, índice de iodo, índice de acidez elevado e depósitos de gomas que podem ocasionar a corrosão metálica. Em motores o uso do biodiesel nessas condições prejudica seu desempenho por resultar em obstrução do filtro por formação de incrustação, depósitos na câmara de combustão e outros componentes do sistema e caso haja resíduos de água ou ácidos graxos resultantes do processo de transesterificação a natureza corrosiva do biodiesel pode ser agravada (DUNN, 2005; HOSHINO; IWATA; KOSEKI, 2007; AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009; ZHOU et al., 2017; FAZAL et al., 2018; TOMIC et al., 2019).

A oxidação do biodiesel ocorre em três etapas, em que no início do processo há remoção de um hidrogênio de um átomo de carbono para produzir um radical livre que na presença de oxigênio possui a tendência de formar peróxido. O peróxido formado

apresenta-se menos reativo em relação ao radical livre do carbono, porém facilmente consegue abstrair um hidrogênio do carbono para formação de outro radical livre e hidroperóxido. O novo radical livre formado reage com o oxigênio e assim ocorre o ciclo de propagação. A reação terminará quando dois radicais livres reagirem um com o outro para a formação de produtos estáveis como aldeídos, ácidos carboxílicos de cadeia curta e goma de sedimentos (JAIN; SHARMA, 2010; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016).

Para um melhor comportamento termo oxidativo do biodiesel é comum o uso de antioxidantes sintéticos (ZHOU; XIONG; XU, 2016; SHAMEER; RAMESH, 2017; WESTHUIZEN; FOCKE, 2018). Os antioxidantes são utilizados para inibir o processo de oxidação do biodiesel, uma vez que este processo não pode ser completamente eliminado, apenas retardado. Compreendem quimicamente compostos fenólicos, misturas de alquifenois e diaminas aromáticas que atuam na estabilidade do biodiesel, com inibição de sua tendência a deterioração no momento do armazenamento. Apresentam-se como um meio eficaz para o melhor desempenho de combustíveis reduzindo-se problemas operacionais, já que são capazes de perturbar a propagação das reações que ocorrem quando o biodiesel sofre oxidação decompondo peróxidos e atuando como “armadilhas” de radicais livres (JAIN; SHARMA, 2010; MOFIJUR et al., 2013; RASHEDUL et al., 2014).

Com menor frequência em termos de uso, os antioxidantes naturais possuem também um papel relevante na estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel, trazendo ao processo características como sustentabilidade e compatibilidade ambiental (SOUZA, et al., 2014; SPACINO et al., 2015; SPACINO et al., 2016; DEVI; DAS; DEKA, 2018; BORUGADDA; DALAI; GHOSH, 2018). No presente trabalho realizou-se a aditivação do biodiesel com extrato das folhas de amendoeira-da-praia, de amoreira e de goiabeira a fim de verificar-se a eficiência destes no comportamento anticorrosivo do biodiesel. Essas plantas são ricas em substâncias antioxidantes (KATIKI et al., 2017; WANG et al., 2017; DALMAGRO et al., 2018). Com essa filosofia a proposta do trabalho foi usar os extratos das referidas plantas como aditivos ao biodiesel do óleo de soja a fim de estudar sua ação anticorrosiva em materiais que compõe o motor dos veículos e/ou tanques de armazenamento que são aço o carbono 1020, o cobre e o zinco avaliando as condições de armazenamento a temperatura ambiente e a 60 °C.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a ação antioxidante e anticorrosiva de produtos naturais ao biodiesel de óleo de soja. Os objetivos específicos são:

- a) obtenção do biodiesel a partir do óleo de soja por meio da reação de transesterificação alcalina por rota etílica;
- b) caracterização do biodiesel recém produzido e após teste gravimétrico por meio de análises de índice de acidez e FTIR;
- c) colheita, secagem e moagem de folhas de amendoeira-da-praia, de amoreira e de goiabeira;
- d) obtenção do extrato via processo Soxhlet das folhas moídas a 10 mesh para uso como aditivo antioxidante;
- e) avaliação do comportamento corrosivo do biodiesel puro e aditivado em contato com placas metálicas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco através de ensaio de corrosão por técnica gravimétrica na temperatura ambiente e a 60 °C;
- f) caracterização das placas metálicas após contato com biodiesel puro e com aditivos por MEV/EDS e DRX;
- g) estudo da taxa de corrosão, eficiência de inibição dos antioxidantes utilizados e energia de ativação com os dados obtidos pelo teste gravimétrico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Breve histórico do biodiesel

No final do século XIX, mais precisamente em 1890 foi notável o surgimento do interesse pelo aproveitamento de óleos e gorduras e seus derivados para uso em combustíveis. Rudolph Diesel inventou o motor a diesel e utilizou de vários combustíveis, como o óleo de amendoim para rodar o motor pela primeira vez em 10 de agosto de 1893. Neste período o petróleo era largamente utilizado, pois seu custo para compra era acessível, razão pela qual havia pouco interesse pelos combustíveis alternativos. Com os conflitos armados iniciados na década de 30, ocorreu uma dificuldade no abastecimento do petróleo o que impulsionou a busca por soluções energéticas em substituição ao combustível fóssil (SUAREZ, 2007; LIN et al., 2011).

Na Bélgica em 1937 é concebida a primeira patente relatando-se a transesterificação de óleos vegetais com o uso de catalisadores básicos. No decorrer da Segunda Guerra Mundial a distribuição do petróleo foi cessada e a partir disso o óleo vegetal foi utilizado como combustível por vários países como Brasil, Argentina, China, Índia e Japão. Com o término da guerra ocorreu uma normalização no mercado de petróleo causando um esquecimento do biodiesel (SUAREZ, 2007; KNOTHE et al., 2005).

Em 1970 houve novamente dificuldade no abastecimento de combustíveis derivados de petróleo o que impulsionou o aperfeiçoamento de energias alternativas. A utilização dos óleos vegetais propiciava problemas no motor devido à alta viscosidade e baixa volatilidade fazendo com que cientistas realizassem experiências para converter o óleo vegetal em biodiesel (KNOTHE, 2001).

Devido aos efeitos da escassez de petróleo no período de 1980 o Governo Federal Brasileiro implantou um programa chamado PROALCOOL que regularizava o uso de etanol como combustível (GOLDEMBERG et. al., 2004; POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007).

Em torno de 1987 em uma escola agrícola localizada na Áustria foi projetada a primeira fábrica para produção do biodiesel e o termo “biodiesel” foi utilizado pela primeira vez em seguida em 1988 (KNOTHE, 2001; LIN et al., 2011).

Em dezembro de 2004 foi apresentado pelo Governo Federal o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com o propósito de inserir o biodiesel

na matriz energética brasileira. O programa possuía enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, sendo resultados dessa primeira fase a definição de um arcabouço legal e regulatório em que a mistura ao diesel fóssil teve início em caráter experimental, entre 2005 e 2007, com teor de 2%. Atualmente o biodiesel possui teor de 10% no diesel fóssil do Brasil (ANP, 2018).

2.2 Matérias-primas utilizadas na obtenção do biodiesel

Há diversas matérias-primas com grande potencial para a produção do biodiesel e sua escolha é um passo importante, pois possui influencia em fatores como custo, rendimento, composição, desenvolvimento social de uma região e disponibilidade (VERMA; SHARMA, 2016; OLIVEIRA; COELHO, 2017; AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPAA, 2018).

Podem ser utilizados para a produção de biodiesel óleos vegetais e gorduras, em que seus principais componentes são os ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados com glicerol nas formas de mono, di ou triglicerídeos. Entre os óleos vegetais pode-se citar a soja, o girassol, a palma, o algodão, o milho, entre outros, obtidos em várias partes do mundo. E quanto à utilização de gorduras animais pode-se citar o sebo bovino, óleo de peixe, óleo de frango, entre outros (BERNI; BAJAY, 2006; SUAREZ, 2009; JAIN; SHARMA, 2012; BALAMURUGAN; ARUN; SATHISHKUMAR, 2018; KIRUBAKARAN; SELVAN, 2018).

Onukwuli et al. (2017) realizaram a produção de biodiesel utilizando o óleo de semente de algodão refinado e hidróxido de potássio como catalisador. Os resultados obtidos estavam dentro dos padrões ASTM obtendo rendimento de 96 % indicando que este óleo pode ser utilizado de forma satisfatória na produção do biodiesel.

Sander et al. (2018) produziram biodiesel a partir de cinco tipos de resíduos de gorduras animais tais como vitela, sebo bovino, banha de porco, frango e gordura de ganso. A reação de transesterificação ocorreu por via metélica e com catálise básica. A síntese realizada utilizando sebo bovino obteve o melhor resultado com maior teor de éster dentro da norma EN.

Mancini et al. (2019) caracterizou a composição química do óleo de cardo com diferentes variedades botânicas (*Cynara cardunculus L. var. Altilis* e *var. Sylvestris*) a fim de avaliar seu potencial na produção de biodiesel. Nenhuma diferença significativa foi

observada entre as duas variedades botânicas. Comparando-se os dados obtidos com oleaginosas utilizadas tradicionalmente como o óleo de soja tem-se que o perfil de ácidos graxos é similar, com acidez variando de 0,1 a 0,7 mg OH / g óleo.

O óleo de soja é a principal matéria-prima para a produção do biodiesel no Brasil. Segundo o Boletim dos Biocombustíveis do Ministério de Minas e Energia (edição 110 de julho/agosto 2017) a soja é responsável por 70,75 % da produção de biodiesel. É importante salientar que a composição média para o óleo de soja apresenta cinco ácidos graxos principais, são eles: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3) como apresentado na Tabela 1. A composição do óleo em relação às suas insaturações afeta diretamente o biodiesel propiciando sua oxidação com formação de produtos como ácidos livres, cetonas e álcool (COSTA NETO, ROSSI, 2000; KUSS et al., 2015).

Tabela 1- Composição de ácidos graxos para o óleo de soja.

Número de carbonos	Ácidos Graxos	Concentração (%)
C 12:0	Láurico	0,1 (máx)
C 14:0	Mirístico	0,2 (máx)
C 16:0	Palmítico	9,9-12,2
C 16:1	Palmitoléico	0,2
C 18:0	Esteárico	3-5,4
C 18:1	Oleico	17,7-26
C 18:2	Linoléico	49,7-56,9
C 18:3	Linolênico	5,5-9,5
C 20:0	Araquídico	0,2-0,5
C 20:1	Gadolêico	0,1-0,3
C 22:0	Behênico	0,3-0,7
C 22:1	Erúico	0,3 (máx)
C 24:0	Lignocérico	0,4 (máx)

Fonte: Adaptado (COSTA NETO; ROSSI, 2000).

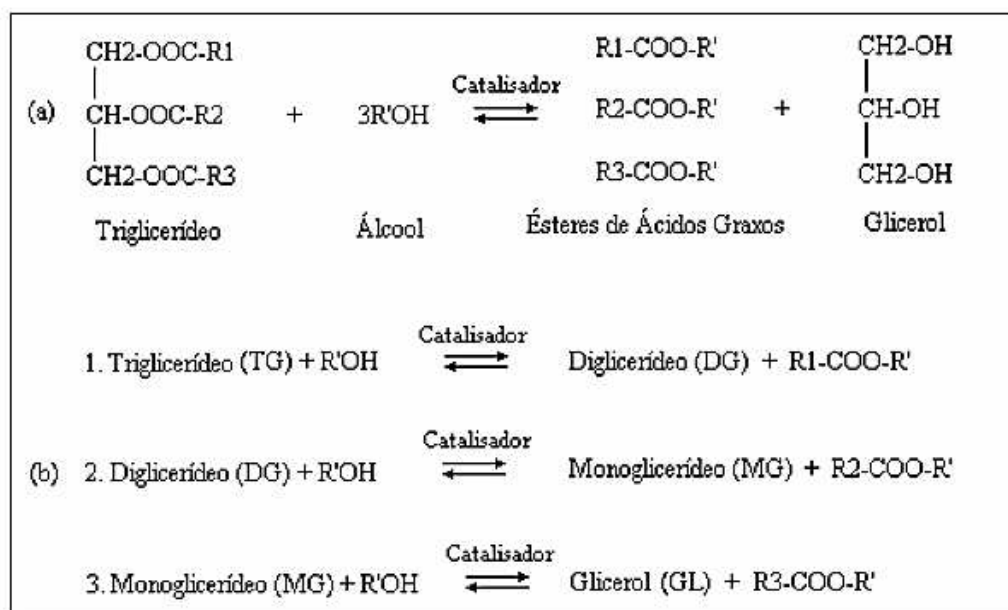
2.3 Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel

O processo de transesterificação consiste na reação dos triglicerídeos presentes em óleos e gorduras com álcool na presença de um catalisador que resulta em uma mistura de ésteres metílicos com ácidos graxos de cadeia longa. Em geral a reação ocorre por catálise básica, ácida ou por enzimas (LEUNB; WU; LEUNG, 2010; AMINI et al., 2017; TAN et al., 2019).

A principal justificativa para que óleos e gorduras animais sejam convertidos em biodiesel está relacionada com a viscosidade cinemática que neste é próxima ao diesel do petróleo. A alta viscosidade das matérias graxas não transesterificadas conduz a sérios problemas operacionais nos motores a diesel por isso a necessidade de combustíveis com viscosidade inferior a dos óleos vegetais (KNOTHE, 2006; GEACAI; NITA, 2015; KANAVELI; ATZEMI; LOIS, 2017; AMINIAN; ZARENEZHAD, 2018).

A transesterificação ocorre em reações consecutivas reversíveis como mostrado na Figura 1. A primeira etapa consiste na conversão de triglicerídeos aos diglicerídeos, que é seguida pela conversão de diglicerídeos a monoglicerídeos e de monoglicerídeos ao glicerol, produzindo uma molécula de éster metílico a partir de cada glicerídeo em cada etapa (ARUMUGAM; PONNUSAMI, 2019).

Figura 1- Transesterificação de triglicerídeos com álcool.



Fonte: (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001).

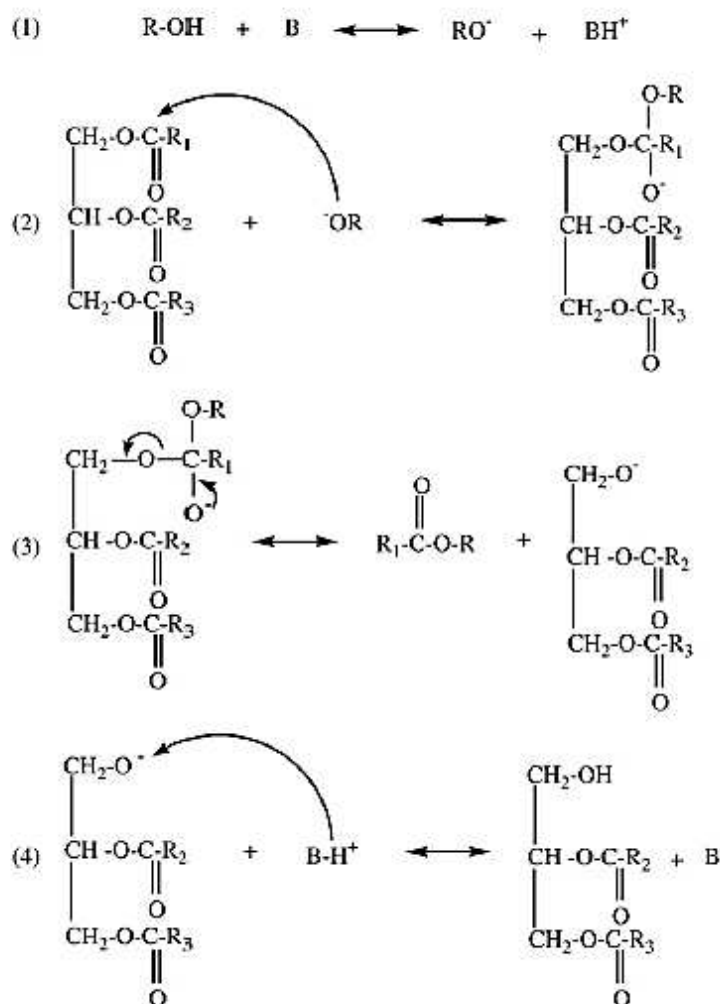
Nota: (a) equação geral;

(b) três reações consecutivas e reversíveis. R1, R2, R3 referente à cadeia de ácidos graxos e R' representam grupos alquila.

A catálise básica é seguramente a mais utilizada em todo mundo para produção industrial do biodiesel. Os catalisadores comumente empregados são bases fortes como hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. Esse tipo de catálise permite um meio mais direto na reação de transesterificação, a qual forma um íon alcóxido que atua como um agente nucleofílico forte como mostrado na Figura 2. Sua utilização permite alta

conversão, economia, alta disponibilidade, temperaturas e pressões menores (MANRÍQUEZ-RAMÍREZ et al., 2013; MARTÍNEZ et al., 2019).

Figura 2- Mecanismo homogêneo catalisado por base para a transesterificação de triglicerídeos.



Fonte: (LAM; LEE; MOHAMED, 2010).

Nota: (1) Produção das espécies ativas, RO^- ;

(2) Ataque nucleofílico de RO^- ao grupo carbonila do triglicerídeo;

(3) Ruptura intermediária;

(4) Regeneração das espécies RO^- ativas;

(5) A sequência é repetida duas vezes para R_2 e R_3 .

Keera, Sabagh e Taman (2018) estudaram a produção de biodiesel de óleo de mamona através de transesterificação alcalina homogênea utilizando-se hidróxido de potássio como catalisador. Foram avaliados parâmetros e a melhor condição observada pelos autores foi de 1% em peso do catalisador em relação ao óleo, temperatura de 60 °C, razão molar metanol : óleo de 9 : 1 e tempo de reação de 30 minutos, alcançando-se um

rendimento de 95 %. Após a síntese, análises mostraram que as propriedades do biodiesel de óleo de mamona estiveram dentro dos padrões recomendados, exceto a viscosidade.

Navas et al. (2018) prepararam catalisadores básicos de CaO, MgO e ZnO suportados em γ -Al₂O₃ para uso na transesterificação de óleo de soja e óleo de mamona. Ao final dos testes, dentre os catalisadores preparados o melhor resultado em relação à conversão dos óleos foi obtido para o MgO com 60 %.

Chen e Lee (2018) otimizaram a produção de biodiesel a partir de microalgas de *Monoraphidium sp.* por transesterificação metílica, em termos de rendimento de éster metílico. A transesterificação foi realizada nas condições básica e ácida utilizando-se hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, respectivamente. Observou-se maior rendimento para a reação catalisada por ácido.

Martínez et al. (2018) realizaram a síntese de biodiesel do óleo de sementes de mamona por rota metílica. Três catalisadores diferentes foram utilizados, a citar: HCl, NaOH e Na₂ZrO₃. De acordo com os resultados obtidos a transesterificação heterogênea básica foi mais eficiente em relação ao rendimento.

2.4 Especificações para o biodiesel

Faz-se necessário para a garantia da qualidade do biodiesel o estabelecimento de padrões para fixar-se limites de teores dos contaminantes que não venham a prejudicar a qualidade das emissões em sua queima, bem como desempenho, integridade do motor, segurança no transporte e manuseio. Além de um controle das possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LOBO, 2009; BORSATO et al., 2014; BERWANGER et al., 2015; RAMOS et al., 2017).

No Brasil a instituição responsável pela regulamentação e supervisão da produção de biodiesel é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através do controle de qualidade da produção e distribuição. A ANP tem embasamento nos padrões americano (ASTM) e europeu (EN) com algumas modificações a fim de atender as exigências da matéria-prima e clima brasileiro (CREMONEZ et al., 2015).

As especificações e os limites exigidos pela ANP são apresentados na Tabela 2. Um dos parâmetros mais importantes para o controle de qualidade do biodiesel é a quantidade de glicerina livre, já que sua elevada concentração resulta durante o período de estocagem em sua separação gerando problemas no sistema de injeção de combustíveis.

Outros parâmetros utilizados para o controle de qualidade são a densidade, a viscosidade, o índice de acidez, o teor de água, entre outros (MONTEIRO et al., 2008).

Tabela 2- Especificações para o biodiesel segundo as normas ANP, EN e ASTM.

Características	Unidade	ANP	EM	ASTM
		45/2014	14214	D6751
Massa específica	Kg/m ³	850 a 900	860-900	-
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Ponto de entupimento do filtro a frio, máx.	°C	14	-	-
Ponto de fluidez	°C	-	-	-
Ponto de névoa	°C	-	-	-
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	10	15
Sódio + potássio, máx.	mg/kg	5	5	-
Cálcio + magnésio, máx.	mg/kg	5	5	-
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	10
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	-

Fonte: (ANP, 2014).

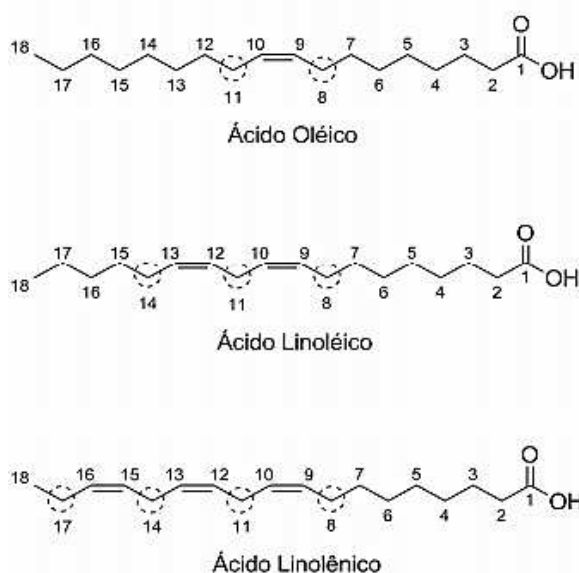
2.5 Estabilidade oxidativa do biodiesel

O conceito de estabilidade para o biodiesel consiste em sua capacidade de resistir às alterações físicas e químicas quando da sua interação com o meio ambiente na estocagem. A mudança de sua composição em relação ao combustível original se refere a sua instabilidade. Diante disso suas propriedades podem exceder os limites estabelecidos pelas normas o que afeta sua aplicabilidade no motor automotivo. Em comparação ao diesel o biodiesel se apresenta muito instável (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016; FU; HUE; TURN, 2017).

As principais razões para a degradação do biodiesel são oxidação devido ao oxigênio e temperatura elevada, hidrólise na presença de umidade e degradação microbiana devido à presença de bactérias ou fungos. Fatores como presença de metais e luz são fatores que também influenciam no processo oxidativo. Os principais mecanismos de oxidação para o biodiesel são as reações hidrolítica, foto-oxidação, auto oxidação e com a presença de metais (VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2015; KUMAR, 2017; ZHOU; XIONG; LIU, 2017).

Cabe destacar que a degradação do biodiesel depende da matéria-prima que lhe deu origem. O aumento de insaturações na cadeia de ácidos graxos e a presença de duplas ligações na molécula de biodiesel o torna mais propenso à oxidação, devido a sua reatividade com o O_2 e início de oxidação nas posições alílica e bís-alílicas das ligações duplas. Na Figura 3, pode-se visualizar os pontos que estão mais favoráveis a oxidação nos principais ácidos graxos insaturados do biodiesel de óleo de soja (KUMAR; KUMAR; SHAM, 2016; KUMAR, 2017; LIU, et al., 2018).

Figura 3- Principais moléculas de ésteres de ácido graxo do biodiesel de soja e pontos favoráveis à oxidação.



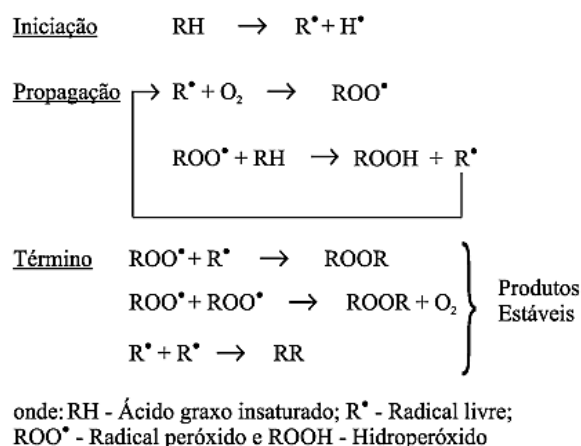
Fonte: (DANTAS, 2010).

O armazenamento do biodiesel em longo prazo ocasiona a degradação hidrolítica. Principalmente quando se tem elevado teor de produtos intermediários, devido à oxidação do biodiesel, que possuem maior tendência em absorver água. O rompimento da ligação de éster presente nos lipídios se faz pela rancidez hidrolítica levando à formação de ácidos graxos livres e glicerol. Estes produtos de degradação também são gerados pela reação com o oxigênio singlete pela foto-oxidação quando as moléculas absorvem energia luminosa na faixa do UV próximo do visível (RAMALHO; JORGE, 2006; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000; KNOTHE, 2007; ATADASHI et al., 2012).

A auto-oxidação é o principal mecanismo de oxidação para o biodiesel e acontece com energia de ativação muito baixa quando o combustível se encontra em contato com o ar. O processo envolve uma série de radicais livres acarretando produtos indesejáveis

primários, secundários e terciários. Ocorre por ação do oxigênio tripleto e pode ser dividido em três etapas: iniciação, propagação e terminação, de acordo com a Figura 4. Consiste em um processo dinâmico e lento que se desenvolve com o tempo e depende de variáveis como temperatura, íons metálicos e radicais livres (VALE, 2011; PULLEN; SAEED, 2012; SILVA, 2015; KUMAR; KUMAR; KUMAR, 2018).

Figura 4- Esquema geral do mecanismo de auto-oxidação.



Fonte: (RAMALHO; JORGE, 2006).

A etapa de iniciação compreende a formação de radicais livres nos ácidos graxos insaturados em consequência da retirada de um hidrogênio do carbono alílico em condições favoráveis de luz, temperatura e presença de metais catalíticos (McCORNICK; et al., 2007; KUMAR; KUMAR; SHAM, 2016).

Na etapa de propagação o radical livre que foi formado no ácido graxo reage com o oxigênio molecular a fim de formar um radical peróxido do ácido graxo. Esse radical formado é instável e continua a reagir com o substrato original, dessa forma abstraindo o hidrogênio para formação de hidroperóxidos de ácidos graxos e um novo radical do ácido graxo que irá reagir outra vez com o oxigênio. Ocorre então uma reação em cadeia de auto sustentação com acúmulo de hidroperóxidos (PULLEN; SAEED, 2012; KUMAR, 2017).

A etapa de terminação resume-se a ligação de dois radicais entre si para a formação de produtos mais estáveis, que são denominados como produtos secundários da oxidação. Há uma variedade entre os produtos formados como monoméricos, oligoméricos e voláteis de cadeia curta (RAMALHO; JORGE, 2006; KNOTHE, 2007; JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

Tomic et al. (2019) realizaram um estudo sobre a auto oxidação do biodiesel obtido através de matérias-primas como óleo de soja, de canola de girassol e banha de porco por rota metálica utilizando-se hidróxido de potássio como catalisador. Foram realizados experimentos em contato acelerado com o ar em temperatura elevada a 110 °C. O tempo de envelhecimento para as amostras foi de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12 e 24 h. Propriedades como viscosidade cinemática, índice de acidez e densidade foram analisadas. Para os biodieseis de óleos vegetais após algumas horas, de 1 a 4 h de exposição à oxidação acelerada, observou-se que tais propriedades excederam os limites padronizados pela EN e ASTM. Para o biodiesel de banha de porco observou um ótimo resultado para a viscosidade que se manteve dentro da norma EN até 6 h e ASTM até 17 h de oxidação acelerada.

Pequenas quantidades de metais de transição estão presentes na composição de produtos de origem biológica como os íons metálicos de Cu^{2+} , Cu^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cr^{3+} . Estes são favoráveis à formação de radicais livres devido à transferência de elétrons durante sua mudança de estado de oxidação. Assim a presença de contaminantes metálicos no biodiesel contribui para sua deterioração durante o período de estocagem. Metais com coloração amarela como latão e bronze são incompatíveis com o biodiesel por formarem íons Cu^{2+} e Zn^{2+} . O aço inoxidável e os polímeros aditivados com protetores contra raios ultravioletas são materiais compatíveis (CHOE; MIN, 2006; TORSNER, 2010; YAAKOB et. al., 2014).

Knothe e Steidelev (2018) estudaram o efeito de 26 metais e óxidos metálicos em biodiesel comercial de óleo de soja. As amostras tiveram degradação acelerada na presença de ar atmosférico e temperatura elevada. Os resultados confirmaram que o cobre é o metal que mais promoveu a oxidação assim como o seu óxido. Enquanto que o molibdênio e seu óxido e o rênio mostraram um efeito inibitório na oxidação do biodiesel.

2.6 Corrosividade metálica do biodiesel

Dentre os materiais, a corrosão em metais e suas ligas se destaca por refletir em custos diretos e indiretos em função de sua importância industrial e social. Esse fenômeno consiste na transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num estabelecido meio de exposição, originando produtos de corrosão e liberação de energia (GENTIL, 2007).

A utilização de combustíveis fósseis e biocombustíveis requerem o seu contato com os diversos materiais metálicos constituintes de sistemas veiculares, transporte e armazenamento. Esse contato pode acarretar a corrosão metálica causando enormes prejuízos econômicos. Uma pesquisa realizada pela norte-americana CCTechnologies Laboratories avaliou que de 1 % a 5 % do PIB dos países é consumido pela corrosão. No Brasil, de acordo com uma pesquisa realizada pela International Zinc Association (IZA) e pela Universidade de São Paulo (USP), esse número é de 4 %, o equivalente a R\$ 260 bilhões em 2017 (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009; ICZ, 2017; SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017).

A aplicação do biodiesel como combustível alternativo vem recebendo receptividade no setor automotivo. Contudo, poucas características do biodiesel como natureza higroscópica, afinidade com metais e ligas, auto-oxidação e instabilidade de suas propriedades são as principais preocupações relacionadas à sua aplicabilidade (FAZAL et al., 2017).

Após a síntese para obtenção do biodiesel a presença de resíduos como a água e os ácidos graxos, provenientes do processo de transesterificação, podem agravar a sua corrosividade. Estes compostos modificam a estabilidade oxidativa do combustível levando à auto-oxidação. Esse processo traz um aumento na acidez do biodiesel e formação de moléculas de hidroperóxidos, com grandes consequências em sua qualidade. Assim as propriedades iniciais do biodiesel são alteradas e compostos são gerados aumentando a tendência corrosiva quando do contato com componentes automotivos ou durante o período de estocagem. Um outro fator agravante é o fato do biodiesel ser um meio higroscópico com capacidade 30 vezes superior de absorção de água em relação ao diesel comum, o que eleva seu potencial corrosivo. Alguns problemas provenientes do uso de biodiesel puro nos sistemas automotivos são o entupimento de filtros, formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível, desgaste da bomba de combustível, corrosão de partes metálicas por ação de água, ácidos, entre outros. Quanto às blendas, a corrosão por desgaste dos sistemas mecânicos é observado pela adição do biodiesel ao diesel em teores superiores a 5 % (KALAM, MASJUKI, 2002; CAVALCANTI, 2008; AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009; FAZAL et al., 2010; SORATE; BHALE, 2015; VIEGAS, et al., 2018).

Durante a estocagem do biodiesel é necessário o controle de variáveis como a temperatura, a verificação de sua compatibilidade com o metal ao qual entrará em contato, o controle de contaminação microbológica, a estabilidade oxidativa e a quantidade de

água presente no meio. A presença de água nos tanques de armazenamento de combustíveis é um fator que desencadeia processos corrosivos. Isso ocorre porque a água pode sofrer hidrólise acarretando aumento da condutividade do meio desencadeando a corrosão microbológica, não abordada neste trabalho. Ainda dentro dessa problemática pode ocorrer acúmulo de água em algumas regiões propiciando o desenvolvimento de micro-organismos que podem causar problemas como deterioração dos metais e crescimento biológico com o entupimento de tubulações (VIDELA, 2003; GENTIL, 2007; JAVAHERDASHTI, 2008; LEUNG et al, 2010).

A fim de se avaliar a corrosão metálica são encontradas na literatura testes de imersão por técnica gravimétrica, como nas normas ASTM G1-03 e ASTM G31 que avaliam a perda de massa obtendo-se a taxa de corrosão e análise da morfologia da superfície metálica por técnicas de microscopia. Observa-se também o uso de técnicas eletroquímicas, como polarização potenciodinâmica, resistência de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. A avaliação dos metais é de extrema importância para que sua aplicação seja compatível ao biodiesel (TAN et al., 2011).

Kaul et al. (2007) realizaram o estudo do comportamento corrosivo do biodiesel de óleos de sementes de origem indiana não cosmetíveis em contato com peças para motores a diesel. Foi realizado um ensaio de perda de massa e verificação do índice de acidez do biodiesel ao final do teste. Observou-se um aumento do índice de acidez com o tempo de exposição do metal ao biodiesel, indicando ocorrer oxidação do biodiesel em contato com as peças metálicas. Segundo os autores materiais como o cobre e o zinco são metais incompatíveis com o biodiesel devido à formação de sedimentos e por poderem sofrer oxidação.

Fazal, Haseeb e Mastubi (2010) estudaram o comportamento do cobre, do alumínio e do aço inoxidável imersos em biodiesel de palma e diesel. Os testes de imersão foram realizados a 80 °C por 1200 h. Resultados mostraram que o biodiesel é mais corrosivo em relação ao diesel para o contato com o cobre e o alumínio. Observou-se que com a corrosão das placas metálicas houve um aumento na viscosidade e na densidade do biodiesel. O aço inoxidável não apresentou corrosão quando do contato com os dois combustíveis.

Haseeb et al. (2010) realizaram testes com o cobre, o bronze e o chumbo em contato com blendas de biodiesel de palma em diesel. Os teores utilizados ao diesel foram de 0 %, 50 % e 100 % por 2640 h a temperatura ambiente e de 0 %, 100 % e 100 % já oxidado por 840 h a 60 °C. Ao final do teste o comportamento corrosivo foi investigado

por perda de massa e mudanças na morfologia da superfície. Observou-se que a corrosão esteve diretamente ligada à quantidade de biodiesel na mistura, já que o diesel é menos corrosivo.

Fazal et al. (2011) avaliaram o efeito da temperatura em ensaios de imersão do aço com baixo teor de carbono em contato com biodiesel de palma em diferentes temperaturas que são ambiente, 50 °C e 80 °C. Os ensaios de imersão foram realizados com os seguintes teores de biodiesel ao diesel 0 %, 50 % e 100 % por 1200 h. Resultados demonstraram que a taxa de corrosão aumentou com o aumento de temperatura e de biodiesel nas misturas.

Aquino (2012) realizou um ensaio gravimétrico para avaliar a corrosividade do biodiesel de óleo de soja em contato com o aço carbono, o aço inoxidável, o alumínio, o cobre, o estanho, o latão, o níquel e o zinco. Os metais ficaram expostos ao biodiesel por 17 dias a temperatura ambiente. Foi observado que o zinco, o latão e o cobre apresentaram as maiores taxas de corrosão e perda de espessura. A autora empregou a técnica de difratometria de Raio-X para analisar os possíveis produtos de corrosão que são formados na superfície metálica. Para o cobre e o latão após o teste gravimétrico em contato com o biodiesel de soja foi observado a formação de óxido de cobre (CuO) e óxido cuproso (Cu₂O).

Borges (2013) realizou um teste de imersão com o aço inoxidável e o aço carbono 1020 em biodiesel de óleo de soja comercial puro e em blendas com diesel, com teores de 5 % e 20 %. Os testes ocorreram à temperatura ambiente na presença e na ausência do aditivo terc-butil-hidroquinona (TBHQ), com tempo de exposição de 180 dias. Com a análise de MEV foi possível verificar que após os testes não ocorreram mudanças visuais significativas na superfície dos metais. A autora evidencia que o aço inoxidável e o aço carbono 1020 são compatíveis para o armazenamento de biodiesel no período de seis meses. Segundo a norma ABNT o aço carbono 1020 é considerado um aço com baixo teor de carbono com até 0,20 % em sua composição (BRUNATTO, 2016).

Jin et al. (2015) avaliaram a corrosividade do biodiesel de palma em contato com aço carbono A1045 em diferentes condições de temperaturas que são 27 °C, 50 °C e 80 °C com tempo de exposição de 30 dias, 60 dias e 120 dias. A análise de EDS foi realizada na superfície metálica antes e após o processo de imersão no biodiesel. Notam-se possíveis produtos de corrosão em consequência do aumento de carbono e de oxigênio, devido à formação de óxidos após imersão do metal em biodiesel.

Deyab (2016) utilizou a técnica de MEV para investigação da morfologia das placas de alumínio quando expostas ao biodiesel proveniente do óleo de cozinha usado. Os testes foram realizados em duas condições, com o biodiesel puro e com o aditivado com extrato de alecrim em diferentes concentrações, com tempo de exposição de 2000 h. Ao final do teste observou-se que a placa em contato com o biodiesel aditivado com o extrato vegetal apresentou menor ataque corrosivo em relação ao biodiesel puro. Isso ocorreu devido à adsorção de moléculas do antioxidante na superfície metálica.

Meenakshi et al. (2017) investigaram a compatibilidade das diferentes blendas de biodiesel de *Pongamia* e *Jatropha* em diesel comercial, com os seguintes teores 5 %, 10 % e 20 %, ao contato com o cobre, o zinco e o latão. Foi feito um estudo de perda de massa durante 100 h nas seguintes temperaturas 30 °C, 50 °C e 70 °C. Com a difratometria de raio-X foi possível verificar a formação de produtos de corrosão para o cobre como o óxido de cobre (CuO), o hidróxido de cobre (Cu(OH)₂) e o carbonato de cobre (CuCO₃) e para o zinco o óxido de zinco (ZnO), o hidróxido de zinco (Zn(OH)₂) e o carbonato de zinco (ZnCO₃), quando da imersão nas blendas de biodiesel/diesel. A placa de cobre imersa em biodiesel de *Jatropha* teve o maior desgaste enquanto que para a placa de zinco foi para a imersão em *Pongamia*.

Fazal et al. (2018) estudaram o biodiesel de palma e suas misturas ao diesel em contato com o cobre. As blendas investigadas tiveram teores de 20 % , 50 % e 100 % de biodiesel ao diesel. Foram realizados testes de imersão na ausência e na presença de aditivos a temperaturas de 25 °C a 27 °C por 600 h e 1200 h. No final dos testes, a corrosão do cobre foi avaliada por perda de massa e morfologia da superfície do metal. Observou-se que a taxa de corrosão do cobre aumentou com o aumento do tempo de imersão. Em relação aos aditivos utilizados o butil-hidroxitolueno (BHA) foi eficaz no retardo da oxidação do biodiesel enquanto o ácido tiobarbitúrico (TBA) reduziu a degradação da superfície do metal.

Fazal et al. (2018) investigaram a exposição do biodiesel de palma com e sem aditivos em contato com placas metálicas de cobre, de bronze com chumbo e de bronze fosforoso. O teste de imersão ocorreu à temperatura ambiente por 2160 h. Os antioxidantes utilizados incluíram o propil-galato (PG), o pirogallol (PY) e o butil-hidroxitolueno (BHT). A taxa de corrosão para o cobre foi consideravelmente maior em relação aos outros metais e observou-se com a difratometria de raio-X a presença de carbonato de cobre (CuCO₃) e de óxido de cobre (CuO), que são produtos de corrosão. Observou-se que o uso dos

antioxidantes reduziu significativamente o desgaste da superfície metálica quando em contato com o combustível.

2.7 Aditivos antioxidantes

Um tratamento conveniente e econômico para melhorar a estabilidade do biodiesel é por meio da adição de antioxidantes aos combustíveis. É necessário para tanto compreender-se a química dos antioxidantes e fatores que influenciam em sua eficácia contra a oxidação do biodiesel (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2017).

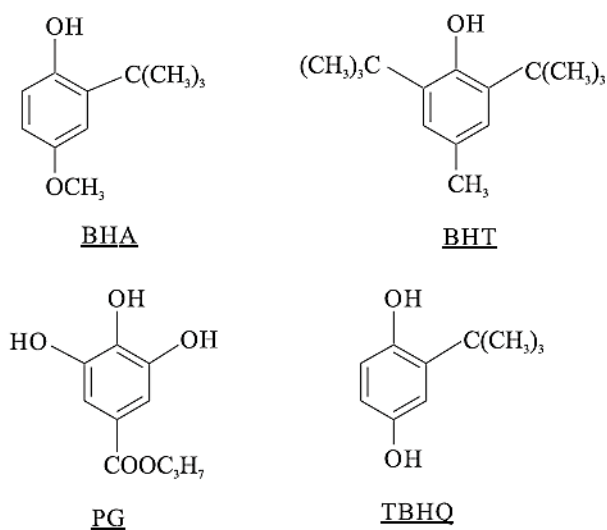
Os antioxidantes são aditivos que retardam a auto oxidação assim inibindo a formação de radicais livres, por intervir na etapa de propagação, aumentando a estabilidade oxidativa. Podem ser encontrados em diferentes classes de compostos, de maneira geral sendo divididos em naturais e sintéticos (SERRANO et al., 2013; MUNIZ-WYPYCH, 2016; RAMALINGAM, et al., 2018).

Conforme seu mecanismo de ação os antioxidantes podem ser classificados em grupos como primários, agentes quelantes de íons metálicos capazes de catalisar a oxidação de lipídeos ou como eliminadores de oxigênio (RAMALHO; JORGE, 2006).

2.7.1 Antioxidantes sintéticos

Entre os diversos antioxidantes sintéticos (Figura 5) os mais empregados na indústria são os polifênóis como o butil-hidroxitolueno (BHT), o butil-hidroxianisol (BHA), o propil-galato (PG) e a terc-butil-hidroquinona (TBHQ). O BHA e TBHQ são os mais utilizados na conservação de óleos e vegetais estocados. A ação desses compostos é dada por sua estrutura fenólica que permite a doação de um próton a um radical livre, reestruturando dessa forma a molécula de acilglicerol, impedindo a formação de radicais livres (RAMALHO; JORGE, 2006; RODRIGUES FILHO, 2010; FOCKE et al., 2012; BUOSI, 2016).

Figura 5- Estrutura fenólica de principais antioxidantes sintéticos.



Fonte: (RAMALHO; JORGE, 2006).

Em relação ao biodiesel, os antioxidantes sintéticos são empregados com frequência para impedir a oxidação. Apesar de sua eficiência, a maior parte deles apresenta baixa biodegradabilidade, são tóxicos e de custo elevado (SPACINO et al., 2015).

Fazal et al. (2017) estudaram o efeito de antioxidantes sintéticos entre eles o pirogalol (PY) e o butil-hidroxitolueno (BHT) em relação a estabilidade oxidativa e a corrosividade do biodiesel de palma em contato com o cobre e o aço com baixo teor de carbono. Resultados mostram uma maior eficiência do PY em relação ao BHT no que diz respeito ao desgaste da superfície do metal em contato com o biodiesel, composição do combustível, entre outras propriedades, se mostrando mais eficiente também no controle da taxa de corrosão para o cobre.

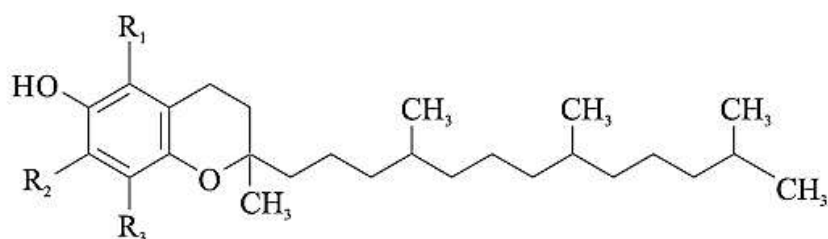
Westhuizen e Focke (2018) investigaram a adição de antioxidantes sintéticos, com a proporção de 15% em relação ao peso, em biodiesel de óleo de girassol. Foram utilizados antioxidantes comerciais como o butil-hidroxitolueno (BHT), o pirogalol (PY), o propilgalato (PG) e a terc-butil-hidroquinona (TBHQ). Empregou-se o método de Rancimat para verificar-se o período de indução das amostras. Dentre os antioxidantes sintéticos o PY foi o mais eficaz em relação à estabilidade oxidativa do biodiesel com aumento do período de indução.

2.7.2 Antioxidantes naturais

Os antioxidantes naturais podem melhorar a estabilidade a oxidação do combustível, além de serem biodegradáveis e não tóxicos. No entanto, apesar das vantagens ainda não são utilizados amplamente (SOUSA et al., 2014).

Os tocoferóis são os principais antioxidantes naturais, presentes na maioria dos vegetais, em alguns pescados e atualmente são produzidos por síntese. Há quatro tipos de acordo com a localização dos grupos metila no anel (Figura 6). Sua atividade antioxidante se dá pela capacidade em doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia (RAMALHO; JORGE, 2006).

Figura 6- Estrutura molecular dos tocoferóis.



α - tocoferol: $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$

β - tocoferol: $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$

γ - tocoferol: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$

δ - tocoferol: $R_1 = R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{CH}_3$

Fonte: (RAMALHO; JORGE, 2006).

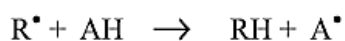
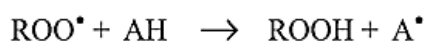
França et al. (2017) utilizaram o extrato etanoico de folhas de moringa oleífera e um antioxidante sintético butil-hidroxitolueno (BHT) ao biodiesel comercial a fim de avaliar-se a estabilidade oxidativa. Os testes ocorreram na ausência de luz e as amostras foram armazenadas em recipientes fechados com variação na temperatura entre 15°C e 29°C. Os resultados mostraram um aumento no período de indução para as amostras de biodiesel contendo o extrato vegetal, indicando um efeito protetor com inibição da etapa de iniciação da oxidação.

Kumar e Singh (2018) investigaram a aditivacão com o extrato do caule de *Tinospora cordifolia* ao biodiesel do óleo de *karanja*. Para a obtenção do extrato vegetal foram otimizados parâmetros como composição de solvente, tempo e temperatura de

extração. A caracterização feita do caule da planta indicou alto teor de compostos fenólicos. Com a aditivização o biodiesel aumentou seu período de indução estando dentro das normas ASTM D6751 e EN 14214. Com os resultados do estudo observou-se que o extrato de caule de *Tinospora cordifolia* pode ser utilizado em substituição aos antioxidantes sintéticos.

Os antioxidantes primários caracterizam por serem compostos fenólicos que promovem remoção ou inativação de radicais livres que são formados na iniciação ou propagação da reação. Atuam doando um átomo de hidrogênio a estas moléculas, assim interrompendo a reação em cadeia de oxidação. O antioxidante possui o átomo de hidrogênio ativo que é abstraído pelos radicais livres R^* e ROO^* com maior facilidade do que os hidrogênios alílicos que estão presentes nas moléculas insaturadas. Desse modo formam-se espécies inativas em relação à reação em cadeia e um radical inerte A^* procedente do antioxidante. Esse radical formado é estabilizado por ressonância e não possui a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas. A Figura 7 mostra o mecanismo de ação dos antioxidantes primários descrito por Frankel em 1980 (GALVÃO, 2007; RAMALHO; JORGE, 2006; WESTHUIZEN; FOCKE, 2018).

Figura 7- Mecanismo de ação para antioxidantes terminadores de radicais livres.



onde: ROO^* e R^* - radicais livres; AH - antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A^* - radical inerte

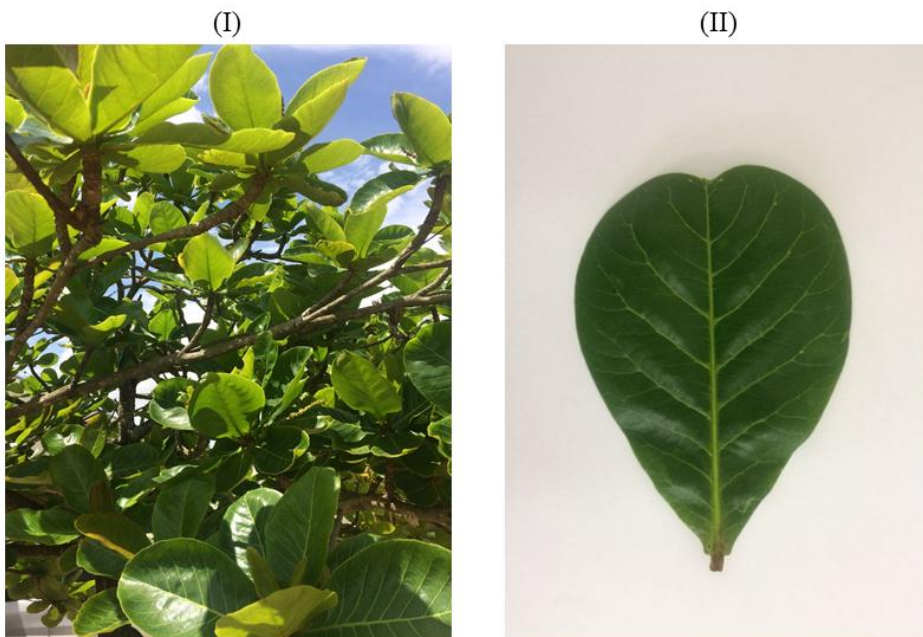
Fonte: (RAMALHO; JORGE, 2006).

Vegetais e plantas em sua maioria apresentam antioxidantes naturais em sua composição. Em geral os óleos vegetais os possuem, tais como tocoferóis, tocotrienóis, polifenóis, clorofilas, ascorbatos, lignina e carotenoides (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018). Dentre as folhas de plantas pode-se citar a amendoeira-da-praia, a amoreira e a goiabeira como ricas em antioxidantes naturais primários.

A amendoeira-da-praia, *Terminalia Catappa*, pertencente à família Combretaceae e oriunda da Índia. Características para esta espécie são a altura variando entre 25 a 40 metros, diâmetro de tronco de 50 a 150 centímetros e suas folhas (Figura 8) tem formato ovalar medindo por volta de 30 metros. No Brasil é conhecida comumente como

amendoeira-da-praia, cuca, chapeú de sol. Sua disposição ocorre em países de clima tropical e subtropical especialmente em regiões costeiras por se adaptar facilmente a regiões com ventos e salinidade (THONSON; EVANS, 2006).

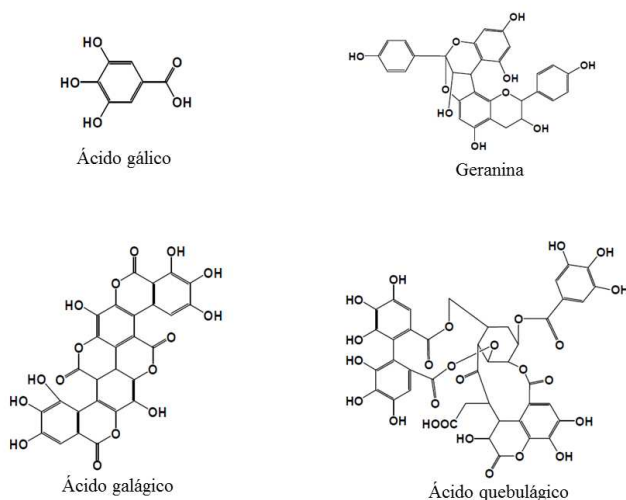
Figura 8- Árvore (I) e folha (II) de amendoeira-da-praia (*Terminalia Catappa*).



Fonte: Própria autora.

As elevadas concentrações de taninos encontradas nas folhas da planta indicam que esta pode ser utilizada como fonte de antioxidantes naturais. Na Figura 9 estão exemplificados alguns desses componentes antioxidantes como o ácido gálico, geranina, ácido elágico, ácido quebulágico, entre outros (CHXAU; KO; MAU, 2006; SILVA, 2012; FOGAÇA et al, 2013; MININEL, 2015; KATI KI et al., 2017).

Figura 9- Estrutura química dos compostos antioxidantes encontrados na folha da amendoeira-da-praia.

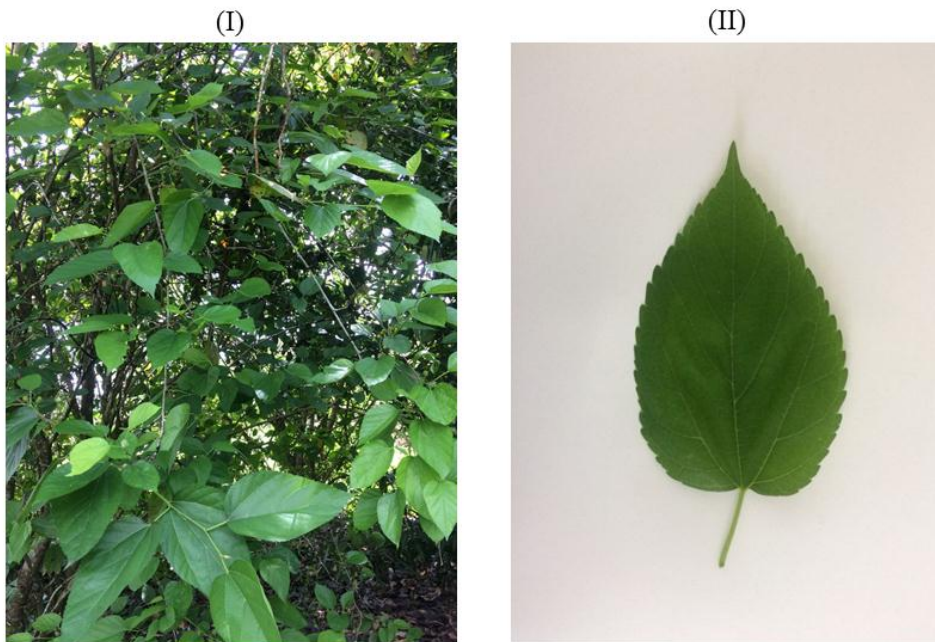


Fonte: (MININEL, 2015).

Chyau et al. (2002) realizaram a extração das folhas de amendoeira-da-praia em diferentes colorações e estágios. A citar folhas verdes, folhas caídas com coloração vermelha e folhas caídas com coloração amarela que indicam um maior envelhecimento da folha. Para a extração foram utilizados quatro solventes. A atividade antioxidante foi avaliada e os rendimentos consistiram na ordem de extratos: folhas amarelas caídas (6,34 – 10,50 %) > folhas vermelhas caídas (5,12 – 9,98 %) > e extrato de folhas verdes (2,36 – 6,08 %). Em relação aos solventes utilizados na extração a maior eficiência foi para o acetato de etila e o metanol.

A amoreira-preta, *Morus nigra L.*, é pertencente à família Moraceae e é uma árvore decídua, dispendo de porte de 4 a 12 metros, com copa ampla e folhas ovaladas e serrilhadas, Figura 10. Planta originária da Ásia, sendo introduzida no Brasil em 1972, encontrando condições propícias para seu desenvolvimento e boa adaptação ao clima frio da região sul e se expandindo até parte do sudeste brasileiro (HAIDA et. al., 2015).

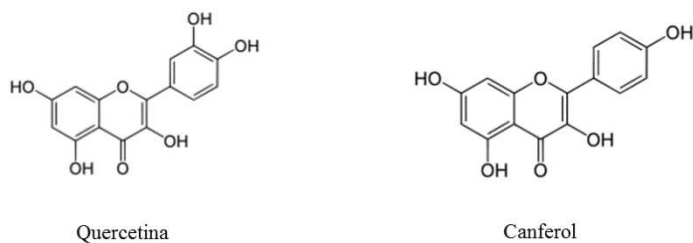
Figura 10- Árvore (I) e folha (II) de amoreira (*Morus nigra* L).



Fonte: Própria autora.

O emprego de folhas de amoreira como fitoterápico tem sido abordado em alguns lugares do mundo. Seus compostos fenólicos possuem atividade antioxidante e tal propriedade tem sido relatada em diversas pesquisas (PADILHA et al., 2010; ZANCO; SOUZA; BONACORSI, 2017). Em seu trabalho Tallini (2014) encontrou substâncias como a quercetina e o canferol compostos fenólicos que são bons antioxidantes nas folhas da amoreira (Figura 11).

Figura 11- Estrutura química dos compostos antioxidantes encontrados na folha da amoreira.

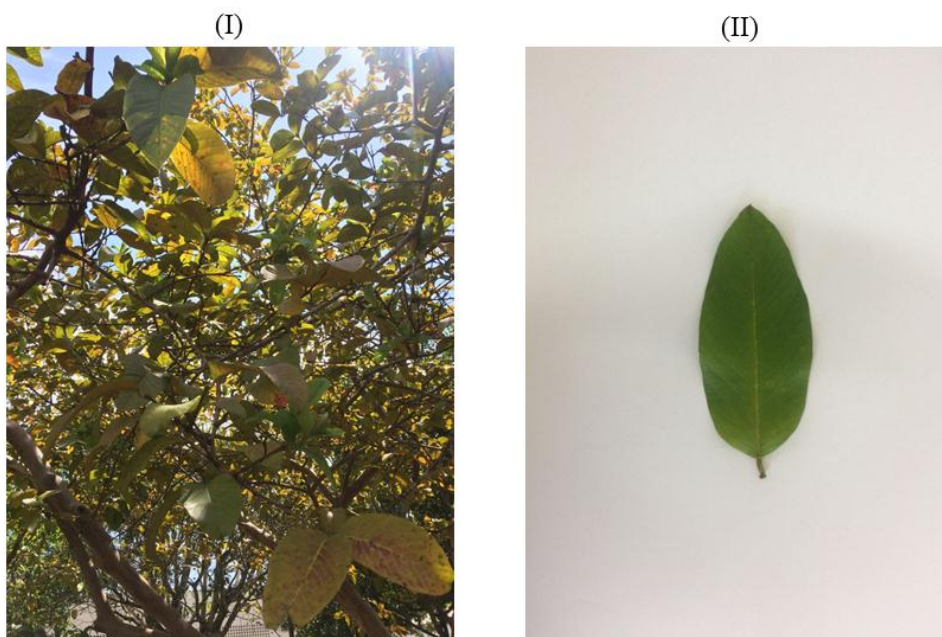


Fonte: (TALLINI, 2014).

Dalmagro et al. (2018) avaliaram a atividade antioxidante das folhas de amoreira relacionando com aspectos climáticos durante o período de dois anos. Foi observado que os efeitos climáticos interferiram nos fitocompostos, uma vez que a maior concentração de fenólicos totais foi observada no verão em 2016, flavonoides e carotenoides na primavera em 2014 e 2015, respectivamente e o ácido ascórbico foi mais abundante no outono em 2014. Assim as folhas de amoreira podem ser uma fonte de antioxidante de uso potencial.

A goiabeira, *Psidium guajava* L., é uma árvore que pode atingir 8 metros de altura, sendo originária da América tropical tendo como principal característica o fruto com um pericarpo e polpa constituída com pequenas sementes numerosas, a goiaba. É uma planta amplamente distribuída no território nacional e bem adaptada. Suas folhas, Figura 12, podem alcançar cerca de 20 cm de comprimento e possuem nervuras salientes na parte inferior (JHA et al., 2008, MENDES, 2017).

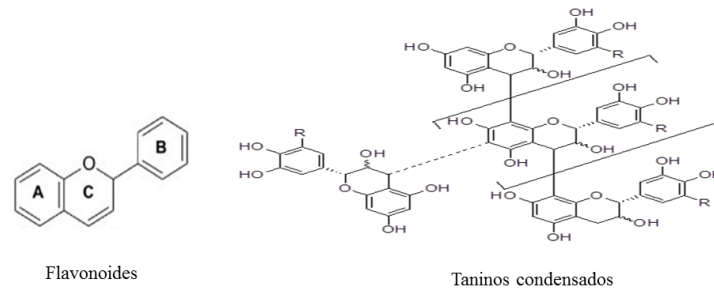
Figura 12- Árvore (I) e folha (II) de goiabeira (*Psidium guajava* L.).



Fonte: Própria autora.

As folhas dessa planta mostram um bom potencial antioxidante pela captura dos radicais livres apresentando alta atividade antioxidante, Figura 13. Seus principais constituintes são taninos, flavonoides, óleos essenciais, álcoois sesquiterpenoides e ácidos triterpenoides (HAIDA, 2011; SILVA et al., 2013; WANG et al., 2018).

Figura 13- Estrutura química dos compostos antioxidantes encontrados na folha da goiabeira.



Fonte: (HAIDA, 2011).

Wang et al. (2017) utilizaram as folhas de goiabeira para co-fermentação com *Monascus anka* e *bacillus sp.* a fim de promover a liberação de componentes de polifenol. Resultados mostraram que os teores totais de polifenóis e polifenóis solúveis, especialmente a quercetina, aumentaram nos primeiros 8 dias de fermentação. Assim o trabalho forneceu uma nova metodologia de co-fermentação microbiana para o aumento da capacidade antioxidante dos polifenóis nas folhas de goiabeira.

3 MATERIAIS E METODOS

O trabalho experimental foi executado no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

3.1 Reagentes e materiais utilizados

- a) placas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco;
- b) óleo de soja comercial da marca Lisa;
- c) folhas e extratos de amendoeira-da-praia, amoreira e goiabeira;
- d) álcool etílico a 99,5% - Synth P.A.;
- e) álcool etílico a 95% - Synth P.A.;
- f) álcool etílico comercial;
- g) hidróxido de potássio – Synth P.A.;
- h) sulfato de sódio anidro – Labsynth P.A.;
- i) éter etílico – Synth P.A.;
- j) ácido clorídrico – Synth P.A.;
- k) hidróxido de amônio – Química Moderna P.A.;
- l) hidróxido de sódio – Cinética Química P. A.;
- m) acetona – Synth P.A.;
- n) solução de ácido clorídrico (HCl) a 0,1mol/L;
- o) solução de hidróxido de potássio (KOH) a 0,01mol/L;
- p) solução de ácido clorídrico (HCl) 50% V/V;
- q) solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) 15% V/V;
- r) solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,94% V/V.

3.3 Equipamentos

- a) balança analítica;
- b) reator de vidro encamisado;
- c) placa de agitação e aquecimento;
- d) estufa;

- e) bomba de vácuo;
- f) centrífuga;
- g) moinho de facas;
- h) rota-evaporador;
- i) Microscópio Eletrônico de Varredura com um Espectrômetro de Energia Dispersiva acoplado– Departamento de Engenharia de Materiais - EEL/USP;
- j) Espectrômetro de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier - Departamento de Engenharia Química - EEL/USP;
- k) Difrátômetro de Raios-X - Departamento de Engenharia de Materiais – EEL/USP e IAE-AMR - Divisão de Materiais.

3.4 Coleta das folhas utilizadas como antioxidantes

As folhas utilizadas como antioxidantes para este trabalho foram colhidas manualmente no Campus da Escola de Engenharia de Lorena na Área I (EEL/USP), sempre no período matinal entre as 8 h e 11 h, nos meses de dezembro e janeiro. Houve um cuidado em colher-se folhas saudáveis e que se apresentassem homogêneas. Posteriormente as folhas foram higienizadas com água destilada e deixadas para secar a sombra, sendo em seguida moídas em um moinho de facas a 10 mesh.

3.5 Extração etílica do óleo das folhas

Para a extração do óleo das folhas de amendoeira-da-praia, da amoreira e da goiabeira foi utilizado o processo de extração Soxhlet, empregando-se álcool etílico comercial como solvente.

Todos os extratos foram obtidos utilizando-se um extrator Soxhlet acoplado na extremidade inferior a um balão de 500 mL e na superior a um condensador, permitindo a extração do óleo das folhas por meio do contato contínuo do solvente com a amostra. Para cada extração foi inserido no extrator 10 g da amostra seca, triturada a 10 mesh e envelopada em papel de filtro. Posteriormente adicionou-se 200 mL de álcool etílico comercial em balão volumétrico sob aquecimento até a ebulição, utilizando-se banho de glicerina em placa de aquecimento. O processo foi lento, com duração de

aproximadamente 6 h. O passo seguinte consistiu em concentrar os extratos utilizando-se um rota-evaporador para a eliminação do solvente.

3.6 Síntese do biodiesel

A síntese do biodiesel para este trabalho teve embasamento no trabalho de Silva, Camargo e Ferreira (2011), em que foram utilizadas as seguintes variáveis para se obter a concentração ótima de razão molar 9 : 1 (álcool : óleo de soja), catalisador, tempo e temperatura, conforme Tabela 3:

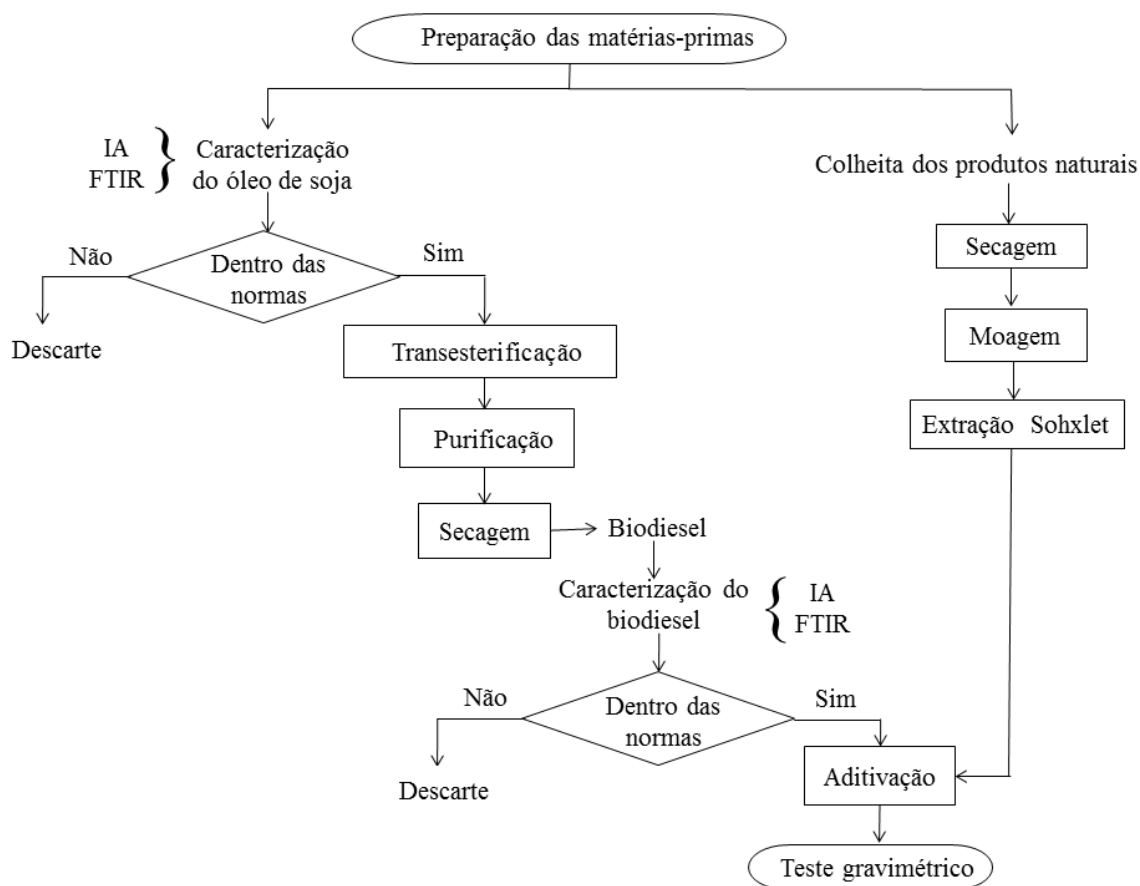
Tabela 3- Variáveis empregadas para o processo de obtenção do biodiesel de soja.

Variáveis	Faixa
Catalisador	1,3 % em peso em relação ao óleo de soja
Tempo	80 min
Temperatura	40 °C

Fonte: (SILVA; CAMARGO; FERREIRA, 2011).

Por meio das variáveis descritas anteriormente, adicionou-se 150 g de óleo de soja em um reator de vidro encamisado aquecendo-se com o auxílio de um banho termostático. A mistura de álcool etílico e hidróxido de potássio foi previamente preparada até total solubilização do catalisador, com agitação de 450 rpm e temperatura de 40 °C por 25 min usando-se 1,95 g de hidróxido de potássio com 90 mL de álcool etílico. A reação ocorreu no tempo de 80 min. Assim após a reação de transesterificação o produto foi transferido para um funil de decantação por 24 h, em que ao final observou-se duas fases distintas (biodiesel e glicerina). O biodiesel foi então separado da glicerina e lavado com solução de HCl 0,1 mol/L e em seguida com água destilada, até pH~7. Após essa etapa foi realizada a secagem do biodiesel com 3 % de Na₂SO₄ anidro em relação à massa do óleo. A mistura ficou em agitação por 15 min para um maior contato sendo posteriormente filtrada com auxílio de uma bomba de vácuo. O fluxograma da Figura 14 descreve resumidamente a metodologia empregada para a produção e caracterização do biodiesel.

Figura 14- Fluxograma da metodologia de preparação do biodiesel e dos aditivos antioxidantes para realização do teste gravimétrico.



Fonte: Própria autora.

3.7 Aditivação do biodiesel

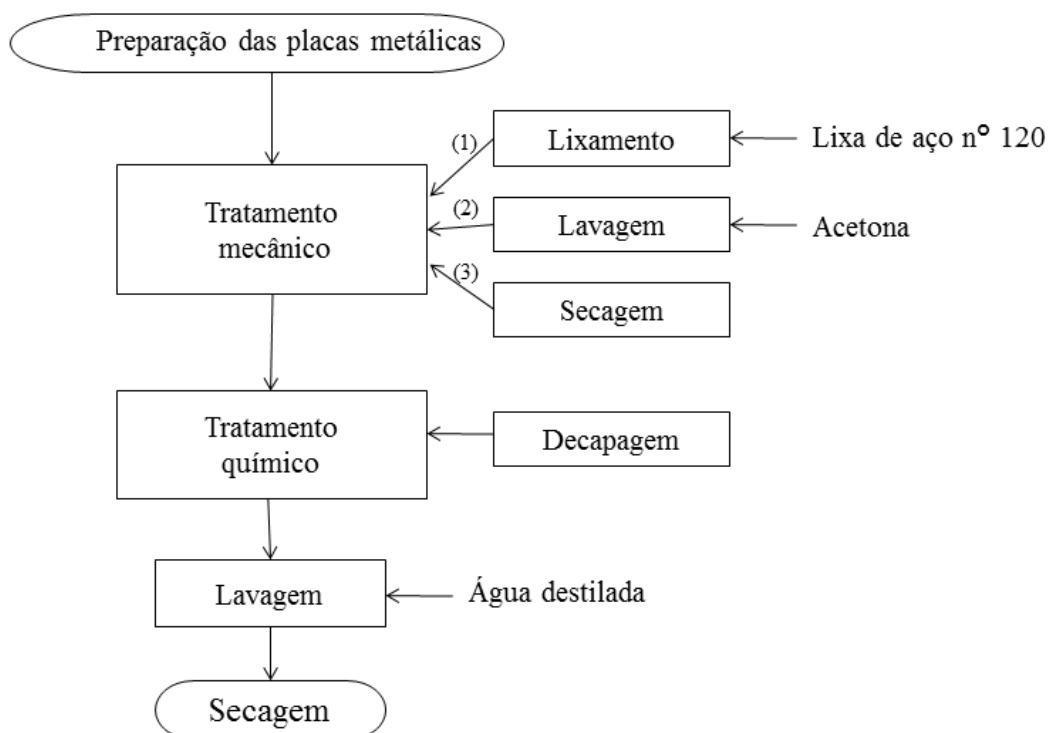
Para a aditivação do biodiesel foram utilizados antioxidantes primários dos extratos das folhas de amendoira-da-praia, de amoreira e de goiabeira. O estudo de corrosão do biodiesel em contato com placas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco foi efetuado em frascos de vidro com tampa de polietileno. Em cada frasco foram adicionados 65 mL de biodiesel, nomeados como: BP (biodiesel puro sem aditivo), BA (biodiesel aditivado com extrato de folhas de amendoira-da-praia), BB (biodiesel aditivado com extrato de folhas de amoreira) e BC (biodiesel aditivado com extrato de folhas de goiabeira). O BP foi utilizado para fins de controle e os demais foram aditivados com uma solução alcoólica contendo 0,12 g de antioxidante para o volume de 10 mL de álcool a 99,5% ($c = 0,012 \text{ g/mL}$).

As adituações foram realizadas em duas condições diferentes de armazenamento. Para a condição (I) o biodiesel permaneceu a temperatura ambiente por 2520 h. Para a condição (II) o biodiesel permaneceu em estufa a 60 °C por 1440 h. Os ensaios foram feitos em condições naturalmente aeradas.

3.8 Teste gravimétrico

A corrosividade do biodiesel para os metais aço carbono 1020, cobre e zinco foi avaliada por técnica gravimétrica. Estes metais foram escolhidos previamente após uma revisão na literatura em que se optou por realizar o trabalho para dois metais que fossem incompatíveis para o uso em contato com o biodiesel e um metal que fosse compatível. O fluxograma da Figura 15 descreve de forma concisa as etapas que foram realizadas para a preparação das placas metálicas para realização do teste gravimétrico.

Figura 15- Fluxograma de preparação das placas de aço carbono 1020, cobre e zinco para o teste gravimétrico (conforme normas ASTM G31 e G1-03).



Fonte: Própria autora.

3.8.1 Tratamento das peças metálicas para teste gravimétrico

Nesta etapa utilizou-se as normas ASTM G31 (*Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*) e ASTM G1-03 (*Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens*). Inicialmente os corpos de prova de aço carbono 1020, cobre e zinco foram lixados, com lixa de aço para metais número 120, limpos com acetona e secos com ar quente forçado. A seguir foram colocadas em soluções decapantes específicas para os metais em teste para remoção dos produtos de oxidação superficiais. O procedimento de limpeza utilizado encontra-se na Tabela 4.

Tabela 4- Procedimento de limpeza para remoção de produtos de oxidação.

Metal	Especificações
Aço carbono 1020	20 g de hidróxido de sódio, água até completar 1000 mL Tempo de 5 a 10 min Temperatura de 20 a 25 °C
Cobre	500 mL de ácido clorídrico, água até completar 1000 mL Tempo de 1 a 3 min Temperatura de 20 °C a 25 °C
Zinco	150 mL de hidróxido de amônio, água até completar 1000 mL Tempo de 5 min Temperatura de 20 °C a 25 °C

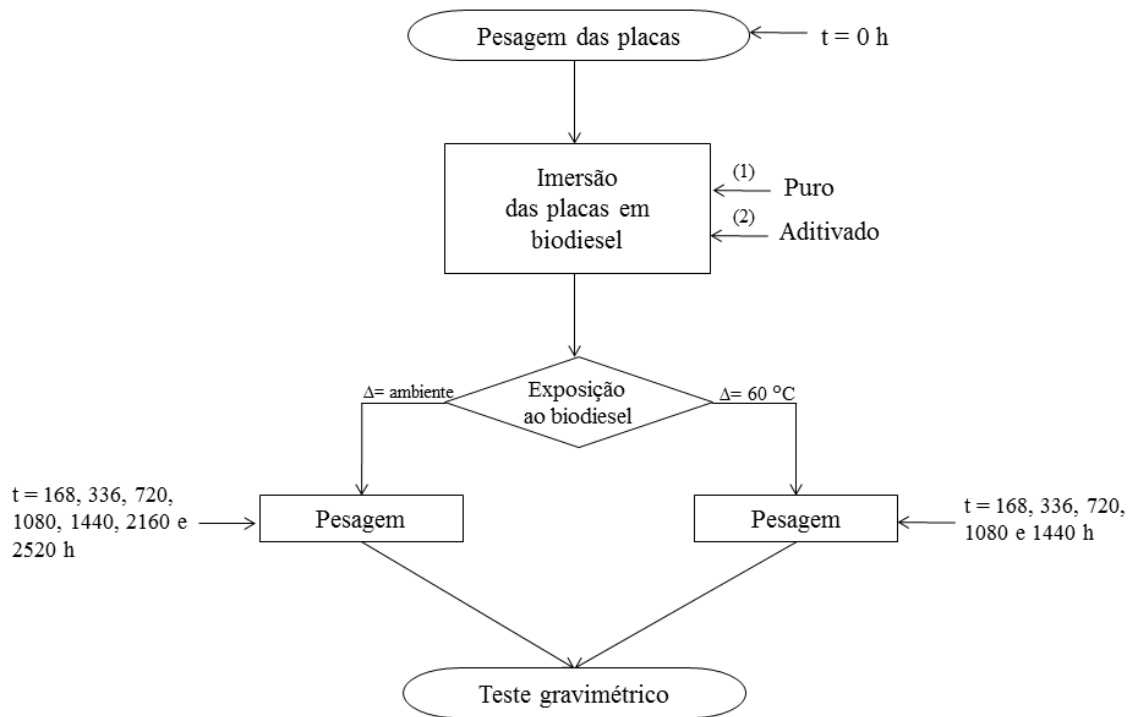
Fonte: ASTM G1-03 (*Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens*).

Após o tempo de imersão nas soluções decapantes, as placas foram lavadas com água destilada, secas com ar quente e posteriormente pesadas e imersas nos frascos contendo biodiesel dando início ao teste gravimétrico.

Os corpos de prova limpos foram imersos em biodiesel puro e aditivado, ficando suspensos dentro de um recipiente de vidro fechado com auxílio de um fio de nylon. As placas foram imersas 2 cm em biodiesel e foi feita uma marcação, para que esse nível fosse mantido ao longo do tempo de experimento.

Assim as placas metálicas foram pesadas periodicamente em 0, 168, 336, 720, 1080, 1440, 2160 e 2520 h como controle para o estudo onde os corpos de prova foram secados em papel toalha, lavados cuidadosamente com água destilada, secados com ar quente e pesados (Figura 16).

Figura 16- Fluxograma do teste gravimétrico (conforme normas ASTM G31 e G1-03).



Fonte: Própria autora.

3.8.2 Taxa de corrosão

Ao final do teste gravimétrico como consequência dos valores obtidos de perda de massa para as placas metálicas determinou-se a taxa de corrosão (T_c) por meio da Equação 1, expressa em g/cm^2h , conforme norma ASTM G1(03).

$$T_c = \frac{(Kxm)}{(Axtxd)} \left(\frac{g}{cm^2h} \right) \quad (1)$$

Sendo:

K= constante ($1.00 \times 10^4 \times d$);

t= tempo de exposição (h);

A= área (cm^2);

m= massa perdida (g);

d= densidade (g/cm^3).

3.8.3 Eficiência de inibição

A eficiência de inibição (E_f) dos extratos vegetais foi calculada relacionando a taxa de corrosão na ausência e na presença desses aditivos ao biodiesel, conforme mostrado na Equação 2 (GENTIL, 2007).

$$E_f = \frac{T_{c0} - T_c}{T_{c0}} \times 100 (\%) \quad (2)$$

Sendo:

T_{c0} = Taxa de corrosão na ausência do extrato antioxidante (g/cm²h);

T_c = Taxa de corrosão na presença do extrato antioxidante (g/cm²h).

3.8.4 Energia de ativação

A consequência do aumento da temperatura de 25 °C a 60 °C para o biodiesel puro e aditivado em contato com as placas metálicas foi relacionada à taxa de corrosão para o cálculo de energia de ativação (E_a) calculada pela equação de Arrhenius como mostrado na Equação 3 (ATKINS; PAULA, 2008).

$$\log \frac{T_{c2}}{T_{c1}} = \frac{E_a}{2,303R} \cdot \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (3)$$

Sendo:

T_{c1} e T_{c2} = taxas de corrosão à temperatura T_1 e T_2 em K, respectivamente (g/cm²h);

R = constante ideal dos gases 8,3144 J/kmol;

T = temperatura de 298,15 K e de 333,15 K.

3.9 Análises

Para as análises índice de acidez e de FTIR as amostras de biodiesel foram submetidas à centrifugação para separação do material sólido proveniente do teste gravimétrico. Para a realização das análises de MEV/EDS e de DRX as placas metálicas de

ação carbono 1020, de cobre e de zinco foram apenas lavadas com água destilada e secas com papel toalha.

3.9.1 Índice de acidez

O cálculo do índice de acidez (*IA*) foi realizado com base na oxidação do biodiesel. A metodologia aplicada para sua determinação foi embasada na norma EN 14104 recomendada pela ANP, em que se pesou inicialmente 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 25 mL de solução éter-álcool 2:1 v/v a esta massa, acrescentando-se gotas de fenolftaleína. A titulação foi realizada com solução padrão de KOH a 0,01 mol/L padronizada até solução rósea. Os cálculos foram realizados a partir da Equação 4:

$$IA = \frac{(A-B) \times C \times 56,1 \text{ mgKOH}}{M} \quad (4)$$

Sendo:

A= volume da solução titulante em mL obtida para a titulação da amostra;

B= volume da solução titulante em mL para titulação do ensaio em branco;

C= concentração da solução titulante em mol/L;

M= massa da amostra em gramas.

3.9.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) é uma ferramenta importante para o monitoramento de alterações nas estruturas das moléculas dando informações sobre a oxidação do biodiesel. Consiste na absorção da radiação no infravermelho pelas moléculas da amostra convertendo-a em energia de vibração molecular com alterações na ordem de 8 a 40 kJ/mol. O gráfico é obtido da intensidade de absorção versus número de onda. Com as vibrações moleculares, deformação axial ou angular, é possível identificar os grupos funcionais presentes na amostra em comparação com as tabelas de correlação (PAVIA, 2010).

As análises foram realizadas para o biodiesel antes e ao final do teste gravimétrico para todas as amostras em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo: Spectrum Two no Laboratório de Espectrometria da EEL/USP Área I. Os espectros foram registrados na faixa de número de onda entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} .

3.9.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrometria de Energia Dispersiva

Um importante método de caracterização de superfícies consiste na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por fornecer imagens da morfologia externa similar àquelas vistas a olho nu o que é interessante para estudos de corrosão em metais. A obtenção de uma imagem do MEV consiste em um feixe eletrônico finamente focalizado que incide na superfície da amostra e se movimenta segundo um conjunto de lentes eletromagnéticas. A partir da superfície da amostra nesse processo vários sinais são produzidos incluindo elétrons retroespalhados, secundários, fótons de raios-X e outros fótons de várias energias. Por meio de espectrômetros acoplados ao microscópio (EDS) é possível realizar análises qualitativas e quantitativas a respeito da composição química do material (JAMES; SKOOG; CROUCH, 2009).

As imagens de MEV foram realizadas para todas as placas metálicas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco em um equipamento da marca Hitachi, modelo TH3000. Acoplado ao MEV havia um analisador por energia dispersiva de raio-X (EDS), utilizando-se voltagem do feixe de 15 Kvolts. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de materiais da EEL/USP Área II.

3.9.4 Difratometria de Raio-X

A estrutura cristalina dos materiais pode ser estudada pela técnica de Difratometria de Raio-X (DRX). A partir das posições angulares dos picos de difração determina-se o tamanho e a geometria da célula unitária, ao passo que o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado às intensidades relativas dos picos. Quando a condição de Bragg é satisfeita os picos de alta intensidade ocorrem por algum conjunto de planos cristalográficos (JAMES; SKOOG; CROUCH, 2009).

Para analisar-se a superfície das placas de aço carbono 1020 ao final do teste gravimétrico utilizou-se difração de Raios-X com uma radiação de cobre- $k\alpha_2$ ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$), intervalo de varredura com ângulo inicial de 6° e final de 90° , passo angular de $0,04^\circ$ e tempo de contagem de 100 segundos por passo. Para as placas de cobre e de zinco utilizou-se uma radiação de cobre- $k\alpha_2$ ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$), intervalo de varredura com ângulo inicial de 10° e final de 90° , passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 100 segundos por passo. Para as placas de aço carbono 1020 as análises foram feitas em um difratômetro da marca Phillips, modelo PW1380/80 no IAE-AMR - Divisão de Materiais e para as placas de cobre e de zinco em um difratômetro da marca Panalytical, modelo Empryean no Departamento de Engenharia de Materiais EEL/USP Área II. A partir dos espectros de raio-X, foram obtidos os ângulos e as intensidades dos picos, e seus valores foram comparados aos valores catalogados pelo Pearsons Crystal Data, cujas fichas foram selecionadas com base nos possíveis elementos químicos presentes e identificados com auxílio do software Powdercell for Windows.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de dispor de um biodiesel de boa qualidade para os testes de corrosão foi realizado inicialmente o índice de acidez para o óleo de soja e os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau P.A.

De acordo com a metodologia descrita no item 3.6 o biodiesel de óleo de soja foi obtido por reação de transesterificação via rota metílica e por catálise básica utilizando-se hidróxido de potássio. Foi então realizado o índice de acidez para verificação de conformidade com a norma ANP.

4.1 Caracterização do óleo de soja e biodiesel

4.1.1 Índice de acidez

O óleo de soja foi caracterizado para verificar-se sua conformidade com as normas para ser utilizado na produção do biodiesel. Segundo Knothe (2006) o índice de acidez do óleo de soja deve ser inferior a 1 mg KOHg^{-1} para que a reação de transesterificação seja satisfatória via catálise básica. Como observado na Tabela 5, o óleo de soja utilizado e o biodiesel produzido apresentam índice de acidez dentro da norma estabelecida pela ANP (máximo de $0,50 \text{ mg KOHg}^{-1}$).

Tabela 5- Índice de acidez para o óleo de soja e biodiesel.

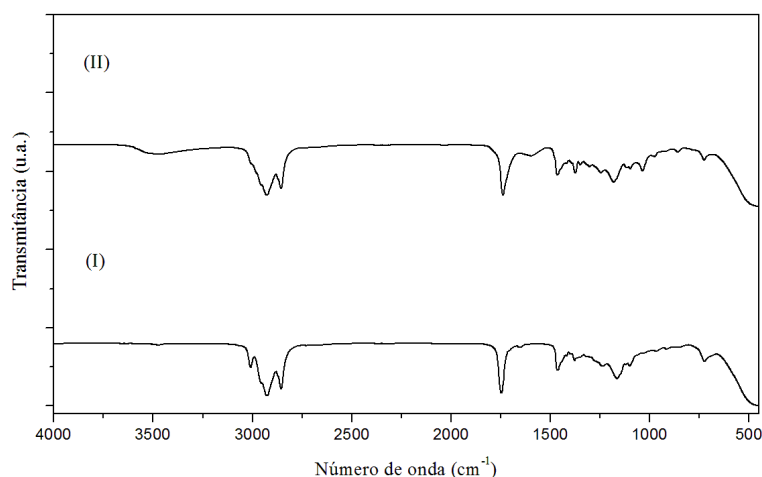
Índice de acidez (mg KOHg⁻¹)	
Óleo de soja	0,12
Biodiesel	0,24

Fonte: Própria autora.

4.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier

A análise de FTIR foi realizada para o óleo de soja e para o biodiesel, conforme Figura 17.

Figura 17- Espectro de FTIR do óleo de soja (I) e do biodiesel (II).



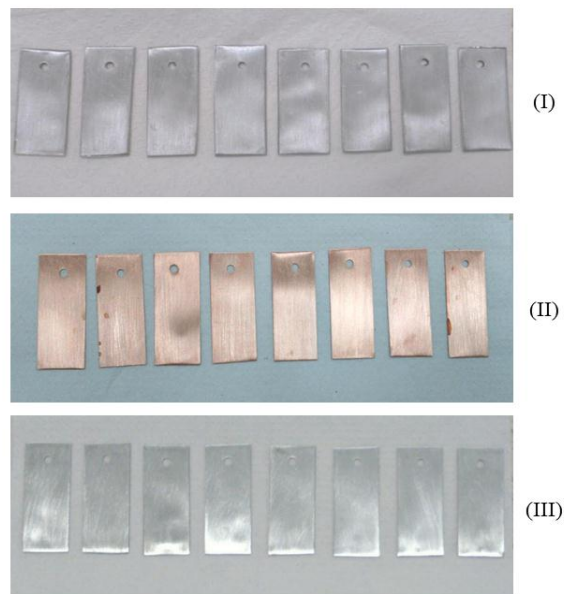
Fonte: Própria autora.

Os espectros FTIR do óleo de soja e do biodiesel são semelhantes e apresentam bandas em 725 cm^{-1} que são correspondentes às cadeias alifáticas dos ácidos graxos, em $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ referente às vibrações de estiramento C-O, em 1450 cm^{-1} referente à deformação do grupamento éster metílico -O-CH_3 e em $1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento C=O. Em 2900 cm^{-1} verificou-se a banda de estiramento CH_2 presente nos ésteres e triglicerídeos de cadeias longas (SILVERSTEIN, 1972; CONCEIÇÃO et al., 2007; YAAKOB et al., 2014).

4.2 Teste gravimétrico

A corrosividade do biodiesel foi avaliada para os metais aço carbono 1020, cobre e zinco por teste gravimétrico. As placas metálicas utilizadas para o teste após o tratamento e antes da imersão em biodiesel se encontram na Figura 18:

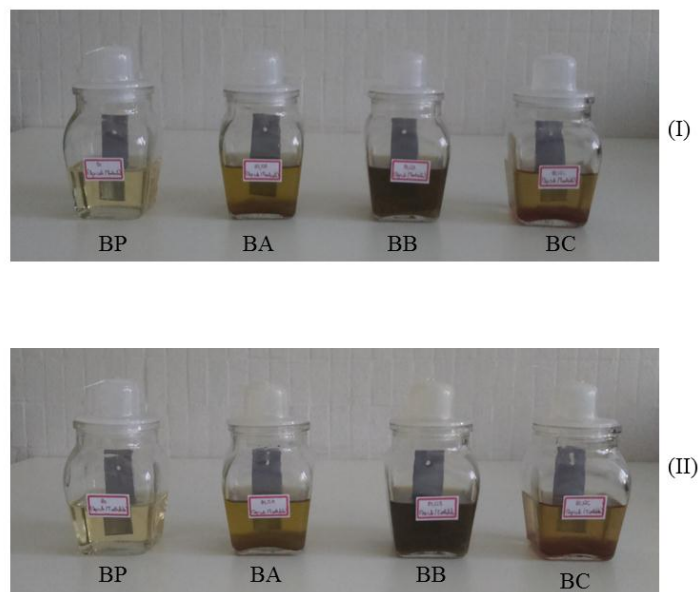
Figura 18- Placas de aço carbono 1020 (I), de cobre (II) e de zinco (III) preparadas para o teste gravimétrico.



Fonte: Própria autora.

Os testes gravimétricos foram realizados segundo as normas ASTM G1-03 e G31 e conduzidos à temperatura ambiente por 2520 h e a 60 °C por 1440 h, conforme Figuras 19, 20 e 21:

Figura 19- Placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel para teste gravimétrico a temperatura ambiente (I) e a temperatura de 60 °C (II).



Fonte: Própria autora.

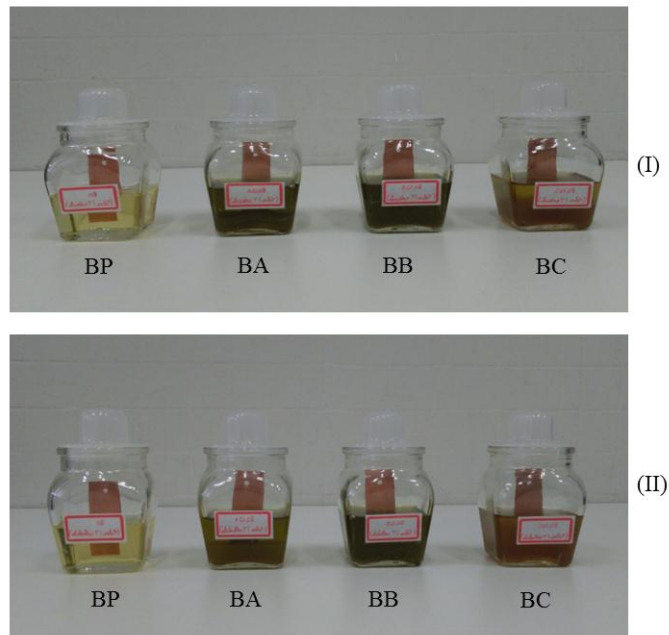
Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Figura 20- Placas de cobre imersas em biodiesel para teste gravimétrico a temperatura ambiente (I) e a temperatura de 60 °C (II).



Fonte: Própria autora.

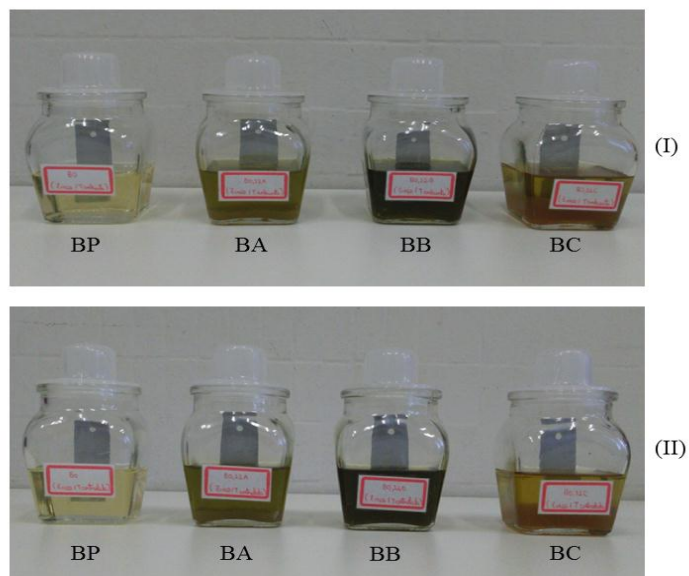
Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Figura 21- Placas de zinco imersas em biodiesel para teste gravimétrico a temperatura ambiente (I) e a temperatura de 60 °C (II).



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

4.2.1 Biodiesel em contato com placas de aço carbono 1020

Na Tabela 6, encontram-se as massas das placas de aço carbono 1020 pesadas ao longo do teste gravimétrico. A 60 °C o teste foi executado até 1440 h o que explica a inexistência de resultados após esse período. As placas imersas em BC não apresentaram perda de massa ao longo de todo o teste gravimétrico nas duas condições de temperatura estudadas. Para as placas em contato com o BP, o BA e o BB observou-se que houve variação apenas na última casa decimal. Como essa casa decimal é um algarismo duvidoso, pode-se afirmar que estas não sofreram desgastes.

Tabela 6- Massa das placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel a temperatura ambiente e a 60 °C durante teste gravimétrico.

Temperatura (°C)	Amostra	0 h	168 h	336 h	720 h	1080 h	1440 h	2160 h	2520 h
		Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)
60	BP	11,5226	11,5224	11,5224	11,5231	11,5228	11,5235	-	-
	BA	12,1139	12,1138	12,1138	12,1139	12,1139	12,1140	-	-
	BB	12,2185	12,2184	12,2185	12,2185	12,2186	12,2188	-	-
	BC	12,1240	12,1243	12,1241	12,1250	12,1248	12,1253	-	-
Ambiente	BP	11,6262	11,6260	11,6261	11,6261	11,6261	11,6262	11,6262	11,6263
	BA	12,9045	12,9044	12,9043	12,9044	12,9044	12,9045	12,9045	12,9049
	BB	11,3757	11,3756	11,3755	11,3756	11,3757	11,3758	11,3758	11,3760
	BC	11,8076	11,8077	11,8092	11,8089	11,8083	11,8088	11,8083	11,8080

Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

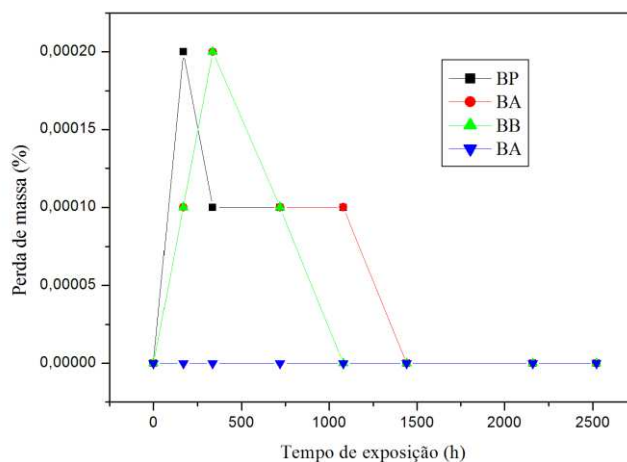
(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Na Figura 22 pode-se observar a variação da perda de massa em porcentagem das placas de aço carbono 1020 em contato com o biodiesel puro e aditivado a temperatura ambiente após 2520 h. Foi possível verificar com maior clareza que não houve perda de massa para todas as placas de aço carbono 1020 ao final do teste gravimétrico.

Figura 22- Variação de massa das placas de aço carbono 1020 por tempo de exposição à temperatura ambiente em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

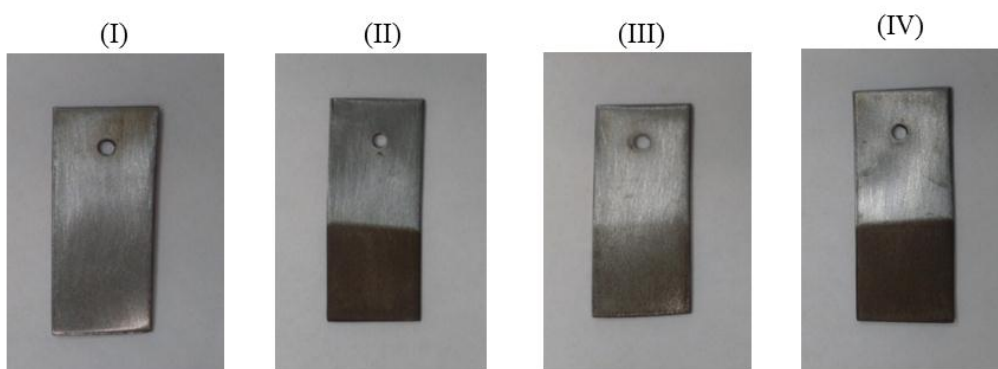
(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

A Figura 23 mostra que as placas de aço carbono 1020 apresentaram-se sem desgaste e indícios de corrosão. Observou-se formação de uma camada esverdeada sobre as placas de aço carbono 1020 em contato com os biodieseis aditivados, com destaque para as placas imersas no BA e no BC, podendo ser essa camada formada proveniente dos extratos vegetais utilizados.

Figura 23- Aspecto das placas de aço carbono 1020 a temperatura ambiente após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro;

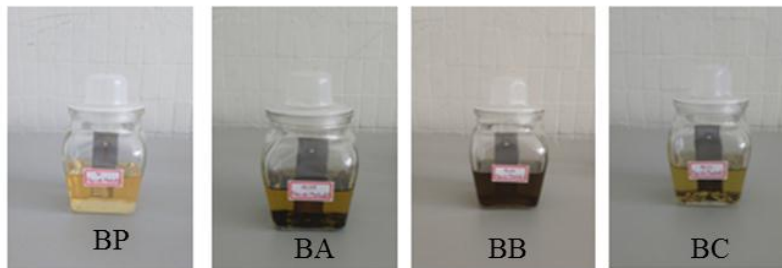
(II) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(III) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Com o decorrer dos dias o biodiesel apresentou uma pequena alteração de coloração ao longo do teste, não induzindo a grandes mudanças. Após 1440 h observou-se para o BP uma coloração mais amarelada e para os biodieseis aditivados BA, BB e BC uma coloração menos intensa em relação ao início do teste (Figura 24).

Figura 24- Biodiesel após teste gravimétrico em contato com placas de aço carbono 1020 a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

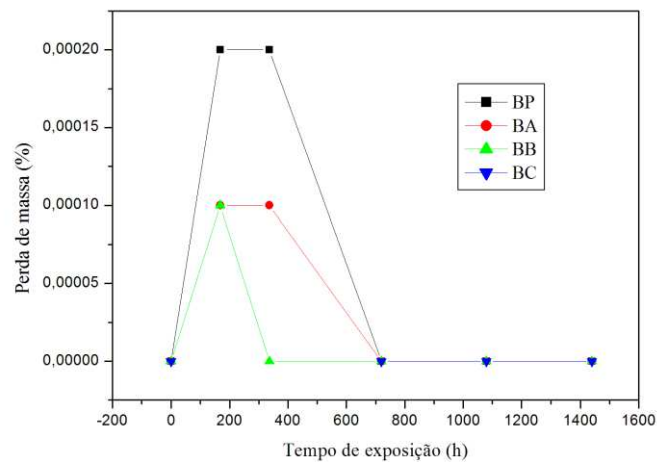
(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Na Figura 25 pode-se observar a variação da perda de massa em porcentagem das placas de aço carbono 1020 em contato com biodiesel puro e aditivado a temperatura de 60°C após 1440 h. Foi possível verificar com maior clareza que não houve perda de massa para todas as placas de aço carbono 1020 ao final do teste gravimétrico.

Figura 25- Variação de massa das placas de aço carbono 1020 por tempo de exposição a 60 °C em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

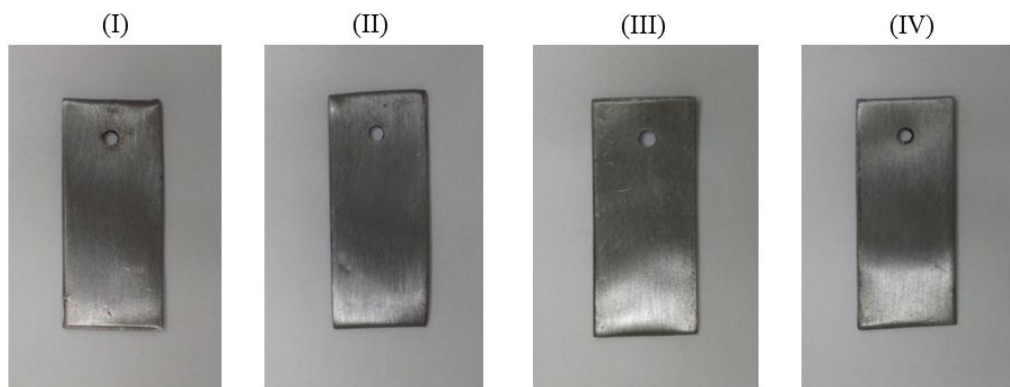
(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

A Figura 26 mostra as placas de aço carbono 1020 após teste gravimétrico submetidas a 60 °C, apresentando-se sem indícios de corrosão.

Figura 26- Aspecto das placas de aço carbono 1020 a temperatura de 60 °C após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro;

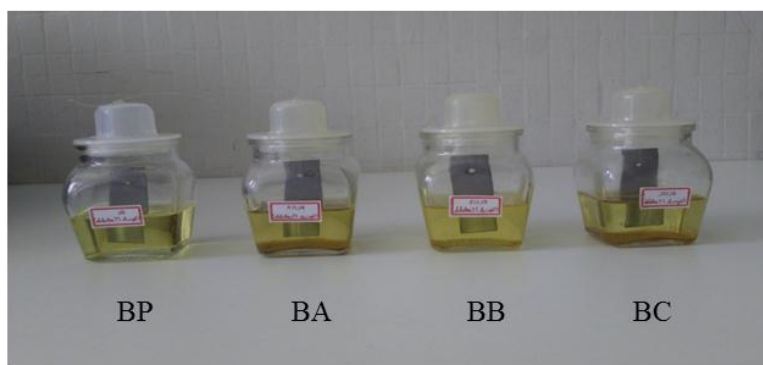
(II) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(III) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Foi possível verificar com o decorrer dos dias que o biodiesel apresentou uma coloração amarelada que se intensificou após 1080 h até o final do teste gravimétrico (Figura 27).

Figura 27- Biodiesel após teste gravimétrico em contato com placas de aço carbono 1020 a 60 °C.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

4.2.2 Biodiesel em contato com placas de cobre

Na Tabela 7, encontram-se as massas das placas de cobre pesadas ao longo do teste gravimétrico. A 60 °C o teste foi executado até 1440 h o que explica a inexistência de resultados após esse período. A perda de massa foi gradativa para todas as placas metálicas de cobre.

A temperatura ambiente com 168 h foi observada a maior perda de massa para a placa de cobre imersa em BA. O mesmo sendo observado após 336 h, 720 h, 1080 h, 1440 h e 2160 h. Após 2520 h, há uma inversão de resultados, sendo que a placa de cobre imersa em BP apresentou a maior perda de massa. Para as placas de cobre imersas nos biodieseis aditivados tem-se a seguinte ordem de perda de massa: BA > BB > BC. Ao final do teste gravimétrico a placa de cobre imersa em BC obteve o melhor resultado.

A 60 °C após 168 h, 336 h, 720 h, 1080 h e 1440 h observou-se a maior perda de massa para a placa de cobre imersa em BP. Para placas de cobre imersas nos biodieseis aditivados tem-se a seguinte ordem de perda de massa: BC > BB > BA. Ao final do teste gravimétrico a placa de cobre imersa em BA obteve o melhor resultado.

Tabela 7- Massa das placas de cobre imersas em biodiesel a temperatura ambiente e a 60 °C durante teste gravimétrico.

Temperatura (°C)	Amostra	0 h	168 h	336 h	720 h	1080 h	1440 h	2160 h	2520 h
		Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)
60	BP	4,3056	4,3049	4,3033	4,2965	4,2715	4,2459	-	-
	BA	4,6130	4,6133	4,6127	4,6138	4,5978	4,5793	-	-
	BB	4,5380	4,5392	4,5385	4,5378	4,5180	4,4989	-	-
	BC	4,2782	4,2797	4,2774	4,2694	4,2468	4,2311	-	-
Ambiente	BP	4,3687	4,3672	4,3662	4,3661	4,3657	4,3651	4,3611	4,3566
	BA	4,2851	4,2828	4,2822	4,2809	4,2792	4,2781	4,2759	4,2740
	BB	4,4434	4,4428	4,4420	4,4410	4,4396	4,4387	4,4366	4,4342
	BC	4,1928	4,1917	4,1906	4,1800	4,1895	4,1890	4,1882	4,1874

Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

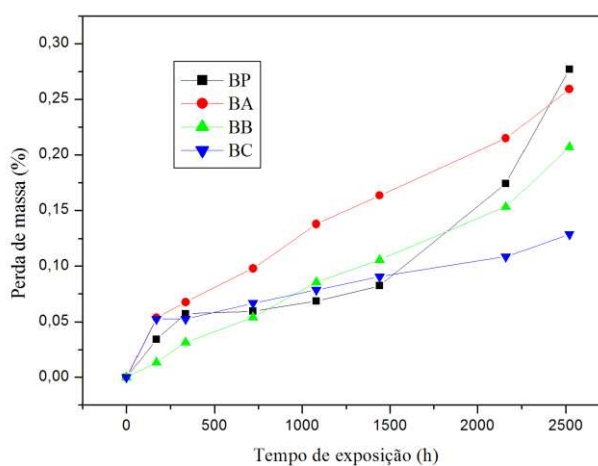
(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Na Figura 28 pode-se observar a variação da perda de massa em porcentagem das placas de cobre em contato com o biodiesel puro e aditivado a temperatura ambiente após 2520 h.

Figura 28- Variação da perda de massa das placas de cobre por tempo de exposição à temperatura ambiente em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

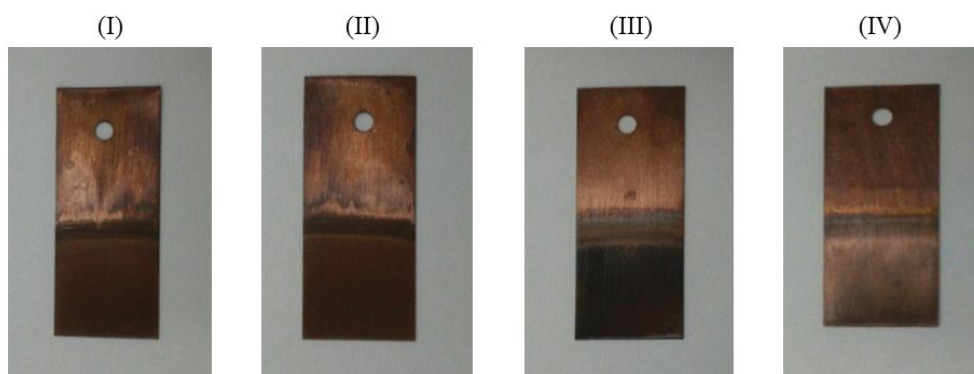
(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Os resultados da Tabela 7 agora indexados em porcentagem de perda de massa por tempo de exposição registram com maior clareza a ordem de desgaste apresentada para as placas de cobre imersas nos biodieseis, a saber: BP > BA > BB > BC (Figura 28).

A Figura 29 mostra que as placas de cobre em contato com o biodiesel apresentaram coloração escura na região imersa. Exceto para a placa de cobre em contato com o BC que teve a menor perda de massa.

Figura 29-Aspecto das placas de cobre a temperatura ambiente após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro;

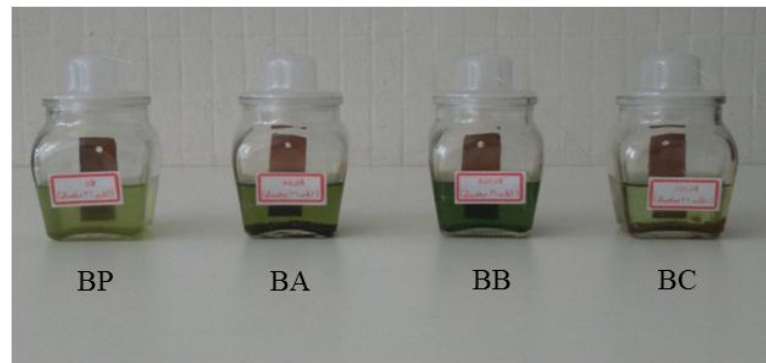
(II) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(III) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Foi possível verificar que ao longo do teste gravimétrico o biodiesel apresentou uma coloração esverdeada. A coloração resultante é devido à presença de íons cobre dissolvidos que são de coloração azul, misturados ao biodiesel de coloração amarela (Figura 30).

Figura 30- Biodiesel após teste gravimétrico em contato com placas de cobre a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

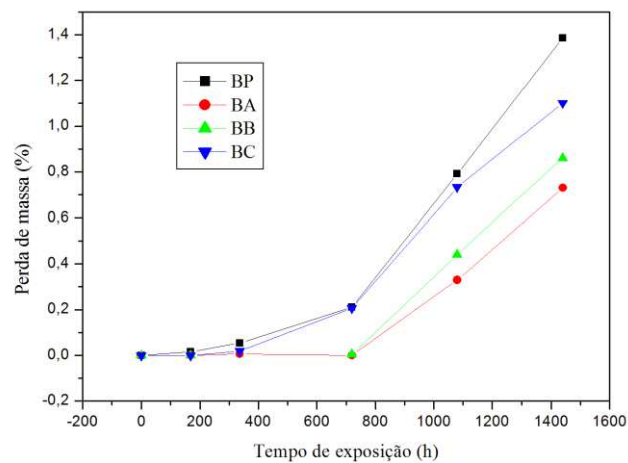
(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Na Figura 31 pode-se observar a variação da perda de massa em porcentagem das placas de cobre em contato com biodiesel puro e aditivado a 60 °C após 1440 h.

Figura 31- Variação da perda de massa das placas de cobre por tempo de exposição a 60 °C em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

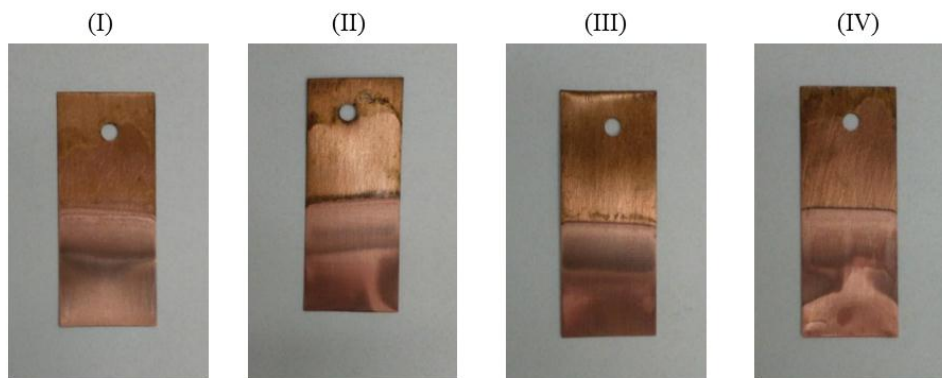
(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Os resultados da Tabela 7 agora indexados em porcentagem de perda de massa por tempo de exposição registram com maior clareza a ordem de desgaste apresentada para as placas de cobre imersas nos biodieseis, a saber: BP > BC > BB > BA (Figura 31).

Conforme Figura 32, pode-se observar que todas as placas de cobre apresentam alterações pela presença do biodiesel quando da sua imersão para realização do teste gravimétrico.

Figura 32- Aspecto das placas de cobre a temperatura de 60 °C após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro;

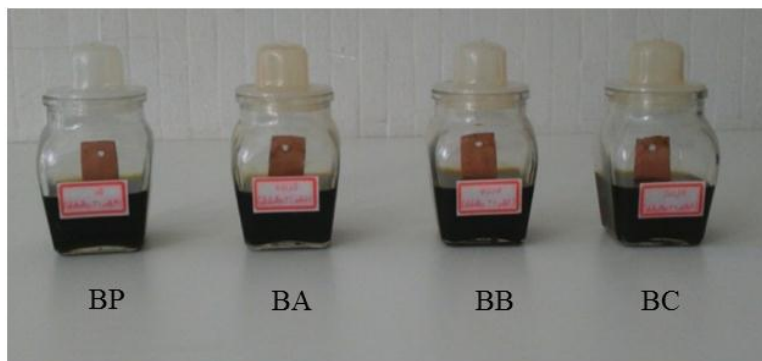
(II) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(III) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Com o decorrer dos dias o biodiesel apresentou uma coloração esverdeada se intensificando após 1080 h, decorrente da dissolução da placa de cobre (Figura 33). Observou-se que essa coloração é mais intensa em relação aos biodieseis estudados a temperatura ambiente.

Figura 33- Biodiesel após teste gravimétrico em contato com placas de cobre a temperatura de 60 °C.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

4.2.3 Biodiesel em contato com placas de zinco

Na Tabela 8 encontram-se as massas das placas de zinco pesadas ao longo do teste gravimétrico. A 60 °C o teste foi executado até 1440 h o que explica a inexistência de resultados após esse período. As placas de zinco em contato com o BC não apresentaram perda de massa ao longo de todo o teste gravimétrico a temperatura ambiente.

A temperatura ambiente com 168 h, 336 h, 720 h, 1080 h, 1440 h, 2160 h e 2520 h observou-se a maior perda de massa para a placa de zinco imersa em BP. Para as placas de zinco imersas nos biodieseis aditivados tem-se a seguinte ordem de perda de massa: BB > BA > BC. Ao final do teste gravimétrico a placa imersa em BC obteve o melhor resultado.

A 60 °C com 168 h, 336 h, 720 h, 1080 h observou-se a maior perda de massa para a placa de zinco imersa em BP, como também observado a temperatura ambiente. Cabe ressaltar que com 1080 h foi observado um ótimo resultado para a placa de zinco imersa em BA. Com 1440 h observou-se a seguinte ordem para a perda de massa da placa de zinco imersa em biodiesel: BB > BP > BA > BC. Tem-se ao final do teste gravimétrico que a placa imersa em BC apresentou o melhor resultado.

Tabela 8- Massa das placas de zinco imersas em biodiesel a temperatura ambiente e a 60 °C durante teste gravimétrico.

Temperatura (°C)	Amostra	0 h	168 h	336 h	720 h	1080 h	1440 h	2160 h	2520 h
		Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)
60	BP	3,1952	3,1898	3,1790	3,1790	2,8103	2,6506	-	-
	BA	3,2886	3,2886	3,2886	3,2886	3,2783	2,7884	-	-
	BB	3,0985	3,0987	3,0987	3,0991	3,7943	2,5481	-	-
	BC	3,2300	3,2301	3,2302	3,2307	3,9375	2,7512	-	-
Ambiente	BP	3,2616	3,2605	3,2595	3,2585	3,2579	3,2579	3,2547	3,2528
	BA	3,2688	3,2690	3,2685	3,2683	3,2682	3,2681	3,2673	3,2669
	BB	3,3900	3,3899	3,3901	3,3893	3,3887	3,3884	3,3874	3,3856
	BC	3,4333	3,4340	3,4345	3,4352	3,4353	3,4351	3,4349	3,4347

Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

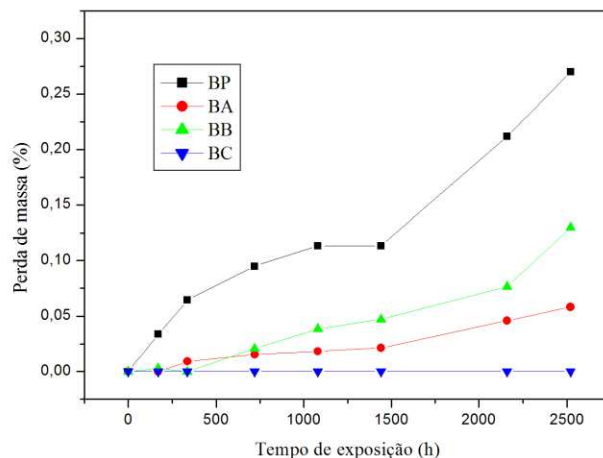
(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Na Figura 34 pode-se observar variação da perda de massa em porcentagem das placas de zinco em contato com o biodiesel puro e aditivado a temperatura ambiente após 2520 h.

Figura 34- Variação da perda de massa das placas de zinco por tempo de exposição à temperatura ambiente em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

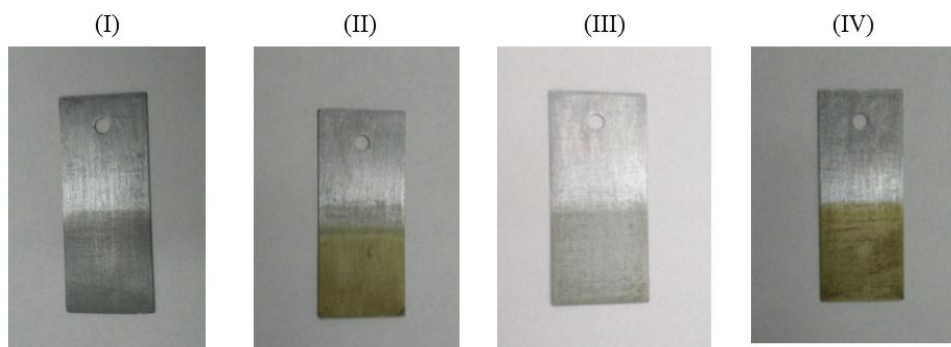
(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Os resultados da Tabela 8 agora indexados em porcentagem de perda de massa por tempo de exposição registram com maior clareza a ordem de desgaste apresentada para as placas de zinco imersas nos biodieseis, a saber: BP > BB > BA > BC (Figura 34).

A Figura 35 mostra as placas de zinco em contato com o biodiesel puro e aditivado a temperatura ambiente. Nota-se que as placas imersas no BA e no BC apresentam formação de uma camada esverdeada sobre o metal. Essa camada possivelmente seja proveniente de substâncias fitoquímicas existentes no extrato das folhas estudadas e que protegem o substrato. Vale salientar que a placa de zinco imersa no BP perdeu mais massa.

Figura 35- Aspecto das placas de zinco a temperatura ambiente após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro;

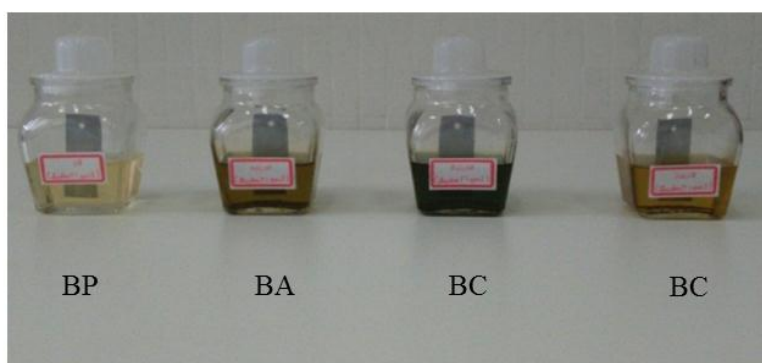
(II) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

(III) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Com o decorrer dos dias o biodiesel em contato com o zinco apresentou um depósito esbranquiçado que pode ser proveniente do desgaste da placa, porém sem grandes alterações na coloração do biodiesel. Esse fato pode ser explicado pela configuração eletrônica d^{10} do zinco que não permite a ocorrência de transições $d-d$ e conseqüentemente nenhuma alteração de cor no biodiesel sendo observada (Figura 36).

Figura 36- Biodiesel após teste gravimétrico em contato com placas de zinco a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

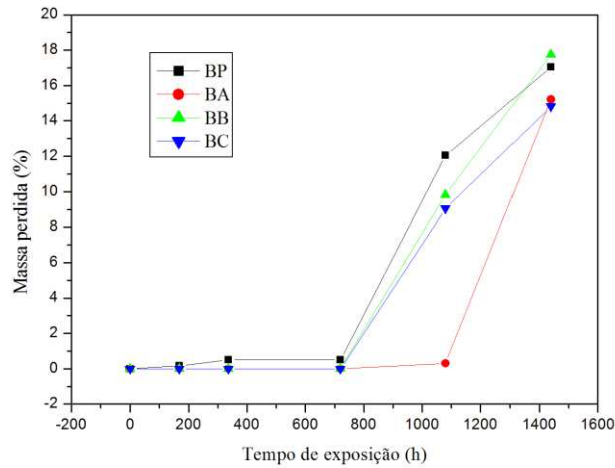
(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Na Figura 37 pode-se observar a variação da perda de massa em porcentagem das placas de zinco em contato com o biodiesel puro e aditivado a temperatura de 60 °C após 1440 h.

Figura 37- Variação de massa das placas de zinco por tempo de exposição a 60 °C em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

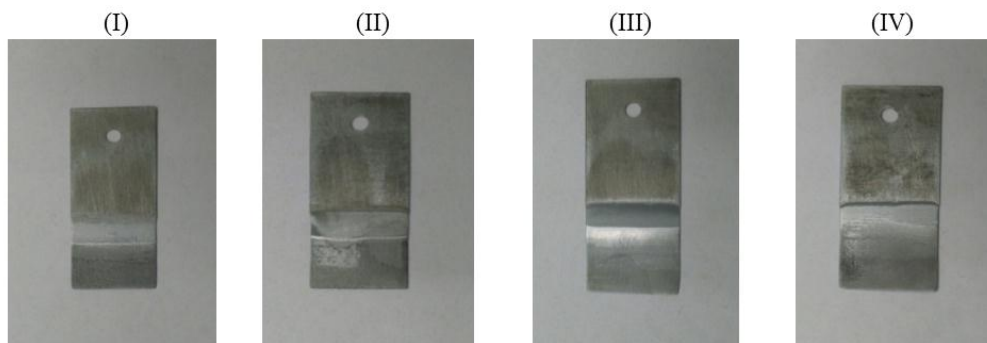
(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Os resultados da Tabela 8 indexados em porcentagem de perda de massa por tempo de exposição mostram com clareza a ordem de desgaste apresentada para as placas de zinco imersas nos biodieseis, a saber: $BB > BP > BA > BC$ (Figura 28).

Conforme Figura 38, observou-se que as placas de zinco imersas em biodiesel apresentam alterações com perda de espessura acentuada em algumas regiões.

Figura 38- Aspecto de zinco a temperatura de 60 °C após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro;

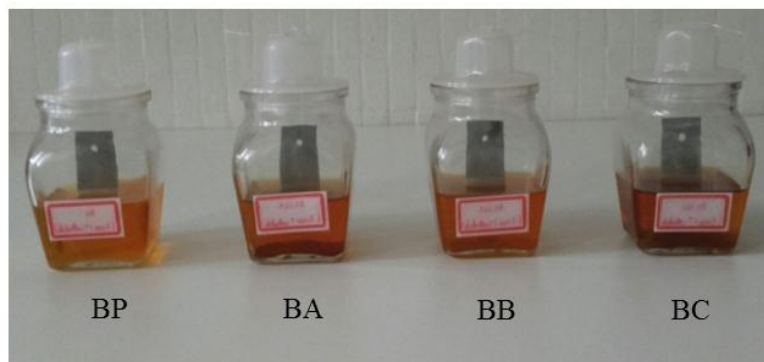
(II) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

(III) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Para os testes gravimétricos a 60 °C o biodiesel apresenta após 1080 h coloração alaranjada, intensificando até 1440 h, o que não foi observado para o biodiesel estudado à temperatura ambiente (Figura 39).

Figura 39- Biodiesel após teste gravimétrico em contato com placas de zinco a temperatura de 60 °C.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

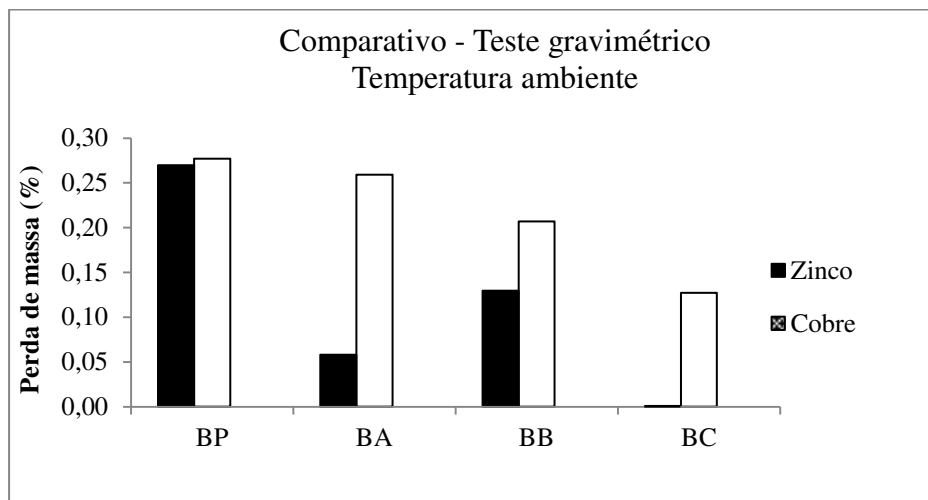
(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

4.2.4 Comparação entre as placas em contato com o biodiesel em relação à perda de massa

A Figura 40 apresenta a comparação de perda de massa das placas de cobre e de zinco a temperatura ambiente ao final do teste gravimétrico após 2520 h. Salienta-se que as perdas de massa para ambas as placas metálicas foram maiores quando imersas em BP em comparação aos biodieseis aditivados BA, BB e BC. As placas de cobre e de zinco imersas em BC apresentaram o melhor resultado de perda de massa, sendo que a placa de zinco não sofreu desgaste.

Figura 40- Comparação da perda de massa das placas de cobre e de zinco em contato com o biodiesel a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

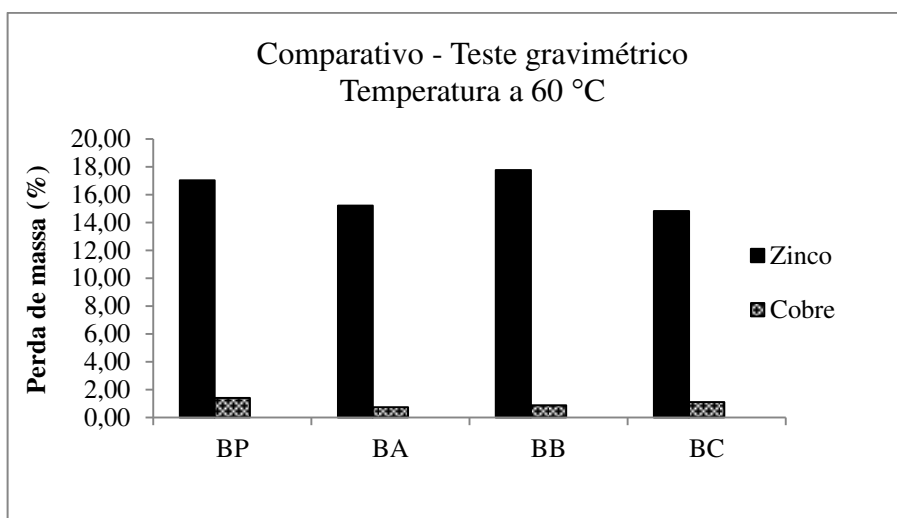
(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

A Figura 41 apresenta a comparação da perda de massa das placas de cobre e de zinco a 60 °C ao final do teste gravimétrico após 1440 h. Verificou-se que as perdas de massa para ambos os metais foram maiores em comparação a temperatura ambiente. Observou-se ainda que o zinco apresentou perda de massa maior em relação ao cobre, por ser o zinco um agente redutor maior, conforme série eletroquímica (ATKINS, 2001). A placa de cobre sofreu maior desgaste quando imersa em BP, enquanto a de zinco foi em BB. A placa de cobre imersa em BA e a de zinco imersa em BC apresentam os melhores resultados para o teste gravimétrico.

Figura 41- Comparação da perda de massa das placas de cobre e de zinco em contato com o biodiesel a 60°C.



Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

A partir do teste gravimétrico tem-se que o uso do aço carbono 1020 é compatível para a estocagem de biodiesel, bem como o cobre e o zinco não o são, nas duas condições de temperatura estudadas. Salienta-se também a compatibilidade da placa de zinco em presença de biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira (BC) a temperatura ambiente.

4.2.5 Taxa de corrosão e eficiência de inibição

Com os dados obtidos no teste gravimétrico e utilizando-se as equações 1 e 2 dos itens 3.8.2 e 3.8.3, calculou-se a taxa de corrosão e a eficiência de inibição nas diferentes condições de temperatura, para os biodieseis de soja puros e aditivados em contato com as placas de cobre e de zinco (Tabela 9).

Para o aço carbono 1020 não são apresentados valores (-) devido à inexistência de perda de massa no teste gravimétrico. Para a placa de zinco imersa em BB a 60 °C, a inexistência de resultado de E_f , foi decorrente de sua perda de massa ser maior que a da placa de zinco imersa em BP.

Tabela 9- Resultados da taxa de corrosão e da eficiência de inibição para as placas de cobre e de zinco em contato com o biodiesel a temperatura ambiente e a 60 °C.

Temperatura (°C)	Amostra	Cobre		Zinco	
		T _c (g/cm ² h)	E _f (%)	T _c (g/cm ² h)	E _f (%)
Ambiente	BP	0,012	-	0,009	-
	BA	0,011	8,26	0,002	78,41
	BB	0,009	23,97	0,004	50,00
	BC	0,005	55,37	0	100,00
60	BP	0,104	-	0,945	-
	BA	0,058	43,55	0,868	8,15
	BB	0,067	34,51	0,955	-
	BC	0,081	21,11	0,831	11,42

Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Analisando as condições isoladamente da Tabela 9, observou-se que a temperatura ambiente os dois metais apresentaram taxas de corrosão baixas. Enquanto que a 60 °C, o zinco apresentou taxa de corrosão maior que a do cobre, caracterizando menor resistência. Observou-se de modo geral que a 60 °C a taxa de corrosão foi maior para ambos os metais. Desse modo o aumento da temperatura proporcionou um aumento na taxa de corrosão, resultado este concordante com o observado por Fazal et al. (2011).

Quanto à eficiência de inibição da Tabela 9 observou-se uma melhoria no comportamento corrosivo do biodiesel aditivado em contato com as placas metálicas de cobre e de zinco em todas as condições (exceto para o BB a 60 °C em contato com as placas de zinco). Para o cobre a temperatura ambiente o melhor resultado foi para a imersão em BC e a 60 °C para a imersão em BA. Para o zinco a imersão em BC foi mais eficiente nas duas condições de temperaturas estudadas. Vale salientar que, as aditivações efetuadas no biodiesel foram satisfatórias, como consequência da adsorção de compostos orgânicos antioxidantes presentes nos extratos vegetais utilizados, de acordo com o observado por Deyab (2016).

4.2.6 Energia de ativação

A Tabela 10 apresenta os resultados de energia de ativação para os biodieseis puro e aditivados em contato com as placas de cobre e de zinco, conforme equação 3 item 3.8.4. Para o BC imerso em placas de zinco a temperatura ambiente não é apresentado valor devido à inexistência de perda de massa no teste gravimétrico.

Tabela 10- Energia de ativação para as placas de cobre e de zinco em contato com o biodiesel em relação à temperatura ambiente e a 60 °C.

Amostra	E _a (kJ/mol)	
	Cobre	Zinco
BP	50,88	110,56
BA	39,42	144,73
BB	47,35	127,17
BC	64,32	-

Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

Observa-se pela Tabela 10, a maior E_a para o cobre imerso em BC e para o zinco imerso em BA. O aumento na E_a em relação ao biodiesel puro indica adsorção das substâncias contidas nos extratos vegetais utilizados como aditivo, o mesmo sendo observado por Deyab (2016).

4.3 Caracterização do biodiesel após teste gravimétrico em contato com as placas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco

4.3.1 Índice de acidez

Utilizando-se a equação 4 do item 3.9.1, calculou-se o índice de acidez para os biodieseis em contato com as placas metálicas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco após teste gravimétrico (Tabela 11).

Tabela 11- Índice de acidez para o biodiesel em contato com as placas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco a temperatura ambiente após 2520 h e a 60 °C após 1440 h.

Temperatura (°C)	Amostra	Aço carbono 1020	Cobre	Zinco
		IA (mg KOHg ⁻¹)	IA (mg KOHg ⁻¹)	IA (mg KOHg ⁻¹)
Ambiente	BP	0,38	1,72	0,42
	BA	0,34	1,53	0,37
	BB	0,36	1,54	0,38
	BC	0,35	1,60	0,35
60	BP	4,14	5,44	10,80
	BA	3,53	5,41	9,36
	BB	3,80	5,01	9,65
	BC	3,15	5,43	9,27

Fonte: Própria autora.

Nota: (BP) Biodiesel puro;

(BA) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

(BB) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(BC) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

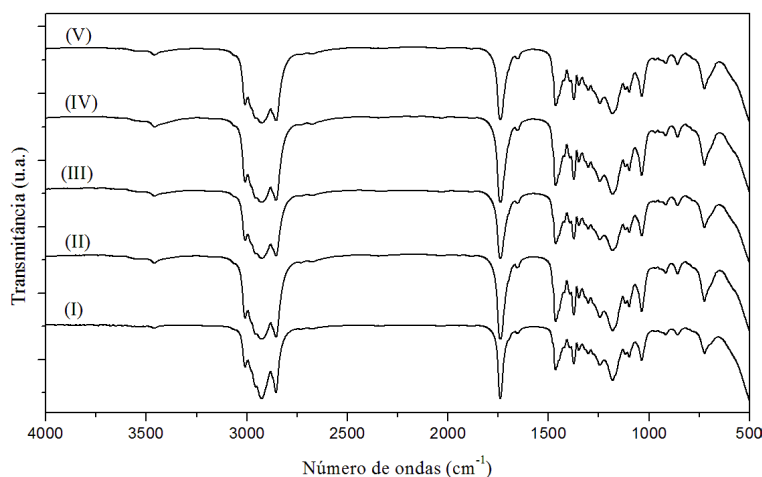
De acordo com as especificações o limite máximo de índice de acidez permitido para o uso do biodiesel no Brasil segundo a ANP é de 0,50 mg KOHg⁻¹. A Tabela 11 mostra os valores de índice de acidez para os biodieseis em contato com placas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco na temperatura ambiente e a 60 °C. Para o aço carbono 1020 e o zinco observou-se comportamento similar, em que os valores de índice de acidez se encontram dentro da norma na condição de temperatura ambiente. Observou-se um efeito benéfico dos aditivos adicionados ao biodiesel em relação ao BP para as placas de aço carbono 1020 na seguinte ordem: BA > BC > BB e para as placas de zinco: BC > BA > BB. No entanto, a 60 °C os valores de índice de acidez se encontram fora da norma, principalmente para o zinco. Também para as placas de cobre, o índice de acidez apresentou-se fora das especificações, nas duas condições de temperatura estudadas, sendo notadamente maiores a 60 °C. De um modo geral, pode-se observar que a perda de massa das placas metálicas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco utilizadas para o teste gravimétrico está ligada a alteração do índice de acidez naquela condição de temperatura. Quanto maior o índice de acidez, maior a perda de massa das placas metálicas, como observado por Kaul et al. (2007). A alteração nos valores de índice de acidez indica que o biodiesel está sendo oxidado.

4.3.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier

4.3.2.1 Biodiesel após contato com placas de aço carbono 1020

A Figura 42 apresenta os espectros de FTIR das amostras de biodiesel puro e em diferentes condições de aditivação em contato com placas de aço carbono 1020 a temperatura ambiente por 2520 h. Observou-se que as amostras não apresentaram mudanças significativas no perfil das curvas em relação ao biodiesel puro com 0 h quanto as principais bandas de grupos funcionais característicos para o biodiesel que são: em 725cm^{-1} referente ao estiramento do grupo $-(\text{CH}_2)_n$ da cadeia alifática dos ácidos graxos, em 1100 a 1300cm^{-1} referente ao estiramento C-O e em 1750cm^{-1} referente à deformação axial C=O. Observou-se também ausência do grupamento O-H, confirmando a não oxidação das amostras (CONCEIÇÃO et al., 2007). Os espectros corroboram com os resultados do índice de acidez, todos inferiores a $0,5\text{ mg KOH g}^{-1}$ (Tabela 11) e com a baixa alteração de cor do biodiesel ao final do teste gravimétrico (Figura 24).

Figura 42- Espectros de FTIR para o biodiesel de soja a temperatura ambiente em contato com placas de aço carbono 1020.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro com 0 h;

(II) Biodiesel puro com 2520 h;

(III) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia com 2520 h;

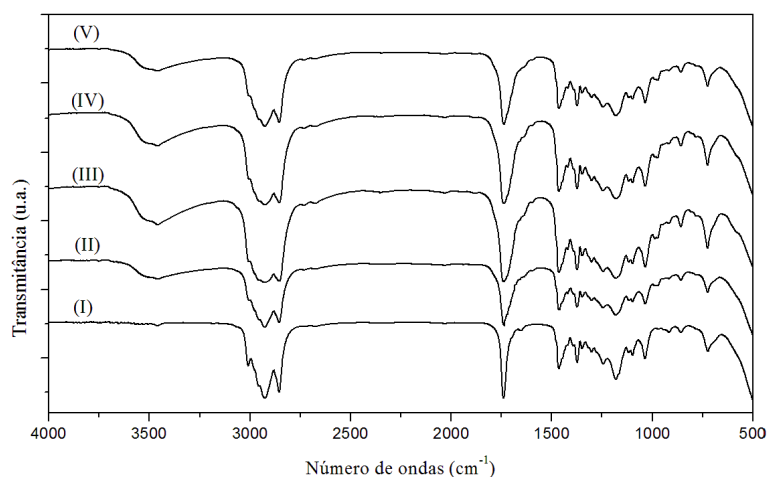
(IV) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira com 2520 h;

(V) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira com 2520 h.

A Figura 43 apresenta os espectros de FTIR das amostras do biodiesel puro e em diferentes condições de aditivação em contato com placas de aço carbono 1020 a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por

1440 h. Comparando-se os espectros com o biodiesel puro a 0 h observou-se a presença do grupo funcional OH no intervalo de $3600-3250\text{ cm}^{-1}$ salientando a presença de compostos provenientes da degradação do biodiesel como álcool, hidroperóxido, ácido carboxílico e aldeído (PAVIA et al., 2010; OGBU; AJIWE, 2016; SHAMEER; RAMESH, 2017). Essa observação também concorda com os resultados de índice de acidez (Tabela 11) que excedem o limite permitido pela norma ANP, bem como com a coloração amarelo intensa do biodiesel ao final do teste gravimétrico (Figura 27) evidenciando a oxidação das amostras de biodiesel.

Figura 43- Espectro de FTIR do biodiesel de soja a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ em contato com placas de aço carbono 1020.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro com 0 h;

(II) Biodiesel puro com 1440 h;

(III) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia com 1440 h;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira com 1440 h;

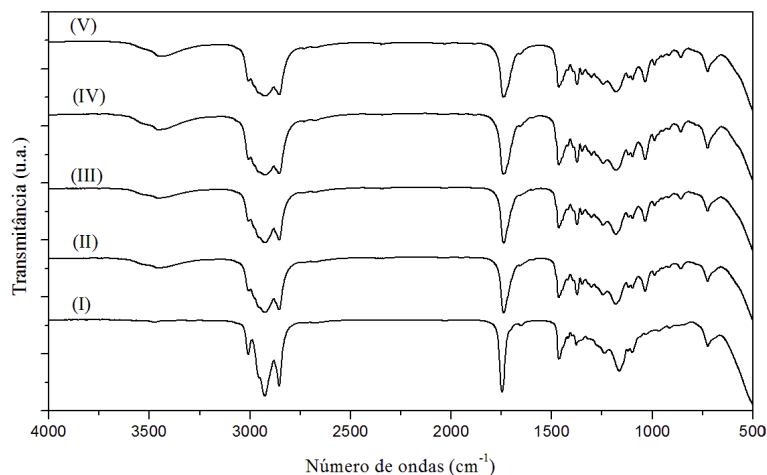
(V) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira com 1440 h.

4.3.2.2 Biodiesel após contato com placas de cobre

A Figura 44 apresenta os espectros de FTIR das amostras de biodiesel puro e em diferentes condições de aditivação em contato com as placas de cobre a temperatura ambiente por 2520 h. Observou-se o mesmo comportamento no perfil das curvas para os biodieseis imersos em aço carbono 1020 a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ com presença do grupo funcional OH. Houve também uma leve diminuição da banda de grupo funcional característico para o biodiesel em relação ao biodiesel puro com 0 h que é observado em 1750 cm^{-1} , referente à deformação axial C=O. Os espectros são concordantes com o índice de acidez (Tabela 11) em que os dados excederam os valores estabelecidos pela norma ANP e com a coloração

esverdeada observada para o biodiesel ao final do teste gravimétrico (Figura 30) confirmando a oxidação das amostras.

Figura 44- Espectro de FTIR do biodiesel de soja a temperatura ambiente em contato com placas de cobre.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro com 0 h;

(II) Biodiesel puro com 2520 h;

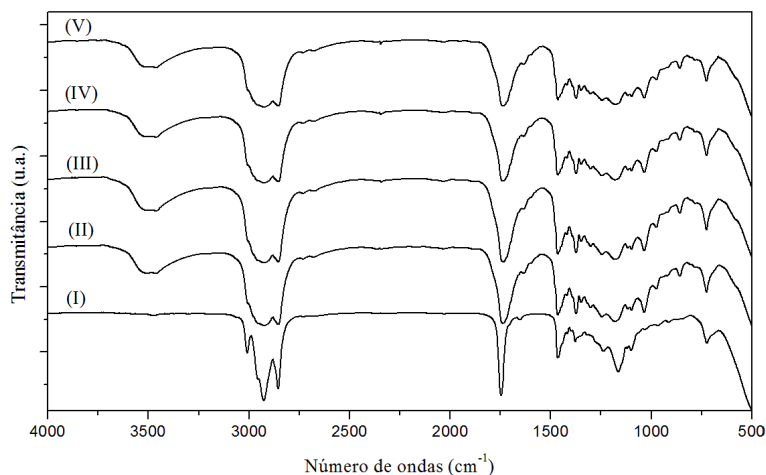
(III) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia com 2520 h;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira com 2520 h;

(V) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira com 2520 h.

A Figura 45 apresenta os espectros de FTIR das amostras de biodiesel puro e em diferentes condições de aditivação em contato com as placas de cobre a 60 °C por 1440 h. Observou-se comportamento similar ao cobre à temperatura ambiente, porém houve mudanças mais nítidas no perfil das curvas que foi o decréscimo da banda em 1750 cm⁻¹ e o aumento da banda no intervalo de 3600-3250 cm⁻¹. Os espectros comprovam os valores de índice de acidez (Tabela 11) que se encontram fora do limite permitido pela norma ANP e a coloração esverdeada intensa do biodiesel ao final do teste gravimétrico (Figura 33) indicando oxidação das amostras.

Figura 45- Espectro de FTIR do biodiesel de soja a 60 °C em contato com placas de cobre.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro com 0 h;

(II) Biodiesel puro com 1440 h;

(III) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia com 1440 h;

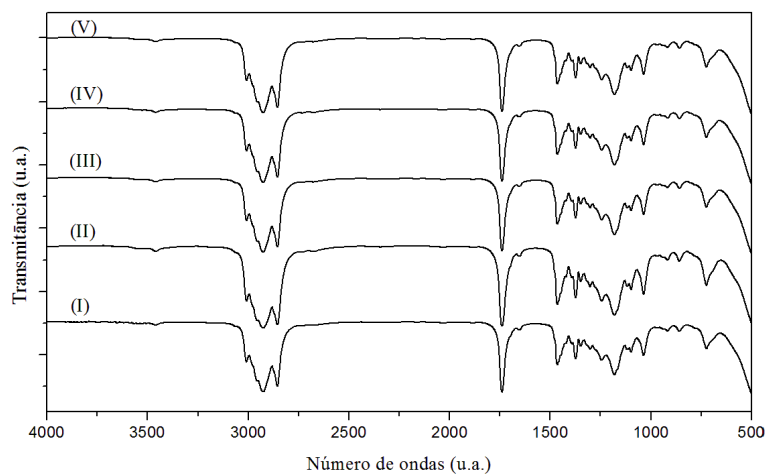
(IV) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira com 1440 h;

(V) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira com 1440 h.

4.3.2.3 Biodiesel após contato com placas de zinco

A Figura 46 apresenta os espectros de FTIR das amostras de biodiesel puro e em diferentes condições de aditivação em contato com as placas de zinco a temperatura ambiente por 2520 h. Observou-se o mesmo comportamento no perfil das curvas para as placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel na mesma condição. Desse modo não ocorreu oxidação para o biodiesel concordando com o índice de acidez (Tabela 11) em que os dados se encontram dentro do estabelecido pela norma ANP e com a coloração do biodiesel que não apresentou mudança significativa ao final do teste gravimétrico (Figura 36).

Figura 46- Espectro de FTIR do biodiesel de soja a temperatura ambiente em contato com placas de zinco.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro com 0 h;

(II) Biodiesel puro com 2520 h;

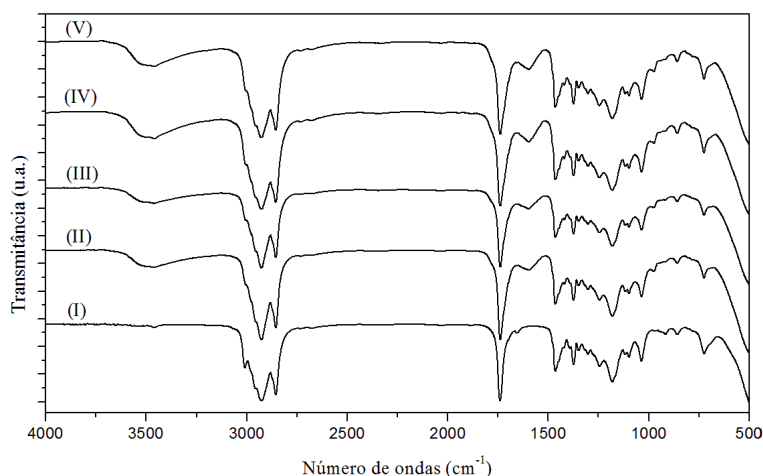
(III) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia com 2520 h;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira com 2520 h;

(V) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira com 2520 h.

A Figura 47 apresenta os espectros de FTIR das amostras de biodiesel puro e em diferentes condições de aditivação em contato com as placas de zinco a 60 °C por 1440 h. Observou-se o mesmo comportamento no perfil das curvas para as placas de cobre imersas em biodiesel nessa condição de temperatura. Ocorreu oxidação do biodiesel corroborando com o índice de acidez (Tabela 11) em que os dados excederam o limite permitido pela norma ANP e com a coloração alaranjada apresentada pelo biodiesel ao final do teste gravimétrico (Figura 39).

Figura 47- Espectro de FTIR do biodiesel de soja a 60 °C em contato com placas de zinco.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro com 0 h;

(II) Biodiesel puro com 1440 h;

(III) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia com 1440 h;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira com 1440 h;

(V) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira com 1440 h.

4.4 Caracterização para as placas de aço carbono 1020, de cobre e de zinco após teste gravimétrico

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrometria de Energia Dispersiva

As análises de MEV foram utilizadas para se investigar a morfologia da superfície do metal antes e após imersão em biodiesel puro e aditivado com ampliação de 2000 vezes. Análises por EDS foram empregadas para se determinar a composição elementar da superfície.

As regiões foram propostas para análise de acordo com o que era observado visualmente na placa. Desta forma para as placas de aço carbono 1020 e cobre nas duas condições de temperaturas estudadas e zinco a temperatura ambiente as análises ocorreram em três regiões distintas que são: na não submersa, na interface (em que a análise é realizada sobre a marcação feita antes do teste gravimétrico) e na submersa. Para as placas de zinco a 60 °C as regiões foram diferentes das citadas anteriormente, pois as placas sofreram maior desgaste e perderam a marcação realizada no início do teste gravimétrico. Assim, para as placas de zinco imersas em BP e BA foi realizada a análise na região não

submersa, na submersa superior e na submersa inferior. Para as placas de zinco imersas em BB e BC as análises foram realizadas na região não submersa, na interface, na submersa superior e na submersa inferior.

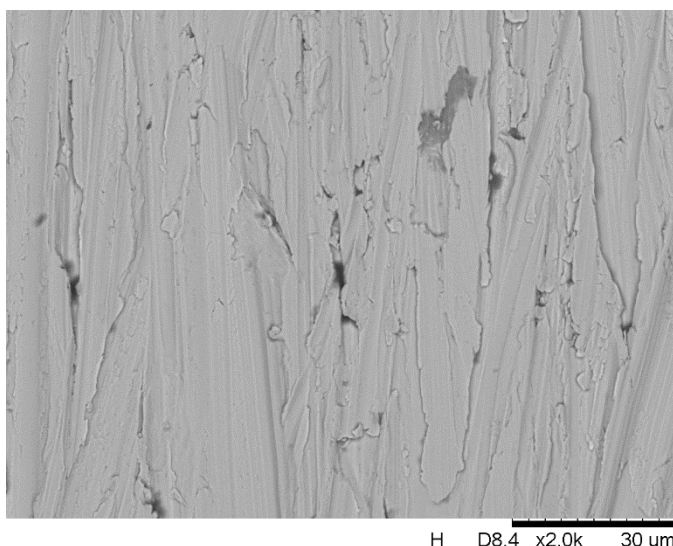
4.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura para as placas de aço carbono 1020

As Figuras (48 a 60) e Tabelas (12 a 19) mostram as análises de MEV e EDS para o aço carbono 1020 em contato com o biodiesel de soja puro e aditivado nas condições de temperatura ambiente por 2520 h e a 60 °C por 1440 h.

4.4.1.1.1 Placa de aço carbono 1020 virgem após tratamento mecânico e químico para teste gravimétrico

A Figura 48 mostra a placa de aço carbono 1020 virgem após tratamento mecânico e químico, preparada para ser imersa no biodiesel, podendo-se observar que a superfície apresentou apenas ranhuras provenientes do lixamento.

Figura 48- Micrografia da placa de aço carbono 1020 virgem.



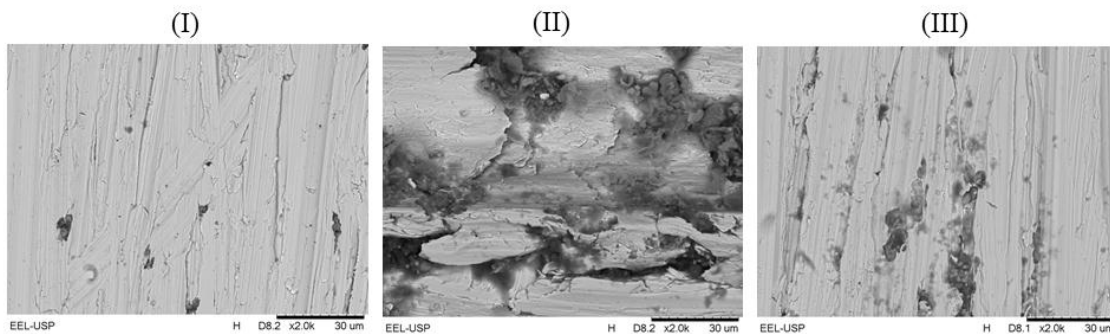
Fonte: Própria autora.

4.4.1.1.2 Placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel a temperatura ambiente

a) Biodiesel puro

A Figura 49 mostra as imagens de MEV obtidas para o aço carbono 1020 em contato com biodiesel puro a temperatura ambiente por 2520 h.

Figura 49- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja puro a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
(II) Interface;
(III) Região submersa.

Na Figura 49 (I), região não submersa, observou-se que a placa de aço carbono 1020 não apresentou desgaste, mas com apenas alguns pontos escuros. Na interface (região gerada pela marcação realizada na placa para o teste gravimétrico), pode-se notar a formação de depósito proveniente do biodiesel, porém, não apresentando desgaste (Figura 49 (II)). Na região submersa, observou-se algumas regiões escuras sem indícios de corrosão (Figura (III)). Pelos dados de EDS (Tabela 12) verificou-se que a composição de carbono (19,36%) e de oxigênio (9,40%) aumentaram sensivelmente na região (II).

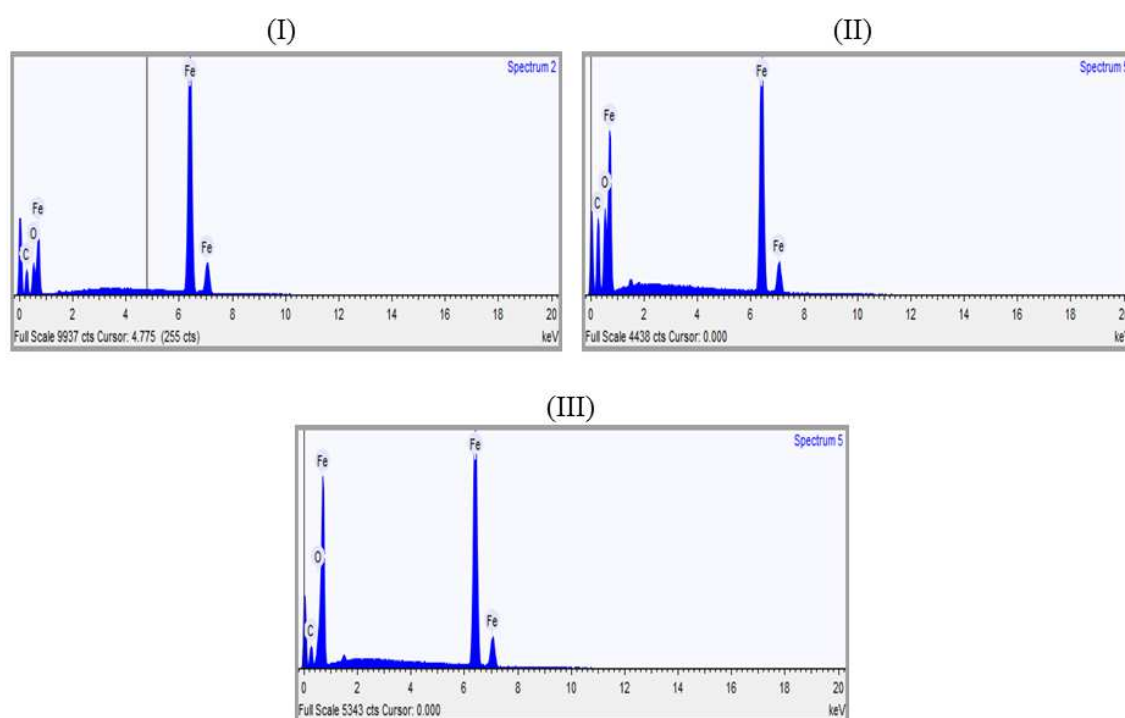
Tabela 12- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja puro a temperatura ambiente.

Região	Elemento (% mássica)		
	C	O	Fe
(I)	9,47	3,83	86,70
(II)	19,36	9,40	71,24
(III)	8,05	2,76	89,19

Fonte: Própria autora.

A Figura 50 mostra os espectros de EDS indicando a presença dos elementos carbono, oxigênio e ferro. Observou-se semelhança nas regiões (I) e (III), para os elementos carbono e oxigênio.

Figura 50- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja puro a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

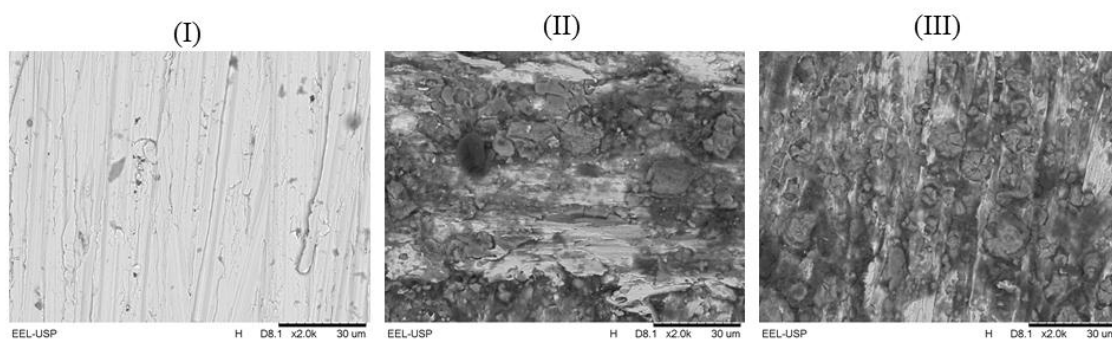
(II) Interface;

(III) Região submersa.

b) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amendoeira-da-praia

A Figura 51 mostra as imagens de MEV obtidas para o aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da amendoeira-da-praia a temperatura ambiente por 2520 h.

Figura 51- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

(III) Região submersa.

Na região não submersa, Figura 51 (I), observou-se que não houve desgaste na placa de aço carbono 1020. Com os dados de EDS da Tabela 13 notou-se baixa porcentagem de carbono (3,43%) e oxigênio (1,43%) para essa região. Na interface, Figura 51 (II), e na região submersa, Figura 51 (III), ocorreu formação de depósito sem ataque na placa, observando-se a formação de uma camada esverdeada a olho nu proveniente do extrato vegetal utilizado (Figura 23). Esta camada formada possui aderência a ser considerada visto que a mesma não saiu com o atrito manual. Para essas regiões observou-se a presença de potássio, de cloro e de sódio.

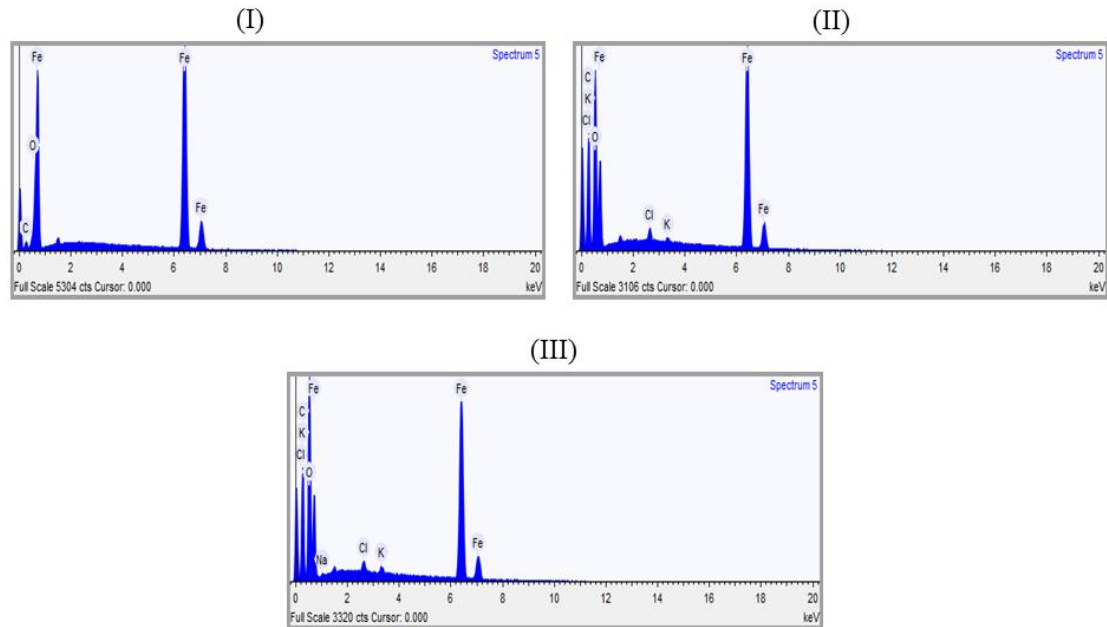
Tabela 13- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente.

Região	Elemento (% mássica)					
	C	O	K	Cl	Na	Fe
I	3,43	1,43	-	-	-	95,14
II	22,34	20,48	0,32	0,73	-	56,13
III	22,33	24,02	0,50	0,64	0,21	52,29

Fonte: Própria autora.

A Figura 52 mostra os espectros de EDS, observando-se semelhança para as regiões (II) e (III) para o carbono e o oxigênio com presença de potássio, cloro e sódio.

Figura 52- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoira-da-praia a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

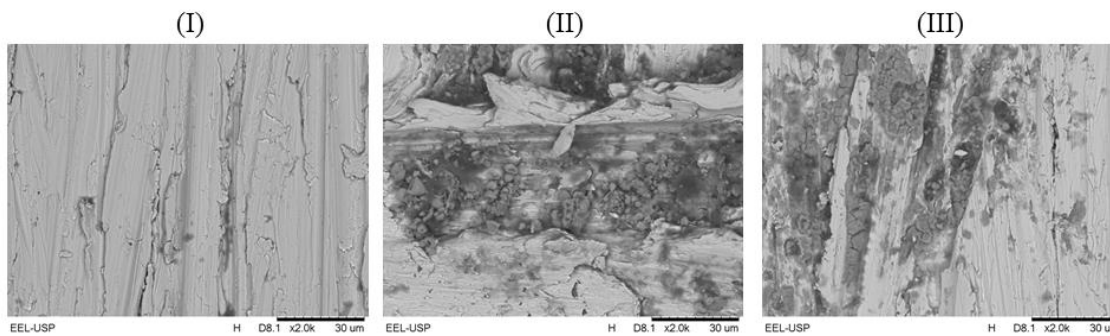
(II) Interface;

(III) Região submersa.

c) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amoreira

A Figura 53 mostra as imagens de MEV obtidas para o aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da amoreira a temperatura ambiente por 2520 h.

Figura 53- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

(III) Região submersa.

Para a região não submersa, Figura 53 (I) observou-se que a placa de aço carbono 1020 não sofreu desgaste. Dados de EDS da Tabela 14 evidenciam baixa porcentagem de carbono (3,40%) e oxigênio (1,33%) nessa região. Na interface, Figura 53 (II), e na região submersa, Figura 53 (III), ocorreu formação de depósito, com início de formação de uma camada verificada a olho nu proveniente do extrato vegetal. Observou-se a presença de potássio nas regiões (II) e (III) e cloro na região (II) apenas, procedentes do extrato vegetal utilizado. A maior composição de carbono (24,64%) e oxigênio (14,30%) foi observada na região (II).

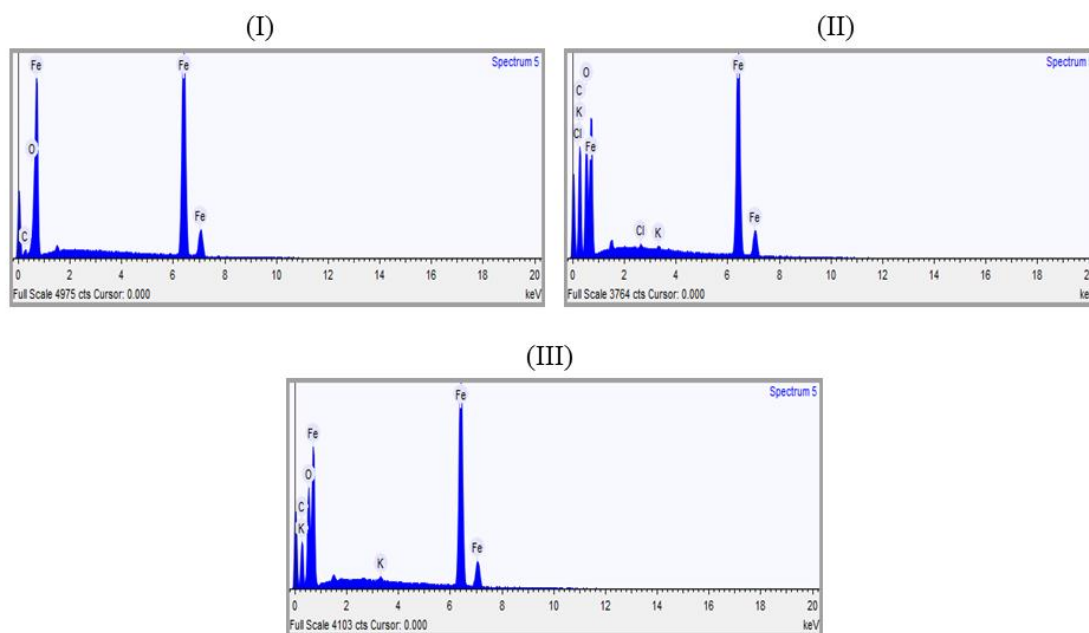
Tabela 14- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amoreira a temperatura ambiente.

Região	Elemento (% mássica)				
	C	O	K	Cl	Fe
(I)	3,40	1,33	-	-	95,27
(II)	24,64	14,30	0,24	0,26	60,56
(III)	13,52	12,54	0,37	-	73,58

Fonte: Própria autora.

A Figura 54 mostra os espectros de EDS da Figura 54 confirmando a presença de potássio e cloro nas regiões submersas e a maior porcentagem de carbono e oxigênio para a região (II).

Figura 54- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

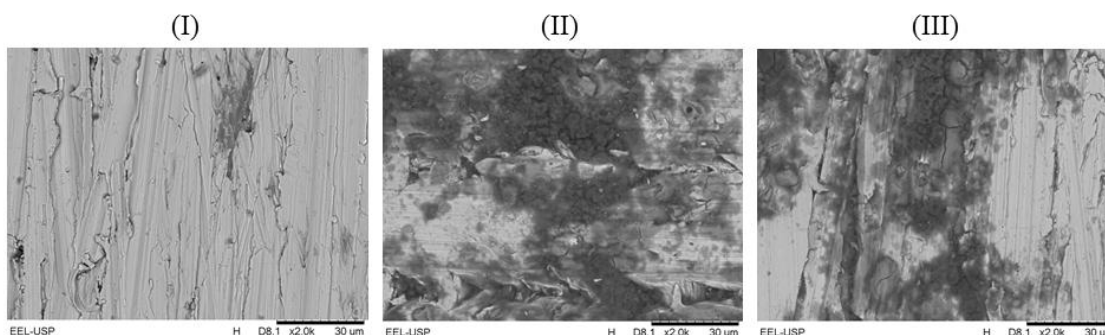
(II) Interface;

(III) Região submersa.

d) Biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira

A Figura 55 mostra as imagens de MEV obtidas para o aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da goiabeira a temperatura ambiente por 2520 h.

Figura 55- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
(II) Interface;
(III) Região submersa.

Para a região não submersa, Figura 55 (I), verificou-se que não houve desgaste na placa de aço carbono 1020. Dados de EDS da Tabela 15 evidenciam baixa porcentagem de carbono (3,48%) e oxigênio (2,69%) nessa região. Na interface, Figura 55 (II), e na região submersa, Figura 55 (III), verificou-se depósito com formação de uma camada vista a olho nu (Figura 23) que possui aderência ao atrito manual, proveniente do extrato vegetal utilizado assim como observada para as placas imersas em BA e BB nessa condição. Observou-se presença de potássio nas regiões (II) e (III) e cloro na região (II), procedentes do extrato vegetal utilizado. A composição de carbono (33,97%) e oxigênio (21,49%) é maior na região (II).

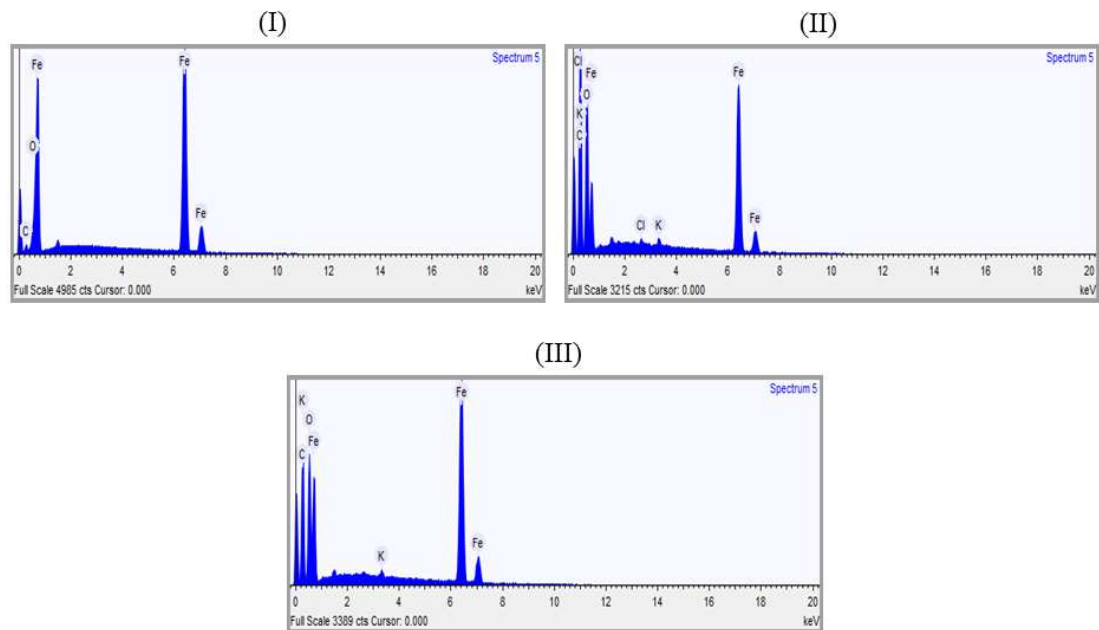
Tabela 15- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de goiabeira a temperatura ambiente.

Região	Elemento (% mássica)				
	C	O	K	Cl	Fe
(I)	3,48	2,69	-	-	93,82
(II)	33,97	21,49	0,22	0,43	43,90
(III)	26,62	15,92	0,41	-	57,04

Fonte: Própria autora.

A Figura 56 mostra os espectros de EDS confirmando a maior porcentagem de carbono e oxigênio para a região (II) e a presença do cloro e do potássio nas regiões (II) e (III).

Figura 56- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

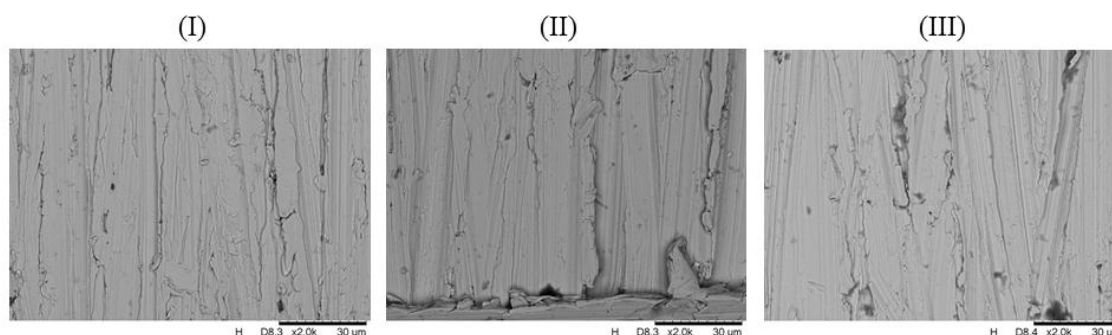
(III) Região submersa.

4.4.1.1.3 Placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel a 60 °C

a) Biodiesel puro

A Figura 57 mostra as imagens de MEV obtidas para o aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja puro a 60 °C por 1440 h.

Figura 57- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja puro a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
 (II) Interface;
 (III) Região submersa.

Observou-se em todas as regiões o mesmo aspecto para a placa de aço carbono 1020 não se observando corrosão. Na Tabela 16 se encontram os dados de EDS para as três regiões observando-se ausência de oxigênio e maior composição de carbono (6,26%) para a região submersa, Figura 57 (III).

Tabela 16- Análise elementar por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja puro a 60 °C.

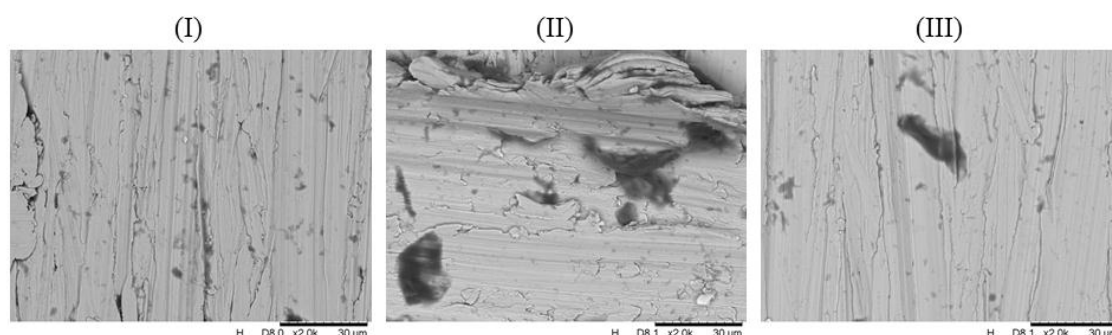
Região	Elemento (% mássica)	
	C	Fe
(I)	5,13	94,86
(II)	5,25	94,75
(III)	6,26	93,74

Fonte: Própria autora.

b) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amendoira-da-praia

A Figura 58 mostra as imagens de MEV obtidas para a placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da amendoira-da-praia a 60 °C por 1440 h.

Figura 58- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
(II) Interface;
(III) Região submersa.

Observou-se em todas as regiões que não ocorreu corrosão. Na interface, Figura 58 (II), e na região submersa, Figura 58 (III) houve formação de algumas regiões escuras. Na Tabela 17 se encontram os dados de EDS para as três regiões, observando-se presença de oxigênio (5,42%) na interface, sugerindo início de oxidação.

Tabela 17- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amendoeira-da-praia a 60 °C.

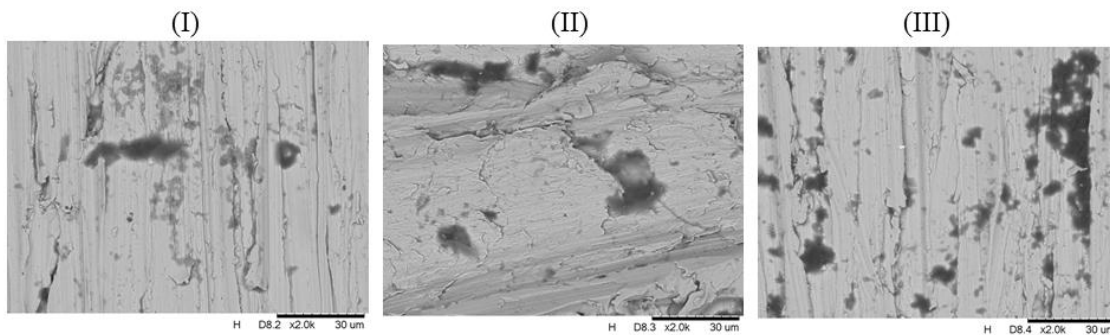
Região	Elemento (% mássica)		
	C	O	Fe
(I)	9,97	-	90,02
(II)	18,73	5,42	75,85
(III)	9,05	-	90,95

Fonte: Própria autora.

c) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amoreira

A Figura 59 mostra as fotomicrografias obtidas para o aço carbono 1020 imerso em biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da amoreira a 60 °C por 1440 h.

Figura 59- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

(III) Região submersa.

Observou-se em todas as regiões que não ocorreu corrosão para a placa de aço carbono 1020 e houve formação de regiões escuras nas três regiões. Na Tabela 18 se encontram os dados de EDS para as três regiões observando-se presença de oxigênio (3,91%) na região não submersa, Figura 59 (I), sugerindo início de oxidação.

Tabela 18- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amoreira a 60 °C.

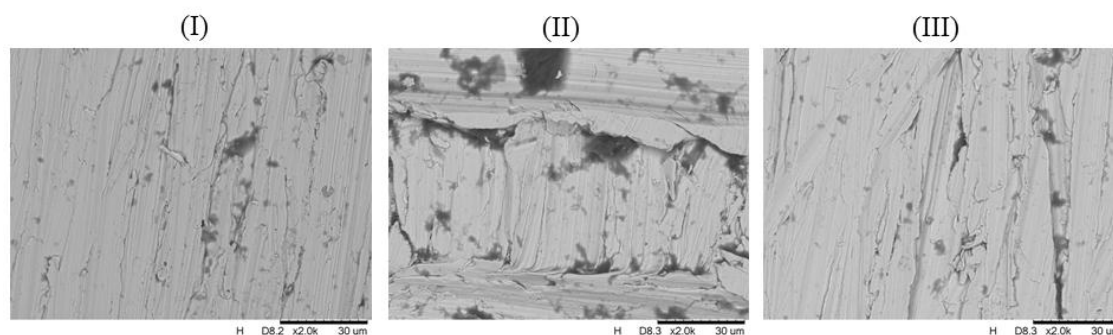
Região	Elemento (% mássica)		
	C	O	Fe
(I)	13,28	3,91	82,81
(II)	14,00	-	86,00
(III)	26,34	-	73,66

Fonte: Própria autora.

d) Biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira

A Figura 60 mostra as fotomicrografias obtidas para o aço carbono 1020 imerso em biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da goiabeira a 60 °C por 1440 h.

Figura 60- Micrografia da placa de aço carbono 1020 em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

(III) Região submersa.

Observou-se que não houve corrosão em todas as regiões para a placa de aço carbono 1020. Na interface, Figura 60 (II), houve maior formação de regiões escuras. Na Tabela 19 se encontram os dados de EDS observando-se para essa região presença de oxigênio (4,59%) sugerindo início de oxidação.

Tabela 19- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de goiabeira a 60 °C.

Região	Elemento (% mássica)		
	C	O	Fe
(I)	9,02	-	90,98
(II)	20,45	4,59	74,96
(III)	8,44	-	91,56

Fonte: Própria autora.

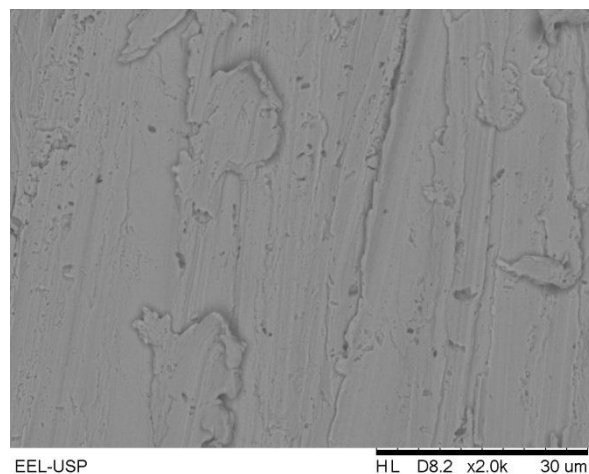
4.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura para as placas de cobre

As Figuras (61 a 77) e Tabelas (20 a 25) mostram as análises de MEV e EDS para o cobre em contato com o biodiesel de soja puro e aditivado nas condições de temperatura ambiente por 2520 h e a 60 °C por 1440 h.

4.4.1.2.1 Placa de cobre virgem após tratamento mecânico e químico para teste gravimétrico

A Figura 61 mostra a placa de cobre metálica virgem após tratamento mecânico e químico, preparada para ser imersa no biodiesel, podendo observar que a superfície apresenta apenas ranhuras decorrentes do lixamento realizado.

Figura 61- Micrografia da placa de cobre virgem.



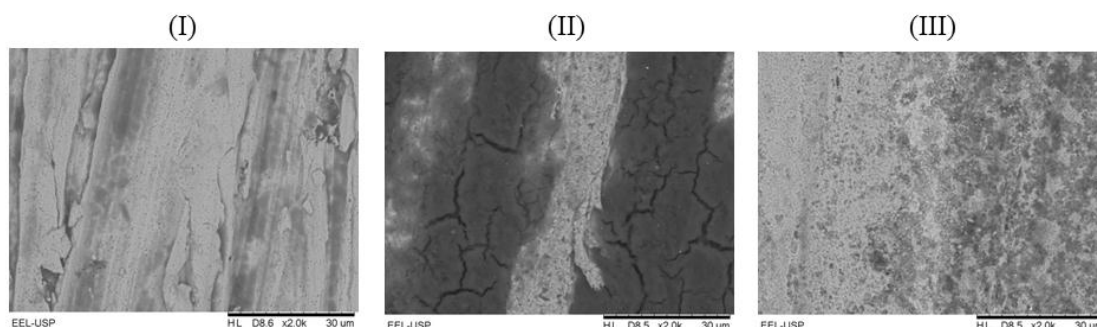
Fonte: Própria autora.

4.4.1.2.2 Placas de cobre imersas em biodiesel a temperatura ambiente

a) Biodiesel puro

A Figura 62 mostra as imagens de MEV obtidas para o cobre em contato com biodiesel puro a temperatura ambiente por 2520 h.

Figura 62- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja puro a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
(II) Interface;
(III) Região submersa.

Observou-se pela Figura 62 (I) que não houve desgaste na placa de cobre e com EDS nota-se início de oxidação com presença de carbono (20,81%) e oxigênio (8,60%). Para a região de interface, Figura 62 (II), observou-se regiões bem escuras em grandes extensões, com depósito na superfície, o que é confirmado pelas análises de EDS, Tabela 20, sendo que a porcentagem de carbono (39,60%) e de oxigênio (23,48%) são maiores. Para a região submersa Figura 62 (III), ocorreu corrosão alveolar na placa.

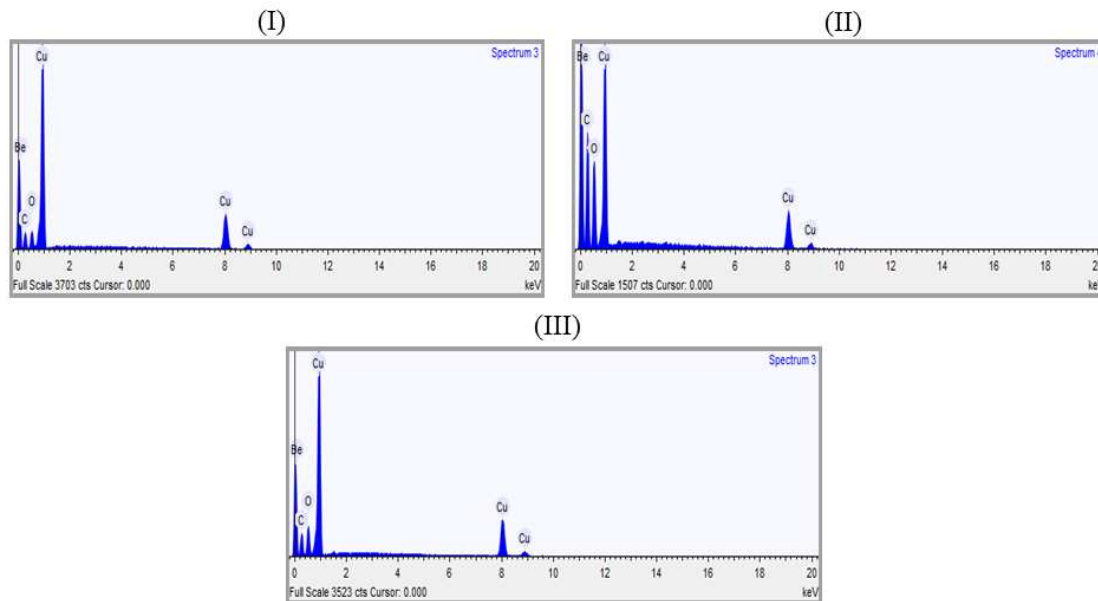
Tabela 20- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja puro a temperatura ambiente.

Região	Elemento (% mássica)		
	C	O	Cu
(I)	20,81	8,60	70,59
(II)	39,60	23,48	36,92
(III)	23,22	13,27	63,51

Fonte: Própria autora.

A Figura 63 mostra os espectros de EDS confirmando maior composição de carbono e oxigênio para a região (II).

Figura 63- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja puro a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

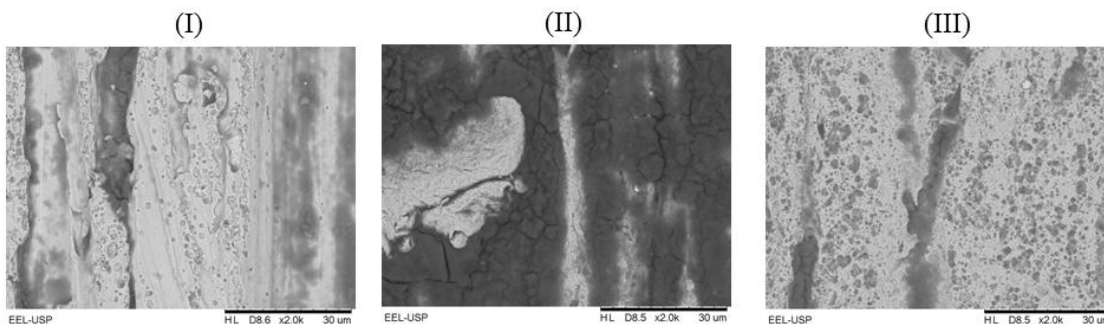
(II) Interface;

(III) Região submersa.

b) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amendoeira-da-praia

A Figura 64 mostra as imagens de MEV obtidas para o cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da amendoeira-da-praia a temperatura ambiente por 2520 h.

Figura 64- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

(III) Região submersa.

Na Figura 64 (I), observou-se que houve desgaste na placa de cobre, com corrosão alveolar. Os resultados de EDS indicam a presença de carbono (21,27%) e de oxigênio (7,95%) sugerindo oxidação (Tabela 21). A interface, Figura 64 (II), apresentou regiões escuras em longas extensões e depósito na superfície, com o aumento da porcentagem de carbono (40,39%) e o oxigênio (20,14%). Essa região encontrou-se protegida e sem indício de corrosão. A região submersa, Figura 64 (III), apresentou-se com desgaste ao longo da placa observando-se corrosão alveolar com vários pontos escuros. Análises de EDS para essa região indicam uma diminuição acentuada da concentração de carbono (27,53%) e de oxigênio (10,22%) em relação à interface e presença de alumínio proveniente do extrato vegetal.

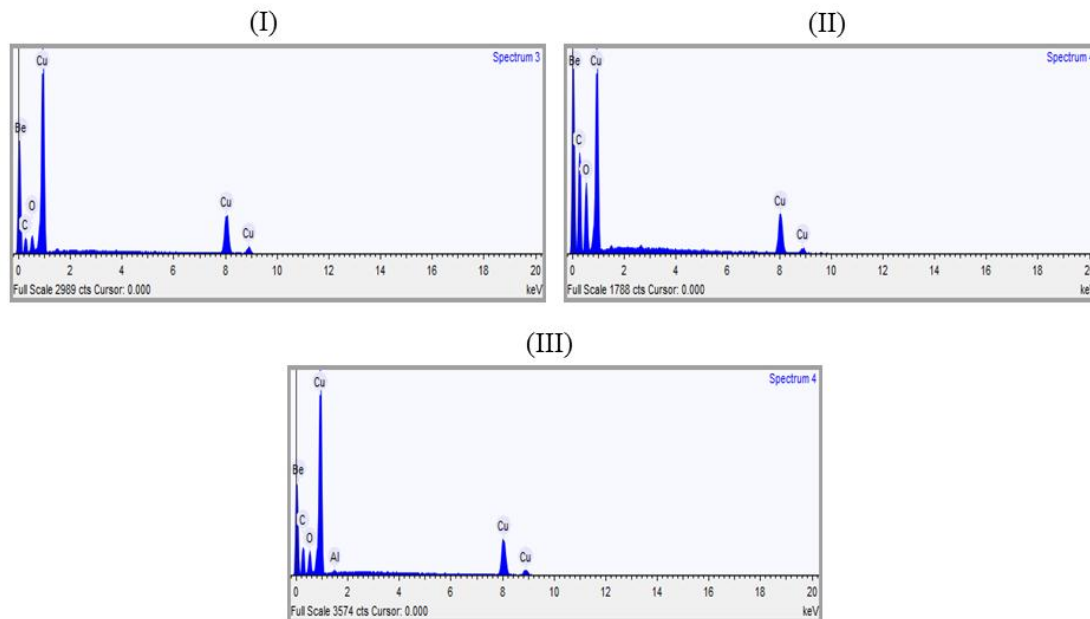
Tabela 21- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente e suas porcentagens em massa.

Região	Elemento (% mássica)			
	C	O	Cu	Al
(I)	21,27	7,95	70,78	-
(II)	40,39	20,14	39,48	-
(III)	27,53	10,22	61,81	0,44

Fonte: Própria autora.

A Figura 65 mostra os espectros de EDS confirmando maior composição de carbono e oxigênio para a região (II) e presença de alumínio na região (III).

Figura 65- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

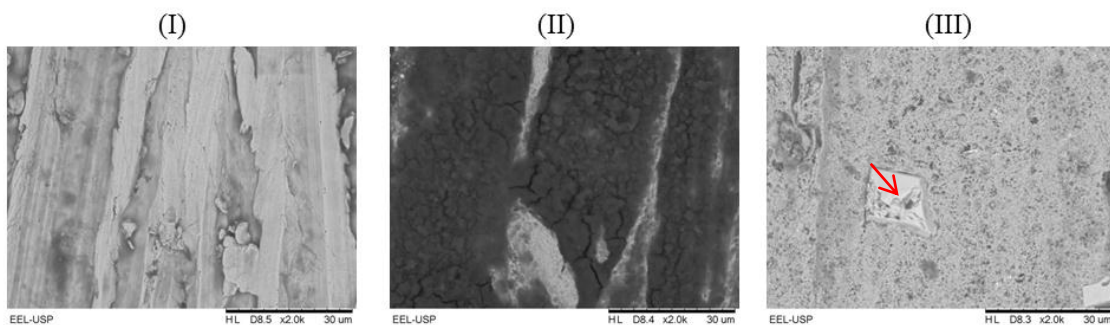
(II) Interface;

(III) Região submersa.

c) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amoreira

A Figura 66 mostra as imagens de MEV obtidas para o cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da amoreira a temperatura ambiente por 2520 h.

Figura 66- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes nas regiões.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

(III) Região submersa.

Na Figura 66 (I) observou-se que não houve desgaste para a placa de cobre, apenas início de oxidação com presença de carbono (27,64%) e oxigênio (10,97%) conforme dados de EDS da Tabela 21. Para a região de interface, Figura 66 (II), observou-se regiões bem escuras em grandes extensões com formação de depósito. Para essa região houve um aumento na concentração de carbono (45,68%) e de oxigênio (23,77%) decorrente do depósito observado. Para a região submersa, Figura 66 (III), verificou-se corrosão alveolar na placa e exposição de grão de estanho proveniente do extrato vegetal como demarcado na micrografia.

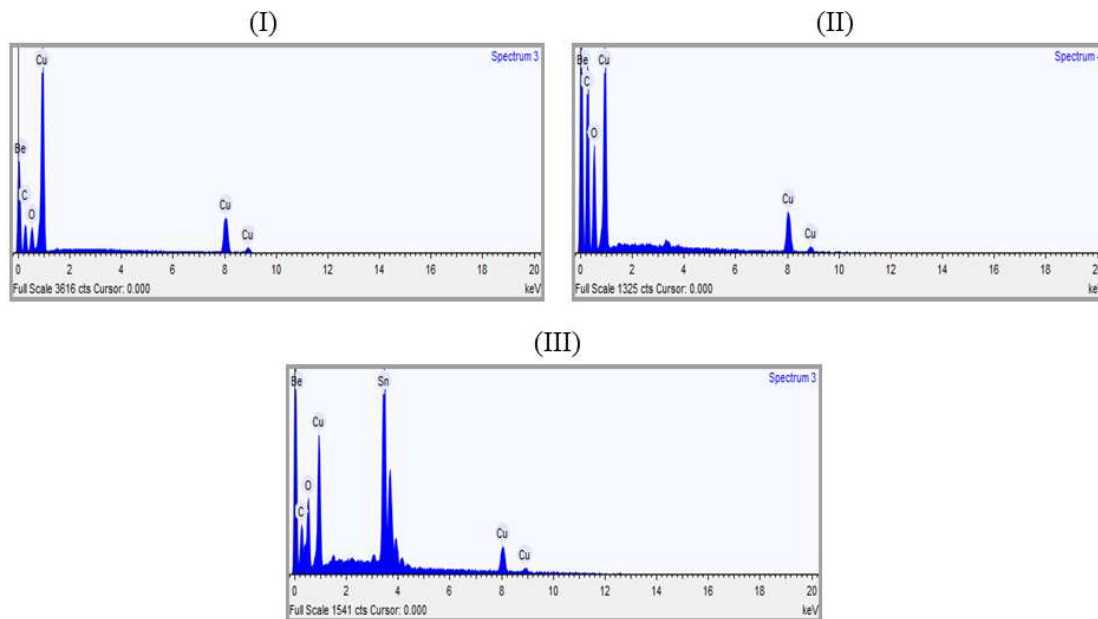
Tabela 22- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amoreira a temperatura ambiente.

Região	Elemento (% mássica)			
	C	O	Cu	Sn
(I)	27,64	10,97	61,39	-
(II)	45,68	23,77	30,55	-
(III)	23,16	9,93	63,97	2,93
(III) Região demarcada	8,68	20,23	-	45,67

Fonte: Própria autora.

A Figura 67 mostra os espectros de EDS para a região (I), (II) e (III) demarcada. Observou-se a presença de estanho na região (III) e maior composição de carbono e oxigênio para a região (II).

Figura 67- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

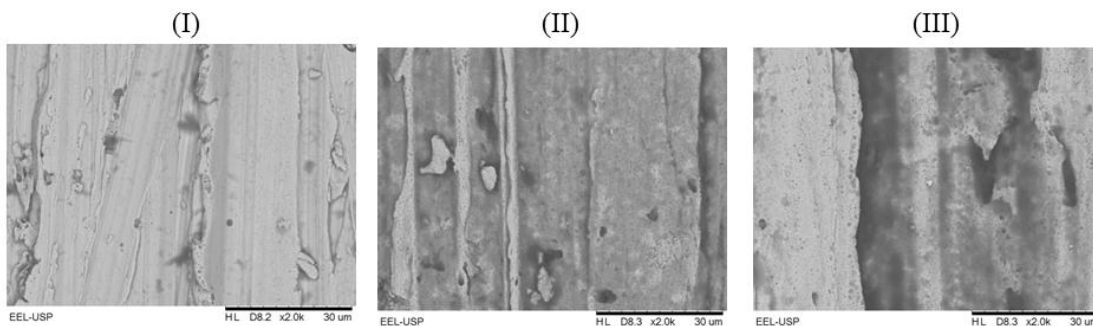
(II) Interface;

(III) Região submersa demarcada.

d) Biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira

A Figura 68 mostra as imagens de MEV obtidas para o cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da goiabeira a temperatura ambiente por 2520 h.

Figura 68- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

(III) Região submersa.

Observou-se pela Figura 68 (I) que não houve desgaste para o cobre na região não submersa, apenas início de oxidação com presença de carbono (21,94%) e de oxigênio (6,70%) conforme dados de EDS da Tabela 23. Para a região de interface, Figura 68 (II), observou-se um leve escurecimento, porém não houve formação de depósito. Na região submersa, Figura 68 (III), observou-se algumas regiões mais escuras com a maior concentração de carbono (36,01%) e alguns pontos de corrosão. De modo geral a placa imersa em BC, em comparação as demais placas de cobre nessa mesma condição, apresentou menor ocorrência de regiões escuras e menor desgaste, observou-se ainda nas fotomicrografias indícios das ranhuras feitas no início do teste gravimétrico. Cabe salientar também que a placa de cobre imersa em BC ao final do teste gravimétrico teve a menor perda de massa (Figura 28).

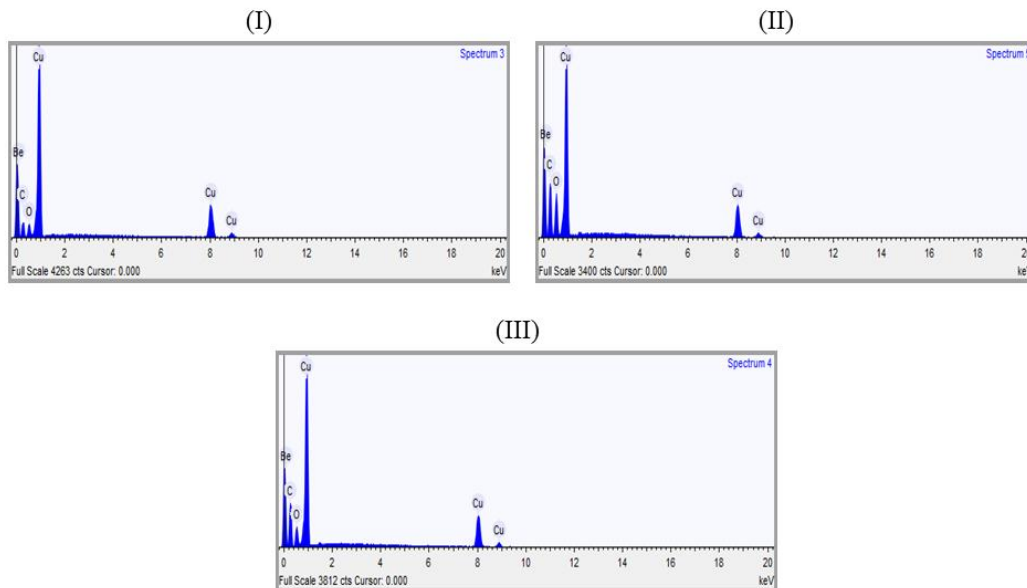
Tabela 23- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de goiabeira a temperatura ambiente.

Região	Elemento (% mássica)		
	C	O	Cu
(I)	21,94	6,70	71,36
(II)	35,35	15,72	48,94
(III)	36,01	9,15	54,83

Fonte: Própria autora.

A Figura 69 mostra os espectros de EDS indicando a presença dos elementos carbono, oxigênio e ferro. Observou semelhança para as regiões (I) e (III) para os elementos carbono e oxigênio.

Figura 69- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

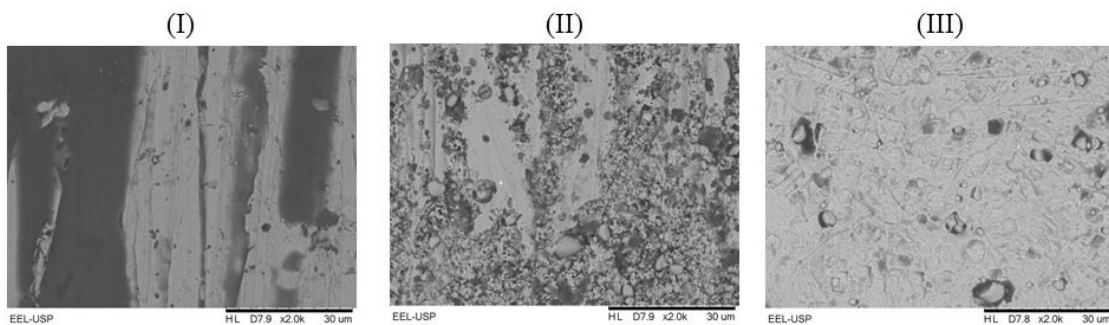
(III) Região submersa.

4.4.1.2.3 Placas de cobre imersas em biodiesel a 60 °C

a) Biodiesel puro

A Figura 70 mostra as imagens de MEV obtidas para o cobre em contato com biodiesel de soja puro a 60 °C por 1440 h.

Figura 70- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja puro a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

(III) Região submersa.

A Figura 70 (I) apresenta a placa de cobre na região não submersa no biodiesel com regiões escuras em longas extensões provocadas pela evaporação do biodiesel no período de teste, sem ataque na placa. Os dados de EDS da Tabela 23 evidenciam que a composição de carbono (33,29%) e oxigênio (11,12%) aumentam nessa região, evidenciando a presença de vapores provenientes de produtos de oxidação gerados pela decomposição do biodiesel. Na região de interface, Figura 70 (II), observou-se o maior desgaste para a placa, com corrosão alveolar e regiões escuras, indicando que o vapor está sendo mais corrosivo que o próprio contato com o biodiesel. Observou-se ainda maior composição de carbono (27,79%) e oxigênio (7,62%) para a região (II) em relação à região (III), onde também foi observado o maior escurecimento. Na Figura 70 (III), na região submersa, observou-se corrosão alveolar com poucos pontos escuros.

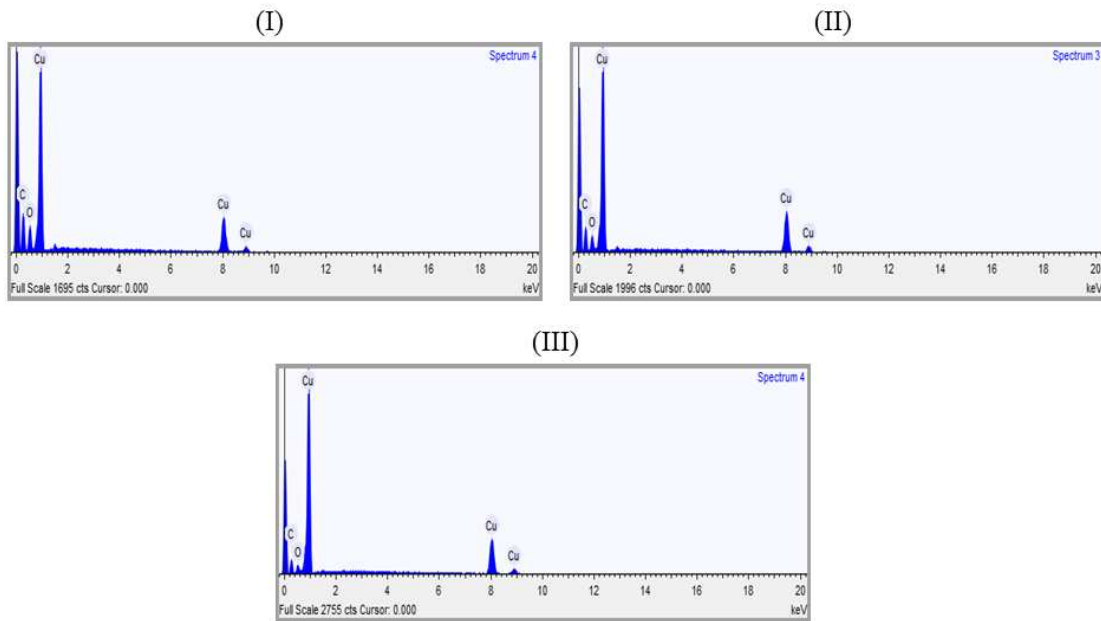
Tabela 23: Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja puro a 60 °C.

Região	Elemento (% mássica)		
	C	O	Cu
(I)	33,29	11,12	55,58
(II)	27,79	7,62	64,59
(III)	21,09	4,12	74,79

Fonte: Própria autora.

A Figura 71 apresenta os espectros de EDS indicando confirmando a maior porcentagem de carbono e oxigênio para a região (I).

Figura 71- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja puro a 60 °C.



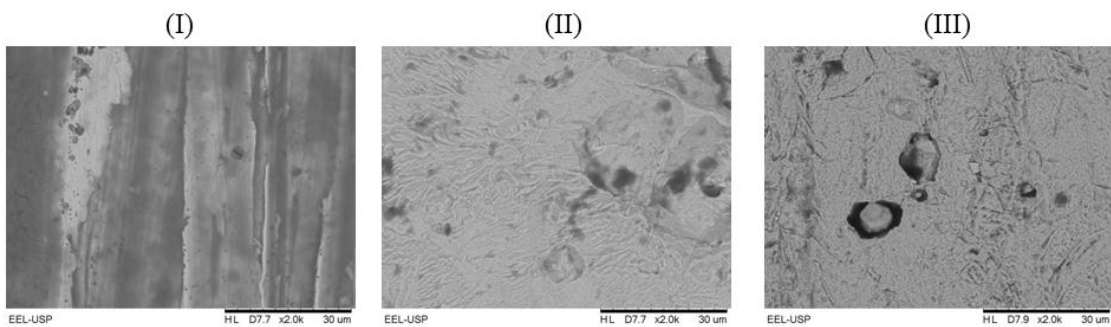
Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
(II) Interface;
(III) Região submersa.

b) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amendoira-da-praia.

A Figura 72 mostra fotomicrografias obtidas para o cobre imerso em biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da amendoira-da-praia a 60 °C por 1440 h.

Figura 72- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoira-da-praia a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
(II) Interface;
(III) Região submersa.

Observou-se para a região não submersa, Figura 72 (I), oxidação, mas não ao longo da placa toda, observando-se ondas de vaporização oriundas do combustível, sem ataque na placa. Dados de EDS conforme Tabela 23 evidenciam maior composição de carbono (35,52%) e oxigênio (21,00%) para essa região. Nas regiões das Figuras 72 (II) e (III) observou-se poucas regiões escuras e corrosão alveolar, apresentando composição similar de carbono e oxigênio. Em relação às outras placas metálicas de cobre nesta mesma condição a imersão em BA foi a que ocasionou o menor desgaste da placa. Cabe salientar também que a placa de cobre imersa em BA ao final do teste gravimétrico sofreu o menor desgaste em relação às demais (Figura 31).

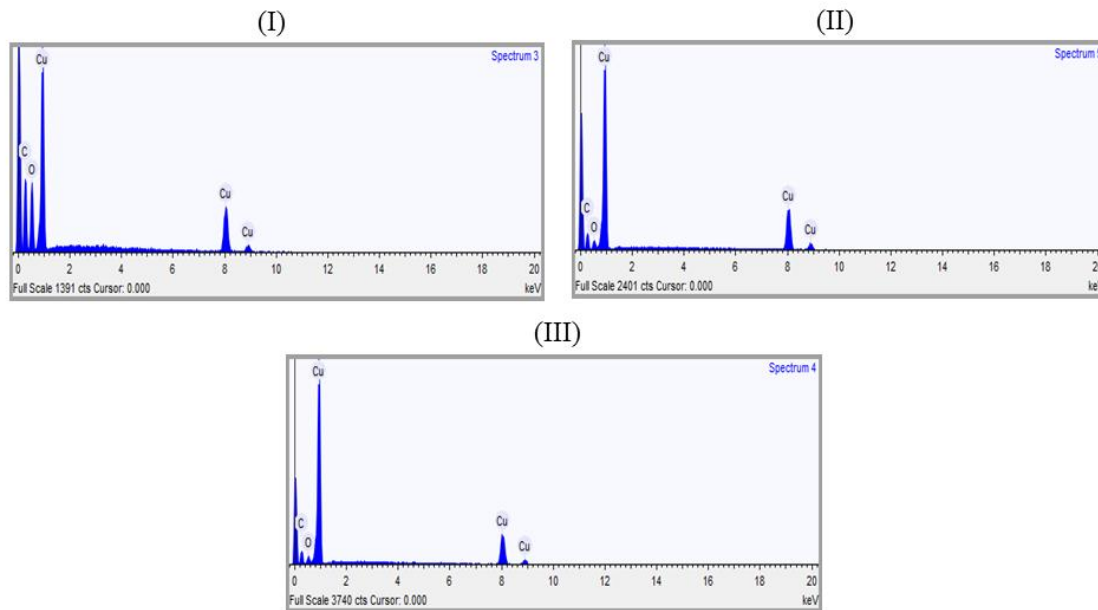
Tabela 23: Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amendoeira-da-praia a 60 °C.

Região	Elemento (% mássica)		
	C	O	Cu
(I)	35,52	21,00	43,48
(II)	24,08	4,98	70,94
(III)	20,90	3,60	75,49

Fonte: Própria autora.

A Figura 73 mostra os espectros de EDS indicando o aumento de carbono e de oxigênio para a região (I). Observou-se semelhança para os elementos carbono e oxigênio nas regiões (II) e (III).

Figura 73- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a 60 °C.



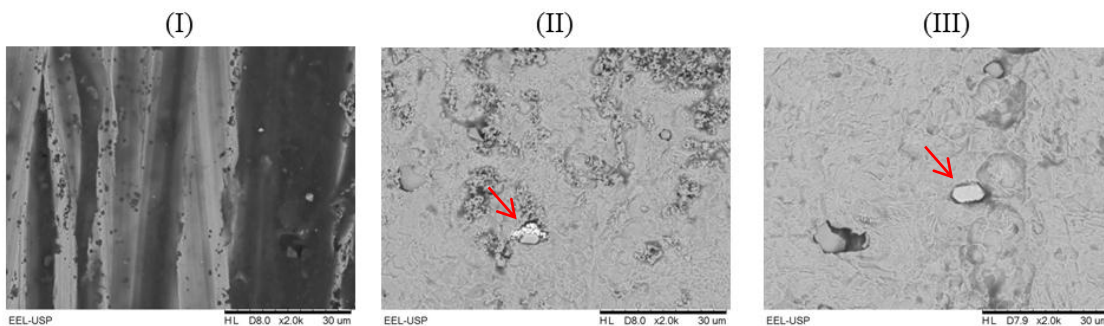
Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
(II) Interface;
(III) Região submersa.

c) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amoreira

A Figura 74 mostra as imagens de MEV obtidas para o cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da amoreira a 60 °C por 1440 h.

Figura 74- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
(II) Interface;
(III) Região submersa.

A região superior, Figura 74 (I), apresentou oxidação com regiões escuras devido à vaporização do biodiesel, não se observando corrosão na placa. Pela Tabela 24 observou-se que houve maior concentração de carbono (38,40%) e oxigênio (16,15%) nessa região. Nas Figuras 74 (II) e (III) observou-se que houve corrosão alveolar, porém são observados poucos pontos escuros e formação do grão de estanho como demarcado na micrografia, proveniente do extrato vegetal utilizado.

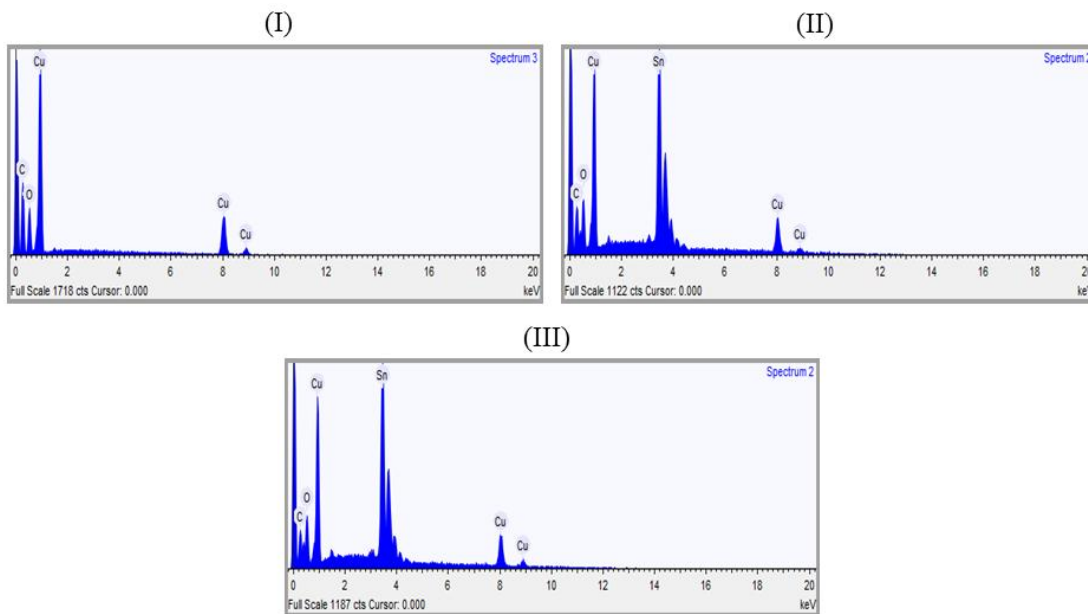
Tabela 24- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amoreira a 60 °C.

Região	Elemento (% mássica)			
	C	O	Cu	Sn
(I)	38,40	16,15	45,45	-
(II)	15,81	3,22	80,97	-
(II) Região demarcada	10,02	13,78	32,93	43,27
(III)	19,88	2,77	77,35	-
(III) Região demarcada	7,68	14,70	32,21	45,40

Fonte: Própria autora.

A Figura 75 mostra os espectros de EDS, em que não foram colocados os gráficos de EDS para as regiões (II) e (III) por serem similares. Observou-se a presença de estanho para as regiões (II) e (III) demarcadas.

Figura 75- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a 60 °C.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

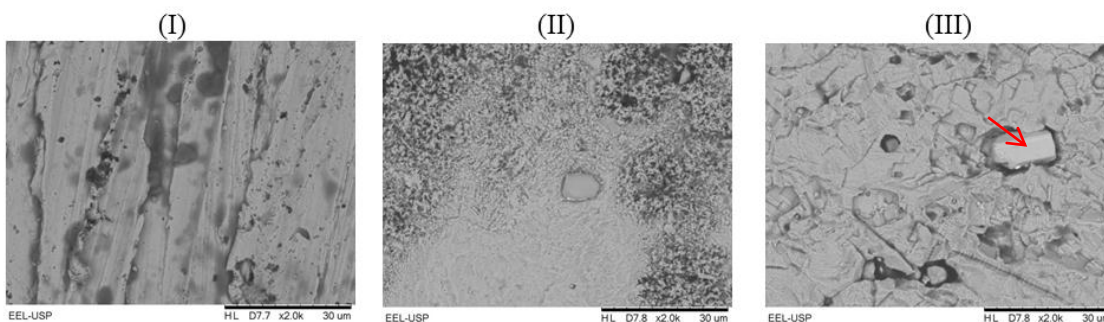
(II) Interface na região demarcada;

(III) Região submersa demarcada.

d) Biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira

A Figura 76 mostra as imagens de MEV obtidas para o cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da goiabeira a 60 °C por 1440 h.

Figura 76- Micrografia da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

(III) Região submersa.

Observou-se para a placa de cobre na região não submersa, Figura 76 (I), que o vapor aparentemente foi menos corrosivo sem o escurecimento da mesma como visto para as placas anteriores de cobre a 60 °C. Com os dados de EDS da Tabela 25 observou-se maior composição de carbono (26,22%) e oxigênio (8,20%) para essa região devido à vaporização do biodiesel. Para as regiões de interface e submersa inferior, Figuras 76 (II) e (III), observou-se corrosão alveolar, com mais pontos escuros na interface. Observou-se também a presença de estanho, na região demarcada (III), proveniente do extrato vegetal utilizado.

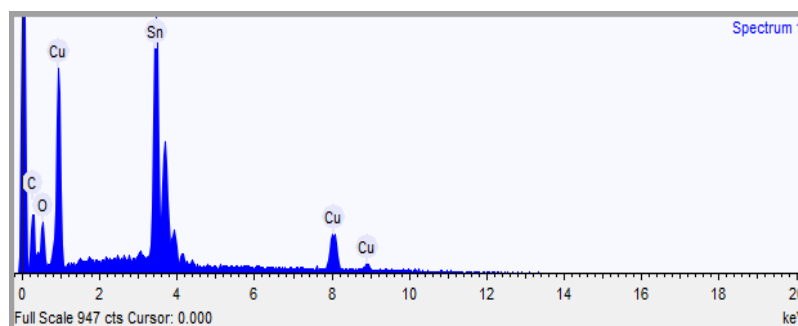
Tabela 25- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de cobre exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de goiabeira a 60 °C.

Região	Elemento (% mássica)			
	C	O	Cu	Sn
(I)	26,22	8,20	65,58	-
(II)	21,75	5,02	73,23	-
(III)	20,54	4,55	73,26	1,64
(III) Região demarcada	10,79	11,12	46,42	31,66

Fonte: Própria autora.

Como os espectros de EDS eram muito similares nas regiões (I), (II) e (III) foi apresentado na Figura 77 o gráfico apenas para a região (III) demarcada, confirmando a presença de estanho.

Figura 77- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de cobre em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a 60 °C na região submersa inferior demarcada.



Fonte: Própria autora.

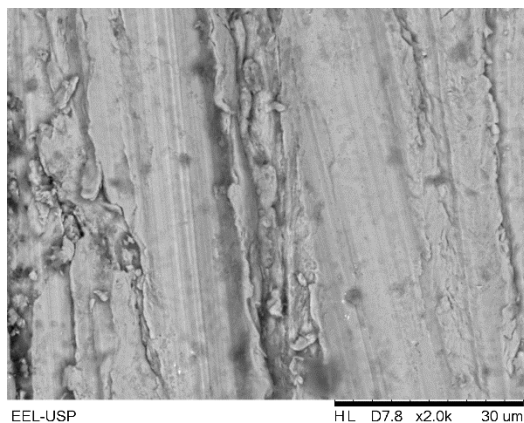
4.4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura para as placas de zinco

As Figuras (78 a 92) e Tabelas (26 a 33) mostram as análises de MEV e EDS para o zinco em contato com o biodiesel de soja puro e aditivado nas condições de temperatura ambiente por 2520 h e a 60 °C por 1440 h.

4.4.1.3.1 Placa de zinco virgem após tratamento mecânico e químico para teste gravimétrico

A Figura 78 mostra a placa de zinco metálica virgem após tratamento mecânico e químico, preparada para ser imersa em biodiesel, podendo observar que a superfície apresenta apenas ranhuras provenientes do lixamento.

Figura 78- Micrografia da placa de zinco virgem.



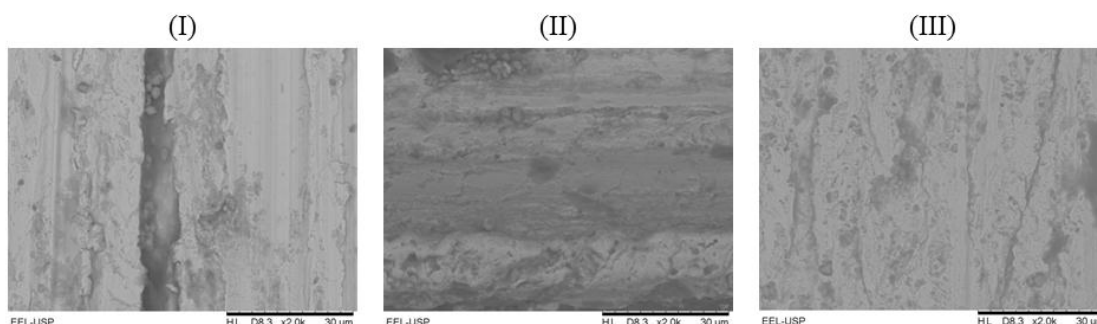
Fonte: Própria autora.

4.4.1.3.2 Placas de zinco imersas em biodiesel a temperatura ambiente

a) Biodiesel puro

A Figura 79 mostra as imagens de MEV obtidas para o zinco em contato com biodiesel puro temperatura ambiente por 2520 h.

Figura 79- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja puro a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
 (II) Interface;
 (III) Região submersa.

Observou-se pela Figura 79, em todas as regiões que não houve corrosão. Os dados de EDS da Tabela 26 mostram uma concentração maior de carbono (32,42%) e oxigênio (15,74%) na interface, região (II) onde se encontra a marcação realizada para o teste gravimétrico.

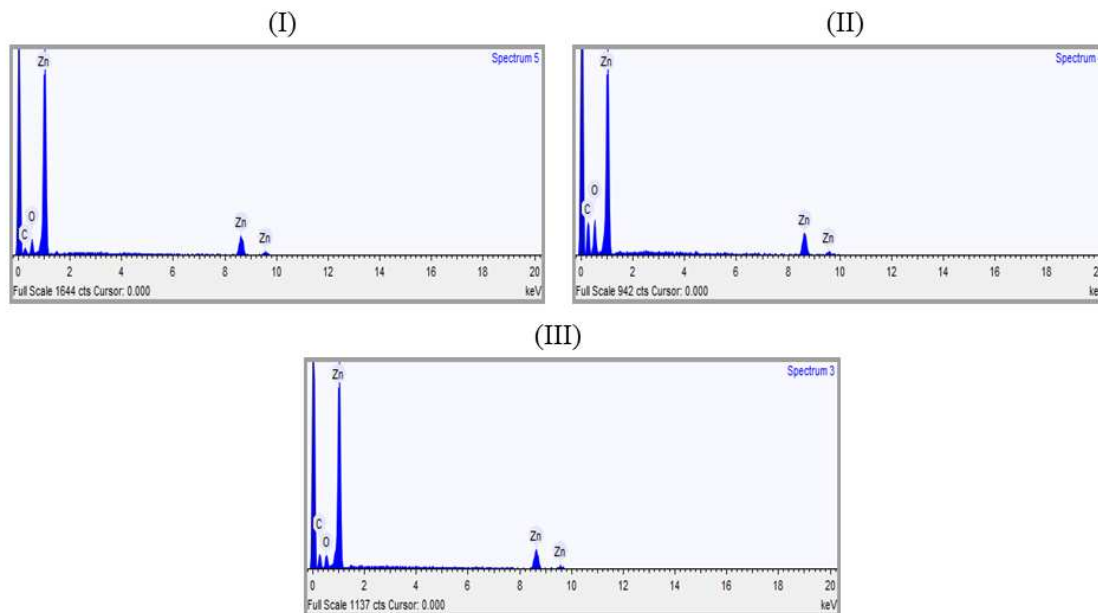
Tabela 26- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja puro a temperatura ambiente.

Região	Elemento (% mássica)		
	C	O	Zn
(I)	15,15	10,27	74,58
(II)	32,42	15,74	51,84
(III)	24,19	8,90	66,91

Fonte: Própria autora.

Os espectros de EDS da Figura 80 indicam maior composição de carbono e oxigênio para a região (II).

Figura 80- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de zinco em contato com biodiesel de soja puro a temperatura ambiente.



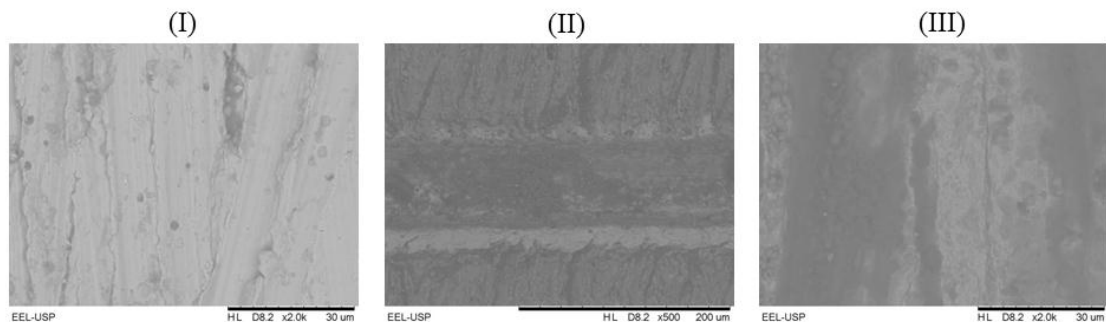
Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
 (II) Interface;
 (III) Região submersa.

b) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amendoira-da-praia

A Figura 81 mostra as imagens de MEV obtidas para o zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da amendoira-da-praia a temperatura ambiente por 2520 h.

Figura 81- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoira-da-praia a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
 (II) Interface;
 (III) Região submersa.

De modo geral na Figura 81 observou-se que não houve corrosão em nenhuma das regiões. Resultados de EDS, conforme Tabela 27, evidenciam uma composição maior de carbono (26,50%) e de oxigênio (28,76%) na região de interface. Observou-se presença de cloro nas regiões (II) e (III) proveniente do extrato vegetal utilizado. Notou-se também um escurecimento das micrografias na interface e na região submersa, Figuras 81 (II) e (III), em relação à região não submersa, Figura 87 (I), onde foi observada a olho nu uma camada esverdeada sobre a placa de zinco e que possui aderência ao atrito manual (Figura 35).

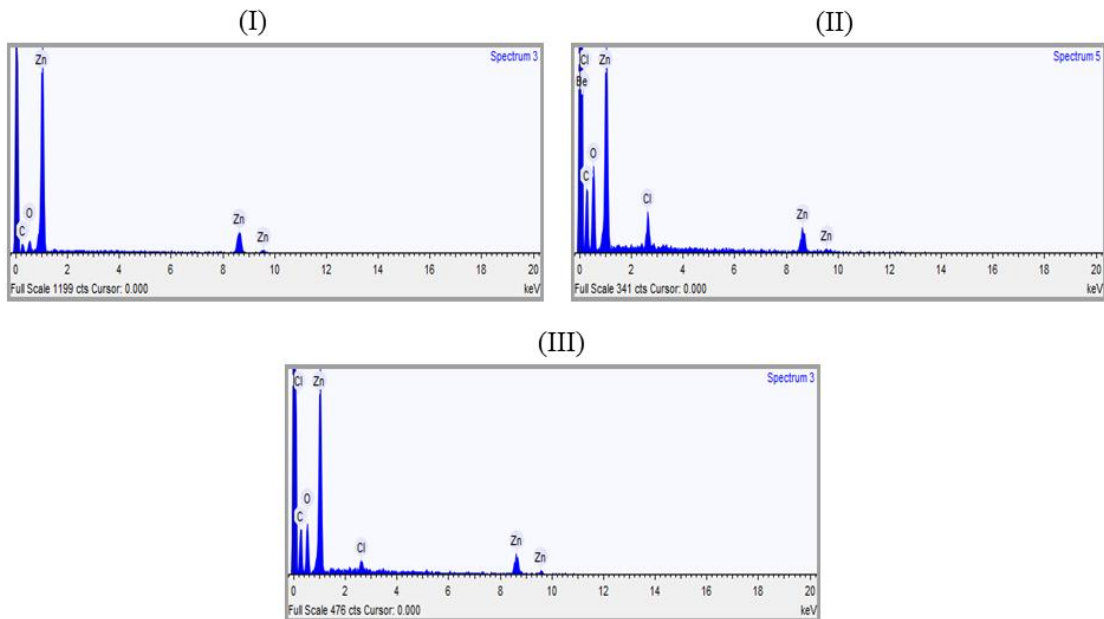
Tabela 27- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amendoira-da-praia a temperatura ambiente.

Região	Elemento (% mássica)			
	C	O	Cl	Zn
(I)	19,86	7,63	-	72,48
(II)	26,50	28,76	4,44	40,29
(III)	23,45	22,80	2,08	51,67

Fonte: Própria autora.

Os espectros de EDS da Figura 80 mostram maior composição de carbono e oxigênio para a região (II) e presença de cloro nas regiões submersas (II) e (III).

Figura 82- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

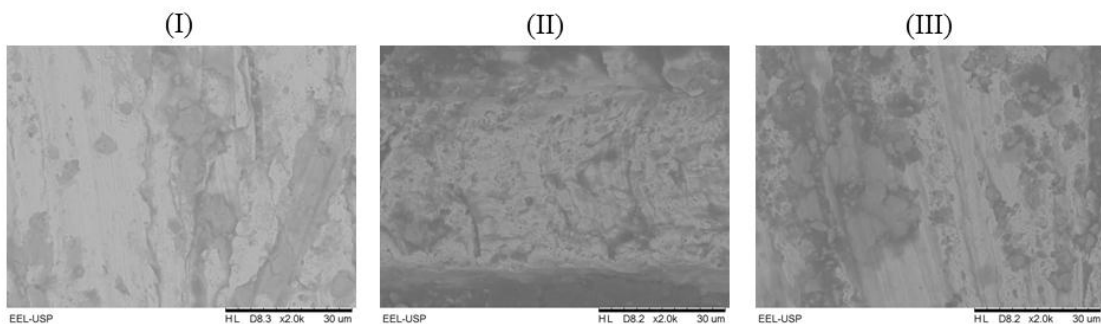
(II) Interface;

(III) Região submersa.

c) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amoreira

A Figura 83 mostra as imagens de MEV obtidas para o zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da amoreira a temperatura ambiente por 2520 h.

Figura 83- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

(III) Região submersa.

Para a placa de zinco imersa em BB, Figura 83, observou-se para todas as regiões que não houve corrosão. Dados de EDS, Tabela 28, evidenciam uma maior concentração de carbono (33,89%) na interface, Figura 89(II) e de oxigênio (14,04%) na região submersa, Figura 89 (III).

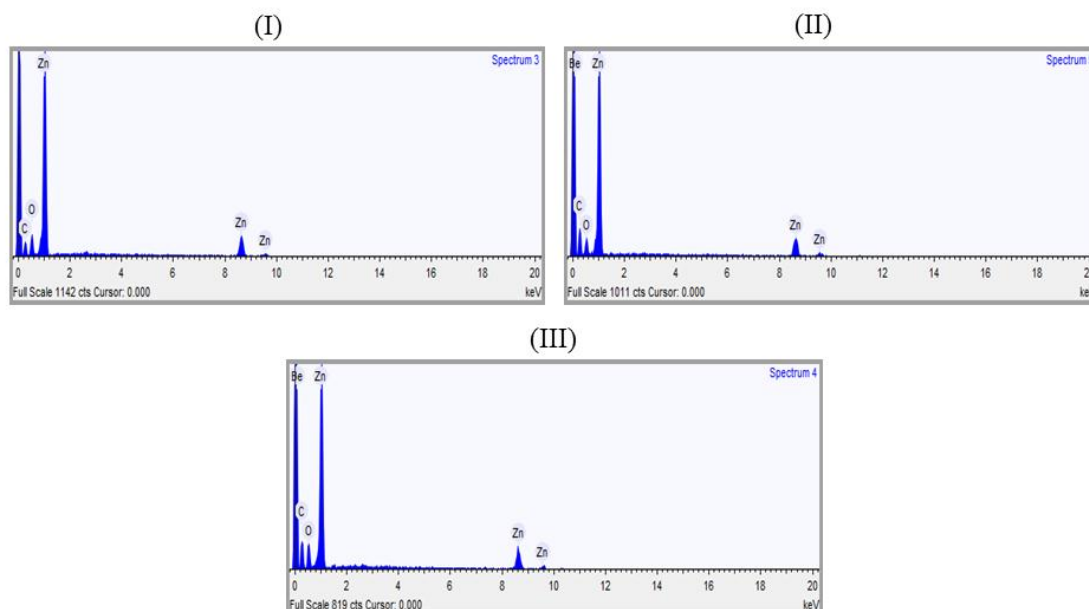
Tabela 28- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amoreira a temperatura ambiente.

Região	Elemento (% mássica)		
	C	O	Zn
(I)	22,80	12,66	64,55
(II)	33,89	10,22	55,89
(III)	31,82	14,04	54,14

Fonte: Própria autora.

Os espectros de EDS da Figura 80 mostram semelhança na composição de carbono e de oxigênio para a região (II) e (III).

Figura 84- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a temperatura ambiente.



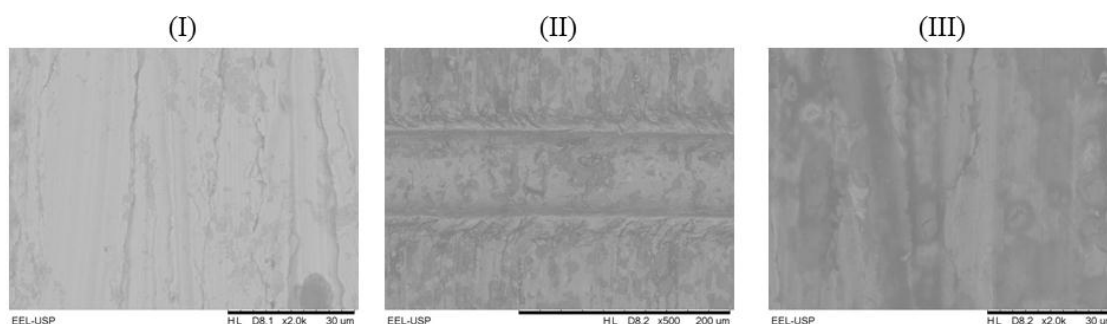
Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;
(II) Interface;
(III) Região submersa.

d) Biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira.

A Figura 85 mostra as imagens de MEV obtidas para o zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da goiabeira a temperatura ambiente por 2520 h.

Figura 85- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a temperatura ambiente com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

(III) Região submersa.

Para a placa de zinco imersa em BC, Figura 85, observou-se assim como os casos anteriores em mesma condição que não houve corrosão em nenhuma das regiões. Notou-se também um escurecimento das micrografias nas regiões de interface e submersa, Figuras 85 (II) e (III), em relação à região não submersa, Figura 85 (I), provenientes do extrato vegetal utilizado, o que pode ser verificado a olho nu com uma camada esverdeada sobre a placa de zinco, assim como verificado para a placa de zinco imersa em BA (Figura 35). Os dados de EDS, Tabela 29, evidenciam uma maior concentração de carbono (37,69%) na interface, Figura 85 (II), e de oxigênio (22,54%) na região submersa, Figura 85 (III).

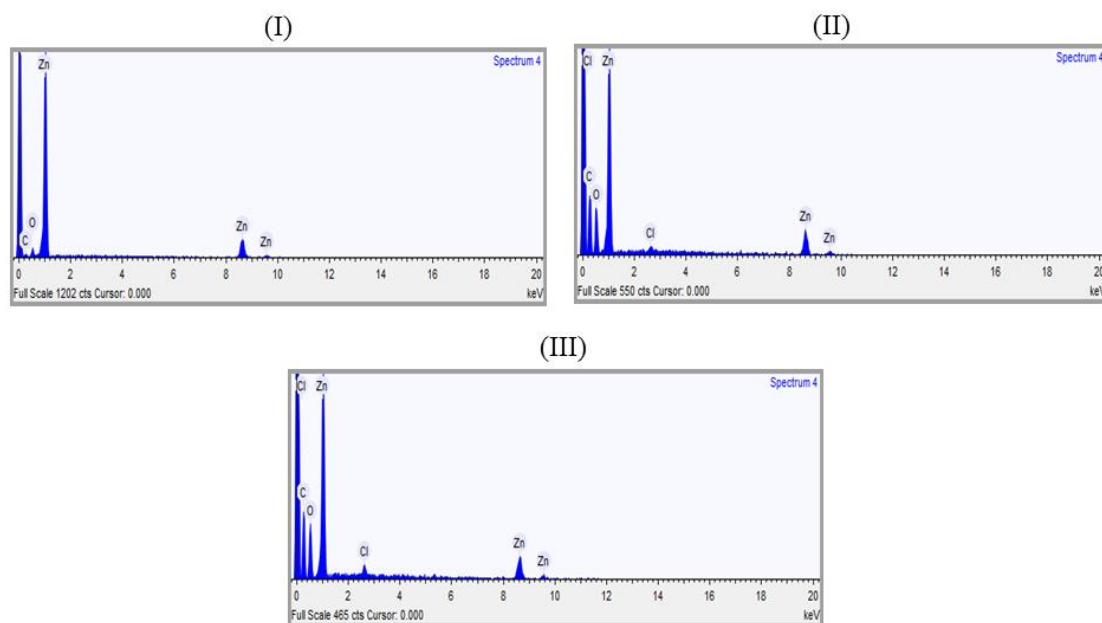
Tabela 29- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de goiabeira a temperatura ambiente.

Região	Elemento (% mássica)			
	C	O	Cl	Zn
(I)	11,54	6,24	-	82,22
(II)	37,69	19,84	0,83	41,64
(III)	31,64	22,54	1,62	44,21

Fonte: Própria autora.

Os espectros de EDS da Figura 86 mostram semelhança na composição de carbono e oxigênio e presença de cloro para a região (II) e (III).

Figura 86- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

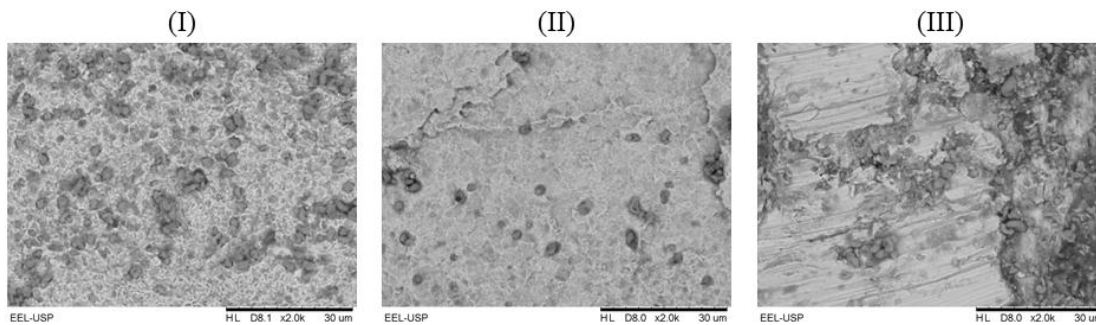
(III) Região submersa.

4.4.1.3.3 Placas de zinco imersas em biodiesel a 60 °C

a) Biodiesel puro

A Figura 87 mostra as imagens de MEV obtidas para o zinco em contato com biodiesel de soja puro a 60 °C por 1440 h.

Figura 87- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja puro a 60 °C com ampliação de 2000 vezes nas regiões (I) submersa inferior, (II) submersa superior e (III) não submersa.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região submersa inferior;
(II) Região submersa superior;
(III) Região não submersa.

A Figura 87 (I) apresentou a placa de zinco na região submersa inferior, observou-se além da corrosão alveolar um aumento das regiões escuras, sinalizando maior desgaste. Na região submersa superior, Figura 87 (II), a placa está corroída em toda a extensão de forma alveolar, porém com menos regiões escuras em comparação a região (I). Com os dados de EDS da Tabela 30 tem-se que a composição de carbono (20,78%) e de oxigênio (14,91%) era maior na região submersa inferior evidenciando a corrosão proveniente de produtos de oxidação gerados pela decomposição do biodiesel. Na região não submersa, Figura 87 (III), há áreas escuras provocadas pela evaporação do biodiesel no período de teste, não observando corrosão apenas oxidação na placa. A análise elementar por EDS dessa região mostra nas áreas mais escuras, alta porcentagem de carbono (21,19%) e de oxigênio (19,75%), enquanto que nas áreas claras observou-se ausência total de carbono e baixa porcentagem de oxigênio (7,41%). Este resultado não consta na Tabela 30, pois essa análise foi feita em pontos específicos.

Tabela 30- Análise elementar por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja puro a 60 °C.

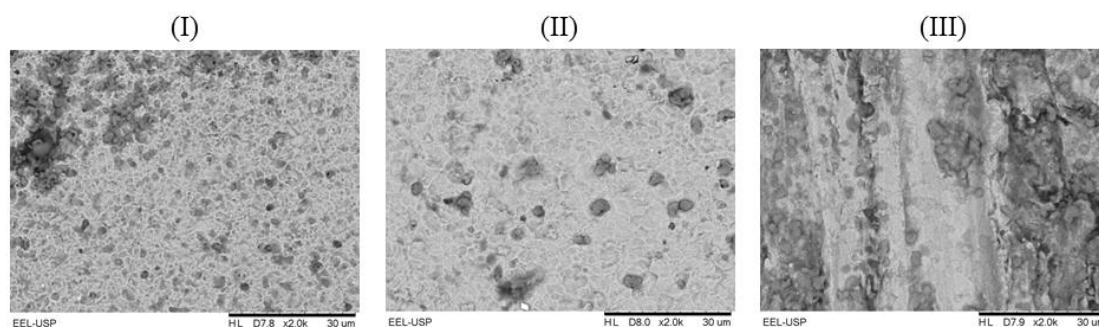
Região	Elemento (% mássica)		
	C	O	Zn
(I)	20,78	14,91	64,31
(II)	18,21	11,04	70,75

Fonte: Própria autora.

b) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amendoeira-da-praia

A Figura 88 mostra as imagens de MEV obtidas para a placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da amendoeira-da-praia a 60 °C por 1440 h.

Figura 88- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amendoeira-da-praia a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região submersa inferior;
 (II) Região submersa superior;
 (III) Região não submersa.

Na região submersa inferior e superior, Figuras 88 (I) e (II), houve corrosão alveolar na placa. Os elementos encontrados na superfície do metal conforme dados de EDS da Tabela 31 evidenciam maior composição de carbono (19,40%) e oxigênio (14,65%) na região submersa inferior, onde notam-se regiões mais escuras. Na região não submersa, Figura 88 (III), observou-se que houve apenas oxidação. Para esta região a análise de EDS mostrou que para as regiões mais escuras a porcentagem de carbono (18,53%) era maior em relação às regiões mais claras (12,40%). A porcentagem de oxigênio permaneceu praticamente igual nas regiões claras e escuras (em torno de 13,00%). Este resultado não consta na Tabela 31 por ter sido realizada em pontos específicos.

Tabela 31- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amendoira-da-praia a 60 °C.

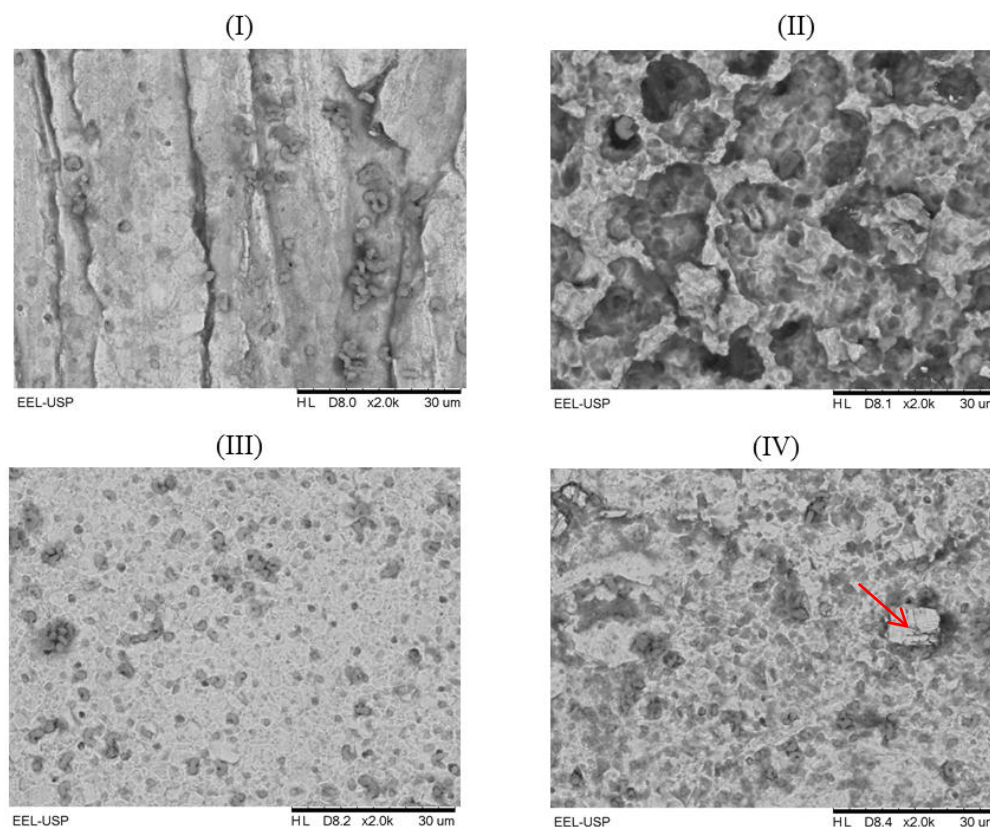
Região	Elemento (% mássica)		
	C	O	Zn
(I)	19,40	14,65	65,96
(II)	16,20	7,59	76,21

Fonte: Própria autora.

c) Biodiesel aditivado com extrato da folha da amoreira

A Figura 89 mostra as imagens de MEV obtidas para o zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da amoreira a 60 °C por 1440 h.

Figura 89- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

(III) Região submersa superior;

(IV) Região submersa inferior.

Pela Figura 89 (I), região não submersa, observou-se uma pequena oxidação devido à vaporização do biodiesel, sem indícios de corrosão. Na região de interface entre região submersa e não submersa, Figura 89 (II), observou-se o maior desgaste para a placa, com a corrosão acentuada observando-se que o vapor está sendo mais corrosivo que o próprio contato com o biodiesel. Através da Tabela 32 nota-se uma maior porcentagem de carbono (30,13%) e de oxigênio (18,77%) para essa região evidenciando maior formação de produtos de corrosão. As regiões submersas superior e inferior, Figuras 89 (III) e (IV), apresentam-se menos desgastadas, observando-se corrosão alveolar. Na região (IV) há formação de grão de ferro proveniente do extrato vegetal utilizado, como demarcado na micrografia.

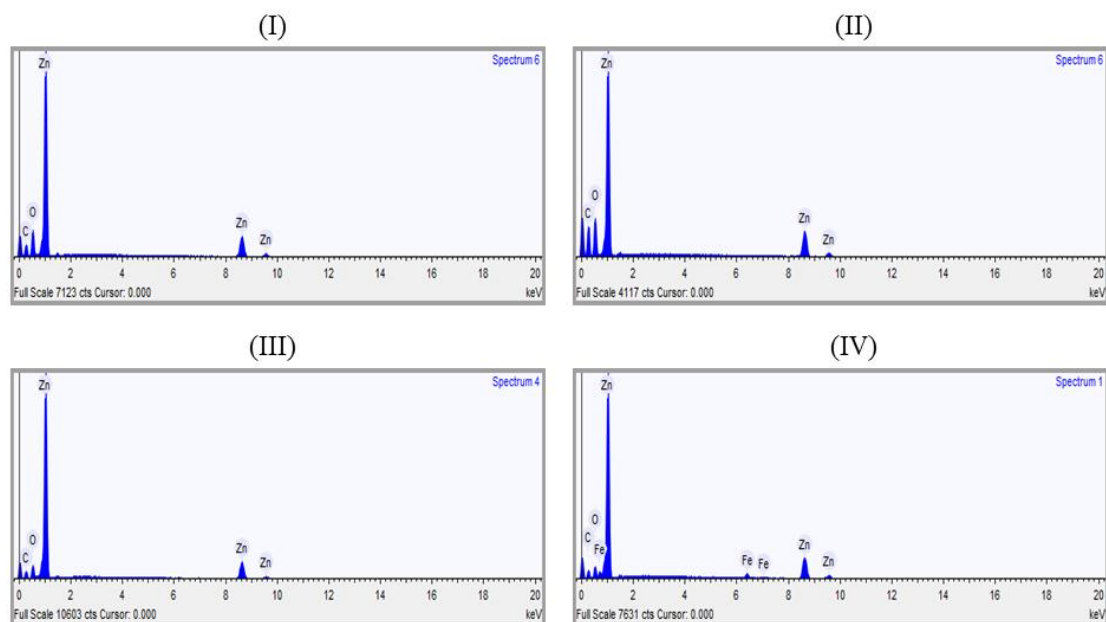
Tabela 32- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de amoreira a 60 °C.

Região	Elemento (% mássica)			
	C	O	Zn	Fe
(I)	18,81	15,88	63,31	-
(II)	30,13	18,77	51,10	-
(III)	18,81	12,86	68,33	-
(IV)	18,81	12,86	68,33	-
(IV) Região Demarcada	15,25	8,04	72,06	4,65

Fonte: Própria autora.

Os dados anteriores podem ser confirmados pelos espectros obtidos por EDS da Figura 90, em que não foi colocada a região (IV) por ser similar a região (I) e (III), sendo colocada apenas a região demarcada para ela, a fim de comprovar-se a presença de ferro. Nota-se maior composição de carbono e oxigênio para a região (II).

Figura 90- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de amoreira a 60 °C.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região não submersa;

(II) Interface;

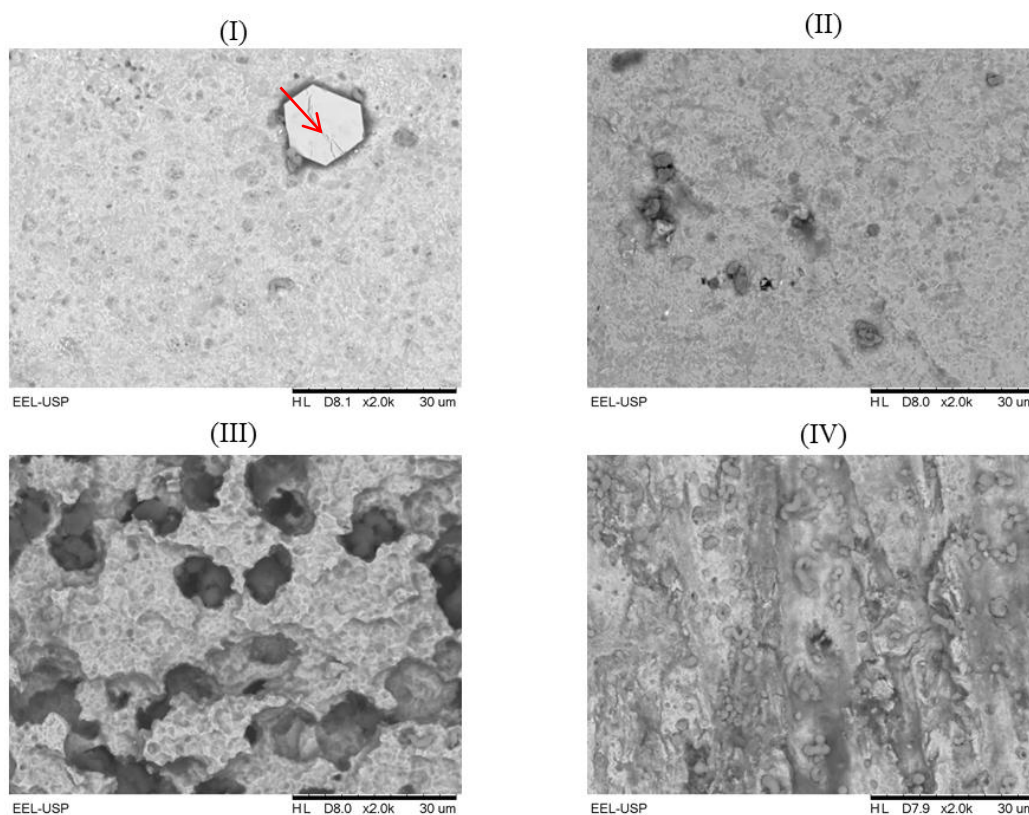
(III) Região submersa superior;

(IV) Região submersa inferior demarcada.

d) Biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira

A Figura 91 mostra as imagens de MEV obtidas para o zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha da goiabeira a 60 °C por 1440 h.

Figura 91- Micrografia da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes nas regiões (I) submersa inferior, (II) submersa superior, (III) interface e (IV) não submersa.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Região submersa inferior;
 (II) Região submersa superior;
 (III) Interface;
 (IV) Região não submersa.

As regiões submersas inferior e superior, Figuras 91 (I) e (II), apresentam-se menos atacadas e com corrosão alveolar mais amena em comparação aos casos anteriores da placa de zinco a 60 °C, apresentando o melhor resultado. Para a Figura 91 (I), na Tabela 33, observou-se formação de grão de ferro oriundo do extrato vegetal utilizado conforme demarcado na micrografia. Cabe salientar que a placa de zinco imersa em BC ao final do teste gravimétrico sofreu o menor desgaste em relação às demais (Figura 37). Observou-se que a placa de zinco imersa em BC apresentou comportamento similar a imersão em BB, com corrosão acentuada na interface, Figura 91 (III), apresentando maior composição de carbono (24,49%) e oxigênio (16,08%) nessa região. Na Figura 91 (IV), observou-se oxidação devido à vaporização do biodiesel sem indícios de corrosão. A análise elementar por EDS dessa região mostra nas regiões mais escuras alta porcentagem de carbono (23,20%) e de oxigênio (20,98%), enquanto que nas regiões claras observou-se para o

carbono (15,99%) e oxigênio (16,31%) porcentagens menores. Esses dados não constam na Tabela 33, pois essa análise foi realizada em pontos específicos apenas.

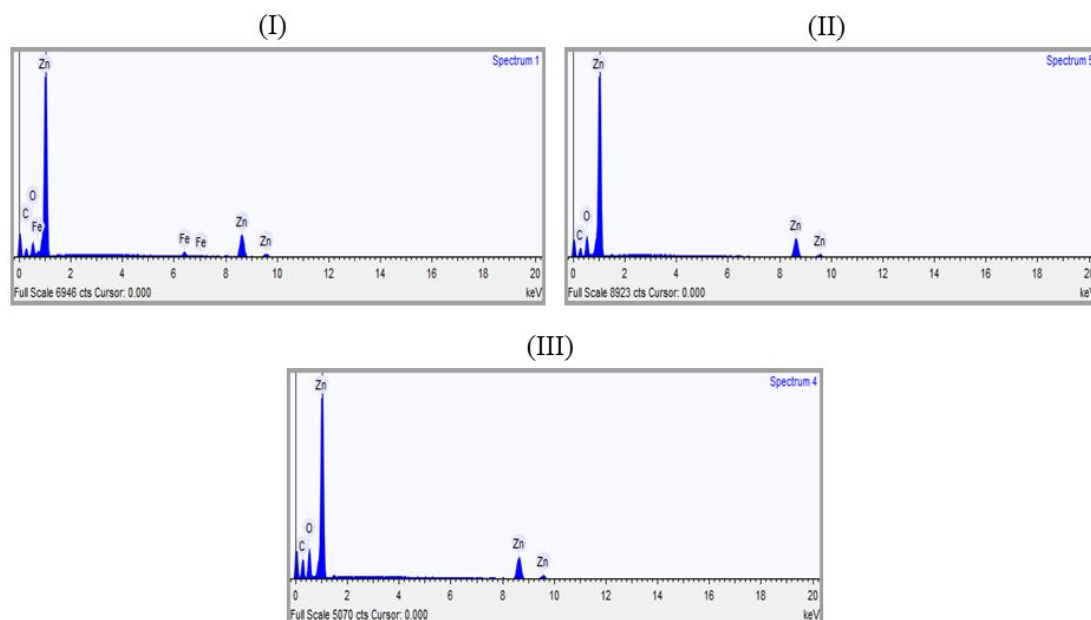
Tabela 33- Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de zinco exposta a biodiesel de óleo de soja aditivado com extrato das folhas de goiabeira a 60 °C.

Região	Elemento (% mássica)			
	C	O	Zn	Fe
(I)	15,30	8,65	71,82	4,23
(II)	15,66	13,25	71,09	-
(III)	24,49	16,08	59,43	-

Fonte: Própria autora.

Os espectros de EDS anteriores podem ser confirmados pelos gráficos da Figura 92 para todas as regiões, exceto para a região (IV), pois essa análise foi realizada apenas em pontos específicos. Observa-se maior composição de carbono e oxigênio para a região (III). Para o espectro (I) observou-se a presença de ferro.

Figura 92- Espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) da placa de zinco em contato com biodiesel de soja aditivado com extrato da folha de goiabeira a 60 °C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria autora.

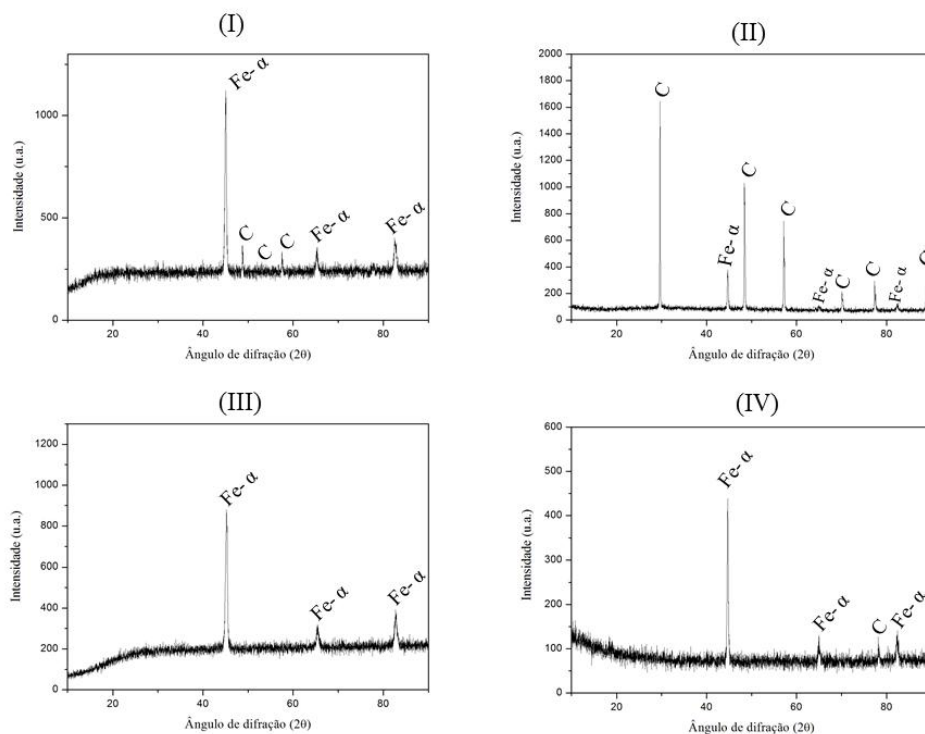
Nota: (I) Região submersa inferior;
 (II) Região submersa superior;
 (III) Interface.

4.4.2 Difractometria de Raio-X

4.4.2.1 Difractometria de Raio-X para a placa de aço carbono 1020

A Figura 93 mostra o difratograma para as placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel de soja puro e aditivado a temperatura ambiente após 2520 h. Observou-se na Figura 93 (I), para a placa imersa em BP, a presença de ferro na fase α (Fe- α) justificada pela estrutura cristalina do aço carbono 1020, bem como de carbono (C) proveniente do biodiesel depositado na interface. Esse resultado confirma o observado pela fotomicrografia (Figura 49) e os dados de EDS (Tabela 12). Na Figura 93 (II), placa imersa em BA, observou-se um aumento dos picos correspondentes ao carbono, o que pode ser justificado pela formação de uma camada proveniente dos fitoterápicos existentes nos aditivos. Essa camada pode ser observada a olho nu e também pela análise de MEV (Figuras 23 e 51, respectivamente), e confirmada pelos dados de EDS (Tabela 13). Para a Figura 93 (III), placa imersa em BB, observou-se apenas a presença de Fe- α e ausência de carbono. Nessa placa verificou-se apenas início de formação de uma camada observada a olho nu sobre a placa, o que pode justificar a ausência de C (Figura 23). Para a Figura 93 (IV), placa imersa em BC, observou comportamento similar a Figura (II), conforme Figuras 23 e 55 e Tabela 15. Os dados são concordantes com o teste gravimétrico (Figura 22) visto que todas as placas não sofreram desgaste.

Figura 93- Difratoograma de raios-X das placas de aço carbono 1020 a temperatura ambiente por 2520 h após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro;

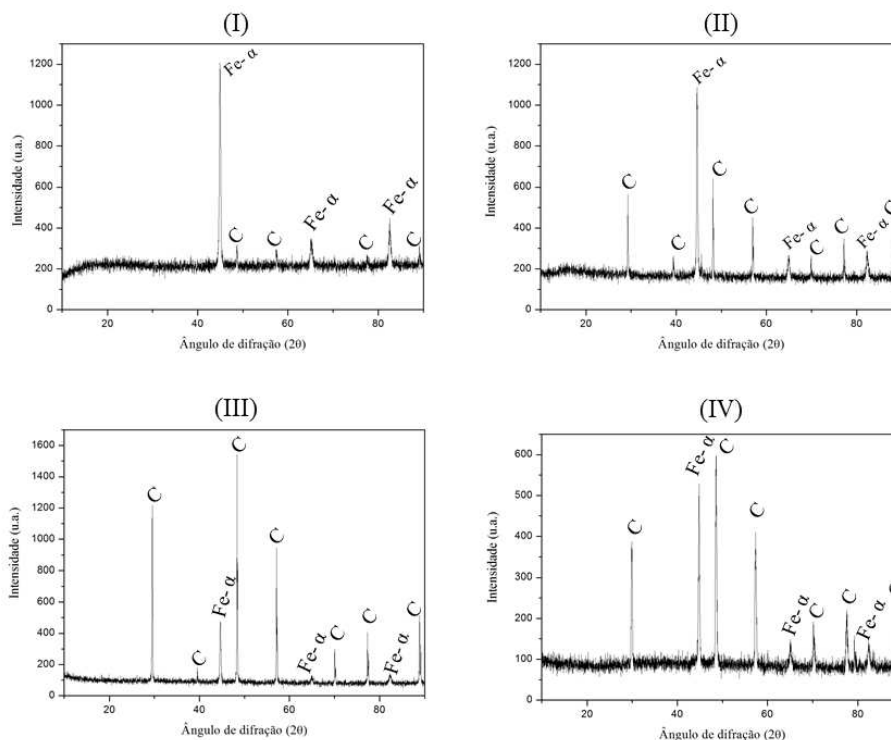
(II) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(III) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

A Figura 94 mostra os difratogramas para as placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel de soja puro e aditivado a 60 °C após 1440 h. Para todas as placas de aço carbono 1020, Figuras 94 (I), (II), (III) e (IV), observou-se apenas a presença de ferro na fase α (Fe- α) e carbono (C). Verificou-se um aumento dos picos correspondentes ao carbono nas placas imersas nos biodieseis aditivados em relação à imersão em BP, o que está concordante com os dados de EDS (Tabelas 17, 18 e 19). Notou-se que visualmente as placas não apresentaram depósito (Figura 26), logo, o aparecimento dos picos de C para todos os difratogramas pode ser justificado pelo incremento de temperatura no teste, que expôs a não uniformidade das placas, surgindo assim eventuais defeitos da placa de aço carbono 1020. Os difratogramas são concordantes com os resultados das fotomicrografias e EDS, que mostram o aumento da quantidade de carbono (Figuras 57 a 60).

Figura 94- Difratorograma de raios-X das placas de aço carbono 1020 a 60 °C por 1440 h após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro;

(II) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(III) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

4.4.2.2 Difratometria de Raio-X para as placas de cobre

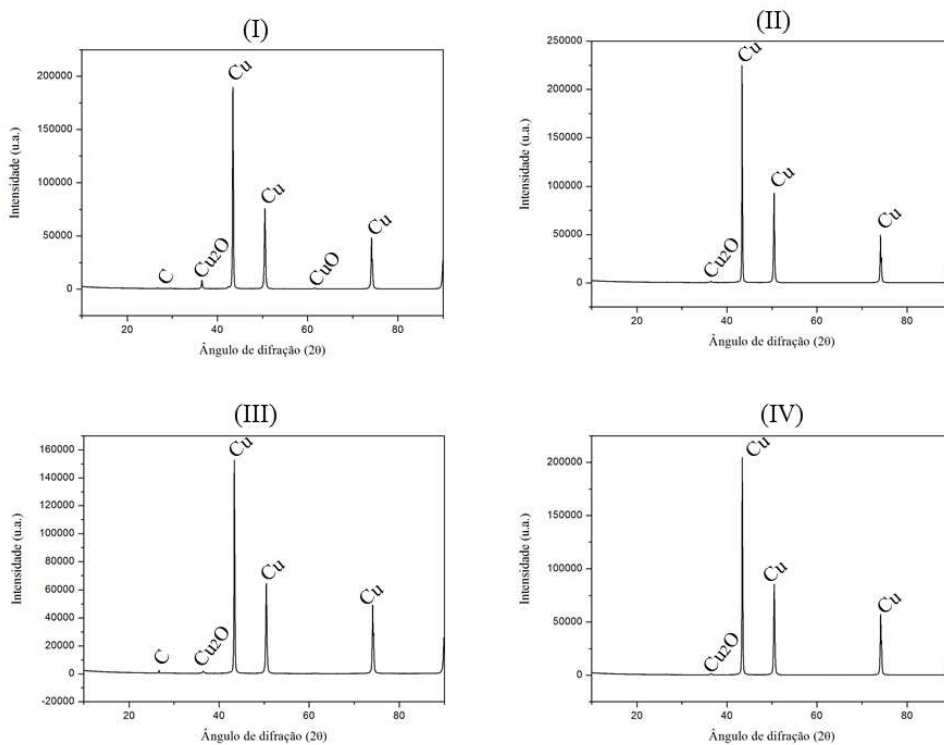
A Figura 95 mostra o difratograma para as placas de cobre imersas em biodiesel de soja puro e aditivado a temperatura ambiente após 2520 h. Na Figura 95 (I), placa de cobre imersa em BP, foi observado os principais picos para o cobre que são mais intensos e picos de menor intensidade que indicam a formação de produtos de corrosão que são o óxido de cobre (CuO), o óxido cuproso (Cu₂O) e o carbono C. Nas Figuras 95 (II), (III) e (IV), placas de cobre imersas nos biodieseis aditivados BA, BB e BC respectivamente, observou-se além dos picos característicos para o cobre a presença de Cu₂O, e de carbono somente para a placa imersa em BB. Cabe salientar que a placa imersa em BP apresentou o pico para Cu₂O mais intenso em relação à imersão nos biodieseis aditivados e o pico de CuO foi identificado apenas para essa placa. Deste modo observou-se que a placa se encontrou menos protegida corroborando com o teste gravimétrico em que sofreu o maior desgaste (Figura 28). Com as imagens obtidas pela análise de MEV pode-se confirmar os

produtos de corrosão formados visto que houve corrosão em todas as placas (Figuras de 62 a 68).

Os picos que mostram a presença de carbono são devido à formação de produtos de oxidação gerados pela decomposição do biodiesel que inicialmente interagiu com o oxigênio presente e deu início à auto-oxidação, o que concorda com os valores de índice de acidez da Tabela 11. Quanto aos óxidos as reações a seguir (Equações 5 e 6) mostram os possíveis mecanismos de formação desses compostos, que também foi observado no trabalho de Fazal, Haseeb, Masjuki (2013). Na presença de oxigênio o cobre pode reagir e levar à formação de Cu_2O . No entanto como Cu_2O é instável rapidamente se transforma em CuO .



Figura 95- Difratoograma de raios-X das placas de cobre a temperatura ambiente por 2520 h após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro;

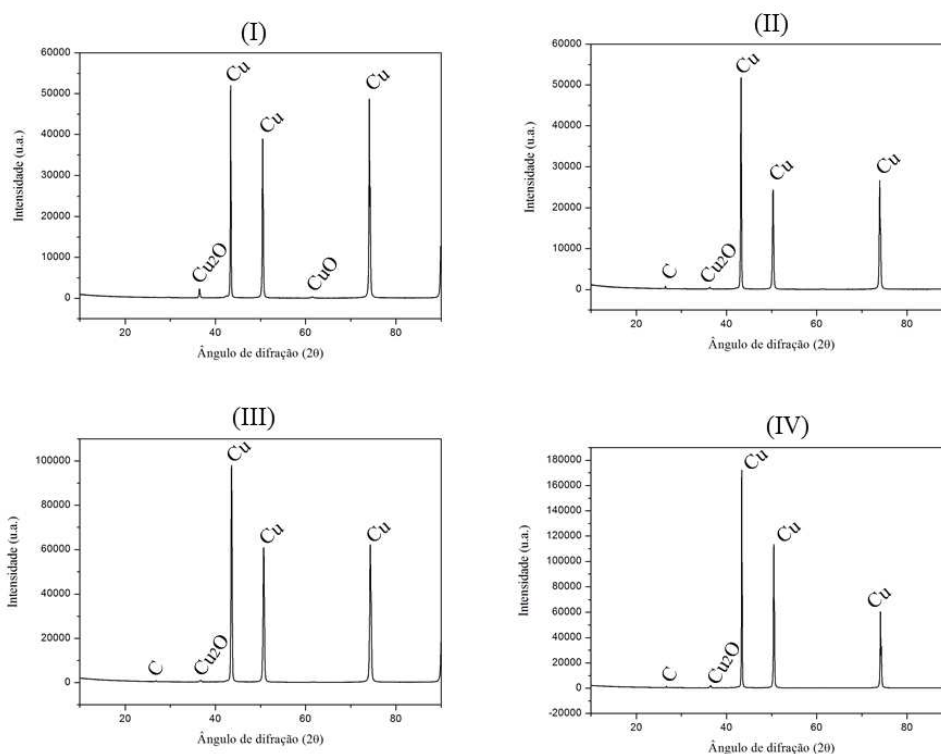
(II) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(III) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

A Figura 96 mostra os difratogramas para as placas de cobre imersas em biodiesel de soja puro e aditivado a 60 °C após 1440 h. Para a Figura 96 (I), placa de cobre imersa em BP, observou-se a formação de óxidos (CuO e Cu₂O) assim como a temperatura ambiente se diferindo apenas pela ausência de carbono. Para as Figuras 96 (II), (III) e (IV), placas de cobre imersas nos biodieseis aditivados BA, BB e BC respectivamente, observou-se além do pico do óxido de Cu₂O detectado a temperatura ambiente, a presença de carbono em todos os difratogramas. Cabe destacar novamente que a placa imersa em BP onde se observou a maior formação de óxidos teve o maior desgaste ao final do teste gravimétrico (Figura 31). Novamente as imagens obtidas por MEV comprovam a corrosão nas placas justificando tais produtos (Figuras de 70 a 76).

Figura 96- Difratograma de raios-X das placas de cobre a 60 °C por 1440 h após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro;

(II) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

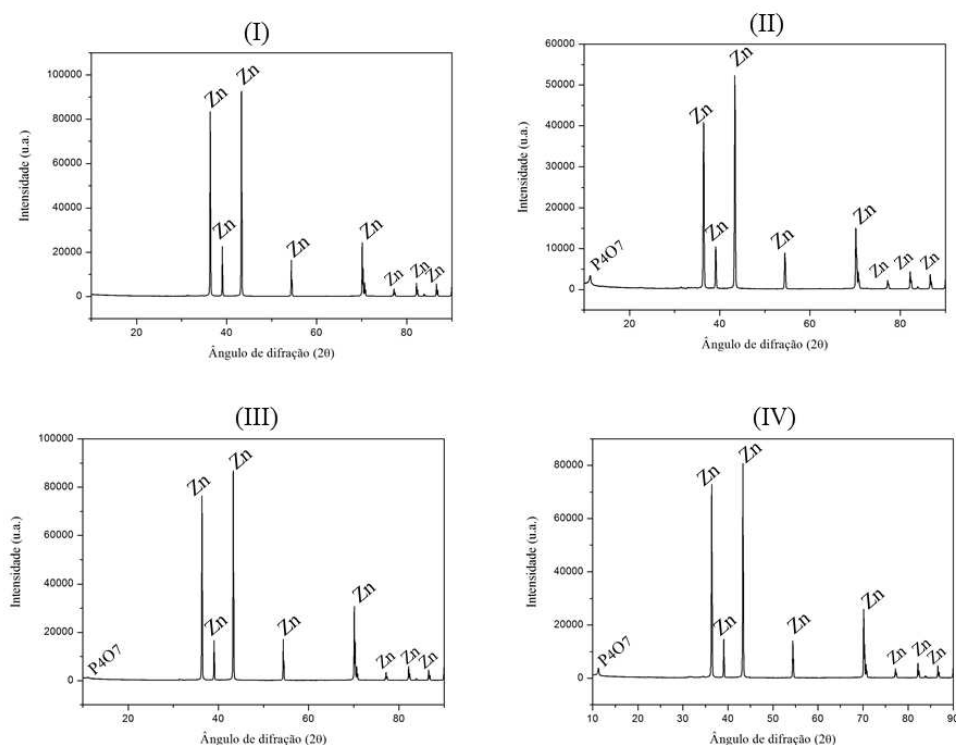
(III) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

4.4.2.3 Difratometria de Raio-X para as placas de zinco

A Figura 97 mostra o difratograma para as placas de zinco imersas em biodiesel de soja puro e aditivado a temperatura ambiente após 2520 h. Para a Figura 52 (I), placa de zinco imersa em BP, observou-se apenas picos correspondentes ao zinco sem produtos de corrosão. Para as Figuras 97 (II), (III) e (IV), placas de zinco imersas nos biodieseis aditivados BA, BB e BC respectivamente, observou-se além dos picos correspondentes ao zinco a presença de um óxido de fósforo (P_4O_7) que pode ser justificado pela utilização dos extratos vegetais. A olho nu é possível verificar a formação de uma camada esverdeada nas placas de zinco imersas em BA e BC (Figura 35). Pelas imagens de MEV observou-se que não houve corrosão em nenhuma das placas de zinco (Figuras de 79 a 85).

Figura 97- Difratometria de raios-X das placas de zinco a temperatura ambiente por 2520 h após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro;

(II) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoira-da-praia;

(III) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

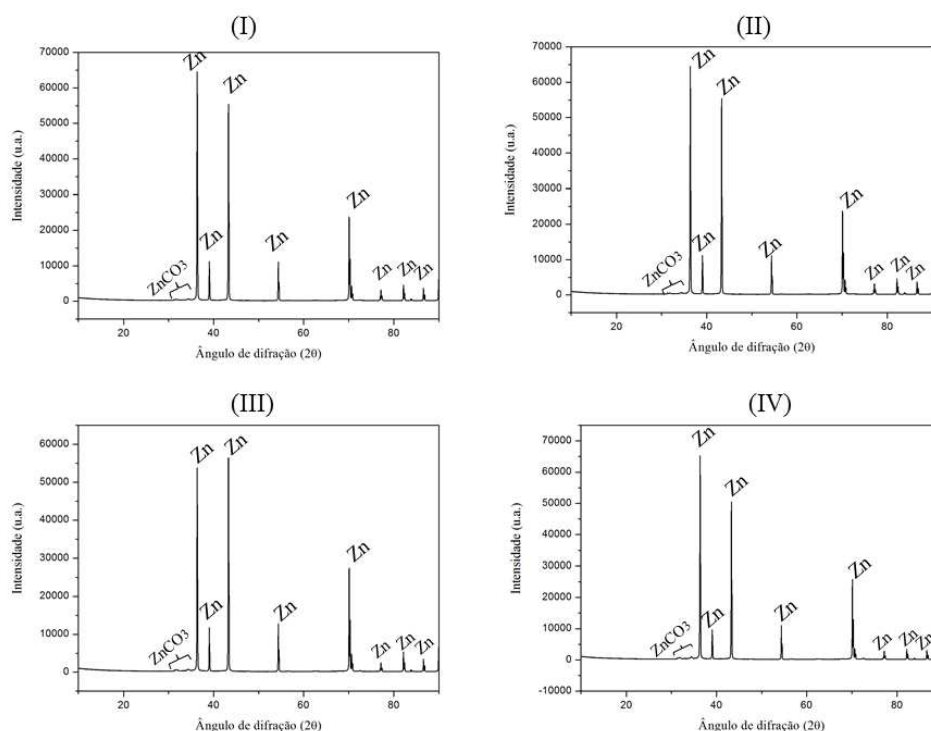
A Figura 98 mostra o difratograma para as placas de zinco imersas em biodiesel de soja puro e aditivado a 60 °C após 1440 h. Notou-se além dos picos característicos para o zinco a presença de carbonato de zinco ($ZnCO_3$) para todos os difratogramas. A presença

de carbonato de zinco, que é um produto de corrosão, ocorre devido à presença de O_2 , CO_2 e $RCOO^-$ provenientes da reação de auto-oxidação como também observado por Meenashi (2017), visto que o biodiesel já se encontrava oxidado conforme dados do índice de acidez da Tabela 11. As possíveis reações que demonstram a formação desse composto estão descritas nas equações 7 e 8.



Cabe ressaltar que a 60 °C as placas de zinco sofreram o maior desgaste ao final do teste gravimétrico (Figura 38), o que justifica a formação de $ZnCO_3$ para todas as placas. As fotomicrografias confirmam a corrosão ocorrida (Figuras de 87 a 91).

Figura 98- Difratomia de raios-X das placas de zinco a 60 °C por 1440 h após teste gravimétrico em contato com o biodiesel.



Fonte: Própria autora.

Nota: (I) Biodiesel puro;

(II) Biodiesel aditivado com extrato de folha de amendoeira-da-praia;

(III) Biodiesel aditivado com extrato da folha de amoreira;

(IV) Biodiesel aditivado com extrato de folha de goiabeira.

5. CONCLUSÃO

De acordo com os objetivos apresentados para este trabalho, os resultados obtidos evidenciam que:

- a) pelo teste gravimétrico observou-se que as placas de aço carbono 1020, não apresentaram alterações de massa enquanto as placas de cobre tiveram comportamento contrário, nas condições estudadas. As placas de zinco apresentaram desgaste, exceto a temperatura ambiente imersa em BC;
- b) a eficiência de inibição dos aditivos ao biodiesel em contato com o cobre teve a seguinte sequência: $BC > BB > BA$ a temperatura ambiente e $BA > BB > BC$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- c) os resultados de eficiência de inibição dos aditivos ao biodiesel em contato com o zinco seguiu a ordem: $BC > BA > BB$ a temperatura ambiente e $BC > BA$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- d) a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ o zinco apresentou maior taxa de corrosão e índice de acidez que o cobre;
- e) o biodiesel em contato com as placas de aço carbono 1020 e de zinco, a temperatura ambiente após 2520 h, apresentou índice de acidez dentro da norma;
- f) o efeito dos aditivos sobre o biodiesel, a temperatura ambiente, em relação ao BP seguiu a seguinte ordem: $BA > BC > BB$ e $BC > BA > BB$ para o aço carbono 1020 e o zinco, respectivamente;
- g) a oxidação do biodiesel foi confirmada por FTIR;
- h) as análises de DRX e de MEV confirmam a corrosão das placas de cobre e de zinco;
- i) as análises realizadas confirmam que o aço carbono 1020 e o zinco na condição do biodiesel aditivado com extrato da folha da goiabeira (BC), a temperatura ambiente, são metais compatíveis para a estocagem do biodiesel;
- j) como resultado desse trabalho conclui-se que os extratos das folhas de amendoeira-da-praia, de amoreira e de goiabeira podem ser usados como aditivos na inibição da oxidação do biodiesel. O extrato da folha da goiabeira foi o melhor aditivo nas condições estudadas.

REFERÊNCIAS

- AMBAT, I.; SRISVASTAVA, V.; SILLANPAA, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 356-369, 2018.
- AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E. ; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, 2009.
- AMINIAN, A.; ZARENEZHAD, B. Accurate predicting the viscosity of biodiesels and blends using soft computing models. **Renewable energy**, v. 120, p. 488-500, 2018.
- AMINI, Z. et al. State of the art and prospective of lipase-catalysed transesterification reaction for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 339-353, 2017.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Resolução ANP Nº 45 DE 25/08/2014. **DO** em 26 ago 2014.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Biodiesel**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 6 out. 2018.
- AQUINO, Isabella Pacifico. **Avaliação de corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas**. 2012. 243p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- ARUMUGAM, A.; PONNUSAMI, V. Biodiesel production from Calophyllum Inophyllum oil a potencial non-edible feedstock: Na overview. **Renewable energy**, v. 131, p. 459-471, 2019.
- ASTM- American Society for Testing and materials. **ASTM G31**: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2015.
- ASTM- American Society for Testing and materials. **ASTM G1-03**: Standard Practicing for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2011.
- ATADASHI, I. M. et al. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3456–3470, 2012.
- ATKINS, Peter. **Princípios de Química** – Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico-química**. Editora LTC, 8. ed., v. 1, 2008.
- BALAMURUGAN, T.; ARUN, A.; SATHISHKUMAR, G. B. Biodiesel derived from corn oil – A fuel substitute for diesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 772-778, 2018.

- BERNI, M. D. ; BAJAY, S. V. **O contexto dos biocombustíveis para o transporte rodoviário no Brasil.** In: Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, 2006.
- BERWANGER, C. C. et al. Controle de qualidade do biodiesel B100 oriundo de processamento de óleo degomado de soja – Nota técnica. **Ciência e Natura**, n. 4, v. 37, 2015.
- BORGES, C. R. C. **Caracterização de biodiesel e misturas durante e estocagem em aço carbono e em aço inoxidável:** Estudo comparativo. 2013. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- BORSATO, D. et al. Kinetic and thermodynamic parameters of biodiesel oxidation with synthetic antioxidants: Simplex centroid mixture design. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n.11, p. 1984-1992, 2014.
- BORUGADDA, V. B.; DALAI, A. K.; GHOSH, S. Effects of natural additives on performance of canole biodiesel and its structurally modified derivatives. **Industrial Crops and Products**, v. 125, p. 303-313, 2018.
- BRUNATTO, SILVIO FRANCISCO. **Introdução ao estudo dos aços.** Universidade Federal do Paraná, 2016.
- BUOSI, G. M. et al. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil: Comparison between synthetic and natural antioxidants. **Fuel**, v. 181, p. 759-764, 2016.
- CAVALCANTI, E. M. S. **Biodiesel – Corrosion can become a problem if.** In: Congresso Brasileiro de Corrosão – INTERCORR, Recife, 2008.
- CHEN, L.; LEE, Y. Optimization of the transesterification reactor of microalgal *Monoraphidium sp.* **Renewable energy**, v. 129, p.717-723, 2018.
- CHOE, E.; MIN, D. B. Comprehensive Reviews in food science and food safety mechanisms and factors for edible oil oxidations. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, p. 169-186, 2006.
- CHXAU, Charng-Cherng; KO, Pei-Tzu; MAU, Jeng-Leun. Antioxidant properties of aqueous extracts from *Terminalia Catappa* leaves. **Swiss Society of Food Science and Technology**, v. 39, p. 1099-1108, 2006.
- CHYAU, C. et al. Antioxidant properties of solvent extracts from *Terminalia catappa* leaves. **Food Chemistry**, v. 78, p. 483-488, 2002.
- CONCEIÇÃO, M. M. et al. Thermal and oxidative degradation of castor oil biodiesel. **Energy e fuels**, v. 21, p. 1522-1527, 2007.
- COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através de trasesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n.4, p. 531-537, 2000.

CREMONEZ, P. et al. Biodiesel production in Brasil: current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415-428, 2015.

DALMAGRO, et al. Seasonal variation in the antioxidant phytochemicals production from the *Morus nigra* leaves. **Industrial Crop and Products**, v. 123, p. 323-330, 2018.

DANTAS, M. B. **Blendas de biodiesel: propriedades de fluxo, estabilidade termo-oxidativa e monitoramento durante armazenamento**. 2010. 118 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa, 2010.

DEYAB, M. A. Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol extracts of rosemary leaves. **Journal of the Taiwan of Chemical Engineers**, v. 58, p. 536-541, 2016.

DEVI, A.; DAS, V. K.; DEKA, D. Evaluation of the effectiveness of potato peel extract as a natural antioxidant on biodiesel oxidation stability. **Industrial Crops and Products**, v. 123, p. 454-460, 2018.

DUNN, R.O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1071–1085, 2005.

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**, v. 91, p. 1308-1315, 2010.

FAZAL, M. A. et al. Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel. **Energy**, v. 36, p. 3328-3334, 2011.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. **Corrosion Science**, v. 67, p. 50-59, 2013.

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

FAZAL, M. et al. Sustainability of additive-doped biodiesel: Analyses of its aggressiveness toward metal corrosion. **Cleaner Production**, v. 181, p. 508-516, 2018.

FAZAL, M. et al. Influence of copper on the instability and corrosiveness of palm biodiesel and its blends: An assessment on biodiesel sustainability. **Cleaner Production**, v. 171, p. 1407-1414, 2018.

FRANÇA, F. R. M.; FREITAS, L. S.; RAMOS, A. L. D.; SILVA, G. F.; BRANDÃO, S. T. Storage and oxidation stability of commercial biodiesel using *Moringa oleifera* Lam as an antioxidant additive. **Fuel**, v. 203, p. 627-632, 2017.

FOCKE, W. W. et al. The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. **Fuel**, v. 94, p. 227-233, 2012.

FOGAÇA, Davi Novaes Ladeia; PINTO JÚNIOR, Wilson Rodrigues; RÊGO JÚNIOR, Newton Oliveira; NUNES, Genebaldo Sales. Atividade antioxidante e teor de fenólicos de

folhas da Terminalia Catappa Linn em diferentes estágios de maturação. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 34, p. 257-261, 2013.

FUKUDA, Hideki; KONDO, Akihiko; NODA, Hideo. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Bioscience and Bioengineering**, v.92, p. 405-416, 2001.

FU, J.; HUE, B. T. B. TURN. S. Q. Oxidation stability of biodiesel derived from waste derived from waste catfish oil. **Fuel**, v. 202, p. 455-463, 2017.

GALVÃO, Luzia Patrícia Fernandes de Carvalho. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa de biodiesel de mamona**. 2007. 157 p. Tese (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GEACAI, S. I. O.; NITA, I. Measurement, correlation and prediction of biodiesel blends viscosity. **Fuel**, v. 143, p. 268-274, 2015.

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

GOLDEMBERG, J. et al. Ethanol learning curve – The Brazilian experience. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 3, p. 301-304, 2004.

GONÇALVES, M.; RODRIGUES, R.; GALHARDO, T. S.; CARVALHO, W. A. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbonbased catalysts from biodiesel waste. **Fuel**, v. 181, p. 56-54, 2016.

HAIDA, K. S. et al. Caracterização físico-química e atividade antioxidante de amoreira-preta (*Morus Nigra L.*). **Revista Brasileira de Ciências da Saúde**, n. 40, 2013.

HASEEB, A. S. M. A. et al. Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 329-334, 2010.

Instituto de Metais Não Ferrosos - ICZ. **Como a galvanização reduz custos e aumenta a durabilidade de painéis fotovoltaicos**, 2017.

HOSHINO, T.; IWATA, Y.; KOSEKI, H. Oxidation Stability and risk evaluation of biodiesel. **Thermal Science**, v. 11, n. 2, p. 87-100, 2007.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel from Jatropha in India: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 763-771, 2010.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1937-1947, 2010.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Application of thermogravimetric analysis for thermal stability of Jatropha curcas biodiesel. **Fuel**, v. 93, p. 252-257, 2012.

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**, v. 30, p. 154-163, 2014.

JAMES, J. H., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.

JAVAHERDASHTI, R. **Microbiologically Influenced corrosion** - An Engineering Insight. Australia: Springer, 2008.

JHA, S. M., et al. Estudo fitoquímico de goiaba (*Psidium guajava* L.) com potencial antioxidante para o desenvolvimento de formulações fitocosméticos. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, p. 387-393, 2008.

JIN, D. et al. Corrosion behavior of ASTM 1045 mild steel in palm biodiesel. **Renewable Energy**, v. 81, p. 457-463, 2015.

KAFUKU, G.; MBARAWA, M. Biodiesel production from *Croton megalocarpus* oil and its process optimization. **Fuel**. v. 89, p. 2556-2560, 2010.

KALAM, M. A.; MASJUKI, H.H. Biodiesel from palmoil - An analysis of its properties and potential. **Biomass and Bioenergy**. v. 23. p. 471-479, 2002.

KANAVELI, I.; ATZEMI, M.; LOIS, E. Predicting the viscosity of diesel/biodiesel blends. **Fuel**, v. 199, p. 248-263, 2017.

KAUL, S.; et al. Corrosive behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 303-307, 2007.

KATIKI, L. M. et al. *Terminalia catappa*: Chemical composition, in vitro effects on *Haemonchus contortus*. **Veterinary Parasitology**, v. 246, p. 118-123, 2017.

KEERA, S. T.; SABAGH, S. M. EL.; TAMAN, A. R. Castor oil biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2018.

KIRUBAKARAN, M.; SELVAN, A. M. A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. **Renewable and Sustainable Energy reviews**, v. 82, p. 390-401, 2018.

KNOTHE, Gerhard. Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. **Inform**, v. 12, n. March 1912, p. 103-107, 2001.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Process Technology**, v.34, p. 1271-1275, 2005.

KNOTHE. G. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KNOTHE, Gerhard. Some Aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669-677, 2007.

KNOTHE, G.; STEIDELEV, K. R. The effect of metals and metal oxides on biodiesel oxidative stability from promotion to inhibition. **Fuel Processing Technology**, v. 171, p. 75-80, 2018.

KUMAR, D.; SINGH, B. *Tinaspora Cordifolia* stem extract as an antioxidant additive enhanced stability of Karanja biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 123, p. 10-16, 2018.

KUMAR, Niraj. Oxidative stability of biodiesel: causes, effects and prevention. **Fuel**, v. 190, p. 328-350, 2017.

KUMAR, R.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel- a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866-881, 2016.

KUMAR, S.; KUMAR, R.; KUMAR, M. Experimental investigation of oxidation stability of biodiesel produced from *Prunus armeniace* oil (apricot oil) and effect of various antioxidants on stability, engine performance and emissions. **Fuel**, v. 216, p. 861-869, 2018.

KUSS, V. V. et al. Potencial of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1013-1020, 2015.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 4, p. 500-518, 2010.

LEUNB, Dennis Y. C.; WU, Xuan; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p. 1083-1095, 2010.

LIN, L. et al. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 1020-1031, 2011.

LIU, Z. et al. Impact of different levels of biodiesel oxidation on its emission characteristics. **Journal of the Energy Institute**, p. 1-10, 2018.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosemira Serpa da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MANCINI, M. et al. Characterization of cardoon accessions as feedstock for biodiesel production. **Fuel**, v. 235, p. 1287-1293, 2019.

MANRÍQUEZ-RAMÍREZ, M. et al. Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO-NaOH, MgO-KOH and MgO-CeO₂ as solid basic catalysts. **Catalysis Today**, v. 212, p. 23-30, 2013.

MARTÍNEZ, A. et al. A novel green one-pot synthesis of biodiesel from *Ricinus communis* seeds by basic heterogeneous catalysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 340-349, 2018.

MARTÍNEZ, A. et al. In-situ transesterification of *Jatropha curcas h.* seeds using homogeneous and heterogeneous basic catalysts. **Fuel**, v. 233, p. 277-287, 2019.

McCORNICK, R. L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 651-677, 2007.

MEENAKSHI, H. N. et al. Comparison on the corrosion rates of copper, zinc and brass in Pongamia and Jatropha biodiesels. *Indian Journal of Chemical Technology*. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 24, p. 417-423, 2017.

MENDES, L. A. **Perfil cromatográfico do óleo essencial de *Psidium Guajava L.* em análise sazonal e efeito larvicida em *aedes aegypti L. (Diptera culicidae)***. 2017. 105 p. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2017.

MININEL, Francisco José. **Estudo fitoquímico de extratos polares e infusão das folhas de *Terminalia catappa L. (Combretaceae)* e avaliação das suas atividades antiulcerogênica e mutagênica**. 2015. 180 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.

Ministério de Minas e Energia Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis Departamento de Biocombustíveis. **Boletim dos biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes/boletim-mensal-de-biocombustiveis/2017>>. Acesso em: 6 out. 2018.

MOFIJUR, M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ATABANI, A. E. Evaluation of biodiesel blending, engine performance and emissions characteristics of *Jatropha curcas* methyl ester: Malaysian perspective. **Energy**. v. 55, p. 879–887, 2013.

MONTEIRO, M. R. et al. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, n. 2, p. 593–605, 2008.

MUNIZ-WYPYCH, Aline Silva. **Desenvolvimento de aditivos bifuncionais de ação antioxidante e anticongelante para biodiesel**. 2016. 126 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

NAVAS, M. et al. Transesterification of soybean and castor oil with metanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. **Chemical Engineering Science**, v. 187, p. 444-454, 2018.

OGBU, I. M.; AJIWE, V. I. E. FTIR studies of thermal stability of the oils and methyl esters from *Azizelia Africana* and *Hura crepitans* seeds. **Renewable Energy**, v. 96, 2016.

OLIVEIRA, F. C. de; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.75, p.168-179, 2017.

ONUWULI, D et al. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, p.103-110, 2017.

- PADILHA, M. M., et. Al. Estudo farmacobotânico das folhas de amoreira-preta *Morus nigra L.*, Moraceae. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. 2010.
- PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 700 p.
- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.
- PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924-5950, 2012.
- RAMALINGAM, S. et al. Effect of operation parameters and antioxidant additives with biodiesels to improve the performance and reducing the emissions in a compression ignition engine – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 775-788, 2018.
- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.
- RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, p. 313-369, 2017.
- RASHEDUL, H. K.; MAJUSKI, H. H.; KALAM, M. A.; ASHRAFUL, A. M.; RAHMAN, S. M. A.; SHAHIR, S. A. The effect of additives on properties, performance and emission of biodiesel fuelled compression ignition engine. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 348–364, 2014.
- RODRIGUES FILHO, Manoel Gabriel. **Cardanol e eugenol modificados: uso como antioxidantes no controle oxidativo do biodiesel etílico de algodão**. 2010. 121 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- SALUJA, Rajesh Kumar; KUMAR, Vineet; SHAM, Radhey. Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866-881, 2016.
- SANCHES-CANTÚ, M. et al. Biodiesel production under mild reaction conditions assisted by high shear mixing. **Renewable Energy**, v. 130, p. 174-181, 2019.
- SANDER, A. et al. The influence of animal fat type and purification conditions on biodiesel quality. **Renewable energy**, v. 118, p. 752-760, 2018.
- SANDOUQA, Arwa; AL- HAMAMRE, Zayed. Energy analysis of biodiesel production from jojoba seed oil. **Renewable Energy**, v. 130, p. 831-842, 2019.
- SERRANO, M.; BOUAID, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Oxidation stability of biodiesel from different feedstocks: Influence of commercial additives and purification step. **Fuel**, v. 113, p. 50-58, 2013.
- SHAMEER, P. M.; RAMESH, K. FTIR assessment and investigation of synthetic antioxidant on the fuel stability of *Calophyllum inophyllum* biodiesel. **Fuel**, v. 209, p. 411-416, 2017.

SILVA, Giovanilton F.; CAMARGO, Fernando L.; FERREIRA, Andrea L. O. Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 407-413, 2011.

SILVA, I. C. A. et al. Análise fitoquímica e atividade antioxidante do extrato hidroetanólico das folhas de *Psidium guajava L.* (Goiabeira). **Biochemistry and biotechnology Reports**. v. 2, n. 2, jun., p. 76-78, 2013.

SILVA, Laísa Pinheiro da. **Avaliação dos mecanismos de ação envolvidos nas atividades antiulcerogênica e cicatrizante do extrato etanólico obtido a partir das folhas de *Terminalia Catappa L.* (Combretaceae)**. Tese (Mestrado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2012.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. Sexta edição. Editora JC, 1972.

SILVA, Gustavo Bezerra. **Estudo da influência de antioxidante na avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel pelo método PetroOXY**. 2015. 81 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

SORATE, K. A.; BHALE, P. Biodiesel properties and automotive system compability issues. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 777-798, 2015.

SOUSA, L. S. S. et al. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v. 134, p. 420-428, 2014.

SPACINO, K. R. et al. Determination of kinetic and thermodynamic parameters of the B100 biodiesel oxidation process in mixtures with natural antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 366-370, 2015.

SPACINO, K. R. et al. Relative protection factor optimization of natural antioxidants in biodiesel B100. **Industrial Crop and Products**, v. 80, p. 109-114, 2016.

SRISVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable e sustainable energy reviews**, v. 4, n. 2, p. 111-133, 2000.

SUAREZ, Paulo A. Z.; MENEGHETTI, Simoni M. Plentz. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual do Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, São Paulo, 2007.

SUAREZ, Paulo A. Z.; SANTOS, André, L. F.; RODRIGUES, Juliana P.; ALVES, Melquizedeque B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

SUNDUS, F.; FAZAL, M. A., MASJUKI, H. H. Tribology with biodiesel. A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties. **Renewable and Sustainable Energy reviews**, v. 70, p. 399-412, 2017.

TALLINI, L. R. **Validação de metodologias analíticas para quantificação de quercetina e canferol em extratos hidrolisados de folhas de *Rubus erythradus*, *Rubus idalus* e *Morus nigra* e screening antifúngico destes extratos**. 2014. 132 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

TAN, S. X. et al. State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production. **Fuel**, v. 235, p. 886-907, 2019.

TAN, Y. Experimental methods designed for measuring corrosion in highly resistive and inhomogeneous media. **Corrosion Science** v. 53, p. 1145-1155, 2011.

THOMSON, L. A. J.; EVANS, B. *Terminalia catappa* (tropical almond). **Species Profiles for Pacific Island Agroforestry**. Disponível em: <<http://www.agroforestry.net/images/pdfs/T.catappa-tropical-almond.pdf>>. Acesso em: 5 jul 2018.

TOMIC, M. et. al. Effects of accelerated oxidation on the selected fuel properties and composition of biodiesel. **Fuel**, v. 235, p. 269-276, 2019.

TORSNER, E. Solving corrosion problems in biodiesel industry. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 42-48, 2010.

TULASHIE, S. et al. Biodiesel production from shea butter: A suitable alternative fuel to premix fuel. **Materialia**, p. 1-7, 2018.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2017-2028, 2018.

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Investigation of metals and antioxidants on stability characteristics of biodiesel. **Materials Today**, v. 2, p 3196-3202, 2015.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1063-1071, 2016.

VIDELA, H. A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 148 p., 2003.

VIEGAS, I. et al. Oxidative stability of biodiesel by mixture design a four component diagram. **Fuel**, v. 219, p. 389-398, 2018.

WANG, L. et al. Characterization of soluble and insoluble-bound polyphenols from *Psidium guajava* R. leaves co-fermented with *Monascus anka* and *Bacillus sp* and their bio activities. **Journal of Functional Foods**, v. 32, p. 149-159, 2017.

WANG, et al. Photocatalytic degradation of organic dyes and antimicrobial activity of silver nanoparticles fast synthesized by flavonoids fraction of *Psidium guajava* L. leaves. **Journal of Molecular Liquids**, v. 263, p. 187-192, 2018.

WESTHUIZEN, I. V. D.; FOCKE, W. W. Stabilizing sunflower biodiesel with synthetic antioxidant blends. **Fuel**, v. 219, p. 126-131, 2018.

YAAKOB, Z. et al. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable**, Energy Reviews, v. 35, p. 136-153, 2014.

ZANCO, P.; SOUZA, E. F.; BONACORSI, C. Avaliação da atividade antimicrobiana e antioxidante de chás de folhas de amora preta (*Morus nigra*). **Scientific Electronic Archives**. n. 1, v. 10, p. 150-157, 2017.

ZHOU, J. et al. Analysis of the oxidative degradation of biodiesel blends using FTIR, UV-vis, TGA and TD-DES methods. **Fuel**, p. 23-28, 2017.

ZHOU, J.; XIONG, Y.; LIU, X. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. **Fuel**, v. 188, p. 61-68, 2017.

ZHOU, J.; XIONG, Y.; XU, S. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the PetroOXY method. **Fuel**, v. 184, p. 808-814, 2016.