UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA

LUCIANA APARECIDA TEIXEIRA PIORINI

Uso de óleo de girassol ozonizado como bioaditivo em biodiesel e sua compatibilidade com materiais usados no sistema de combustível de um motor a diesel

Lorena
2024

LUCIANA APARECIDA TEIXEIRA PIORINI

Uso de óleo de girassol ozonizado como bioaditivo em biodiesel e sua compatibilidade com materiais usados no sistema de combustível de um motor a diesel

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 de Desenvolvimento de Produtos e Processos.

Orientadora: Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

Versão Corrigida

Lorena

2024

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
Automatizadoda Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Piorini, Luciana Aparecida Teixeira
Uso de óleo de girassol ozonizado como bioaditivo em biodiesel e sua compatibilidade com materiais usados no sistema de combustível de um motor a diesel / Luciana Aparecida Teixeira Piorini; orientador Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva - Versão Corrigida. - Lorena, 2024.
111 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. 2024

1. Biodiesel. 2. Aditivo. 3. Óleo de girassol ozonizado. 4. Corrosão. I. Título. II. da Silva, Maria Lúcia Caetano Pinto, orient.

“Um desistente nunca vence, e um vencedor nunca desiste.” (Hill, Napoleon, 2021,)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me guiar e me dar força ao longo desta jornada acadêmica.

Aos meus queridos pais, meu porto seguro e fonte de apoio incondicional, não tenho palavras para expressar minha gratidão pelo amor e suporte constantes.

Aos meus tios Francisca e Amado, por abrir as portas de sua residência durante minha estadia na cidade de Lorena.

À minha orientadora, Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva, pela orientação sólida, conselhos valiosos e paciência demonstrada durante todo desenvolvimento deste trabalho.

À professora Jayne Carlos, que generosamente compartilhou seu conhecimento e expertise, auxiliando-me nas análises e na metodologia.

Ao professor Domingos, pela disponibilização de seu laboratório e equipamentos para a síntese do biodiesel utilizado neste trabalho.

À secretaria da PPGEQ, Ana Beatriz, pelo auxílio com os trâmites administrativos, que facilitou minha jornada nessa instituição.

À colega Flavia Dias Fernandes por sua valiosa contribuição nas análises de DRX. Sua experiência e dedicação foram fundamentais para a compreensão mais aprofundada dos resultados obtidos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Cada um de vocês desempenhou um papel essencial no meu percurso e estou profundamente agradecido por isso. Suas contribuições foram vitais para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

PIORINI, Luciana A. Teixeira. **Uso de óleo de girassol ozonizado como bioaditivo em biodiesel e sua compatibilidade com materiais usados no sistema de combustível de um motor a diesel**. 2024. 111 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2024.

A crise do petróleo incentivou a busca por novas fontes de energia. O biodiesel surge como um substituto promissor para o diesel fóssil, porém com limitações técnicas que podem ser superadas com ajuda de aditivos. O óleo de girassol ozonizado, vem sendo avaliado como um aditivo inibidor de cristalização, no entanto seu efeito oxidativo, nos metais que compõe os motores diesel, não foi avaliado. Este trabalho teve como objetivo investigar o comportamento termo-oxidativo do biodiesel de soja, puro e aditivado com óleo de girassol ozonizado, em contato com liga de alumínio AA6063 e aço carbono SAE1020. Para tal, realizou-se a síntese, caracterização e aditivação do biodiesel, seguidas de experimentos gravimétricos em conformidade com as normas ASTM G1-03 e G31. O experimento foi realizado em temperatura ambiente e a 60°C por 1368h, para o biodiesel puro (BP) e aditivado (BOZ). Os corpos de prova foram imersos no biodiesel, suspensos por um fio de nylon. Avaliou-se o biodiesel, em contato com os corpos de prova, através do índice de acidez (IA) e espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Para os corpos de prova, realizou-se análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado a um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) e Difratometria de Raios-X (DRX). Os resultados demonstram que o óleo de girassol ozonizado é compatível com alumínio e aço, com melhor desempenho deste último a 60°C. O aditivo protege o biodiesel, com resultados concordantes entre IA e FTIR. Ambos os materiais exibem sinais de corrosão, confirmados por análises de MEV/EDS, porém não foram encontrados produtos de corrosão nas análises de DRX.

Palavras-chave: Biodiesel. Aditivo. Óleo de girassol ozonizado. Corrosão.

ABSTRACT

PIORINI, Luciana A. Teixeira. **Use of ozonated sunflower oil as a bioadditive in biodiesel and its compatibility with materials used in the fuel system of a diesel engine**. 2024. 111 p. Dissertation (Master of Science) -. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2024.

The oil crisis prompted the search for new energy sources. Biodiesel emerges as a promising substitute for fossil diesel, albeit with technical limitations that can be overcome with the help of additives. Ozonized sunflower oil has been evaluated as a crystallization inhibitor additive; however, its oxidative effect on the metals used in diesel engines has not been assessed. This study aimed to investigate the thermo-oxidative behavior of soybean biodiesel, both pure and with ozonized sunflower oil added, in contact with AA6063 aluminum alloy and SAE1020 carbon steel. For this purpose, biodiesel synthesis, characterization, and additives were carried out, followed by gravimetric experiments in accordance with ASTM G1-03 and G31 standards. The experiment was conducted at room temperature and at 60°C for 1368 hours for pure biodiesel (BP) and biodiesel with additives (BOZ). Test specimens were immersed in biodiesel and suspended by a nylon thread. Biodiesel was evaluated in contact with the test specimens using acidity index (IA) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The test specimens underwent analysis using Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD). Results demonstrate that ozonized sunflower oil is compatible with aluminum and steel, showing better performance in the latter at 60°C. The additive protects the biodiesel, with consistent results between IA and FTIR. Both materials exhibit signs of corrosion, confirmed by SEM/EDS analyses, but no corrosion products were found in the XRD analyses.

Keywords: Biodiesel. Additive. Ozonized sunflower oil. Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema da reação de transesterificação. 25
Figura 2- Reação de Transesterificação de triglicerídeos. 25
Figura 3 - Mecanismo de reação de auto-oxidação de ésteres alquilícos de ácidos graxos de cadeia longa 29
Figura 4 - Esquema de um motor a diesel do tipo *common rail*, com suas peças e materiais utilizados em sua fabricação. 32
Figura 5 - Mecanismo de ação de antioxidantes 35
Figura 6 - Micrografias do biodiesel de óleo de girassol puro (A) e aditivado com 1% de óleo de girassol ozonizado(B), a 3°C, por 20 min e ampliação de 200X. 39
Figura 7 - Mecanismo da reação de ozonólise. 40
Figura 8 - Sistema utilizado para o Experimento Gravimétrico 44
Figura 9 – Resultados Comparativos do Aumento Percentual para o IA das Amostras de Biodiesel Puro e Aditivado à Temperatura Ambiente e a 60°C em Contato com Aço 1020 e Alumínio 6063. 51
Figura 10 - Espectro de FTIR para o óleo de soja (I), biodiesel puro (II) e aditivado (III). 53
Figura 11 - Espectro de FTIR dos BP`s, no início (I) e após 1368h de experimento gravimétrico, em contato com placas de alumínio 6063 a Tamb (II) e a 60°C (III). 54
Figura 12 - Espectro de FTIR dos BOZ´s, no início (I) e após 1368h de experimento gravimétrico, em contato com placas de alumínio 6063 a Tamb (II) e a 60°C (III). 55
Figura 13 - Espectro de FTIR dos BP´s, no início (I) e após 1368h de experimento gravimétrico, em contato com placas de aço carbono 1020 a Tamb (II) e a 60°C (III). 56
Figura 14 - Espectro de FTIR dos BOZ´s, no início (I) e após 1368h de experimento gravimétrico, em contato com placas de aço carbono 1020 a Tamb (II) e a 60°C (III). 57
Figura 15 - Placas de alumínio (I) e aço carbono 1020 (II) para experimento gravimétrico. 58
Figura 16 - Fotografia do BP (I) e do BOZ (II) para realização do experimento gravimétrico. 59
Figura 17 - Fotografias do BP a 60°C (I), BP a Tamb (II), BOZ a 60°C (II) e BOZ a Tamb, após 1368h em contato com cp´s de alumínio 6063. 59
Figura 18 - Variação da massa das placas de alumínio durante todo experimento gravimétrico 61

Figura 19 - Resultados de perda de massa percentual, dos cp's de alumínio 6063 em contato com biodiesel puro e aditivado a Tamb e a 60°C. 62
Figura 20 - Fotografias do BOZ a 60°C (I), BOZ a Tamb (II), BP a 60°C (III) e BP a Tamb (IV), após 1368h em contato com cp´s de aço carbono 1020. 63
Figura 21 - Variação da massa das placas de aço 1020 durante todo experimento gravimétrico 64
Figura 22 - Dados da perda de massa, dos cp's de aço 1020 em contato com biodiesel puro e aditivado a temperatura ambiente e a 60°C. 65
Figura 23 - Resultados comparativos da Perda de Massa entre Placas de Aço 1020 e Alumínio 6063 ao Final do Experimento Gravimétrico sob as Condições Experimentais Empregadas. 66
Figura 24 - Micrografia da placa de alumínio 6063 padrão. 70
Figura 25: Espectro de EDS da placa de alumínio 6063 padrão. 71
Figura 26 - Micrografia da placa de alumínio 6063, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a Tamb com ampliação de 2000 vezes. 72
Figura 27 - Espectro de EDS da placa de aluminio, nas regioes submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a Tamb. 73
Figura 28 - Micrografia da placa de alumínio 6063, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a Tamb com ampliação de 2000 vezes. 74
Figura 29 - Espectro de EDS da placa de alumínio, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a Tamb. 76
Figura 30 - Micrografia da placa de alumínio 6063, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a 60°C com ampliação de 2000 vezes. 77
Figura 31 - Espectro de EDS da placa de alumínio, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a 60°C. 79
Figura 32 - Micrografia da placa de alumínio 6063, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a 60°C com ampliação de 2000 vezes. 80
Figura 33 - Espectro de EDS da placa de alumínio, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a 60°C. 82
Figura 34 - Micrografia da placa de aço carbono 1020 padrão. 83
Figura 35 - Espectro de EDS da placa de aço carbono 1020 padrão. 84
Figura 36 - Micrografia da placa de aço carbono 1020, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a Tamb com ampliação de 2000 vezes. 85

Figura 37 - Espectro de EDS da placa de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a Tamb. 87
Figura 38 - Micrografia da placa de aço carbono 1020, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a Tamb com ampliação de 2000 vezes 88
Figura 39 - Espectro de EDS da placa de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a Tamb, ...90
Figura 40 - Micrografia da placa de aço carbono 1020, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a 60°C com ampliação de 2000 vezes.....91
Figura 41 - Espectro de EDS da placa de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a 60°C. 93
Figura 42 - Micrografia da placa de aço1020, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a 60°C com ampliação de 2000 vezes. 94
Figura 43 - Espectro de EDS da placa de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com biodiesel aditivado a 60°C. 96
Figura 44 - Difratograma de Raios – X da placa de Alumínio padrão. 97
Figura 45 - Difratograma de Raios – X para as placas de alumínio 6063 em contato com BP (I) e BOZ (II) a 60° por 1368h.....98
Figura 46 - Difratograma de Raios – X para as placas de alumínio 6063 em contato com BP (I) e BOZ (II) a temperatura ambiente por 1368h. 99
Figura 47 - Difratograma de Raios – X para a placa de aço carbono 1020 padrão. 100
Figura 48 - Difratograma de Raios – X para as placas de aço carbono 1020 em contato com BP (I) e BOZ (II) a 60° por 1368h.....101
Figura 49- Difratograma de Raios – X para as placas de aço carbono 1020 em contato com BP (I) e BOZ (II) a Tamb por 1368h. 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações para o Biodiesel.....27
Tabela 2 - Procedimento de limpeza, de acordo com a norma ASTM G31-03, para espécies metálicas e remoção de óxidos.....46
Tabela 3 - Resultados de índices de acidez do biodiesel (puro e aditivado) em contato com cp´s de aço carbono 1020 e alumínio 6063, a Tamb e a 60°C, ao final do experimento de corrosão.....50
Tabela 4 - Aumento Percentual do IA das Amostras de Biodiesel Puro e Aditivado à Temperatura Ambiente e a 60°C em Contato com Aço 1020 e Alumínio 6063. 52
Tabela 5 - Variação da massa das placas de alumínio imersas em biodiesel a temperatura ambiente e a 60°C durante o experimento gravimétrico.....60
Tabela 6 - Variação da massa das placas de aço 1020 imersas em biodiesel a Tamb e a 60°C durante o experimento gravimétrico. 64
Tabela 7 - Resultados para taxa de corrosão (Tc) e eficiência de inibição (Ef) calculadas para as placas de aço 1020 e alumínio com os valores obtidos no experimento gravimétrico....67
Tabela 8 - Resultados par a Energia de ativação (Ea) para as placas de alumínio 6063 e aço carbono 1020 em relação a temperatura ambiente e a 60°C. 68
Tabela 9 - Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de alumínio 6063 padrão. 71
Tabela 10 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de alumínio 6063, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BP a Tamb. 72
Tabela 11 - Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de alumínio 6063, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BOZ a Tamb. 75
Tabela 12 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de alumínio 6063, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BP a 60°C. 78
Tabela 13 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de alumínio 6063, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BOZ a 60°C. 81
Tabela 14 - Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 padrão.....84
Tabela 15 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BP a Tamb. 86

Tabela 16 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BOZ a Tamb. 89
Tabela 17 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BP a 60°C. 92
Tabela 18 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BOZ a 60°C. 95

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
BOZ	Biodiesel aditivado com óleo de girassol ozonizado
BP	Biodiesel Puro
DRX	Difratometria de Raios - X
Ea	Energia de ativação
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
Ef	Eficiência de inibição
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
IA	Indice de acidez
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PF	Ponto de fluidez
PEFF	Ponto de entupimento do filtro a frio
PN	Ponto de névoa
Tamb	Temperatura ambiente
Tc	Taxa de corrosão
WCO	Óleo de cozinha residual

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....19
1.1 Objetivos.....20
2 REVISÃO DA LITERATURA.....21
2.1 Breve Histórico do Biodiesel.....21
2.2 Produção de Biodiesel e Matérias Primas.....22
2.3 Transesterificação.....24
2.3.1 Transesterificação de óleos vegetais.....25
2.4 Especificações para o biodiesel.....26
2.5 Estabilidade oxidativa do biodiesel.....28
2.5.1 A estabilidade oxidativa do biodiesel e sua influência nos motores diesel. ..30
2.6 Aditivos.....33
2.6.1 Aditivos Antioxidantes.....34
2.6.1.1 Aditivos Antioxidantes Naturais.....36
2.6.2 Aditivos Inibidores de cristalização.....37
2.7 O óleo de Girassol ozonizado.....39
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....42
3.1 Reagentes e Materiais utilizados.....42
3.2 Equipamentos.....42
3.3 Síntese do biodiesel.....43
3.4 Aditivação do biodiesel.....43
3.5 Caracterização do óleo de soja e biodiesel.....44
3.5.1 Índice de acidez (IA).....44
3.5.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....45
3.6 Experimento gravimétrico.....45
3.6.1 Taxa de corrosão e Eficiência de Inibição.....46

3.6.2 Energia de ativação 47

3.7 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) 48

3.8 Difratometria de Raios – X (DRX) 48

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....49

4.1 Caracterização do biodiesel 49

4.2 Índice de acidez (IA).....49

4.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier...52

4.3.1 Biodiesel após experimento gravimétrico em contato com Placas de Alumínio 6063.....54

4.3.2 Biodiesel após experimento gravimétrico em contato com Placas de Aço 1020.....55

4.4 Experimento Gravimétrico.....57

4.4.1 Biodiesel em contato com as placas de alumínio.....59

4.4.2 Biodiesel em contato com placas de Aço carbono 1020.....62

4.4.3 Taxa de Corrosão e Eficiência de Inibição 67

4.4.4 Energia de Ativação 68

4.5 Caracterização das placas de alumínio 6063 e aço carbono 1020, após experimento gravimétrico. 69

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) 69

4.5.1.1 MEV e EDS para as placas de alumínio 6063.....70

4.5.1.1.1 Placa de alumínio padrão, após tratamento químico e mecânico para o experimento gravimétrico 70

4.5.1.1.2 Placas de alumínio 6063 imersas em biodiesel a temperatura ambiente..... 71

4.5.1.1.3 Placas de alumínio 6063 imersas em biodiesel a 60°C 77

4.5.1.2 MEV e EDS para as placas de aço carbono 1020.....83

4.5.1.2.1 Placa de aço carbono 1020 padrão, após tratamento químico e mecânico para o experimento gravimétrico 83

4.5.1.2.2 Placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel a temperatura ambiente..... 85

4.5.1.2.3 Placas de aço carbono 1020 imersas em biodiesel a 60°C..... 91

4.5.2 Difratometria de Raios – X 97

4.5.2.1 Difratometria de Raios – X para as placas de Alumínio 6063. 97

4.5.2.1.1 Placa de Alumínio 6063 padrão. 97

4.5.2.1.2 Placas de Alumínio 6063 em contato com biodiesel a 60°C. 98

4.5.2.1.3 Placas de Alumínio 6063 em contato com biodiesel a temperatura ambiente..... 98

4.5.2.2 Difratometria de Raio – X para as placas de Aço carbono 1020..... 99

4.5.2.2.1 Placa de Aço carbono 1020 padrão. 99

4.5.2.2.2 Placas de Aço carbono 1020 em contato com biodiesel a 60°C. 100

4.5.2.2.3 Placas de Aço carbono 1020 em contato com biodiesel a temperatura ambiente..... 101

5 CONCLUSÕES..... 103

REFERÊNCIAS..... 104

1 INTRODUÇÃO

As questões ambientais associadas à queima de combustíveis fósseis, e o contínuo aumento no preço do barril de petróleo, impulsionado pela crise de 1970, têm contribuído para que a humanidade busque por novas fontes energéticas (CREMONEZ *et al*., 2015; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Biodiesel é o nome dado ao biocombustível derivado da transesterificação de óleos e gorduras, uma energia alternativa renovável. Considerado a melhor alternativa para o diesel de petróleo, devido a uma série de fatores, como: alto ponto de inflamação, excelente lubrificação, baixa toxicidade e enxofre, biodegradabilidade e uma menor quantidade de emissões de escape. Porém, sua adoção e disseminação são prejudicadas por outros fatores que causam desafios técnicos, como problemas de oxidação, dificuldades de adaptação a baixas temperaturas e suscetibilidade à degradação microbiana (LAWAN *et al*., 2019; LIU, 2015).

Devido aos problemas técnicos mencionados, o uso do biodiesel prejudica o desempenho de motores, pois causa obstrução dos filtros em razão das incrustações formadas, depósitos na câmara de combustão e outros componentes do sistema. Para contornar os desafios citados, que diminuem a qualidade e a estabilidade do biodiesel, utilizam-se aditivos (LAWAN *et al*, 2019; ZHOU *et al*., 2017).

Em baixas temperaturas, o biodiesel tende a solidificar parcialmente, perdendo assim a sua fluidez. A temperatura em que isso ocorre é denominada Ponto de Fluidez (PF). O uso de óleo de girassol ozonizado como aditivo do biodiesel provoca uma redução considerável do seu PF, além de melhorar as suas características físicas e prevenir a degradação do combustível (RAFIE; ATTIA, 2007; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; SORIANO; MIGO; MATSUMURA, 2006).

A resolução da n° 798 de 1° de agosto de 2019, da ANP, exige que o produtor de biodiesel acrescente a este um aditivo antioxidante. Diante deste fato, e da ausência de estudos prévios sobre as possíveis implicações desse aditivo nos componentes dos motores em questão, o objetivo deste trabalho é investigar os efeitos corrosivos do biodiesel aditivado com óleo de girassol ozonizado em peças metálicas empregadas no sistema de um motor a diesel.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a estabilidade termo-oxidativa do biodiesel aditivado com óleo de girassol ozonizado e seu possível efeito corrosivo em materiais compatíveis com motores a diesel. Como objetivos específicos têm-se:

a) Obter o biodiesel a partir do óleo de soja através da reação de transesterificação alcalina por rota etílica;

b) Caracterizar o óleo de soja (matéria–prima para o biodiesel) e o biodiesel produzido;

c) Avaliar os efeitos da temperatura (ambiente e a 60°C) no comportamento termo-oxidativo do biodiesel de soja com e sem aditivo, por meio de espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e do Índice de Acidez (IA).

d) Avaliar o comportamento corrosivo do biodiesel, com e sem aditivo, em placas metálicas, por meio de experimento gravimétrico e de análises de Difratometria de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica por Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Breve Histórico do Biodiesel

O primeiro motor Diesel foi movido por um óleo vegetal, o óleo de amendoim, no dia 10 de agosto de 1893, empregado por Rudolf Diesel, seu inventor. Foi utilizado até 1920, quando foi substituído por um óleo de baixa viscosidade derivado do petróleo, conhecido, atualmente, por óleo diesel, um combustível mais barato e com maior disponibilidade. Em função dessa mudança, foram necessárias alterações na engenharia desses motores (LIN *et al*., 2011).

Até o século passado, a principal fonte de energia mundial procedia de combustíveis fósseis, todavia, com a crise do Petróleo e associada a uma crescente procura por combustíveis alternativos devido à preocupação com o meio ambiente, intensificaram-se os estudos por outras fontes de energia (SUAREZ *et al*., 2009; RAMOS *et al*., 2003).

A utilização em larga escala da energia proveniente da biomassa tem sido considerada uma alternativa para atender à demanda global por energia. O biodiesel é um exemplo de biomassa aplicada na produção de energia, com vantagens sobre o óleo diesel, apresentando aspectos como não toxicidade, origem renovável e desempenho do motor praticamente igual em termos de potência e torque (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A criação do biodiesel teve origem no interesse de converter óleos vegetais em combustíveis apropriados para motores já existentes, sem necessidade de modificações substanciais. Para atingir esse objetivo, diversos processos foram investigados, incluindo pirolise, mistura e microemulsão de óleos vegetais. A transesterificação foi identificada como o método mais viável para converter os óleos vegetais em ésteres alquílicos de baixa viscosidade e propriedades semelhantes às do óleo diesel, permitindo seu uso em motores sem alterações expressivas (LIN *et al*., 2011).

As primeiras iniciativas nacionais para a formulação de uma política destinada ao Biodiesel tiveram início em 2003, com o estabelecimento da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor (GG). No término de 2004, o governo implementou o Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel (PNPB), com o objetivo de incorporar o Biodiesel à matriz energética nacional, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional (ANP, 2020).

2.2 Produção de Biodiesel e Matérias Primas.

O biodiesel apresenta-se como um líquido de tonalidade amarelo-âmbar, com viscosidade comparável à do diesel derivado do petróleo. Em sua composição química, encontram-se ésteres monoalquilicos de ácidos graxos de extensa cadeia. Sua produção é derivada de fontes biológicas, englobando óleos, tanto comestíveis quanto não comestíveis, além daqueles que já foram processados, e gorduras de origem animal ou vegetal. No entanto, o custo associado à sua produção tende a ser superior ao do petrodiesel, o que se configura como um desafio para sua implantação em grande escala. Ademais, a produção global de gorduras animais e óleos vegetais ainda não é suficiente para substituir integralmente a demanda por combustíveis fósseis (BASHIR *et al.*, 2022; MAHESHWARI *et al*., 2022).

Considerado como um biocombustível, o biodiesel, é avaliado como uma alternativa mais sustentável, e menos poluente ao diesel de petróleo, devido as matérias-primas renováveis, combustão mais completa, ser mais seguro (sem vapores explosivos, ponto de fulgor mais alto), ter menor impacto ambiental (menor perfil de emissão de escape) e ser menos tóxico (menor teor de enxofre) e biodegradável (RUAN *et al*., 2019).

A composição e pureza do biodiesel dependem do tipo de matéria prima utilizada em sua produção, matéria prima essa que é escolhida de acordo com a região onde será produzido (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018).

Dentre as matérias-primas utilizadas na fabricação de biodiesel, destacam-se os óleos vegetais, como o de soja, palma, colza, girassol, semente de algodão e pinhão manso. Adicionalmente, são considerados os óleos de sementes de plantas não convencionais, a exemplo de crambe, camelina, jatrofa, jojoba e moringa. Essa lista abrange também óleos e gorduras de origem animal, como os provenientes de peixe, frango e sebo bovino. Além disso, incluem-se os óleos provenientes de microalgas e cianobactérias. Outro tipo de óleo e gordura comumente utilizado são os residuais, como, por exemplo, o óleo utilizado no processo de fritura de alimentos (MORAIS *et al.*, 2013; SHIKAA et al., 2022).

A seleção da matéria-prima para a produção de biodiesel é amplamente influenciada por fatores geográficos. Dado seu vasto território, o Brasil possui uma grande variedade de opções de matérias-primas para produzir biodiesel. Os óleos vegetais mais frequentemente empregados são o óleo de soja e de milho. Porém, devido aos preços elevados dos óleos

vegetais, o biodiesel não é economicamente competitivo, o que leva à busca por novas alternativas para reduzir os custos (CARDOSO *et al*., 2020).

A produção de biodiesel através do óleo residual de cozinha (*Waste Cooking Oils,* WCO), conta com um maior apelo econômico e ambiental. O descarte inadequado de WCO, pode gerar impactos ambientais e sociais relevantes, tais como entupimento de tubulações, contaminação do solo e das águas. Diante disso, a produção de biodiesel a partir dessa matéria-prima apresenta-se como uma alternativa promissora e sustentável, além de oferecer uma solução economicamente viável para a produção de biocombustíveis, reduzindo custos e impactos ambientais (SUZIHAQUE *et al*., 2022).

Para tornar a produção de biocombustíveis, a partir de óleos e gorduras residuais, mais produtivo e econômico, é necessário desenvolver métodos simples, rápidos e de baixo custo para testar a qualidade desse tipo de matéria prima. Com isso Siqueira *et al*. (2019) desenvolveram uma metodologia onde se avaliou a qualidade de WCO para produção de biodiesel, usando análises químicas e um nariz eletrônico. Amostras de óleo de diferentes fontes foram coletadas e analisadas pelo nariz eletrônico, que detectou as substâncias presentes em cada amostra. Os dados obtidos foram usados em uma técnica de modelagem estocástica para prever a qualidade do biodiesel que poderia ser produzido a partir de cada amostra. Os resultados mostraram que a técnica foi capaz de prever com precisão a qualidade do biodiesel produzido a partir de diferentes amostras de óleo de cozinha usado.

Uma alternativa promissora, para produção de biodiesel, seria o uso de algas como matéria prima. O uso de algas na produção de biodiesel apresenta vantagens importantes em relação aos métodos tradicionais de produção de biodiesel. Pode-se destacar sua rápida taxa de crescimento, alta produtividade de óleo, o uso eficiente de nutrientes, a capacidade de cultivo em áreas não utilizadas para agricultura convencional e seu potencial para produzir biocombustíveis de alta qualidade. Além disso, o cultivo de algas pode reduzir o impacto ambiental, permitindo um ciclo de carbono fechado, absorvendo CO2 durante o crescimento (KIM *et al*, 2022; MIZIK *et al*., 2021).

Existem diversos processos para a conversão de óleos naturais em ésteres, que podem ser utilizados como combustível diesel. A esterificação é um desses processos, que consiste na reação de um ácido graxo com um álcool para produzir ésteres. O estudo da esterificação de ácidos graxos com álcoois de cadeia curta é importante devido à presença desses ácidos em óleos/gorduras de baixo custo usados para produzir biodiesel de segunda geração. A pirólise é a conversão dos óleos em diferentes ésteres por meio do tratamento térmico de

triglicerídeos. Embora a pirólise seja estudada para a produção do biodiesel, a eficiência de produção de biocombustíveis por esse método é menor e seus subprodutos não possuem as propriedades de combustível adequadas. Outra forma de converter óleos em ésteres é através do uso de fluidos supercríticos, que envolve a reação do óleo com um álcool em um ambiente de alta pressão e temperatura (ALEGRÍA; CUELLAR, 2015; BASHIR *et al*., 2022).

No entanto, o processo mais comum é a transesterificação, que consiste na reação estequiométrica de três moléculas de álcool com uma molécula de triglicerídeo para produzir ésteres alquílicos e glicerina. A cinética da reação de transesterificação depende da temperatura e da taxa de conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres de álcool. Esse processo é preferido devido à sua simplicidade, baixo custo e alta eficiência de conversão (BASHIR *et al*., 2022).

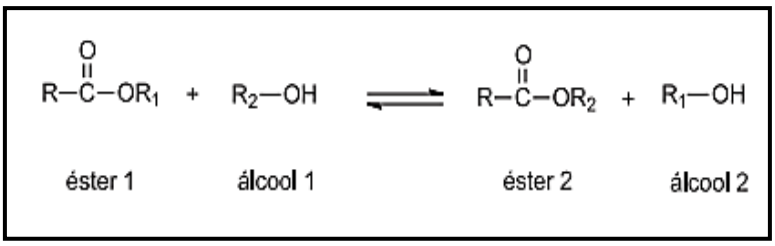
No próximo tópico, será fornecido mais detalhes sobre a técnica de transesterificação, que é utilizada na produção de biodiesel neste trabalho.

2.3 Transesterificação

O processo químico no qual um éster é transformado em outro, por meio da substituição do grupo alcoxila, é denominado transesterificação. Essa é uma classe fundamental de reações orgânicas reversíveis, que pode ocorrer essencialmente pela mistura dos reagentes. Contudo, é possível otimizar esse processo mediante a utilização de catalisadores. Além de incrementar a velocidade da conversão, esses catalisadores têm a capacidade de ampliar o rendimento do processo (GERIS *et al*., 2007).

A transesterificação é uma das reações orgânicas clássicas mais vistas em experimentos laboratoriais e aplicações industriais, em algumas ocasiões torna-se mais vantajosa que a síntese de ésteres através da reação de esterificação (OTERA, 1993), um esquema da reação de transesterificação é mostrado na Figura 1.

Figura 1- Esquema da reação de transesterificação.

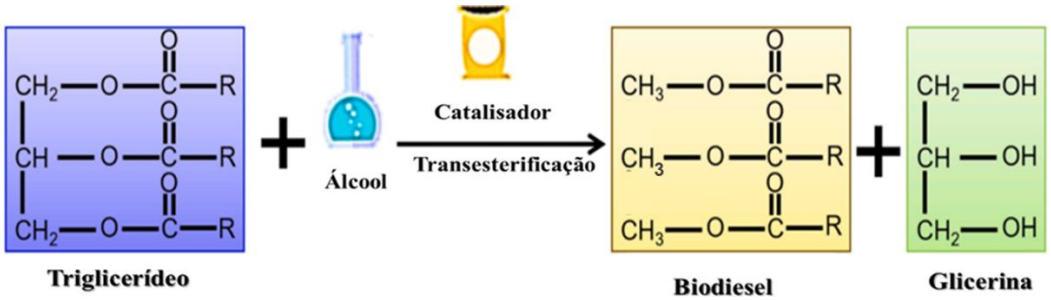


Fonte: Geris *et al*., 2007.

2.3.1 Transesterificação de óleos vegetais

Os óleos vegetais, que são formados por triglicerídeos, ao passar pelo processo de transesterificação, reagindo com um álcool, usando como catalisador um ácido ou base forte, liberam uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol (FREITAS *et al*., 2022; LOFRANO, 2008). O esquema da reação pode ser observado na Figura 2.

Figura 2- Reação de Transesterificação de triglicerídeos.



Fonte: Adaptado de Nayab *et al*. (2022)

Para esse processo são utilizados, também, outros tipos de catalisadores, bem como os enzimáticos, produzidos através da enzima liquida e da enzima imobilizada (SANTOS *et al*., 2019).

Em regra, o processo ocorre em três reações sucessivas e reversíveis, na qual há a formação de di e monoglicerídeos como intermediários gerados (CRUZ *et al*., 2022). A estequiometria da reação é 3 mols de álcool para cada mol de triglicerídeo, um excesso de

álcool é adicionado para contribuir com o rendimento da reação, devido ao caráter reversível dessa e, também, para ajudar na separação do glicerol que será formado (GERIS *et al*., 2007).

A técnica de transesterificação é amplamente adotada e considerada a mais utilizada na produção de biodiesel, devido às suas vantagens em comparação com outros métodos. Essas vantagens englobam a capacidade de empregar diversas matérias-primas, melhorar as propriedades do combustível (como a redução da viscosidade), possibilitar a mistura do biodiesel com qualquer proporção de combustível fóssil, ser economicamente viável e apresentar uma alta eficiência de conversão. Além disso, a transesterificação gera glicerol como subproduto, o qual possui um valor comercial relevante, tendo diversas aplicações industriais, sendo utilizada na indústria química, na fabricação de produtos de cuidados pessoais, na indústria têxtil e na produção de alimentos e medicamentos. (MANDARI; DEVARAI, 2021; MONTEIRO *et al*., 2018).

2.4 Especificações para o biodiesel

Um combustível, para comercialização em larga escala, precisa ter sua qualidade garantida, objetivando assegurar uniformidade em suas características físico-químicas ao longo de toda cadeia de abastecimento (QUADROS *et al*., 2011).

As diretrizes estabelecidas para um combustível estão ligadas ao seu potencial de produção, ao correto funcionamento dos motores e a considerações ambientais, bem como à proteção da saúde pública. A obtenção da qualidade mínima é garantida ao aderir às especificações técnicas que são legalmente definidas para manter a consistência do produto desde sua fabricação até sua utilização (RAMOS *et al*., 2017).

A Agencia Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) é a agência regulamentadora que supervisiona a produção de biodiesel no Brasil, mediante o controle de qualidade da produção e distribuição, realizando modificações para atender as condições da matéria-prima e clima brasileiro, tendo como base as normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e Padrões europeus (EN) (CREMONEZ *et al*., 2015).
As especificações exigidas pela ANP, dispostas na Resolução ANP nº 45/2014, alterada pela Resolução ANP n°798/2019, que definiu um novo limite de especificação para a estabilidade à oxidação, estão exibidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações para o Biodiesel

Característica	Unidade	Limite
Massa Específica a 20° C	Kg/m^3	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm^2/s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	ºC	100
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	-9
Índice de acidez, máx.	mgKOH/g	0,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.	hora	12

Fonte: ANP (2014)

A ANP aprovou a revisão da resolução que estabelece a especificação e as obrigações de controle da qualidade do biodiesel comercializado no Brasil (Resolução ANP nº 45/2014). A nova especificação foi adaptada aos novos teores de adição de biodiesel ao óleo diesel estabelecidos pela Resolução CNPE nº 03/2023. A agência regulamentadora deu prazos de até 18 meses, a contar de 05 de março de 2023, da data da publicação, para entrada em vigor das alterações mais sensíveis. A revisão busca melhorar o controle de contaminantes, a estabilidade oxidativa e as propriedades a frio do biodiesel.

As mudanças implementadas incluem a obrigatoriedade de informar o tipo e a concentração do aditivo antioxidante adicionado ao biodiesel no certificado de qualidade, a

necessidade de possuir sistema de filtração para retenção de contaminantes, o monitoramento da estabilidade oxidativa, a drenagem semanal dos tanques de armazenamento, a redução dos limites de teores de monoglicerídeos, sódio + potássio, cálcio + magnésio e fósforo e o ajuste na tabela de ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF). Essas mudanças visam melhorar o controle de contaminantes, a estabilidade oxidativa e as propriedades a frio do biodiesel, características fundamentais para manutenção da qualidade do produto ao longo da cadeia (ANP,2023)

2.5 Estabilidade oxidativa do biodiesel

Diferentemente dos combustíveis diesel convencionais, o biodiesel não exibe uma estabilidade a longo prazo. A estabilidade do biodiesel denota sua capacidade de resistir às modificações físicas e químicas decorrentes da exposição ambiental. Devido à sua composição química, o biodiesel é altamente vulnerável a processos oxidativos, contaminações e influências de luz e temperatura. A interação das cadeias de ácidos graxos, presentes no biodiesel, com o oxigênio, é um dos principais fatores que afetam sua estabilidade, resultando em transformações como alteração de coloração, formação de resíduos e outras mudanças que afetam na limpeza e clareza do produto. A estabilidade oxidativa é influenciada pelo tipo de óleo empregado no processo de transesterificação, sendo menor nos casos em que há maior quantidade de insaturações (CURSARU *et al*., 2014; HAZRAT *et al*., 2021; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016).

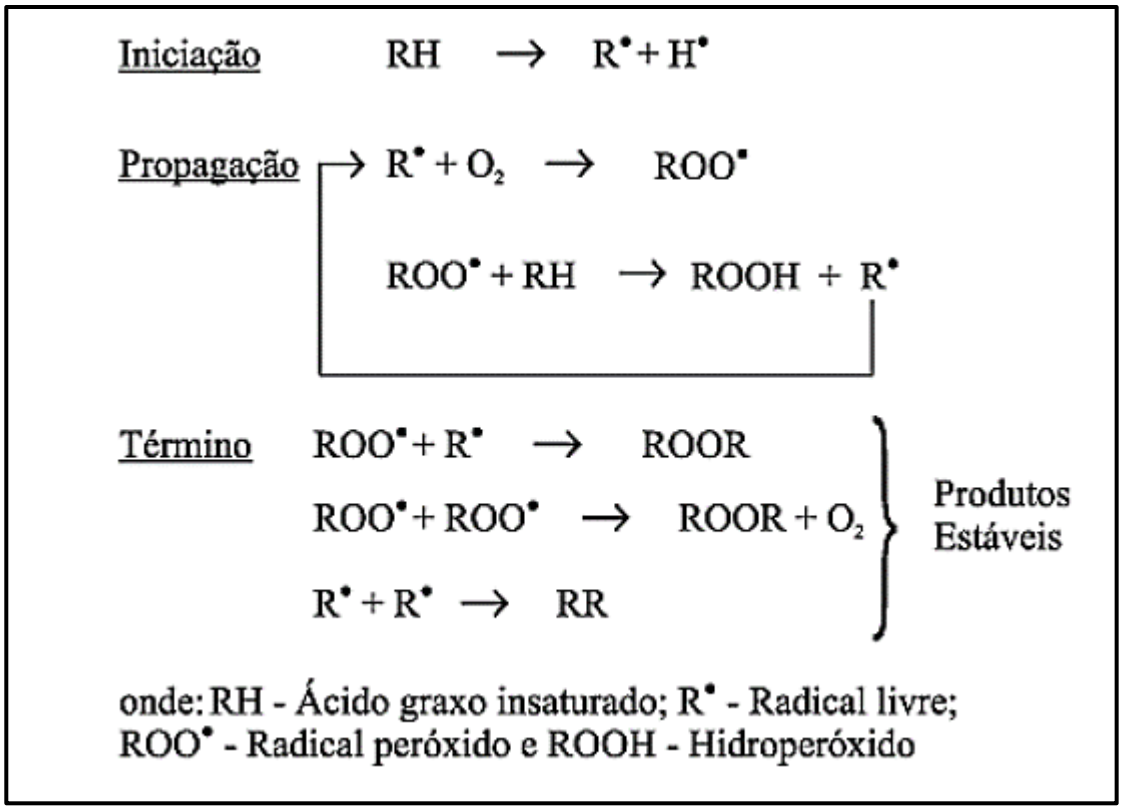
A baixa estabilidade oxidativa do biodiesel deve-se a formação de ácidos orgânicos e hidroperóxidos, quando é exposto a altas temperaturas e ao ar, além de ser higroscópico podendo causar a corrosão em materiais devido a água que este absorve (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009).

Varatharajan e Pushparani (2018) mencionam a existência de quatro processos principais de oxidação que podem causar a deterioração da qualidade dos combustíveis biodiesel, a saber: autoxidação, fotooxidação, oxidação térmica e enzimática. Dentre eles, a auto-oxidação é o processo mais comum e ocorre quando radicais livres de ácidos graxos reagem espontaneamente com o oxigênio atmosférico.

A auto-oxidação do biodiesel é um processo que ocorre em três etapas distintas. Na primeira etapa, ocorre a remoção de um hidrogênio de um átomo de carbono nas posições alílica e bis-alílica das duplas ligações, gerando um radical livre. Esse radical livre pode

interagir com o oxigênio formando um peróxido. O peróxido formado é menos reativo em relação ao radical livre de carbono, mas ainda pode reagir com um hidrogênio do carbono para formar outro radical livre e hidroperóxido. O novo radical livre formado reage com o oxigênio para continuar o processo de propagação. A reação só se completa quando dois radicais livres reagem entre si para formar produtos estáveis, como aldeídos, ácidos carboxílicos e goma sedimentar (FERNANDES; FERREIRA; SILVA, 2021a). Na Figura 3, observa-se um exemplo de mecanismo de auto oxidação de um éster alquilíco de cadeia longa.

Figura 3 - Mecanismo de reação de auto-oxidação de ésteres alquilícos de ácidos graxos de cadeia longa



Fonte: Fernandes (2018)

A estabilidade oxidativa é uma característica fundamental do biodiesel, uma vez que ela influencia diretamente na sua qualidade e tempo de vida. No entanto, avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel pode ser um processo dispendioso e demorado, o que pode limitar sua utilização na indústria (VIDIGAL *et al*., 2021).

Estudos de Vidigal *et al*. (2021) avaliou o uso de um nariz eletrônico, composto de uma matriz de 32 sensores, para prever a estabilidade oxidativa do biodiesel, proveniente de

WCO, armazenado em distintos recipientes por 30 ou 60 dias, a temperatura ambiente ou a 43 °C. Foram coletadas amostras de biodiesel e submetidas a análises físico-químicas tradicionais ao longo do tempo, enquanto o nariz eletrônico media as mudanças de odor das amostras de biodiesel armazenadas em intervalos regulares, gerando um modelo estatístico capaz de prever a estabilidade oxidativa do biodiesel. Os resultados indicaram que o nariz eletrônico foi capaz de prever com alta precisão a estabilidade oxidativa do biodiesel armazenado, independentemente da fonte de matéria-prima utilizada, e detectar mudanças no odor das amostras de biodiesel armazenadas antes mesmo que ocorressem alterações nos valores de acidez e peróxidos. A análise estatística realizada mostrou uma forte correlação entre os dados sensoriais coletados pelo nariz eletrônico e os valores experimentais de acidez e peróxidos, sugerindo que o nariz eletrônico pode ser uma alternativa viável e precisa para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel armazenado, oferecendo uma opção mais rápida, prática e econômica em comparação aos métodos tradicionais, e contribuindo para a garantia da qualidade do produto na indústria do biodiesel.

Fernandes, Ferreira e Silva (2021b) citam que a presença de resíduos de água ou ácidos graxos resultantes do processo de transesterificação pode agravar a natureza corrosiva do biocombustível. Por isso, é fundamental controlar aspectos como a reação completa do óleo com o álcool, a lavagem para retirada do álcool e resíduos do catalisador, bem como a ausência de ácidos graxos livres que possam provocar a decomposição do biodiesel.

2.5.1 A estabilidade oxidativa do biodiesel e sua influência nos motores diesel.

A estabilidade oxidativa do biodiesel é uma propriedade limitante de sua aplicação no setor automotivo. Os motores de ignição por compressão atualmente são adequados apenas para misturas com baixas proporções de biodiesel e diesel, devido à sua capacidade corrosiva (SINGH; KORSTAD; SHARMA, 2012; YUSOFF, 2015).

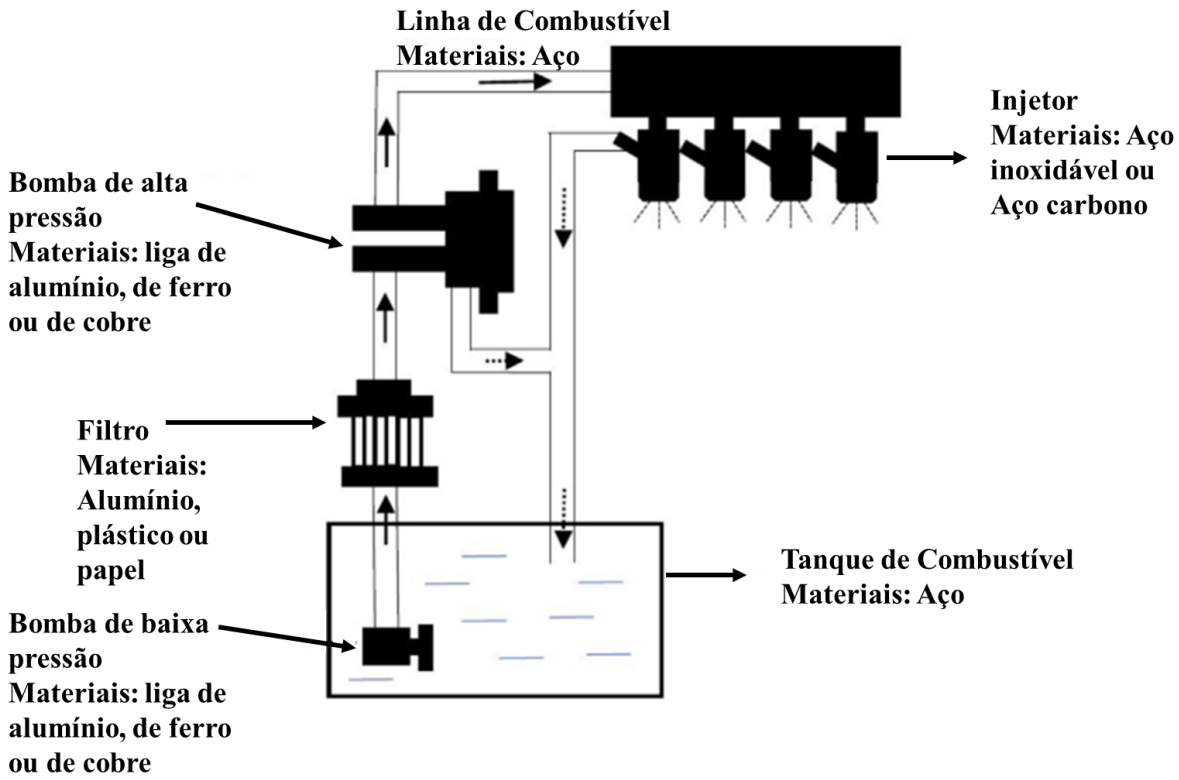
A corrosão é um fenômeno que leva à deterioração das propriedades dos materiais devido às interações com o ambiente. Embora afete principalmente os metais, também pode ocorrer em outros materiais. Infelizmente, é um processo comum e inevitável na maioria dos casos. De acordo com a teoria de Nernst, todos os metais possuem tendência a passar para solução. No entanto, a extensão da corrosão pode variar dependendo do potencial de oxidação do metal e de outras condições do combustível, como temperatura, quantidade de água, entre outras (SHAW; KELLY, 2006; SINGH; KORSTAD; SHARMA, 2012).

A estabilidade oxidativa do combustível desempenha um papel crucial na prevenção da oxidação durante a operação do motor. Motores a diesel equipados com *tecnologia common rail* operam em altas pressões de até 2000 bar, o que resulta em temperaturas elevadas, superiores a 100°C, capazes de acelerar o processo de oxidação do combustível. Comparativamente, o biodiesel apresenta menor estabilidade oxidativa, com uma duração de aproximadamente 10h, em contraste com as 40h do diesel. Essa diferença na estabilidade oxidativa contribui para uma maior degradação dos componentes do sistema de combustível, compostos por metais e elastômeros (CHANDRAN, 2020; FAZAL; RUBAIEE; AL-ZAHRANI, 2019).

Metais ferrosos e não ferrosos são materiais amplamente utilizados na fabricação de motores. Dentre eles, destacam-se o ferro e ligas à base de ferro (aço carbono e aço inoxidável), o alumínio e suas ligas, assim como o cobre e suas ligas. No sistema de combustível automotivo, peças comuns feitas de alumínio incluem o pistão, bloco do motor e cabeçote. Além disso, metais como cobre ou suas ligas são utilizados na fabricação de bombas, injetores e rolamentos. Componentes como bicos, filtros de combustível, corpos de válvulas e anéis de bomba são frequentemente fabricados em aço inoxidável. O aço carbono pode estar presente em peças como tanque de combustível e linha de combustível de baixa pressão (CHANDRAN, 2020; FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010; HOANG; TABATABAEI; AGHBASHLO, 2019).

A Figura 4 apresenta sistema de motor a diesel do tipo *common rail,* onde se verifica seus componentes e materiais utilizados na fabricação das peças.

Figura 4 - Esquema de um motor a diesel do tipo *common rail*, com suas peças e materiais utilizados em sua fabricação.



Fonte: Adaptado de Chandran (2019).

Fazal, Haseeb e Masjuki (2012) investigaram os efeitos da exposição de diversos materiais automotivos, incluindo cobre, latão, alumínio e ferro fundido, em diesel e biodiesel de palma. A avaliação da deterioração das superfícies metálicas foi conduzida usando técnicas como câmera digital, MEV/EDS e DRX. Entre os diferentes metais estudados, o cobre revelou ser o menos resistente ao biodiesel, mostrando uma maior formação de produtos de corrosão em comparação com outros metais, sendo o ferro fundido o mais resistente.

Estudo feito por Shehzad *et al.* (2023) avaliou o comportamento de materiais automotivos, incluindo cobre, alumínio e aço inoxidável 316L, quando exposto ao biodiesel à base de óleo de gordura de frango misturado com diesel puro. A avaliação das taxas de corrosão foi realizada empregando a Metodologia de Superfície de Resposta. Além disso, a morfologia superficial dos materiais foi analisada por meio de técnicas de DRX e MEV. Os resultados obtidos indicaram que o cobre apresenta a maior tendência à corrosão no biodiesel à base de óleo de gordura de frango, seguido por alumínio e aço inoxidável.

Uma forma conveniente e econômica de melhorar a estabilidade do biodiesel é por meio da adição de aditivos antioxidantes a este. Esses compostos são utilizados para dificultar a ação oxidativa do biodiesel, uma vez que este não pode ser extinguido, apenas retardado (FERNANDES; FERREIRA; SILVA, 2021a)

2.6 Aditivos

Os aditivos são compostos adicionados, em pequenas quantidades, a produtos industriais, objetivando atribuir funcionalidade, desempenho e requisitos de qualidade. Geralmente, tais compostos podem melhorar as propriedades já disponíveis no produto, suprimir as indesejáveis e/ou incluir novas (BALEN, 2012).

Tais compostos, em uso no biodiesel, têm uma função apreciável na melhoria das suas propriedades, em seu desempenho, na diminuição das emissões de escapamento e no cumprimento dos padrões internacionais e regionais relacionados a este (ARJANGGI; KANSEDO, 2019).

A escolha de aditivos, para o biodiesel, é feita com base, sobretudo, em suas diferentes propriedades, como ponto de fulgor, ponto de ignição, viscosidade, densidade, poder calorifico, solubilidade etc. A utilização de aditivos igualmente resolve muitas dificuldades técnicas, como aumento da fluidez, diminuição do ponto de névoa (PN) e melhoria do desempenho físico-químico do biocombustível, que limitam a aceitabilidade do biodiesel como uma alternativa aos combustíveis fosseis (MADIWALE; KARTHIKEYAN; BHJWANI, 2017; COSTA NETO *et al*., 2000).

Os aditivos existem basicamente em duas classes: os modificadores de características físicas, como antidesgastantes, aromatizantes, corantes, entre outros, e os que alteram as características químicas. No caso dos aditivos que modificam as propriedades químicas, existem três tipos principais de aditivos para biodiesel: antioxidantes, que prolongam a vida útil do combustível retardando sua oxidação; anticongelantes, que impedem a solidificação dos óleos vegetais em temperaturas baixas; e melhoradores do índice de cetano, que influenciam diretamente no desempenho do biodiesel no motor. Cada uma dessas categorias abrange uma ampla variedade de aditivos com diferentes ações e eficiências (MENEZES *et al*., 2022).

Aditivos podem ser classificados em naturais ou sintéticos. Embora os sintéticos sejam mais utilizados devido à sua disponibilidade e alta pureza, os naturais são considerados alternativas mais sustentáveis e ecologicamente corretas. Anteriormente, os aditivos sintéticos eram os únicos empregados na produção de biodiesel, devido à facilidade de obtenção e à alta pureza, sendo amplamente empregados. Com o avanço das pesquisas, buscou-se por opções mais sustentáveis para substituir os aditivos sintéticos tradicionais. Estudos recentes têm apontado que os aditivos naturais apresentam potencial para substituir os sintéticos, uma vez que são menos tóxicos e mais amigáveis ao meio ambiente. Além disso, muitos desses aditivos naturais são derivados de plantas e podem ser produzidos localmente em larga escala (LAU *et al*., 2022).

2.6.1 Aditivos Antioxidantes

Os aditivos antioxidantes retardam a propagação e iniciação dos radicais livres provindos do processo oxidativo do biodiesel. Os antioxidantes podem ser sintéticos ou naturais, estes últimos podem aumentar a estabilidade oxidativa dos combustíveis, com a vantagem de serem biodegradáveis e não tóxicos, porem são pouco utilizados, apesar das vantagens citadas (SOUSA *et al*.,2014). Estes são utilizados em biodiesel para evitar a oxidação e deterioração do combustível, o que pode levar a problemas de desempenho do motor (HOSSEINZADEH-BANDBAFHA *et al*., 2022)

Os antioxidantes atuam como agentes redutores, conforme demonstrado no mecanismo de reações químicas apresentados na Figura 5, onde os radicais livres reagem com a molécula do antioxidante, capturando um átomo de hidrogênio e gerando o radical produto do antioxidante, que é mais estável. Dessa maneira, são considerados inibidores de radicais livres, podendo ser empregados de maneira isolada ou combinada, o que pode se mostrar mais econômico e eficiente na promoção da estabilidade oxidativa e, consequentemente, na preservação do biodiesel durante o armazenamento (SOUZA *et al*., 2021).

Figura 5 - Mecanismo de ação de antioxidantes

$$ROO\bullet + AH \rightarrow ROOH + A\bullet$$
$$R\bullet + AH \rightarrow RH + A\bullet$$

Fonte: Souza *et al* (2021)

Pesquisas realizadas por Varatharajan e Pushparani (2018) destacam três tipos básicos de antioxidantes para biodiesel: aminas, tiófenóis e fenólicos. As aminas são compostos orgânicos que contêm um grupo amino (-NH2). Aminas primárias e secundárias são mais eficazes na inibição da oxidação do biodiesel do que as terciárias. Exemplos de aminas incluem 2,6-ditert-butil-4-metilfenolamina e N-fenil-1-naftilamina. A presença desses compostos diminui a formação de peróxidos no biodiesel e retarda a formação de produtos prejudiciais de oxidação. Os tiófenóis contêm um anel tiófeno (C_4H_4S) com um grupo hidroxila (-OH) ou mercapto (-SH) ligado diretamente ao anel. Um exemplo de tiófenol é o 2-n-butil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) tiófeno, que é um antioxidante eficaz, mas não é amplamente utilizado na indústria devido às preocupações com a qualidade do ar. Por fim, antioxidantes fenólicos são compostos orgânicos que contêm hidroxilas (-OH) ligadas a anéis aromáticos. Altamente eficazes e podem ser encontrados em alguns vegetais, como frutas e legumes. Exemplos incluem catequina, resveratrol e ácido gálico, que neutralizam radicais livres e reduzem a oxidação do biodiesel.

O estudo ressalta que a maioria dos antioxidantes naturais contém polifenóis, os quais apresentam ação semelhante aos antioxidantes fenólicos. Portanto, além dos antioxidantes fenólicos sintéticos, os antioxidantes naturais surgem como uma alternativa viável para melhorar a estabilidade do biodiesel. Como exemplos de antioxidantes naturais, pode-se citar o extrato de chá verde, extrato de alecrim e extrato de semente de uva (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018).

Com a entrada em vigor da Resolução ANP n° 798/2019 em 1° de setembro de 2019, foi estabelecido que todos os lotes de biodiesel produzidos no Brasil devem vir acrescidos de aditivo antioxidante. Essa regulamentação reforça a importância do uso de aditivos para melhorar a estabilidade do biodiesel e protegê-lo contra processos oxidativos.

2.6.1.1 Aditivos Antioxidantes Naturais

A utilização de compostos naturais e a reutilização de resíduos agroindustriais como antioxidantes tem sido objeto de estudos para diversas aplicações em alimentos para consumo humano e animal, biotecnologia industrial e biodiesel. A aplicação de antioxidantes naturais no biodiesel é altamente valorizada devido às suas vantagens, que podem ser melhoradas em combinação com outros antioxidantes, gerando efeitos sinérgicos benéficos ao meio ambiente e à indústria (BOSCHEN *et al*., 2019).

O Grupo de Novos Materiais da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo vem desenvolvendo trabalhos com aditivos antioxidantes naturais, observando resultados promissores quanto a estabilidade térmica e anticorrosiva.

Neuana *et al*. (2020) avaliaram o efeito dos antioxidantes presentes nos extratos de manga e pitanga na estabilidade do biodiesel durante o armazenamento a temperatura de 60ºC e ambiente. Foram adicionadas concentrações de 500, 2.000, 4.000 e 8.000 partes por milhão dos extratos às amostras de biodiesel de soja, além de um antioxidante sintético, hidroxitolueno butilado, para fins de comparação. As amostras foram caracterizadas por diferentes analises, como: IA, viscosidade cinemática, PN, PF, PEFF e análise por FTIR. Os extratos de folhas de manga demonstraram ter o maior efeito na estabilidade termo oxidativa, seguidos pelos extratos de folhas de pitanga e pelo biodiesel puro (B100) após 504h de armazenamento. Em baixas temperaturas, o efeito antioxidante seguiu a sequência: extrato de pitanga > extrato de manga > B100. Isso mostra o efeito dos antioxidantes presentes nos extratos de folhas na estabilidade do biodiesel de soja em diferentes faixas de temperatura, que se mostraram promissores como antioxidantes naturais para o biodiesel, permitindo um maior tempo de armazenamento sem deterioração.

Estudos realizados por Fernandes, Ferreira e Silva (2021a) investigaram a aplicação do extrato de folha de goiabeira como aditivo antioxidante no biodiesel, com o intuito de avaliar sua eficácia na mitigação da corrosão. Amostras de cobre foram expostas ao biodiesel de óleo de soja em duas condições de temperatura: ambiente por um período de 2520h e a 60 °C por 1440h. Foram realizadas análises gravimétricas, em conformidade com as normas da ASTM, para determinar a taxa de corrosão e a eficiência de inibição do aditivo. Além disso, no biodiesel foi feito analise de IA e FTIR, assim como, nos corpos de prova (cp´s) foram feitas análises de MEV/EDS e DRX. Os resultados indicaram que as amostras de cobre imersas no biodiesel aditivado apresentaram menor desgaste e oxidação, evidenciando uma maior resistência à corrosão. A eficiência de inibição (Ef) do aditivo foi estimada em

55,37% para a temperatura ambiente e 21,11% a 60 °C. Por meio da análise de DRX, constatou-se uma redução na formação de produtos corrosivos na forma de óxidos para os aditivos utilizados no biodiesel. Além disso, a adição do aditivo resultou em uma notável melhoria na supressão da volatilização do biodiesel em áreas não expostas ao combustível, particularmente em condições de 60 °C. Esses resultados foram atribuídos à fisissorção de compostos antioxidantes presentes no aditivo, que promoveram a formação de um biofilme protetor na superfície metálica, limitando a formação de produtos corrosivos.

Pesquisas conduzidas por Fernandes, Ferreira e Silva (2021b) utilizou o extrato de amendoeira da praia como aditivo antioxidante no biodiesel de óleo de soja, visando melhorar sua resistência à corrosão em contato com zinco e aço carbono 1020. Foram novamente realizados experimentos gravimétricos conforme as normas ASTM G1-03 e G31, tanto em temperatura ambiente (2520h) quanto a 60 °C (1440h). A morfologia dos metais foi analisada por meio de MEV/EDS, DRX, e a análise do biodiesel incluiu IA e FTIR. O aço carbono 1020 não apresentou corrosão, porém o zinco apresentou uma corrosão leve em temperatura ambiente e uma corrosão mais intensa a 60 °C, com Ef de 78,41% e 8,15%, respectivamente, e um aumento de 31% na energia de ativação (Ea). Foi observada uma camada protetora verde na região exposta ao combustível em temperatura ambiente, indicando a presença de componentes antioxidantes presentes na planta para ambos os metais. Os resultados indicam que o extrato vegetal de amendoeira da praia pode ser utilizado como aditivo anticorrosivo em ambas as condições estudadas.

2.6.2 Aditivos Inibidores de cristalização

A utilização de biodiesel como combustível enfrenta desafios técnicos relacionados à sua capacidade limitada de fluir em baixas temperaturas, em comparação com o óleo diesel convencional de origem fóssil. Isso ocorre principalmente devido à temperatura de cristalização mais elevada do biodiesel, que pode resultar na formação de cristais que obstruem as linhas de combustível e os filtros, causando problemas no bombeamento de combustível e no desempenho do motor durante o inverno. Estudos têm demonstrado que a presença de ésteres de ácidos graxos saturados, como os ésteres metílicos de ácidos graxos, eleva ainda mais a temperatura de cristalização, comprometendo a fluidez do biodiesel em baixas temperaturas. Além disso, ésteres de glicerol e monoésteres também desempenham

um papel relevante na formação de precipitados em temperaturas baixas no biodiesel. (WANG *et al*., 2011).

Quando exposto a baixas temperaturas, o combustível experimenta um aumento na viscosidade e na cristalização de seus ésteres graxos saturados, podendo resultar no entupimento dos filtros de óleo e sistemas de injeção. Essa propensão à "solidificação" do combustível é avaliada pelo PN, PF e PEFF, os quais devem ser os mais baixos possível. Para solucionar esse problema, usa-se aditivos inibidores de cristalização (FERRAZ, 2015).

De uma forma geral, esses aditivos causam a formação de cristais pequenos, com tamanho entre 10 e 100 µm, possuindo formato de agulhas, com crescimento reduzido e taxa de aglomeração que acompanha a diminuição da temperatura abaixo do PN. Entretanto, ainda há a taxa de nucleação, havendo a formação de uma grande quantidade de pequenos cristais compactos, o que provoca a formação de uma camada na superfície do filtro, consideravelmente mais permeável ao fluxo de combustível (BHALE *et al*., 2009).

Abe *et al*. (2016) citam como exemplos de aditivos, para melhorar as propriedades do fluxo a frio do biodiesel, os óleos vegetais e aditivos poliméricos, estes diminuem o PF, sendo que os aditivos poliméricos também se comportaram como redutores do PEFF. Pesquisas têm demonstrado que certos ésteres de açúcar, o lauril sulfato de sódio e o sulfato de magnésio, são efetivos na prevenção da cristalização do biodiesel em baixas temperaturas (DWIVEDI; SHARMA, 2014).

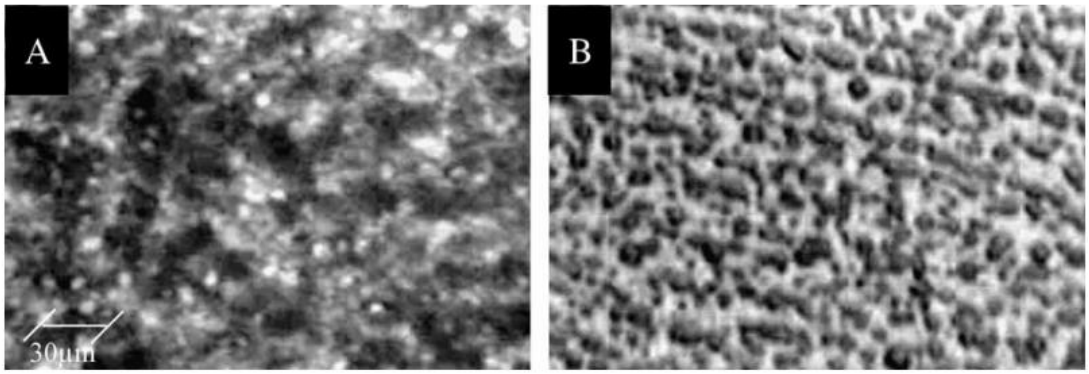
O investimento em pesquisas para desenvolver aditivo acessíveis, não tóxicos, biodegradáveis e renováveis é de suma importância. Porém, a falta de estudos nessa área tem sido um obstáculo para possíveis avanços (LAWAN *et al*., 2019).

Nesse contexto surge a possibilidade do uso de óleo vegetais ozonizados com a proposta de utilização como aditivo para modificar as propriedades de cristalização. Estudos feitos por Soriano *et al*. (2005) e Soriano, Migo e Matsumara (2006) indicam que o tratamento do biodiesel com óleo vegetal ozonizado, substância obtida através da ozonização de óleos vegetais, pode modificar suas propriedades de cristalização, conferindo-lhe maior resistência à formação de cristais em baixas temperaturas.

O óleo vegetal ozonizado adicionado ao biodiesel de soja e de girassol, utilizando entre 1 a 1,5 % em massa, apresentou-se eficaz para a diminuição do PF de ambos. O experimento realizado com o biodiesel aditivado, resultou em uma diminuição de 7 a 9°C no PF do biodiesel de soja e de 19 a 24°C no biodiesel de girassol.

Análises microscópicas (Figura 6) do biodiesel de óleo de girassol puro e aditivado, demonstram a formação de cristais mais regulares no biodiesel aditivado submetidos a temperatura de 3°C por 20 min o que mantém as propriedades de fluxo do biodiesel.

Figura 6 - Micrografias do biodiesel de óleo de girassol puro (A) e aditivado com 1% de óleo de girassol ozonizado(B), a 3°C, por 20 min e ampliação de 200X.



Fonte: Soriano, Migo e Matsumura (2006).

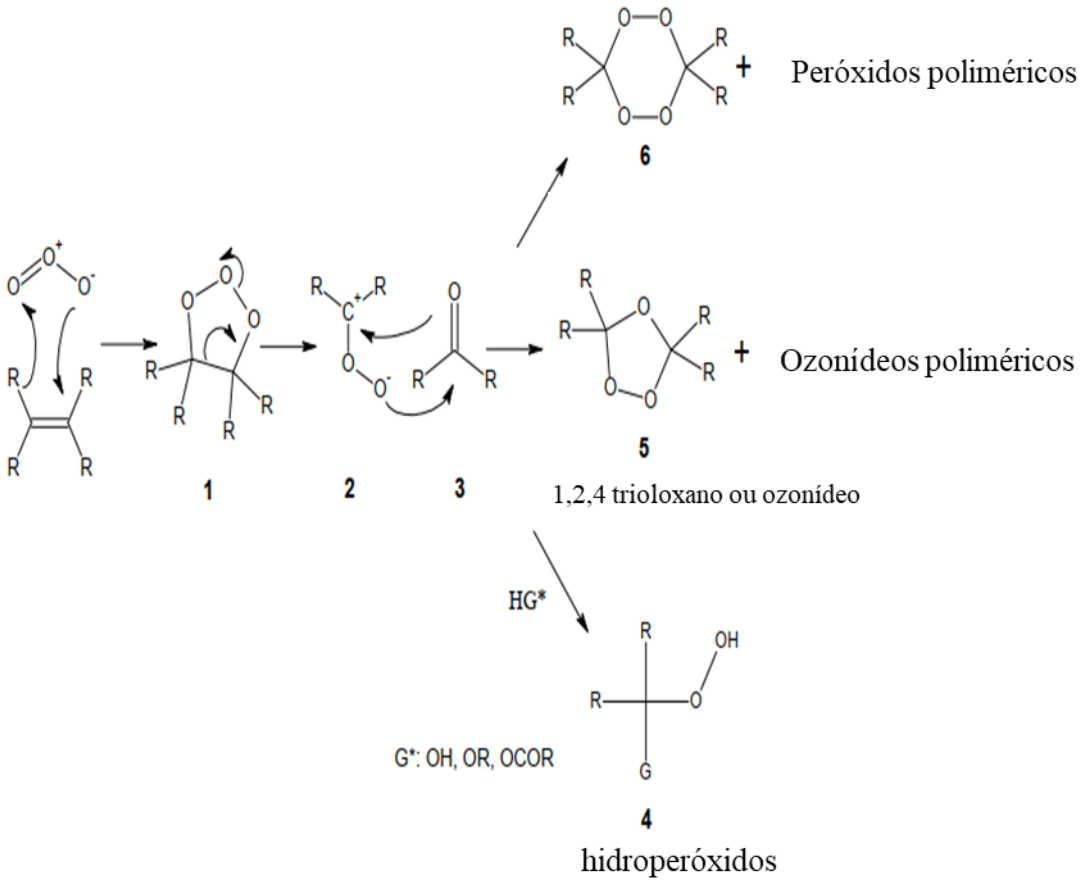
2.7 O óleo de Girassol ozonizado

O ozônio reage com as ligações duplas carbono-carbono dos ácidos graxos insaturados dos óleos vegetais, dando origem à formação de espécies químicas, como os ozonídeos e peróxidos (DÍAZ *et al*., 2006)

O mecanismo da ozonólise é apresentado na Figura 7. Inicialmente ocorre uma cicloadição 1,3-dipolar do ozônio na ligação pi que leva a formação do molozonídeo (1), sendo instável, se decompõe para formar um “zwitterion” (2) (íon dipolar) e um composto carboxílico (3). Na presença de solvente reativo, como água ou álcool, o íon dipolar reage com o solvente formando hidroperóxidos (4), tendo como subprodutos ozonídeos (5) e peróxidos diméricos (6) ou poliméricos (CRIEGEE[1], 1975, apud ALMEIDA *et al*, 2013)

[1] CRIEGEE, Rudolf. Mechanism of Ozonolysis. **Angewandte Chemie International Edition In English**, v. 14, n. 11, p. 745-752, nov. 1975

Figura 7 - Mecanismo da reação de ozonólise.



Fonte: Adaptado de Almeida *et al*., 2013

O índice de peróxido (IP) é frequentemente utilizado como um indicador do processo de ozonização devido à sua simplicidade, rapidez e baixo custo. Ele é apropriado para avaliar a estabilidade dos ozonídeos de óleo vegetal, sendo importante para a distribuição comercial e formas de armazenamento. (TRAVAGLI *et al*., 2010).

Almeida *et al*. (2013) menciona que, segundo a patente cubana (Patente U.S. No. PI 0309256-1 A), publicada em 2005, a reação de ozonólise acontece, sem interrupção, até a obtenção de um valor de peróxido entre 600-800 meq/Kg.

Outro parâmetro que aumenta após a ozonização do óleo de girassol é o seu valor de Índice de Acidez (IA). Embora esse aumento não denote deterioração, ele ocorre devido à decomposição de compostos peroxídicos presentes em diferentes equilíbrios no mesmo sistema reacional. Isso é observado na formação de ácidos carboxílicos a partir desses compostos peroxídicos. O valor do IA para um óleo de girassol, com um valor inicial de 0,12 mg KOH g^{-1}, pode chegar a 5,3 mg KOH g^{-1} quando o ozônio, com uma concentração de

54,6 mg g^{-1}, é introduzido no óleo, e até 86,9 quando a concentração de ozônio utilizada atinge 246,8 mg g^{-1} (ALMEIDA *et al.*, 2013; DÍAZ *et al*., 2006)

A ozonização do óleo de girassol gera 90% de 1,2,4-triloxano polares, mantendo a cadeia carbônica do mesmo tamanho do ácido graxo correspondente, podendo substituir óleos vegetais como aditivos inibidores de cristalização, mas com a vantagem de possuírem grupos polares, agindo com a mesma eficiência dos ativos poliméricos (SORIANO; MIGO; MATSUMURA, 2006)

O óleo de girassol ozonizado possui propriedades bactericidas consideráveis e atua diretamente no microrganismo patogênico sem danificar o epitélio humano, por este motivo, atualmente, é amplamente empregado para uso terapêutico, sendo vantajoso no tratamento de diversas patologias, como osteomielite crônica, enfisema pleural, abscessos etc. (ALMEIDA *et al*., 2013; SECHI *et al*., 200).

Um estudo realizado por Cho *et al*. (2021), onde se observou o efeito antioxidante do óleo de girassol ozonizado em células e embriões humanos, o que demonstra que a substancia teria atividades antioxidantes, capacidade de citoproteção e proteção do embrião contra estresses oxidativos.

O óleo de girassol tem sido objeto de estudos como um aditivo inibidor de cristalização para o biodiesel, demonstrando melhorias no fluxo a frio do combustível (DÜZENLİ; ACAROGLU, 2020; SORIANO; MIGO; MATSUMARA, 2006). Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito corrosivo, nos componentes metálicos de peças automotivas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Materiais utilizados

- Óleo de soja da marca Dia;
- Álcool etílico a 99,5% - Synth P.A.;
- Hidróxido de potássio - Synth P.A.;
- Sulfato de sódio anidro - Synth P.A.;
- Éter etílico – Synth P.A.;
- Solução de fenolftaleína 10% m/V;
- Ácido nítrico;
- Óxido de cromo III;
- Óleo de girassol ozonizado da marca Ozonebrás;
- Placas de aço carbono SAE1020;
- Placas de liga de alumínio AA6063;
- Acetona;
- Hidróxido de sódio – Synth P.A.;
- Lixa para metais 120.

3.2 Equipamentos

- Agitador magnético com aquecimento;
- Balança analítica;
- Reator de vidro encamisado;
- Rotaevaporador;
- Bomba de filtração a vácuo;
- Espectrofotômetro de Infravermelho da marca Perkin Elmer, modelo: Spectrum Two;
- Microscópio Eletrônico de Varredura da marca HITACHI, de modelo TH300;
- Difratometro de Raios – X Panalytical, modelo Empyrean.

3.3 Síntese do biodiesel

A síntese do biodiesel, para este trabalho, foi baseada no trabalho de Siqueira *et al*. (2019), porém com adaptações, realizada via rota homogênea, com catalisador a 1% m/m, em relação ao óleo de soja, e na razão molar 9:1 (álcool : óleo de soja).

Foi adicionado aproximadamente 1 g de KOH a 60 mL de álcool etílico P.A., a solução ficou em agitação, com aquecimento, até a solubilização. À solução de KOH com álcool etílico foi adicionada a 100 g de óleo de soja e transferida para o reator encamisado com capacidade de 300 mL. A reação ocorreu sobe agitação, em velocidade de 500 rpm, por 110 min a uma temperatura de 60° C.

Ao termino da reação, o produto foi transferido para um funil de decantação e mantido em repouso por 24 h. Após esse período a glicerina formada foi separada do biodiesel e este foi lavado com água destilada a 60° C até o pH neutro.

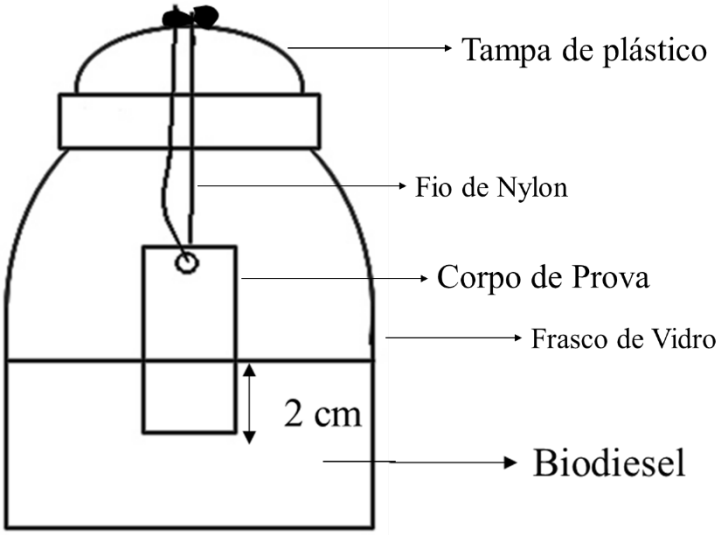
O biodiesel foi transferido para um balão de fundo redondo e deixado em rotaevaporador por 45 min. Em seguida foi realizada a secagem do biodiesel com 3% m/m de Na_2SO_4 em erlenmeyer com agitação por 15 min, em seguida o produto foi filtrado a vácuo.

3.4 Aditivação do biodiesel

Para a aditivação do biodiesel foram pesadas cerca de 60 mL do biodiesel em um frasco de vidro de 200 mL, em seguida adicionado entre 1-1,5%, em massa, de óleo de girassol ozonizado, marca Ozonebrás, conforme Soriano, Migo e Matsumura (2006).

Na sequência, os cp´s foram pendurados, tampados e deixados armazenados para o experimento gravimétrico por 1368h. Os experimentos foram acondicionados em duas condições distintas: Condição 1, em estufa a 60°C, e Condição 2, em temperatura ambiente (Tamb). Como demonstrado da Figura 8, abaixo.

Figura 8 - Sistema utilizado para o Experimento Gravimétrico



Fonte: Própria Autora.

3.5 Caracterização do óleo de soja e biodiesel

3.5.1 Índice de acidez (IA)

O óleo de soja, utilizado na reação de transesterificação, e o biodiesel obtido, puro e aditivado, foram analisados, no que se refere a conformidade da qualidade de acordo com a ANP (especificações para índice de acidez, ≤0,5 mg KOH g^{-1}).

Para tal fez-se uso da metodologia recomendada pela ANP (2019), embasada na norma EN 14104, em que 2 g da amostra é pesada e diluída em uma mistura éter:álcool 2:1, sendo titulada com KOH 0,001 mol/L, previamente padronizada, utilizando fenolftaleína como indicador até que ocorre o ponto de viragem,

O cálculo feito para determinação do IA é feito a partir da Equação 1.

$$IA = \frac{(A-B)\ x\ C\ x\ 56{,}1}{m}\ \frac{mgKOH}{g} \qquad (1)$$

Sendo:

A = volume da solução titulando em mL obtido 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

3.5.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas, para o óleo de soja e para o biodiesel, puro e aditivado, antes e ao término do experimento gravimétrico, em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo: Spectrum Two, localizado no Laboratório de Espectrometria da EEL/USP campus 1, tendo os espectros registrados na faixa de número de onda entre 400 cm-1 e 4000 cm-1, conforme Neuana *et al.* (2020).

3.6 Experimento gravimétrico

O experimento gravimétrico foi utilizado para avaliar a corrosividade do biodiesel, aditivado com óleo de girassol ozonizado, segundo as normas ASTM G31 (Standard Guide for Laboratory Imersion Corrosion Testing of Metals) e ASTM G1-03 (Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Speciments).

Os cp’s de aço carbono SAE1020 e de liga de alumínio AA6063 foram lixados com o auxílio de uma lixa para metais 1020, limpos com acetona e secos com ar quente, em seguida deixadas em repouso em soluções decapantes especificas, de acordo com a norma ASTM G1-03 (Tabela 2).

Tabela 2 - Procedimento de limpeza, de acordo com a norma ASTM G31-03, para espécies metálicas e remoção de óxidos.

Metal	Procedimento
Aço carbono 1020	20 g de NaOH + água destilada até completar 1000L Tempo: 5 – 10 min Temperatura: 20 – 25 ° C
Alumínio 6063	50 mL de H_3PO_4 + 20g de CrO_3 + água destilada até completar 100mL Tempo: 5 – 10 min Temperatura: 90°C – Ebulição

Fonte: ASTM G1-03 (2011)

Posteriormente, os mesmos foram lavados com água destilada, secos com ar quente e pesados para determinar sua massa inicial. Em seguida, foram imersos no biodiesel, tanto puro quanto aditivado, marcando o início do experimento gravimétrico.

Os cp's foram marcados, com o auxílio de um estilete, para definição do nível de biodiesel, amarrados a tampa com fio de nylon e imerso 2 cm abaixo do nível do líquido contido em um frasco de vidro de 200mL. Dois frascos contendo biodiesel aditivado, denominado BOZ, foram colocados em uma estufa a 60ºC, sendo um em contato com o aço 1020 e o outro com alumínio. O mesmo procedimento foi realizado para frascos contendo biodiesel puro, denominado BP. Outros quatro frascos, nas mesmas condições, foram mantidos à temperatura ambiente.

A fim de se verificar a corrosividade, os corpos foram pesados após 168h, 336h, 504h, 672 h Peso, 840h, 1032h, 1176h e 1368h do início do experimento, sendo as massas anotadas, os corpos lavados com água destilada, secos com papel toalha e imersos novamente no biodiesel.

3.6.1 Taxa de corrosão e Eficiência de Inibição

Após a conclusão do experimento gravimétrico, com base nos valores obtidos no experimento de corrosão, foi calculada a taxa de corrosão (T_c) e eficiência de inibição (E_f) utilizando a Equação 2 e 3, de acordo com Deyab (2015)

$$T_c = \frac{W}{At} \quad (2)$$

$$E_f\% = \frac{T_{C0} - T_C}{T_{C0}} X\ 100 \quad (3)$$

Sendo: T_{C0} = Taxa de corrosão na ausência do aditivo ($g.cm^{-2}.h^{-1}$)

T_C = Taxa de corrosão na presença do aditivo ($g.cm^{-2}.h^{-1}$)

W = Perda de massa (g)

A = área (cm^2)

t = tempo (h)

3.6.2 Energia de ativação

A energia de ativação (Ea) corresponde ao valor mínimo de energia necessário para que as colisões moleculares sejam capazes de produzir uma reação (ATKINS; PAULA, 2018). A Ea foi calculada a partir da Equação 4.

$$log \frac{T_{C_2}}{T_{C_1}} = \frac{E_a}{2{,}303R} (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) \quad (4)$$

Sendo:

Tc1 e Tc2 = taxas de corrosão a temperatura T_1 e T_2 em K, respectivamente (g/cm^2h);

R = constante ideal dos gases 8,3133 J/kmol;

T_1 = 298,15 K;

T_2 = 333,15 K.

3.7 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens de MEV foram realizadas em todas as placas de alumínio 6063 e de aço carbono 1020, utilizadas nesse experimento, em um equipamento da marca HITACHI, de modelo TH300, que possui, conectado a esse, um analisador por energia dispersiva (EDS), as micrografias foram realizadas com ampliação de 2000 vezes, seguindo os trabalhos de Fernandes, Ferreira e Silva (2021a). As analises foram realizados no departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP campus 2.

3.8 Difratometria de Raios – X (DRX)

Análises de DRX foram realizadas nas placas de alumínio 6063 e aço carbono 1020, de acordo com Fernandes, Ferreira e Silva (2021a), com adaptações, utilizando radiação de cobre-Kα. O intervalo de varredura foi definido com um ângulo inicial de 10° e final de 90°, com um passo angular de 0,02°. O tempo de contagem foi de 70s por passo. Essas análises foram conduzidas no difratômetro Panalytical, modelo Empyrean, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP Campus 2.

Através da análise dos espectros de Raios-X, foram obtidos os ângulos e intensidades dos picos, sendo estes comparados com os dados previamente catalogados pelo banco de dados Pearsons Crystal Data. As fichas selecionadas foram escolhidas levando em consideração os elementos químicos potencialmente presentes, e sua identificação foi realizada com o auxílio do software Powdercell.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do biodiesel

Análises de IA e de FTIR, foram realizadas para garantir a qualidade da matéria-prima e sua adequação à produção de biodiesel por transesterificação em meio alcalino. Uma vez preparado, biodiesel também foi caracterizado, a fim de verificar sua conformidade com as normas estabelecidas pela ANP. Após o experimento gravimétrico, repetiu-se as análises de IA e FTIR no biodiesel, tanto na forma pura quanto na aditivada, objetivando constatar possíveis alterações ocorridas no biodiesel em função do experimento realizado e das condições analisadas.

4.2 Índice de acidez (IA)

De acordo com Ramos *et al*. (2017), para uma catálise homogênea em meio alcalino realizada com êxito, faz-se necessário que a matéria graxa utilizada tenha menos de 1% de acidez. Em outras palavras, o IA deve ser inferior a 1 mg $KOHg^{-1}$. A partir das análises realizadas, encontrou-se um valor de 0,1630 ± 0,0073 mg $KOHg^{-1}$ para o óleo de soja. Dessa forma, a matéria-prima mostrou-se adequada para a produção do biodiesel pela rota homogênea alcalina.

Para o biodiesel, o limite do IA é definido pela Resolução ANP nº 45/2014, disponível no item 2.4 deste trabalho, que é de 0,5 mg KOH g^{-1}. Após a síntese, o biodiesel puro apresentou um valor de IA de 0,2752 ± 0,0063 mg KOH g^{-1} e de 0,4691 ± 0,0576 mg KOH g^{-1} após a aditivação com o óleo de girassol ozonizado. Sendo assim, ambos se mostraram de acordo com a norma exigida pela ANP.

A Tabela 3 mostra os valores do IA para cada amostra de biodiesel, tanto puro quanto aditivado, após o término do experimento gravimétrico. Esses valores correspondem às amostras que estiveram em contato com o aço 1020 e com o alumínio 6063, nas temperaturas estudadas.

Tabela 3 - Resultados de índices de acidez do biodiesel (puro e aditivado) em contato com cp´s de aço carbono 1020 e alumínio 6063, a Tamb e a 60°C, ao final do experimento de corrosão.

Temperatura		**Aço carbono 1020**	**Alumínio 6063**
°C	**Amostra**	**IA (mg KOHg^{-1})**	**IA (mg KOHg^{-1})**
60	BOZ	9,0154 ± 0,1563	9,2730 ± 0,1387
	BP	10,2165 ± 0,1545	9,9188 ± 0,1073
Tamb	BOZ	0,5842 ± 0,0851	0,5813 ± 0,0849
	BP	0,5150 ± 0,0813	0,5765 ± 0,0842

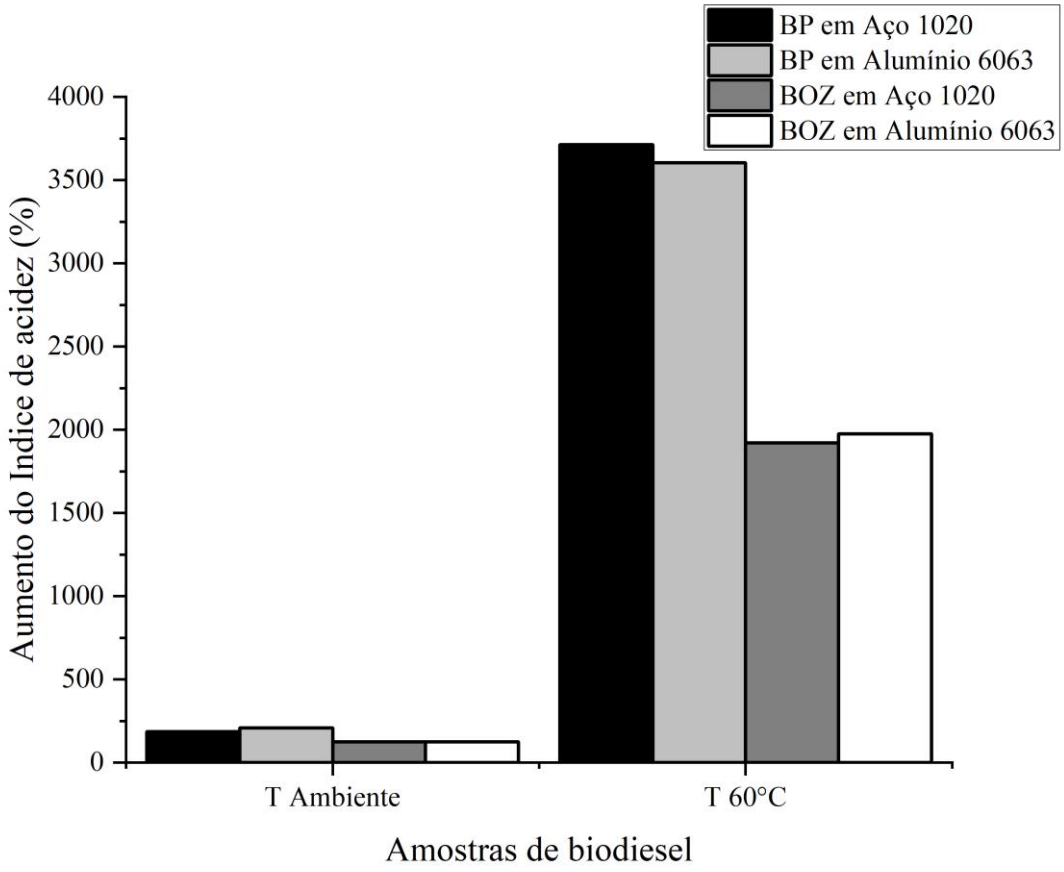
Fonte: Própria Autora.

Para o biodiesel puro, o menor valor observado foi para o que permaneceu à Tamb durante o experimento, seguindo a ordem em relação aos metais: Aço 1020 < Alumínio 6063. Para o biodiesel a 60°C, foi observado um aumento acentuado na acidez, com a seguinte ordem em relação aos metais: Alumínio 6063 < Aço 1020.

No caso do BOZ, verificou-se que, à Tamb, os valores foram menores e praticamente iguais para ambas as amostras que estiveram em contato tanto com o aço 1020 quanto com o alumínio 6063. Para o BOZ a 60°C, constata-se que os resultados foram consideravalemte elevados, um pouco menores do que os do BP, seguindo a ordem em relação aos metais: Aço 1020 < Alumínio 6063.

A Figura 9 apresenta o resultado comparativo do aumento percentual dos IA das amostras de biodiesel à Tamb e a 60°C, em contato com o aço 1020 e o alumínio 6063, ao final do experimento de corrosão, em comparação com o valor inicial do BP e BOZ.

Figura 9 – Resultados Comparativos do Aumento Percentual para o IA das Amostras de Biodiesel Puro e Aditivado à Temperatura Ambiente e a 60°C em Contato com Aço 1020 e Alumínio 6063.



Fonte: Própra Autora.

No caso do BP, foi observado um aumento médio de 198% para as amostras mantidas à Tamb, sendo o valor máximo observado na amostra em contato com o alumínio 6063. Para as amostras mantidas a 60°C, verificou-se um aumento médio de 3658%, sendo o valor máximo observado também na amostra em contato com o alumínio.

Em relação ao BOZ, constatou-se um aumento médio de 123,95% para as amostras mantidas à Tamb e de 1949,3% para as amostras mantidas a 60°C. Nota-se que, à Tamb, os valores foram praticamente os mesmos para as amostras em contato com ambos os metais. A 60°C, observou-se um aumento ligeiramente maior na amostra em contato com o alumínio 6063.

Abaixo podemos observar, na Tabela 4, o valor do aumento percentual para o IA de cada amostra.

Tabela 4 - Aumento Percentual do IA das Amostras de Biodiesel Puro e Aditivado à Temperatura Ambiente e a 60°C em Contato com Aço 1020 e Alumínio 6063.

Temperatura	Amostra	Aço carbono 1020	Alumínio 6063
		Aumento IA (%)	Aumento IA (%)
60	BOZ	1921,85	1976,76
	BP	3712,39	3604,21
Tamb	BOZ	124,00	123,90
	BP	187,13	209,48

Fonte: Própria Autora.

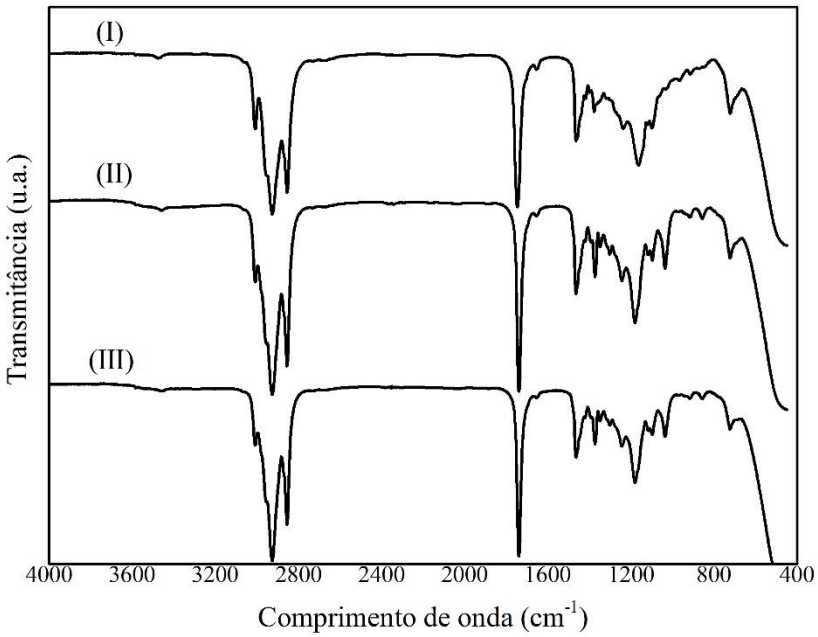
Os resultados obtidos indicam que o BOZ e o BP a Tamb permaneceram com valores de IA próximos. A 60°C, os valores de IA foram maiores para o BP, o que demonstra que o aditivo protege o biodiesel contra a deterioração causada pela formação de ácidos graxos livres.

4.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier

O espectro de infravermelho fornece informações sobre a estrutura química das moléculas analisadas, sendo que as vibrações das ligações entre os átomos de diferentes grupos funcionais ocorrem em regiões específicas do espectro de infravermelho, o que a torna uma análise bastante útil para a identificação dos grupos funcionais presentes nas moléculas (CONSTANTINO, 2004; PAVIA *et al*., 2008).

A análise de FTIR executada, para o óleo de soja, BP e a BOZ, antes do início do experimento gravimétrico, é exibida nas Figura 10.

Figura 10 - Espectro de FTIR para o óleo de soja (I), biodiesel puro (II) e aditivado (III).



Fonte: Própria Autora.

Os espectros de FTIR apresentam os grupos funcionais do óleo de soja utilizado, do BP e do BOZ, todos demonstram similaridades. Em 1300-1000 cm^{-1} têm-se bandas referentes ao estiramento do grupo C-O, picos assinalando duplas ligações em 3000 e 725 cm^{-1} e entre 1750-1735 cm^{-1} vê-se a banda de estiramento bem acentuada do grupo C=O, o que confirma se tratarem de substancias do grupo funcional éster (SILVERSTEIN et.al, 2019; YAAKOB *et al*.,2014).

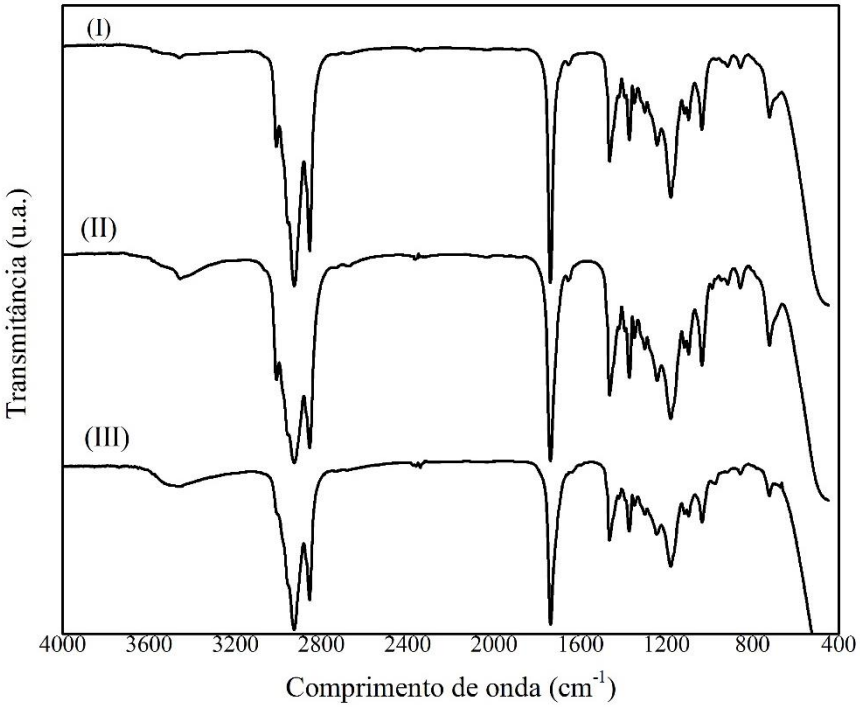
Apesar da semelhança entre os espectros, observa-se uma alteração na posição da banda correspondente à carbonila no espectro do biodiesel, onde a absorção ocorre em um comprimento de onda ligeiramente menor, a carbonila, no óleo de soja, absorve em aproximadamente 1746cm^{-1}, no biodiesel etílico de soja em 1735cm^{-1}. A modificação na região é atribuída à substituição de glicerol por radicais etóxi em ácidos graxos (ZAGONEL; PERALTA-ZAMORA; RAMOS, 2004).

A seguir, são apresentadas as análises realizadas após o experimento gravimétrico.

4.3.1 Biodiesel após experimento gravimétrico em contato com Placas de Alumínio 6063

Os espectros de FTIR para o biodiesel que permaneceu em contato com as placas de alumínio 6063, pode ser visualizado nas Figuras 11, para o BP, e 12, para o BOZ.

Figura 11 - Espectro de FTIR dos BP`s, no início (I) e após 1368h de experimento gravimétrico, em contato com placas de alumínio 6063 a Tamb (II) e a 60°C (III).



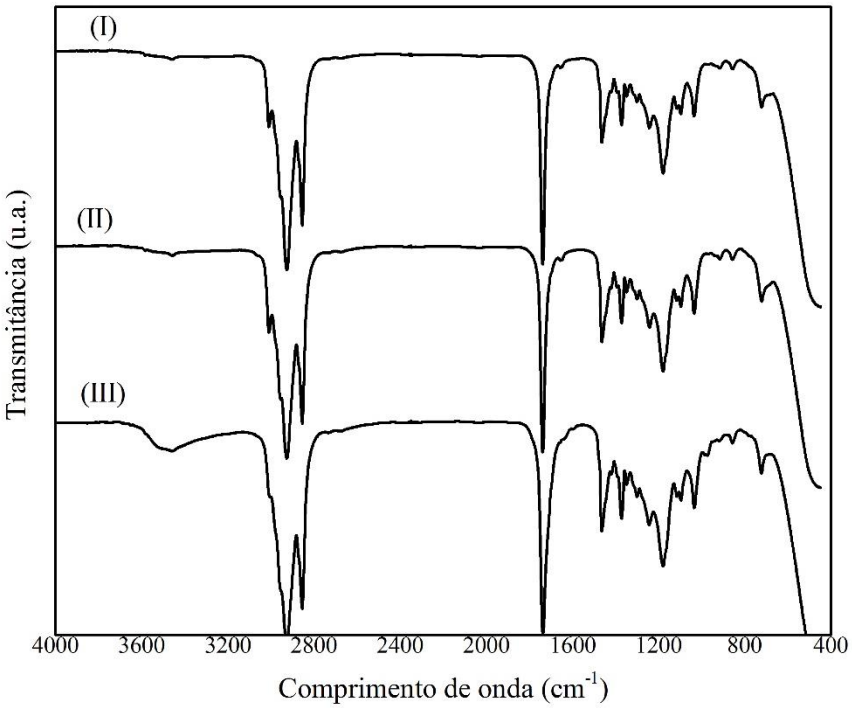
Fonte: Própria Autora.

Nos espectros do BP (Figura 11), observou-se os picos característicos de ésteres, semelhantes ao do biodiesel recém preparado (Figura 10). No entanto, é possível observar uma banda ampla em 3400-3600 cm-1, indicando a formação de produtos oxidativos contendo o grupo -OH, nos espectros dos biodieseis a Tamb e a 60°C, sendo essa formação mais evidente, no biodiesel que foi mantido a 60°C. Além disso, houve também uma diminuição nos picos de C=C em 3000 e 725 cm^{-1} no espectro do biodiesel a 60°C, sugerindo uma redução de insaturações na molécula, o que também é indicativo de um processo oxidativo (NEUANA *et al*., 2020; SILVERSTEIN *et al*., 1972; YAAKOB *et al*., 2014).

O mesmo padrão é observado na Figura 11 é visto, também para o BOZ a 60°C (Figura 12), onde é visível a banda correspondente à formação de produtos contendo -OH.

.

Figura 12 - Espectro de FTIR dos BOZ´s, no início (I) e após 1368h de experimento gravimétrico, em contato com placas de alumínio 6063 a Tamb (II) e a 60°C (III).



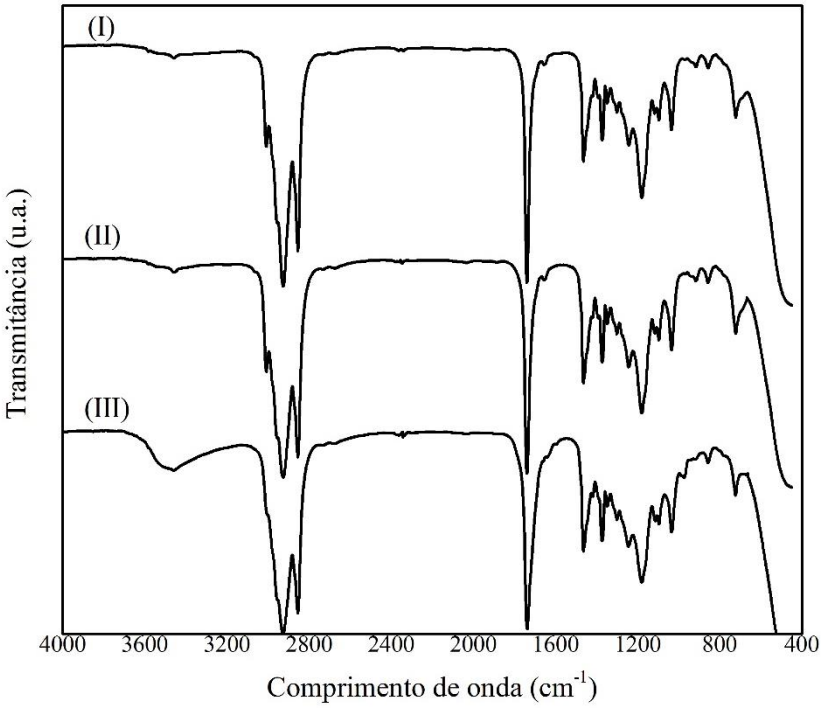
Fonte: Própria Autora.

Os resultados mostram que o BOZ, quanto mantido a Tamb em contato com a placa de alumínio, sofre pouca degradação, indicando que o aditivo protege o biocombustível, corroborando com os resultados obtidos de IA.

4.3.2 Biodiesel após experimento gravimétrico em contato com Placas de Aço 1020

A análise por espectroscopia FTIR do biodiesel em contato com as placas de aço carbono 1020 é apresentada nas Figuras 13 e 14, correspondendo à amostra de BP e à amostra de BOZ, respectivamente.

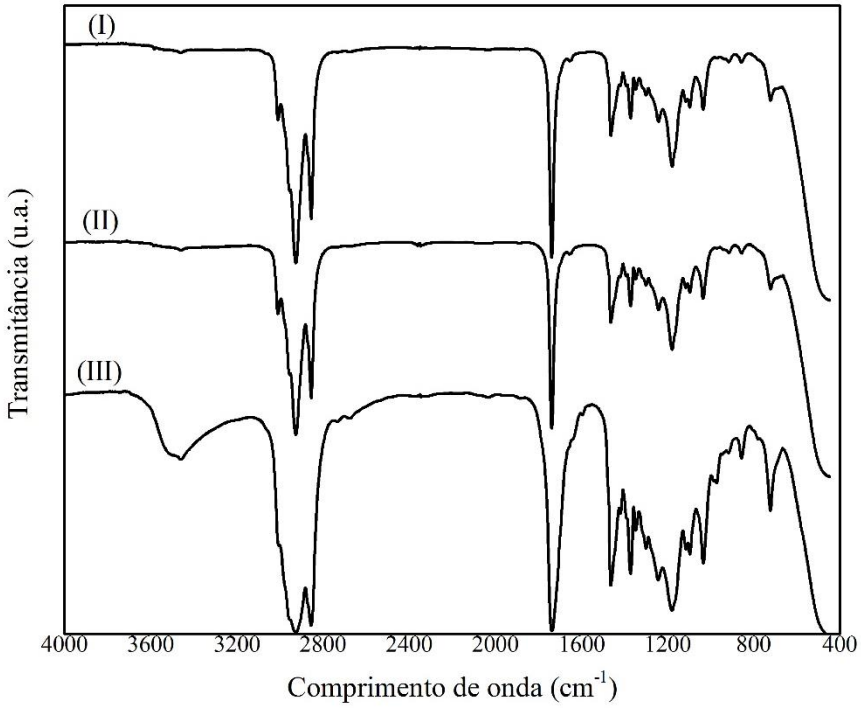
Figura 13 - Espectro de FTIR dos BP´s, no início (I) e após 1368h de experimento gravimétrico, em contato com placas de aço carbono 1020 a Tamb (II) e a 60°C (III).



Fonte: Própria Autora.

Assim como na condição dos biodieseis em contato com alumínio 6063, a Figura 13 apresenta os espectros com os picos característicos dos ésteres e a característica do grupo -OH em 3400-3600 cm^{-1} para o BP a 60°C. O mesmo padrão é observado para o BOZ a mesma temperatura, conforme mostrado nos espectros da Figura 14.

Figura 14 - Espectro de FTIR dos BOZ´s, no início (I) e após 1368h de experimento gravimétrico, em contato com placas de aço carbono 1020 a Tamb (II) e a 60°C (III).



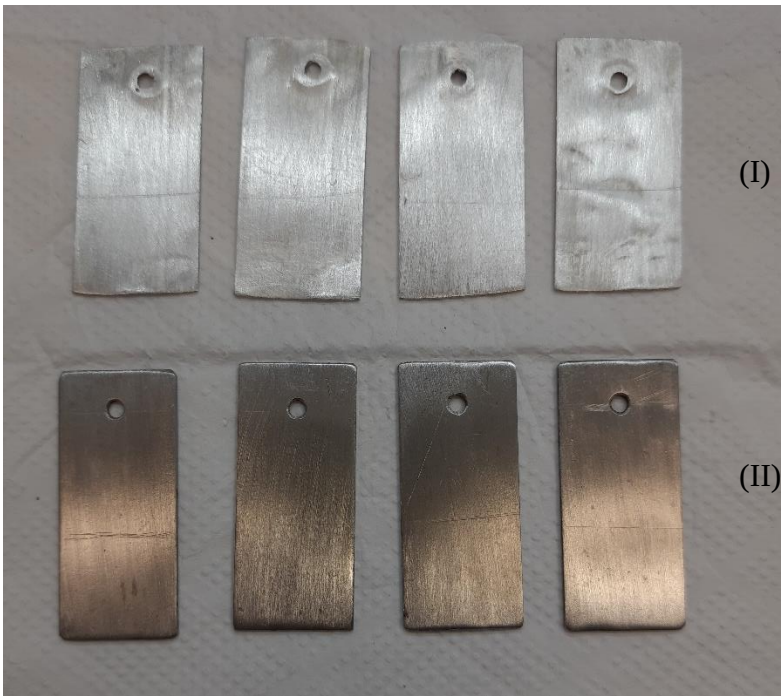
Fonte: Própria Autora.

Ao comparar os espectros dos biodieseis, tanto BP e BOZ, observa-se a maior degradação das amostras submetidas a 60°C. Os resultados de FTIR, corroboram com os resultados de IA.

4.4 Experimento Gravimétrico

Para avaliar a corrosividade do biodiesel, por experimento gravimétrico, foram utilizadas placas de aço carbono SAE1020 e de liga de alumínio AA6063, previamente lixadas, limpas e pesadas, conforme Figura 15.

Figura 15 - Placas de alumínio (I) e aço carbono 1020 (II) para experimento gravimétrico.

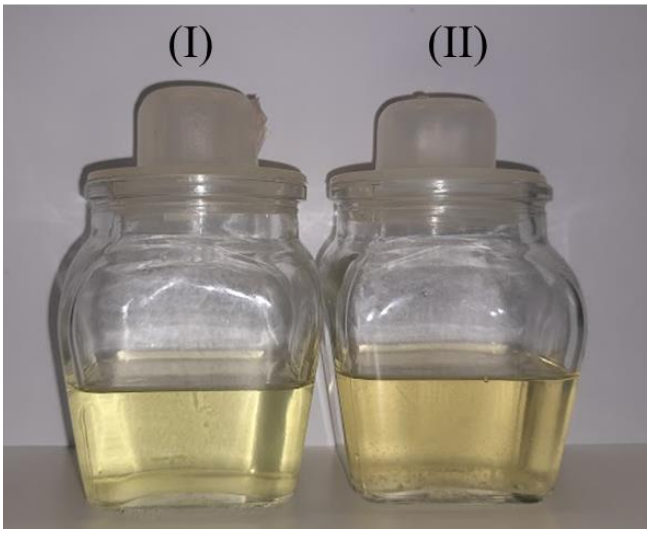


Fonte: Própria Autora

Cada cp foi identificado e colocado em contato com BP e BOZ, para serem armazenados. Os experimentos gravimétricos foram realizados a Tamb e a 60°C, seguindo as normas ASTM G1-03 e G31. Os cp´s foram pesados nos seguintes intervalos de tempo: 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1032h, 1176h e finalizando após 1368h a partir do início do experimento.

A aparência inicial do biodiesel pode ser observada na Figura 16, apresentando uma coloração amarelo claro e aspecto límpido para ambos os biodieseis, BP e BOZ.

Figura 16 - Fotografia do BP (I) e do BOZ (II) para realização do experimento gravimétrico.

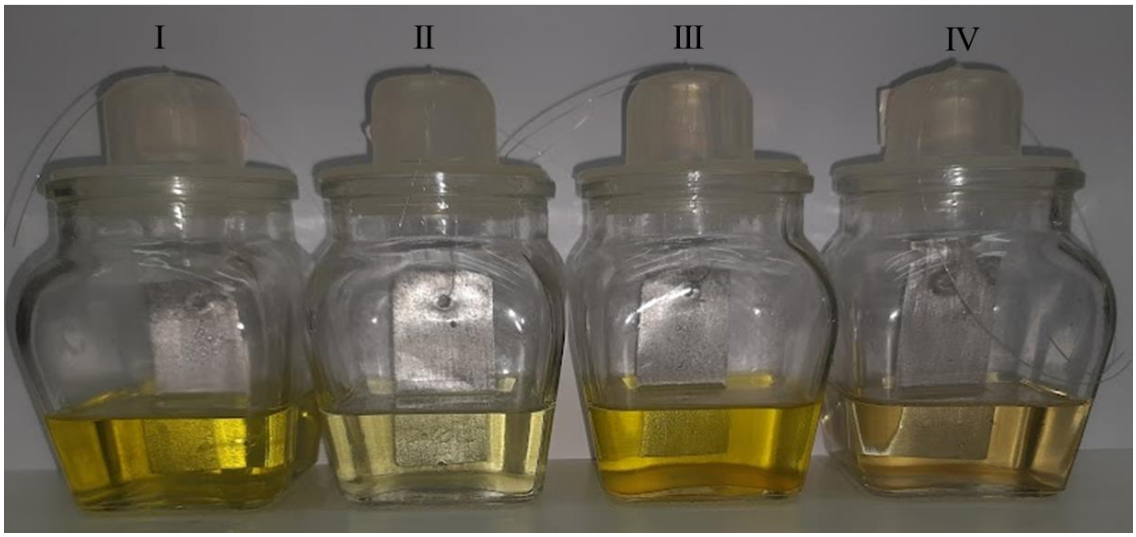


Fonte: Própria Autora.

4.4.1 Biodiesel em contato com as placas de alumínio.

Na Figura 17, apresentam-se as imagens dos sistemas experimentais no início e no final do experimento gravimétrico.

Figura 17 - Fotografias do BP a 60°C (I), BP a Tamb (II), BOZ a 60°C (II) e BOZ a Tamb, após 1368h em contato com cp´s de alumínio 6063.



Fonte: Própria Autora.

De acordo com a Figura 17, é possível observar uma alteração na coloração do biodiesel nos frascos expostos a 60°C. Nos casos em que os biodieseis foram mantidos em Tamb, BOZ e BP mantiveram a aparência inicial, conforme ilustrado na Figura 16. As imagens mostram que os biodieseis mantidos a 60° C sofreram maior degradação, corroborando com os resultados de IA, onde os valores encontrados nas amostras a 60°C chegaram a aproximadamente 10 mgKOHg-1 e a Tamb não passaram de 0,6 $mgKOHg^{-1}$.

A Tabela 5 exibe a massa das placas de alumínio, que ficaram em contato com o biodiesel com e sem aditivo, ao longo de todo o experimento gravimétrico.

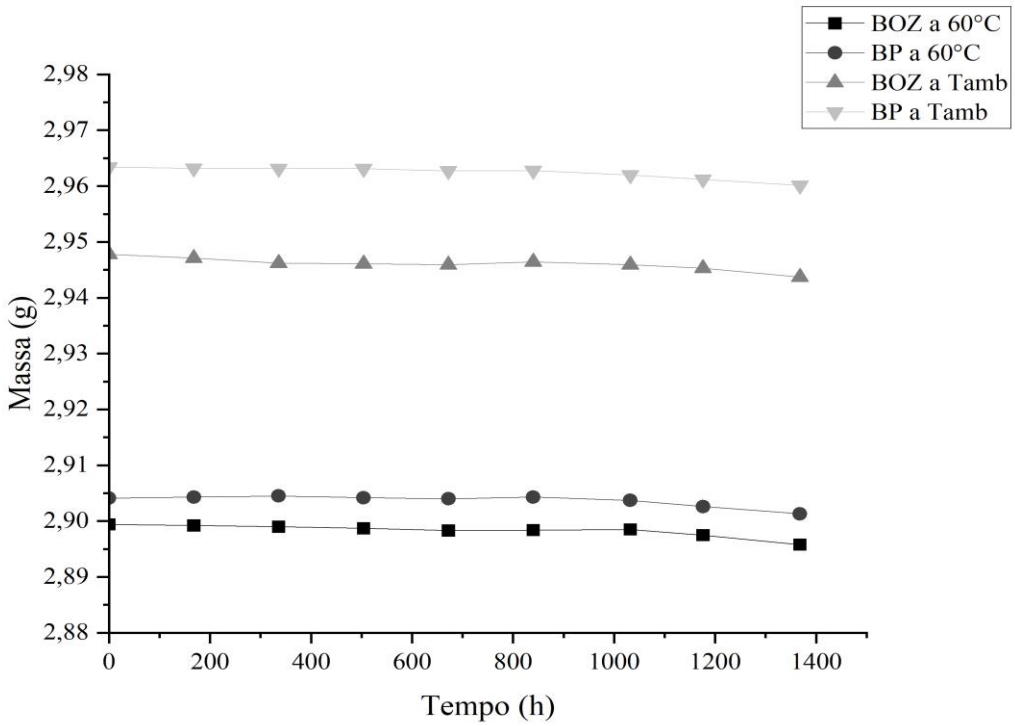
Tabela 5 - Variação da massa das placas de alumínio imersas em biodiesel a temperatura ambiente e a 60°C durante o experimento gravimétrico.

Temperatura °C	Ambiente		60	
Tempo (h)	BP	BOZ	BP	BOZ
	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)
0	2,9634	2,9041	2,9478	2,8994
168	2,9632	2,9043	2,9471	2,8992
336	2,9631	2,9045	2,9462	2,8990
504	2,9631	2,9042	2,9461	2,8987
672	2,9627	2,9040	2,9459	2,8983
840	2,9628	2,9043	2,9464	2,8984
1032	2,9620	2,9037	2,9459	2,8985
1176	2,9612	2,9026	2,9453	2,8975
1368	2,9601	2,9013	2,9437	2,8958

Fonte: Própria Autora

Na Figura 18, é possível observar a variação da massa ao longo do experimento nas placas de alumínio em contato com o BP e BOZ, tanto à Tamb quanto a 60°C.

Figura 18 - Variação da massa das placas de alumínio durante todo experimento gravimétrico



Fonte: Própria Autora.

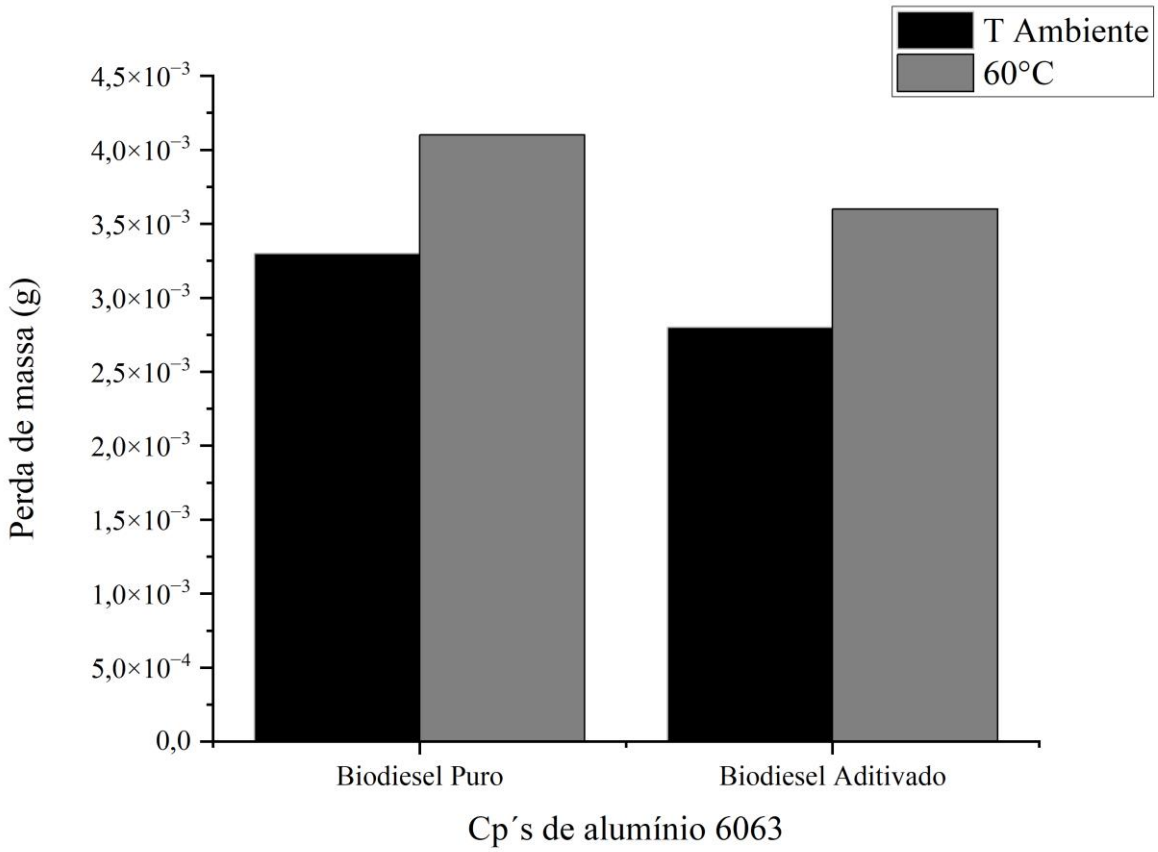
Conforme a Tabela 5, observa-se que a massa do cp em contato com o BP, mantido à Tamb, permaneceu inalterada até 672h de experimento. Houve variações apenas na última casa decimal, mas devido à incerteza desse dígito, ele foi desconsiderado. Nesse ponto, ocorreu uma perda de massa de 0,034%, que se estendeu para uma perda de 0,101% ao final do experimento. Para o cp mantido a 60°C, uma quantidade equivalente de massa foi perdida, porém em 336h, resultando em uma perda de 0,136% ao término do experimento.

No caso dos cp´s em contato com o BOZ à Tamb e a 60°C, a mesma quantidade inicial de massa foi perdida em 1032h e 504h, respectivamente, chegando a 0,103% ao final do experimento, para o mantido à Tamb, e a 0,138%, para o mantido a 60°C.

No experimento gravimétrico, nos cp's de alumínio submerso em BOZ a Tamb, verifica-se uma menor perda de massa (Figura 19). A perda de massa segue a seguinte ordem: BP a 60º C > BOZ a 60ºC > BP a Tamb > BOZ a Tamb. Observa-se também que nas duas condições de temperatura estudadas, a perda de massa foi menor em presença do aditivo. Além disso, nota-se que a temperatura exerce influência na degradação do metal em

contato com o biodiesel, pois os corpos de prova mantidos a 60°C apresentaram uma maior perda de massa.

Figura 19 - Resultados de perda de massa percentual, dos cp's de alumínio 6063 em contato com biodiesel puro e aditivado a Tamb e a 60°C.



Fonte: Própria Autora.

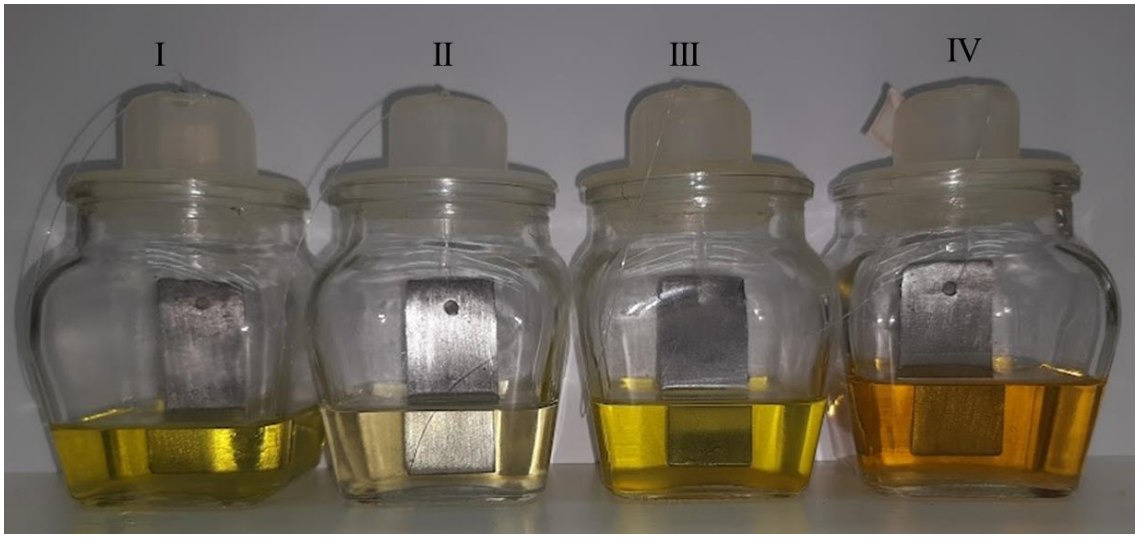
4.4.2 Biodiesel em contato com placas de Aço carbono 1020

As imagens obtidas após o experimento realizado nos cp de aço 1020 são apresentadas na Figura 20.

Para o BP é possível verificar que houve uma alteração na aparência do biodiesel em ambos os casos, tendo sido mais evidente no que se manteve a Tamb. Nesse caso a temperatura de 60ºC foi um fator determinante para a preservação do biodiesel. No caso do BOZ, a Tamb a aparência original foi preservada e a 60°C pode-se notar a uma evidente alteração na coloração da substância.

A análise visual do biodiesel revela que a temperatura de 60°C resulta em maior degradação para o BP e BOZ, como pode ser observado nos resultados do IA. Além disso, a observação da coloração do BP em Tamb revela uma alteração mais pronunciada, o que indica que altas temperaturas, quando em contato com o aço, contribuem para preservar a coloração original do biodiesel.

Figura 20 - Fotografias do BOZ a 60°C (I), BOZ a Tamb (II), BP a 60°C (III) e BP a Tamb (IV), após 1368h em contato com cp´s de aço carbono 1020.



Fonte: Própria Autora.

Pode-se observar, na Tabela 6, a variação das massas das placas de aço carbono 1020, utilizadas nesse experimento.

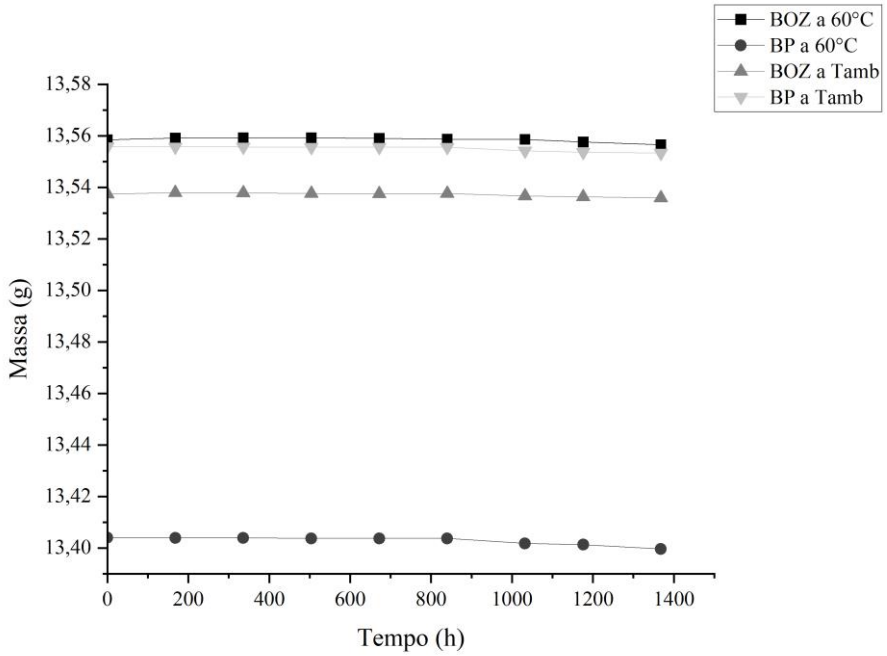
Tabela 6 - Variação da massa das placas de aço 1020 imersas em biodiesel a Tamb e a 60°C durante o experimento gravimétrico.

Temperatura °C	Ambiente		60	
Tempo (h)	BP Peso (g)	BOZ Peso (g)	BP Peso (g)	BOZ Peso (g)
0	13,5558	13,4040	13,5374	13,5595
168	13,5557	13,4039	13,5379	13,5591
336	13,5557	13,4039	13,5378	13,5592
504	13,5556	13,4037	13,5376	13,5592
672	13,5556	13,4037	13,5375	13,5590
840	13,5556	13,4037	13,5376	13,5587
1032	13,5542	13,4018	13,5366	13,5586
1176	13,5536	13,4013	13,5363	13,5576
1368	13,5533	13,3996	13,5359	13,5565

Fonte: Própria Autora.

Na Figura 21, é evidenciada a alteração da massa ao longo do experimento nas placas de alumínio em contato com o biodiesel convencional e modificado, tanto em condições de Tamb como a 60°C.

Figura 21 - Variação da massa das placas de aço 1020 durante todo experimento gravimétrico

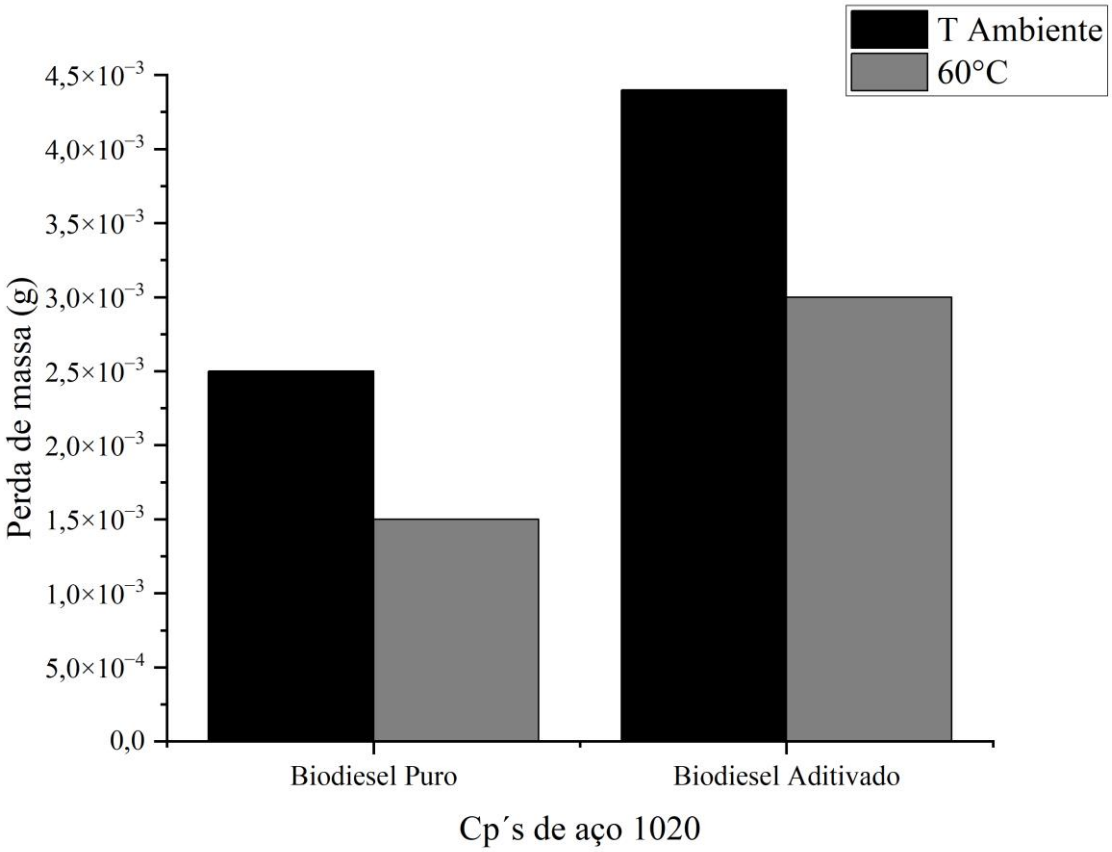


Fonte: Própria Autora

Para os cp´s de aço 1020 que permaneceram em contato com o BP a Tamb e a 60°C, foi observado o início da perda de massa em 1032h, com uma perda de 0,007%, a última casa decimal foi igualmente desconsiderada. Ao final do experimento, a perda de massa atingiu 0,015% e 0,008%, respectivamente. A mesma quantidade de massa foi perdida pelos cp´s em contato com BOZ, nas duas temperaturas estudas, em 1032h para o cp a Tamb e em 804h para o cp a 60°C chegando a uma perda de massa de 0,037% e 0,022%, respectivamente, ao final do experimento.

Para o aço, observa-se que, no experimento gravimétrico, o cp submerso em BP a 60°C perde uma menor quantidade de massa (Figura 22), o que demonstra que há um maior ataque corrosivo do aditivo sobre a superfície do metal. Observa-se também, que a presença do aditivo influencia no aumento da perda de massa. A perda de massa segue a seguinte ordem: BOZ a Tamb > BOZ a 60ºC > BP a Tamb > BP a 60°C.

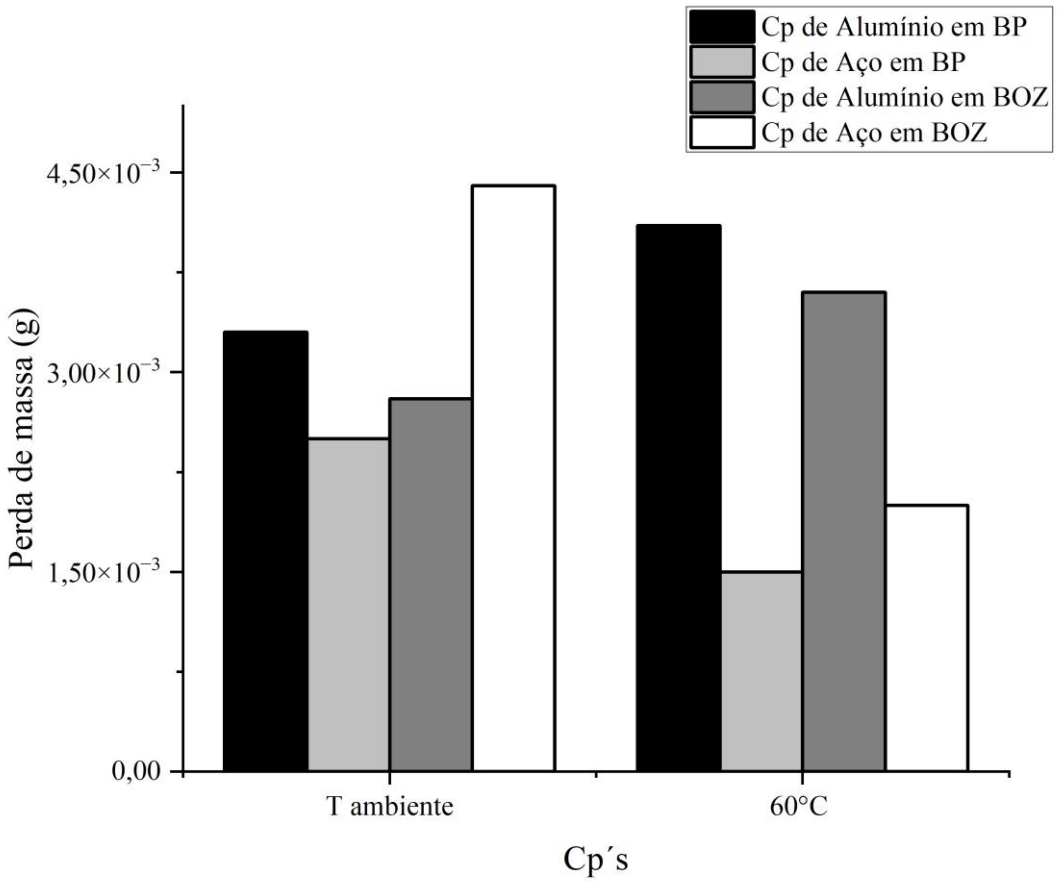
Figura 22 - Dados da perda de massa, dos cp's de aço 1020 em contato com biodiesel puro e aditivado a temperatura ambiente e a 60°C.



Fonte: Própria Autora

Com o objetivo de realizar uma comparação entre o comportamento dos cp de aço 1020 e alumínio, a Figura 23 apresenta uma análise comparativa da perda de massa, números absolutos, de ambos os metais em todas as condições experimentais aplicadas.

Figura 23 - Resultados comparativos da Perda de Massa entre Placas de Aço 1020 e Alumínio 6063 ao Final do Experimento Gravimétrico sob as Condições Experimentais Empregadas.



Fonte: Própria Autora.

O resultado geral do experimento gravimétrico indica que o cp de aço em contato com BOZ a Tamb, apresentou maior perda de massa (Figura 23). O aumento da temperatura causa degradação nos cp´s de alumínio, enquanto que os de aço sofrem menor degradação a Tamb. O aditivo estudado causa menor perda de massa nos cp de alumínio a Tamb. A ordem decrescente de perda de massa, entre os cp´s, é a seguinte: cp de aço em BOZ a Tamb > cp de alumínio em BP a 60°C > cp de alumínio em BOZ a 60°C > cp de alumínio em BP a Tamb > cp de aluminio em BOZ a Tamb > cp de aço em BP a Tamb > cp de aço em BOZ a 60°C > cp de aço em BP a 60°C

Ao comparar o comportamento do alumínio 6063 e do aço carbono 1020 em relação ao biodiesel puro e aditivado, observa-se que o aço apresenta uma menor perda de massa que o alumínio, exceto quando em contato com o biodiesel aditivado a Tamb. Estudos anteriores têm demonstrado que o aço carbono é bastante estável em relação ao biodiesel puro, com perda de massa mínima ou nula quando em contato com essa substância (FERNANDES; FERREIRA; SILVA, 2022; FERNANDES *et al*., 2013). No entanto, neste estudo, o contato com o biodiesel aditivado aumenta a perda de massa do aço carbono, indicando que o aditivo provoca maior corrosão nesse material a Tamb.

Esses resultados indicam que o melhor material para a fabricação de peças de motores diesel dentre os estudados a Tamb, é o alumínio. Porém, a 60°C tanto o alumínio quanto o aço podem ser utilizados. Vale ressaltar que a literatura não apresenta estudos envolvendo ensaio gravimétrico com óleo de girassol ozonizado como aditivo para o biodiesel.

4.4.3 Taxa de Corrosão e Eficiência de Inibição

A partir dos dados obtidos no experimento gravimétrico e utilizando as equações 2 e 3 do item 3.6.1, foram calculadas as taxas de corrosão (Tc) e eficiência de inibição (Ef) em diferentes condições de temperatura, para o biodiesel de soja puro e aditivado em contato com as placas de alumínio e aço 1020, vistos na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados para taxa de corrosão (Tc) e eficiência de inibição (Ef) calculadas para as placas de aço 1020 e alumínio com os valores obtidos no experimento gravimétrico.

Temperatura	**Amostra**	**Alumínio 6063**		**Aço carbono 1020**	
		Tc ($gcm^{-2}h^{-1}$).10^{-7}	**Ef (%)**	**Tc ($gcm^{-2}h^{-1}$).10^{-7}**	**Ef (%)**
60	BOZ	2,08	12,20	1,16	-33,3
	BP	2,37		0,87	
Ambiente	BOZ	1,62	15,20	2,54	-76,4
	BP	1,91		1,44	

Fonte: Própria Autora

O óleo de girassol ozonizado tem sido objeto de estudo como aditivo inibidor de cristalização para o biodiesel (DÜZENLİ; ACAROGLU, 2020; SORIANO; MIGO;

MATSUMARA, 2006). No entanto, ao avaliar sua ação corrosiva em termos de taxa de corrosão e eficiência de inibição, conforme apresentado na Tabela 7 observa-se o seguinte:

Para o CP de alumínio, a taxa de corrosão a 60°C foi menor quando em contato com o BOZ do que com o BP. O mesmo padrão foi observado nas condições de Tamb. Em relação à taxa de corrosão do aço carbono, ocorreu o oposto, sendo menor quando em contato com o BP em ambas as condições de temperatura estudadas."

Para o cp de alumínio, a Tc a 60°C foi menor quando em contato com o BOZ do que com o BP. O mesmo padrão foi observado nas condições de Tamb. Em relação à Tc do aço carbono, ocorreu o oposto, sendo menor quando em contato com o BP em ambas as condições de temperatura estudadas.

No que diz respeito à Ef, nos cp´s de alumínio 6063, verificou-se maior valor a Tamb, enquanto que para o aço carbono 1020, foi maior a 60°C. Para o aço, os valores de Ef foram negativos nas temperaturas estudadas. Os valores negativos para a Ef indicam a baixa proteção que o aditivo proporciona, como observado no experimento gravimétrico.

4.4.4 Energia de Ativação

Para investigar o efeito do aumento da temperatura na taxa de corrosão do alumínio 6063 e do aço carbono 1020, calculou-se a energia de ativação utilizando a equação de Arrhenius, Equação 4.

Os resultados e os valores de energia de ativação para os biodieseis puro e aditivados em interação com as placas de alumínio 6063 e aço carbono 1020 são apresentados na Tabela 8, de acordo com a Equação 4 mencionada no item 3.6.2.

Tabela 8 - Resultados par a Energia de ativação (Ea) para as placas de alumínio 6063 e aço carbono 1020 em relação a temperatura ambiente e a 60°C.

	E_a (KJ/mol)	
Amostra	Alumínio 6063	Aço carbono 1020
BP	5,08	-11,87
BOZ	5,89	-18,47

Fonte: Própria Autora.

Com base nos dados da Tabela 8, destaca-se que, para o alumínio, a Ea foi maior no BOZ, indicando maior facilidade para a reação de corrosão ocorrer com aumento da temperatura no cp em contato com o BP. Para o aço carbono, valores negativos de Ea foram observados tanto no BP quanto no BOZ, sendo maior para o cp em contato com BP.

Os resultados revelam que o cp de alumínio em contato com o BOZ requer maior energia para iniciar a reação de corrosão, com o aumento da temperatura, visto que a Ea foi maior nessa condição. Por outro lado, o aço em contato com o BOZ, quando há aumento na temperatura, demanda menos energia para sua superfície sofrer corrosão. Os valores negativos sugerem que o aumento da temperatura reduz o valor da Tc do aço carbono 1020 em contato com ambas amostras de biodieseis, BOZ e BP. Esses resultados estão alinhados com o experimento gravimétrico.

4.5 Caracterização das placas de alumínio 6063 e aço carbono 1020, após experimento gravimétrico.

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

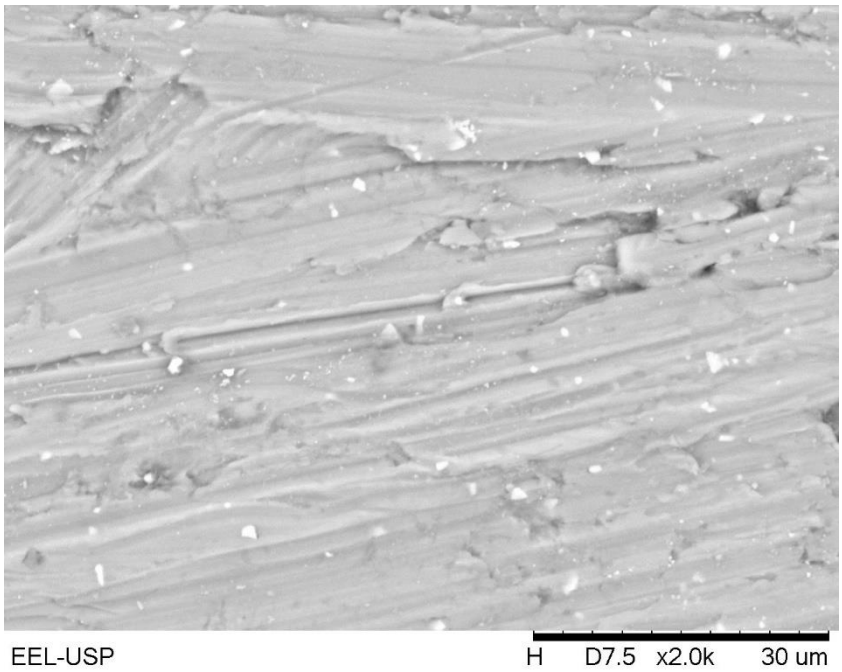
Foram conduzidas análises por MEV a fim de investigar a morfologia da superfície do metal, tanto antes quanto após a realização do experimento gravimétrico. Foram feitas também análise elementar por EDS para determinar a composição elementar da superfície. As amostras foram analisadas em três regiões distintas: aquela que esteve submersa no biodiesel puro ou aditivado, a região de interface onde foi marcado o nível de imersão da placa, e a região que não manteve contato com a substância de estudo, denominada como "não submersa".

4.5.1.1 MEV e EDS para as placas de alumínio 6063

4.5.1.1.1 Placa de alumínio padrão, após tratamento químico e mecânico para o experimento gravimétrico

Na Figura 24, é possível observar a superfície do alumínio apresentando apenas ranhuras resultantes do processo de lixamento realizado.

Figura 24 - Micrografia da placa de alumínio 6063 padrão.



Fonte: Própria Autora

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise elementar realizada, através de EDS, evidenciando a presença dos elementos alumínio (73,047%), carbono (21,175%) e oxigênio (5,778%). A presença de oxigênio indica a formação de óxido de alumínio, um processo natural que ocorre com o metal.

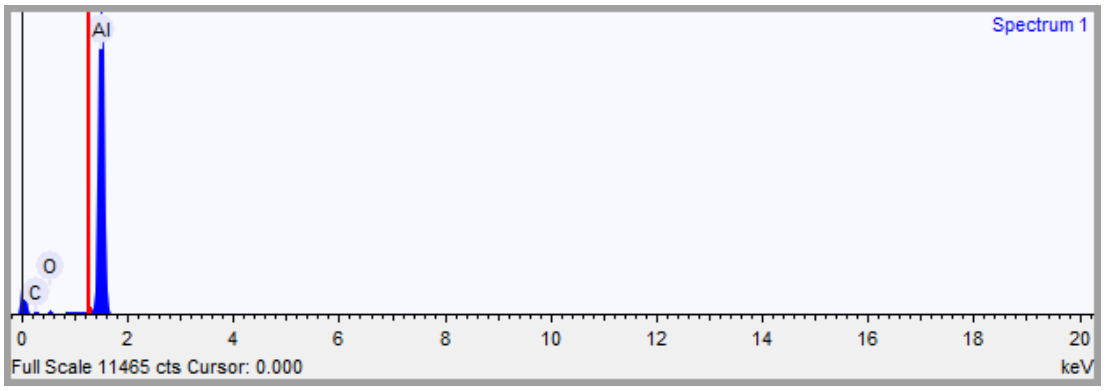
Tabela 9 - Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de alumínio 6063 padrão.

Elemento	% mássica
Carbono	21,175
Oxigênio	5,778
Alumínio	73,047

Fonte: Própria Autora

A Figura 25 exibe o espectro de EDS realizado na superfície do cp de alumínio 6063 padrão.

Figura 25: Espectro de EDS da placa de alumínio 6063 padrão.



Fonte: Própria Autora.

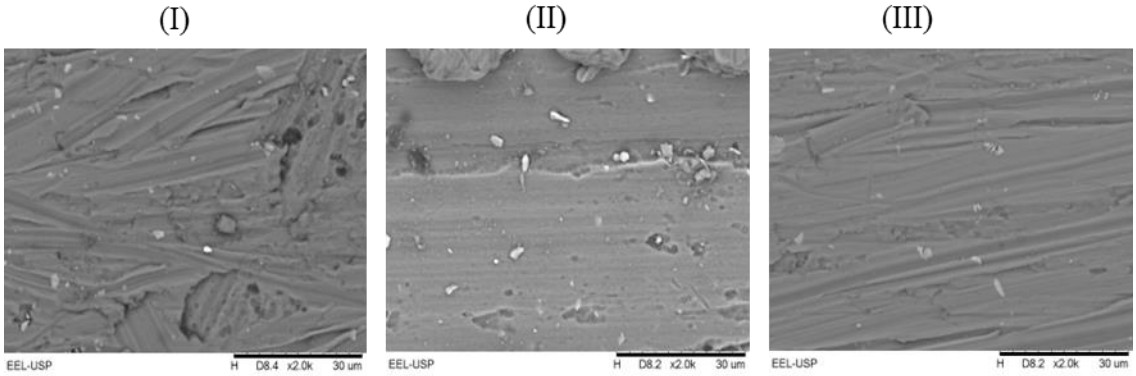
Foram detectados os elementos carbono e oxigênio na superfície do alumínio padrão, o que pode ser explicado pela exposição do metal ao ar, ocasionando reações com o oxigênio e formação de óxidos metálicos, bem como pela absorção de contaminantes orgânicos (HU *et al*., 2012).

4.5.1.1.2 Placas de alumínio 6063 imersas em biodiesel a temperatura ambiente

a) Biodiesel Puro;

A Figura 26 exibe as imagens de MEV realizadas na superfície do cp de alumínio em contato com BP a Tamb por 1368h.

Figura 26 - Micrografia da placa de alumínio 6063, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a Tamb com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria Autora.

Na Figura 26 (I), observa-se a presença de manchas escuras, indicativas de depósitos de biodiesel. Ao analisar os resultados do EDS na Tabela 10, verifica-se a presença dos elementos carbono (31,42%), indicativo do aumento da concentração de matéria orgânica, oxigênio (4,37%) e alumínio (63,83%).

Na região de interface (Figura 26 II), observa-se desgaste proveniente da ranhura feita no metal, assim como algumas manchas escuras, indicando possíveis depósitos de biodiesel. Resultados do EDS mostram um aumento considerável na quantidade de oxigênio (9,42%), indicando a ocorrência de maior processo oxidativo nessa região.

Por outro lado, a região não submersa, Figura 26 (III), apresentou uma aparência homogênea, apenas com as marcas de lixamento. A análise do EDS indica a presença de carbono (26,37%), oxigênio (3,60%), alumínio (69,03) e magnésio (0,43%), o que caracteriza que o metal nessa região não sofreu alteração já que a quantidade de elementos detectados está próxima as do metal padrão.

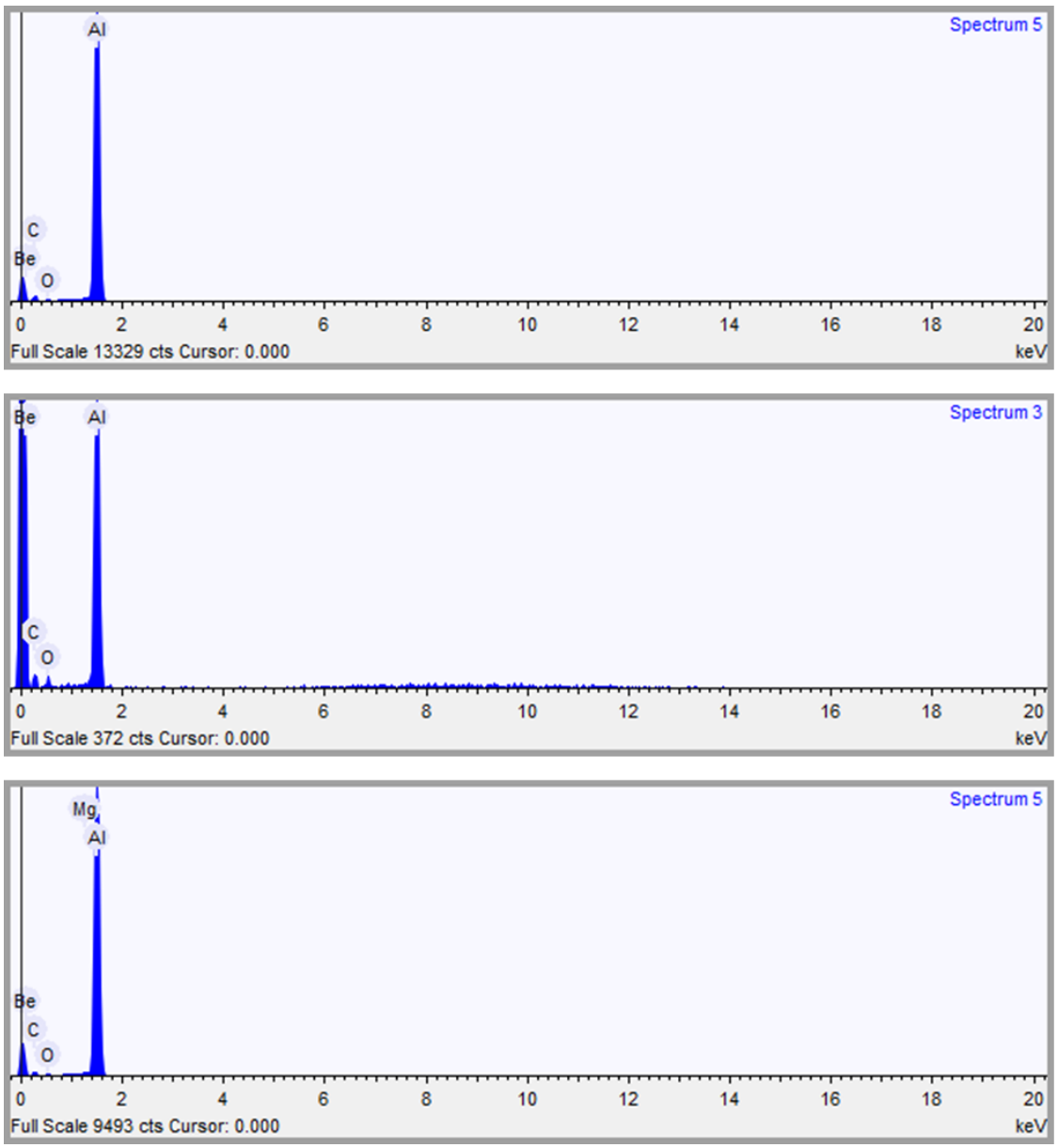
Tabela 10 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de alumínio 6063, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BP a Tamb.

Região	**Elemento (% mássica)**			
	C	O	Al	Mg
(I)	31,42	4,37	63,83	ND
(II)	47,68	9,42	42,89	ND
(III)	26,37	3,60	69,03	0,43

Fonte: Própria Autora.

Na Figura 27, pode se verificar o espectro de EDS, onde na Figura 25 (II) observa-se o aumento da quantidade de oxigênio.

Figura 27 - Espectro de EDS da placa de aluminio, nas regioes submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a Tamb.

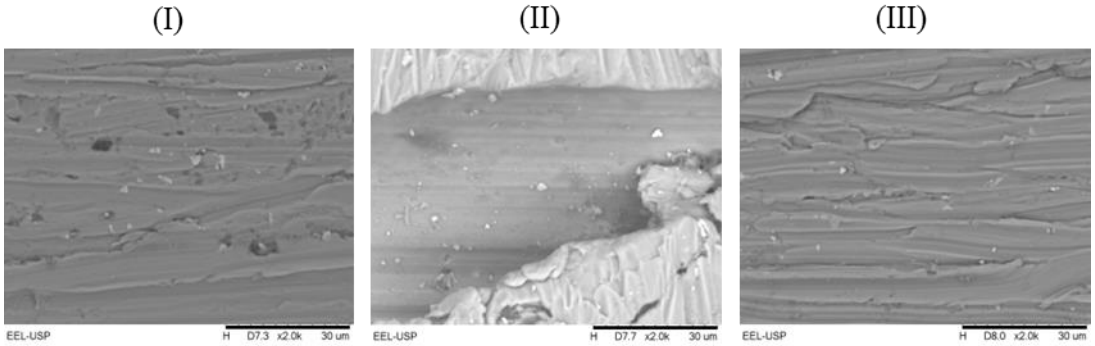


Fonte: Própria Autora.

b) Biodiesel Aditivado com óleo de girassol ozonizado.

A Figura 28 apresenta as imagens de MEV obtidas para o alumínio 6063 em contato com o biodiesel aditivado a temperatura ambiente por 1368h.

Figura 28 - Micrografia da placa de alumínio 6063, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a Tamb com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria Autora.

A Figura 28 (I) exibe a imagem da região submersa, na qual pode-se observar a ausência de desgaste. Assim como no caso do alumínio em contato com o BP, são observadas algumas manchas escuras indicando a deposição do biodiesel. Os resultados da análise por EDS (Tabela 11) demonstram que as quantidades de carbono (16,87), oxigênio (4,22%) e alumínio (78,57%)

Na região da interface (Figura 26 - II), é possível visualizar o desgaste proveniente da marcação realizada no cp, e manchas escuras de depósitos de biodiesel. Houve um aumento na quantidade de oxigênio (6,00%) e carbono (25,76%) em relação às outras regiões, indicativo de processos oxidativos.

A região não submersa pode ser observada na Figura 26 (III), na qual é perceptível uma superfície uniforme, apenas com as ranhuras provenientes do lixamento. Os resultados da análise por EDS revelaram uma baixa quantidade de oxigênio (3,65%) e carbono (11,51%).

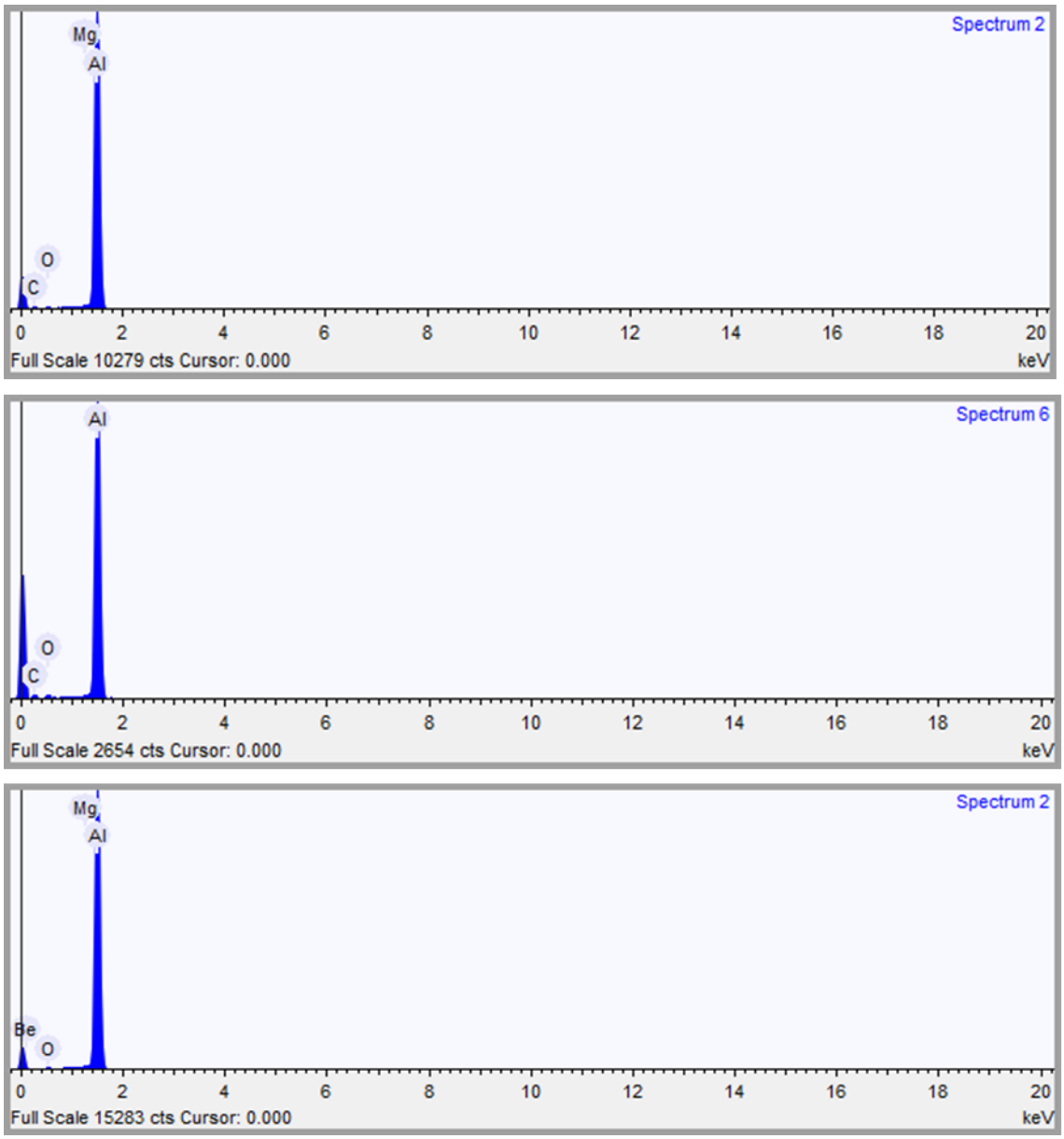
Tabela 11 - Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de alumínio 6063, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BOZ a Tamb.

Região	**Elemento (% mássica)**			
	C	O	Al	Mg
(I)	16,87	4,22	78,57	0,34
(II)	25,76	6	68,23	ND
(III)	11,51	3,65	84,35	0,48

Fonte: Própria Autora.

A Figura 29 mostra o espectro de EDS realizado confirmando a maior quantidade de carbono e oxigênio da região de interface.

Figura 29 - Espectro de EDS da placa de alumínio, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a Tamb.



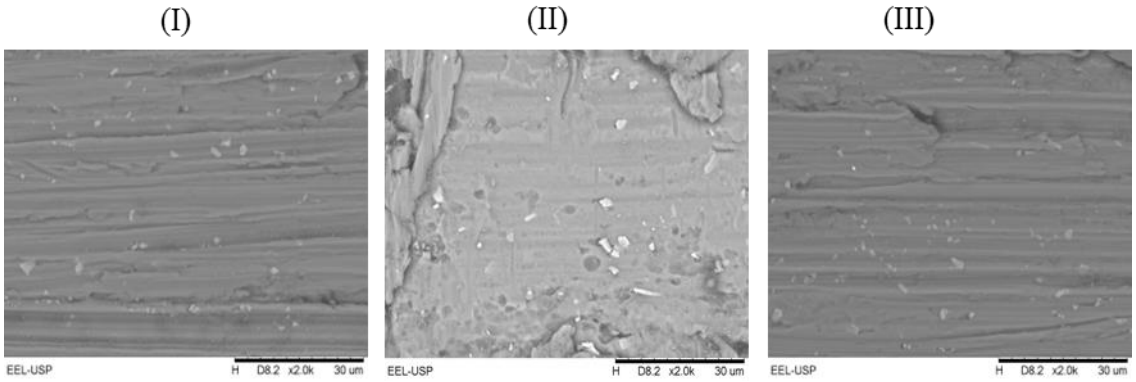
Fonte: Própria Autora.

4.5.1.1.3 Placas de alumínio 6063 imersas em biodiesel a 60°C

a) Biodiesel Puro;

Na Figura 30 pode-se observar as imagens de MEV para o alumínio em contato com o BP a 60°C por 1368h.

Figura 30 - Micrografia da placa de alumínio 6063, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a 60°C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria Autora.

Na Figura 30 (I) e 30 (III), observa-se a região submersa e não submersa, as quais apresentam morfologias análogas. Ambas exibem superfícies homogêneas e sem desgastes, exceto pelos efeitos do lixamento. Em relação aos resultados obtidos pela análise de EDS (Tabela 12), foram encontrados valores próximos para a composição das regiões. Na região (I), foram verificados teores de carbono (35,15%), oxigênio (5,17%) e alumínio (59,28%), enquanto na região (III) foram registrados teores de carbono (31,74%), oxigênio (4,37%) e alumínio (63,87%). Em ambos os casos a analise por EDS identificou uma pequena quantidade de Si, 0,40 e 0,57% respectivamente.

Para a região de interface, representada na Figura 30 (II), pode-se observar o desgaste proveniente da marcação da peça. A análise por EDS mostra que nessa região houve uma maior quantidade de oxigênio (7,81%) em comparação com as demais, indicando que pode haver um processo oxidativo mais intenso nessa área.

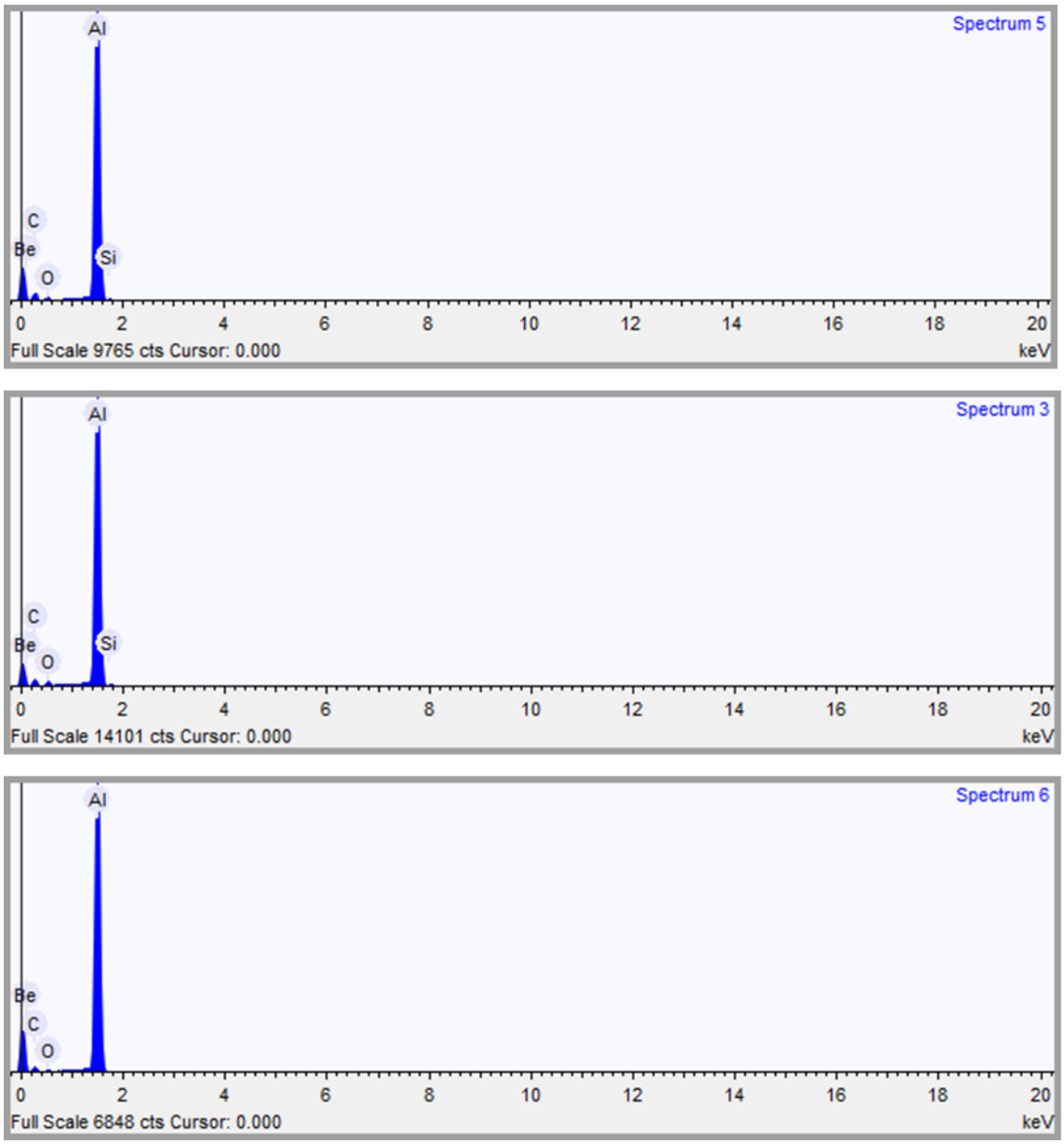
Tabela 12 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de alumínio 6063, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BP a 60°C.

Região	**Elemento (% mássica)**			
	C	O	Al	Si
(I)	35,15	5,17	59,28	0,4
(II)	31,1	7,81	60,51	0,57
(III)	31,74	4,37	63,87	ND

Fonte: Própria Autora.

A Figura 31 mostra os espectros de EDS para as regiões (I), (II) e (III). Onde pode se observar o aumento de oxigênio da região (III).

Figura 31 - Espectro de EDS da placa de alumínio, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a 60°C.

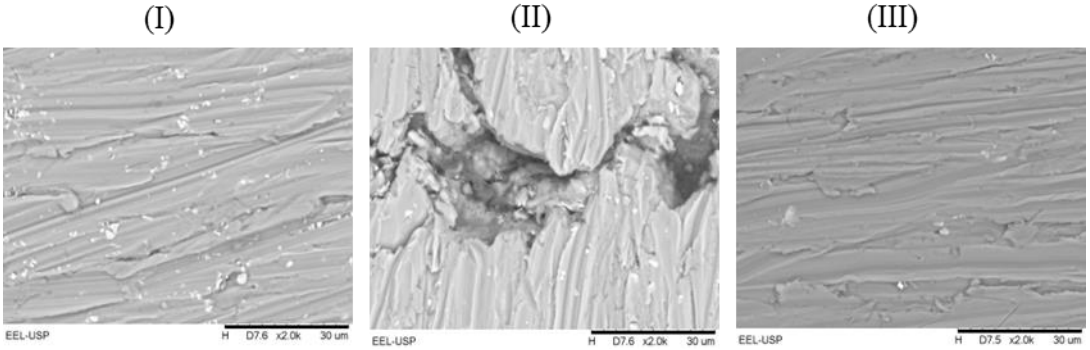


Fonte: Própria Autora.

b) Biodiesel Aditivado com óleo de girassol ozonizado.

A Figura 32 mostra as imagens de MEV para o alumínio 6063 em contato com BOZ a 60°C por 1368h.

Figura 32 - Micrografia da placa de alumínio 6063, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a 60°C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria Autora

Na Figura 32 (I) e 32 (III), é possível visualizar a região submersa e não submersa, com semelhanças na morfologia. Ambas apresentam superfícies homogêneas e sem desgastes, além daqueles causados pelo lixamento. A análise por EDS, apresentada na Tabela 13, também revela semelhanças na composição elementar. Na região (I), são encontrados carbono (10,63%), oxigênio (3,53%) e alumínio (84,34%), enquanto na região (III), são encontrados carbono (9,46%), oxigênio (3,52%) e alumínio (87,01%).

A região de interface, observada na Figura 32 (II), apresenta desgaste causado pela marcação do nível de biodiesel no cp. Os resultados do EDS mostram um aumento na quantidade de oxigênio (6,63%) e carbono (22,14%), além de uma diminuição de alumínio (70,66%). Também foi identificado silício (0,56%) em baixa quantidade. Esses resultados indicam que nessa região ocorreu um maior processo oxidativo em comparação com as demais.

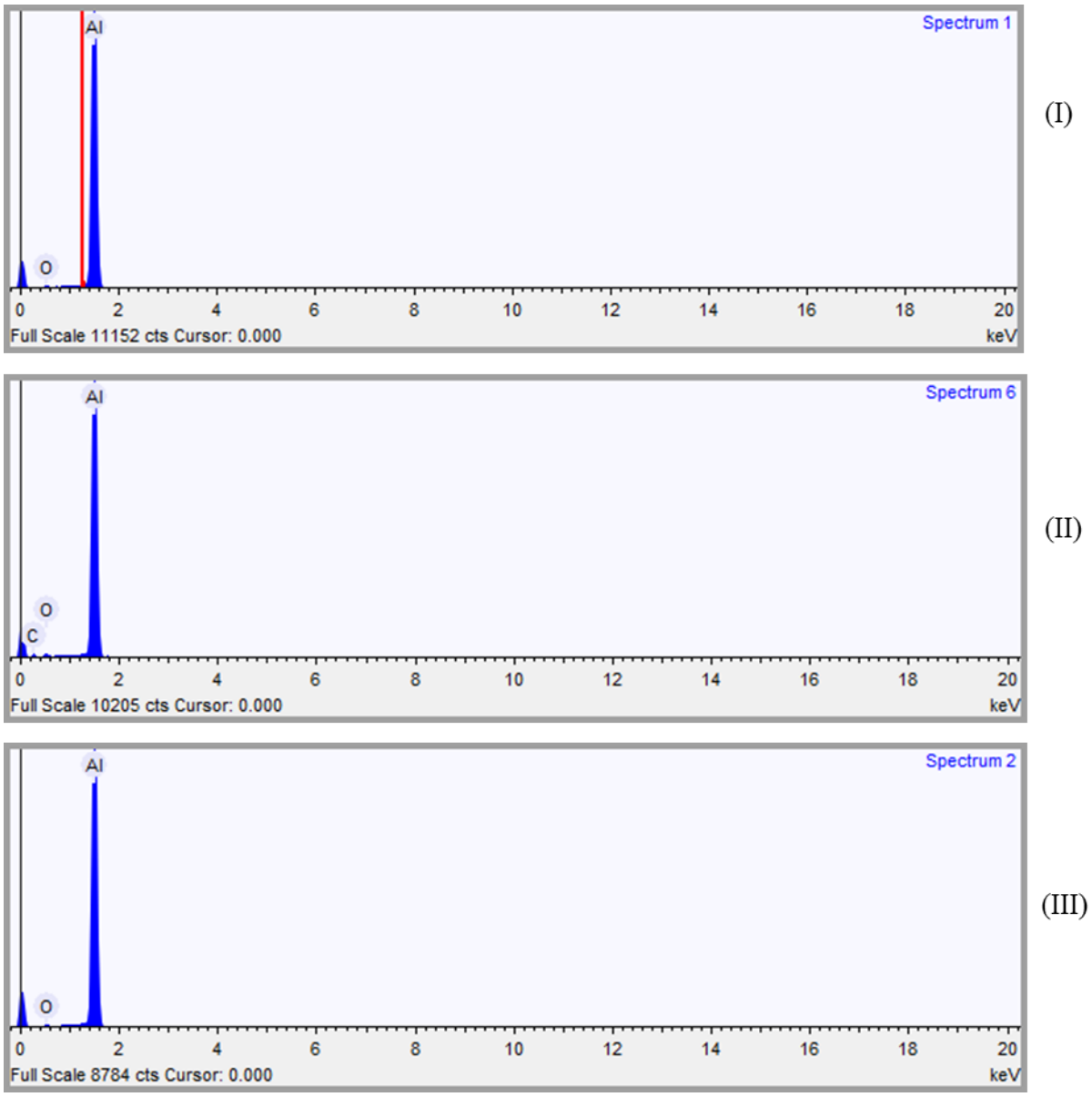
Tabela 13 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de alumínio 6063, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BOZ a 60°C.

Região	**Elemento (% mássica)**			
	C	O	Al	Si
(I)	10,63	3,53	84,34	ND
(II)	22,14	6,63	70,66	0,56
(III)	9,46	3,52	87,01	ND

Fonte: Própria Autora.

O espectro de EDS de todas as regiões é visto na Figura 33, confirmando o aumento dos elementos citados na região de interface.

Figura 33 - Espectro de EDS da placa de alumínio, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a 60°C.



Fonte: Própria Autora.

Os resultados encontrados nas análises de MEV/EDS para todas as placas, demonstram que a região (II,) em todos os cp's de alumínio 6063, foi a que sofreu maior ataque corrosivo. Isso é atribuído à ranhura realizada para o experimento gravimétrico, resultando em uma maior área de contato com o biodiesel.

A quantidade de oxigênio detectada nos cp´s de alumínio está relacionada A reação de oxidação que ocorre na superfície com formação de uma película fina de oxido de alumínio. Em comparação com o alumínio padrão, a quantidade de oxigênio na região (II) é

menor nos cp’s em contato com o BOZ, indicativo de que a presença do aditivo protegeu o metal.

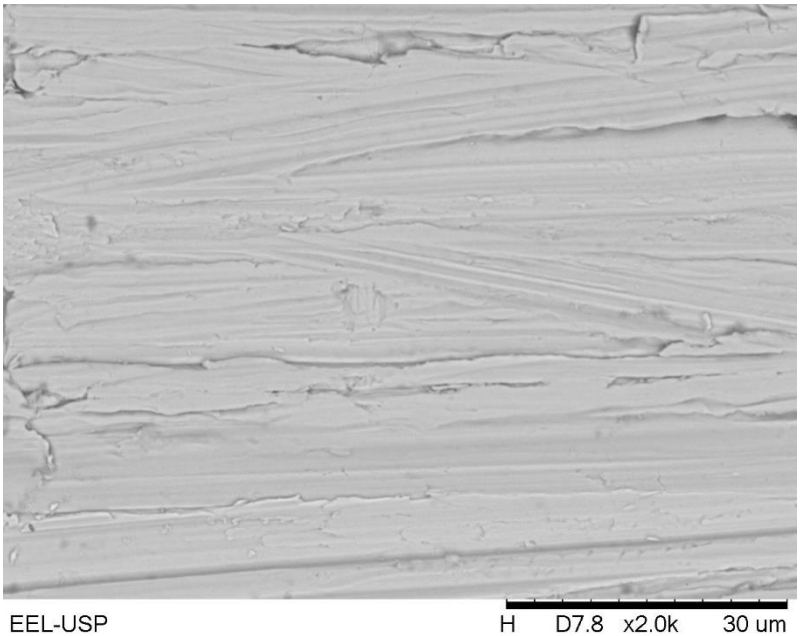
As análises de EDS revelaram a presença de quantidades mínimas de Magnésio e Silício em alguns cp´s de alumínio utilizados nesta pesquisa. Esses elementos foram identificados por serem componentes da liga do alumínio 6063, a qual contém 0,54% de magnésio e 0,47% de silício. (ESPÓSITO; BUSO; MONTEIRO, 2006).

4.5.1.2 MEV e EDS para as placas de aço carbono 1020

4.5.1.2.1 Placa de aço carbono 1020 padrão, após tratamento químico e mecânico para o experimento gravimétrico

A Figura 34 apresenta a placa de aço carbono 1020 em seu estado padrão, após o tratamento mecânico e químico, sendo perceptível apenas ranhuras provenientes do lixamento em sua superfície.

Figura 34 - Micrografia da placa de aço carbono 1020 padrão.



Fonte: Própria Autora.

Os resultados do EDS, apresentados na Tabela 14, indicam que na superfície da placa são encontrados apenas os elementos Ferro (91,62%) e Carbono (8,38%).

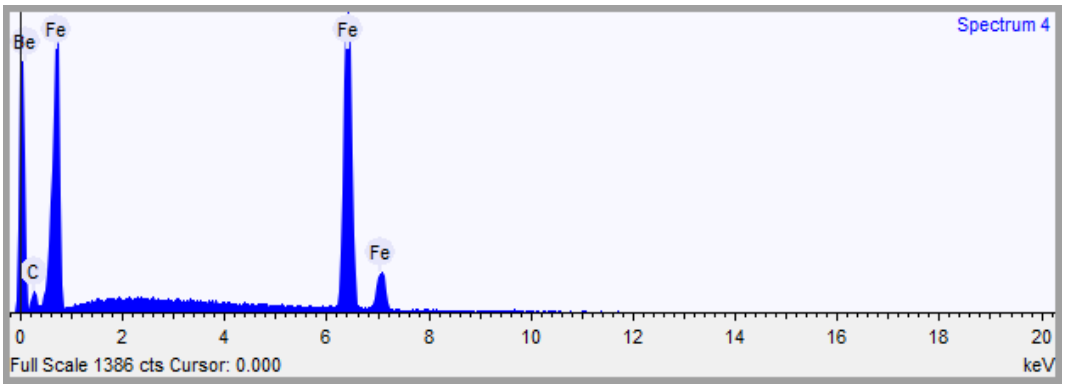
Tabela 14 - Elementos encontrados por EDS na superfície da placa de aço carbono 1020 padrão.

Elemento	**(%) mássica**
Carbono	8,38
Ferro	91,62

Fonte: Própria Autora.

A Figura 35 mostra o espectro de EDS da superfície do aço 1020 padrão, confirmando a presença dos elementos mencionados.

Figura 35 - Espectro de EDS da placa de aço carbono 1020 padrão.



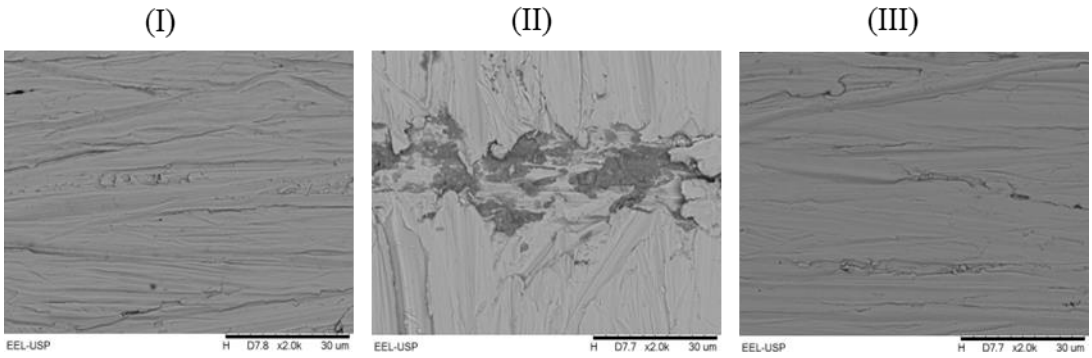
Fonte: Própria Autora.

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

a) Biodiesel Puro;

Na Figura 36 são exibidas as imagens obtidas por MEV do aço carbono 1020 em contato com BP, durante um período de 1368h à temperatura ambiente.

Figura 36 - Micrografia da placa de aço carbono 1020, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a Tamb com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria Autora.

Na Figura 36 (I), é apresentada a imagem da região submersa, na qual se observa uma superfície homogênea e sem desgaste adicional. Os resultados da análise de EDS, apresentados na Tabela 15, revelam a composição superficial com predominância de ferro (89,60%) e carbono (10,39%). Na região não submersa, conforme mostrado na Figura 36 (III), foram obtidos resultados semelhantes nas imagens e na análise de EDS, com a única diferença de alguns décimos no teor de carbono (10,40%).

A imagem da região de interface, Figura 36 (II), mostra a presença de manchas escuras na superfície. Nos resultados do EDS, é possível verificar o aparecimento do elemento oxigênio (6,88%), indicativo de processo de oxidação.

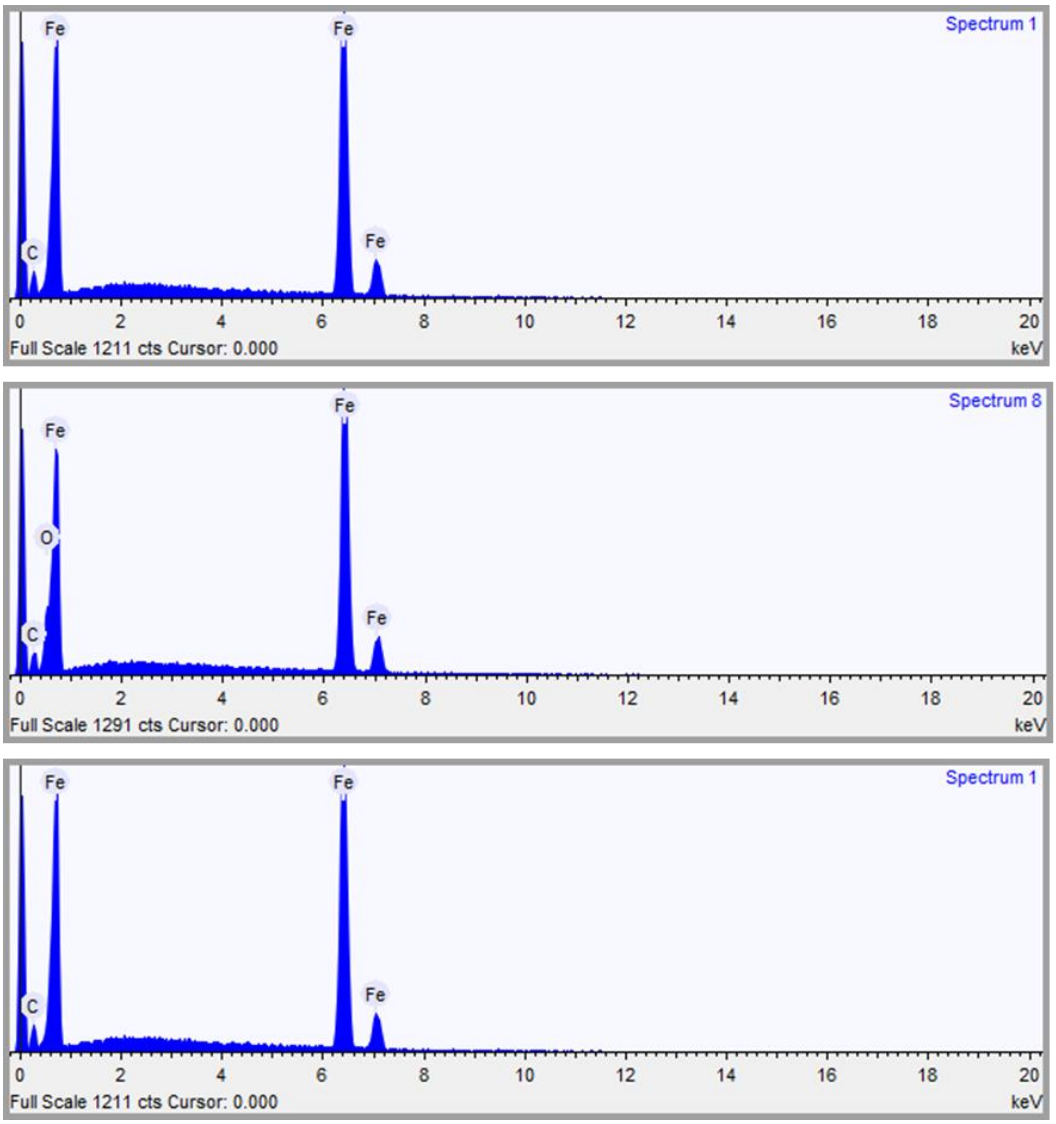
Tabela 15 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BP a Tamb.

Região	**Elemento (% mássica)**		
	C	Fe	O
(I)	10,39	89,6	ND
(II)	8,5	84,52	6,88
(III)	10,4	89,6	ND

Fonte: Própria Autora.

Na Figura 37 se encontram os espectros de EDS das regiões analisadas, confirmando o surgimento de oxigênio na região de interface pela Figura 37 (II).

Figura 37 - Espectro de EDS da placa de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a Tamb.

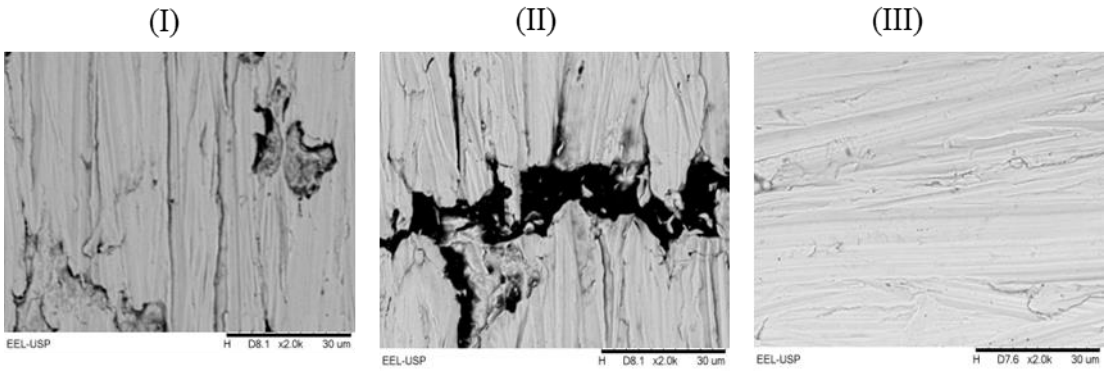


Fonte: Própria Autora.

b) Biodiesel aditivado com óleo de girassol ozonizado.

A Figura 38 apresenta as imagens obtidas por MEV para o aço carbono 1020 em contato com biodiesel aditivado a temperatura ambiente por 1368 horas.

Figura 38 - Micrografia da placa de aço carbono 1020, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a Tamb com ampliação de 2000 vezes



Fonte: Própria Autora.

Na região submersa, observada na Figura 38 (I), pode-se verificar uma superfície sem desgastes aparentes, porém com manchas escuras indicando possível depósito de biodiesel, conforme visto pelo aumento de carbono nos resultados da análise (Tabela 16).

A Figura 38 (II) mostra a imagem de MEV da região de interface, onde fica evidente o desgaste causado pela marcação do cp com uma região escura indicativa do depósito de biodiesel. Pode ser observado também, nessa região, um aumento considerável de carbono e oxigênio, visto pela análise de EDS, indicando a ocorrência de maior corrosão nessa área.

Na Figura 38 (III), pode-se observar a região não submersa, que apresenta uma superfície homogênea, sem desgastes adicionais além dos causados pelo lixamento. A análise por EDS indica apenas a presença de carbono (6,53%) e ferro (93,37%), o que mostra que nessa região não houve processo corrosivo.

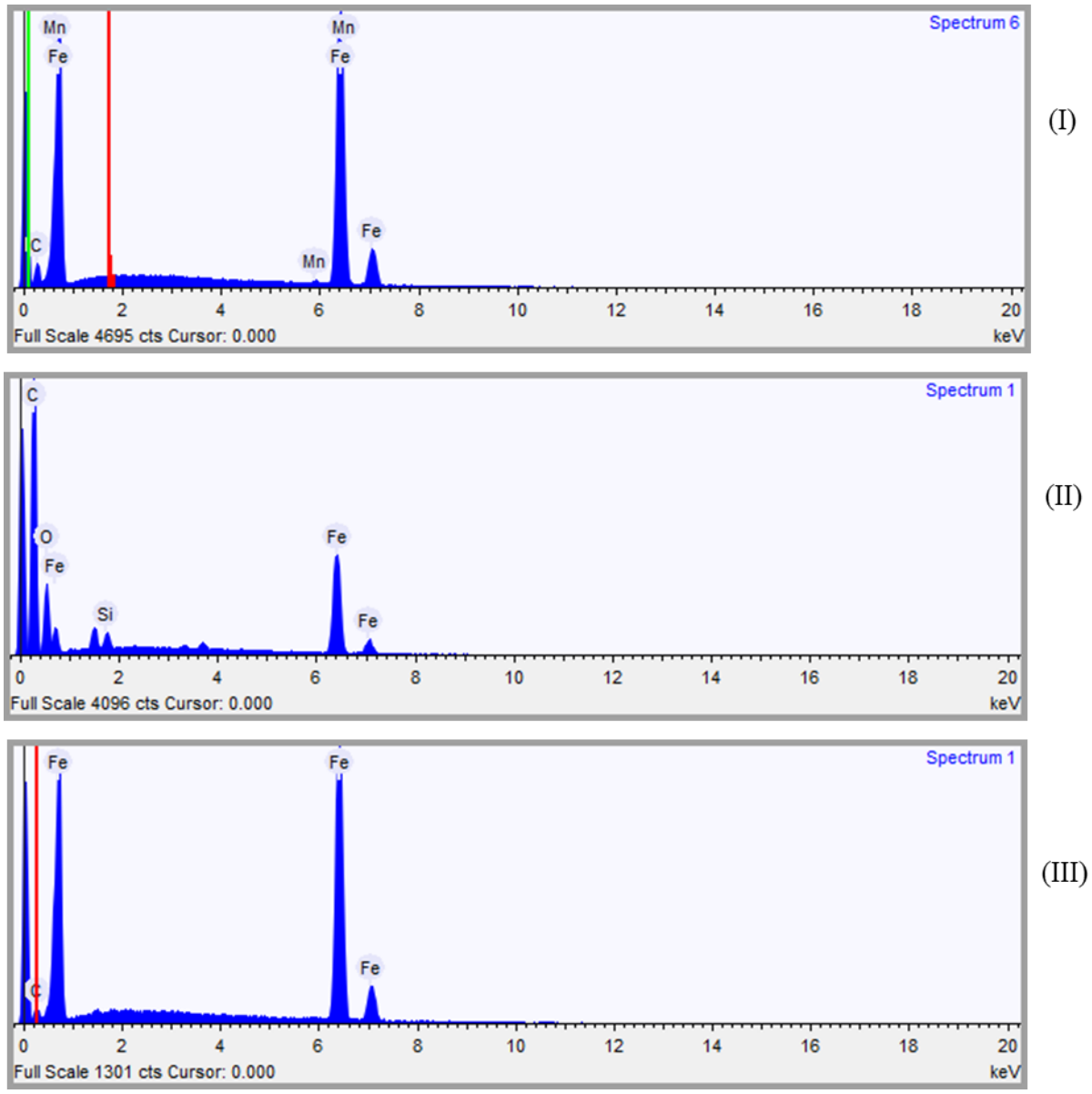
Tabela 16 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BOZ a Tamb.

Região	**Elemento (% mássica)**				
	C	Fe	O	Mn	Si
(I)	10,28	89,21	ND	0,5	ND
(II)	53,31	29,37	16,5	ND	0,81
(III)	6,63	93,37	ND	ND	ND

Fonte: Própria Autora.

Os espectros de EDS para as regiões analisadas são apresentados na Figura 39. Pode-se confirmar o elemento oxigênio, indicando um processo oxidativo, na Figura 39 (II).

Figura 39 - Espectro de EDS da placa de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a Tamb,



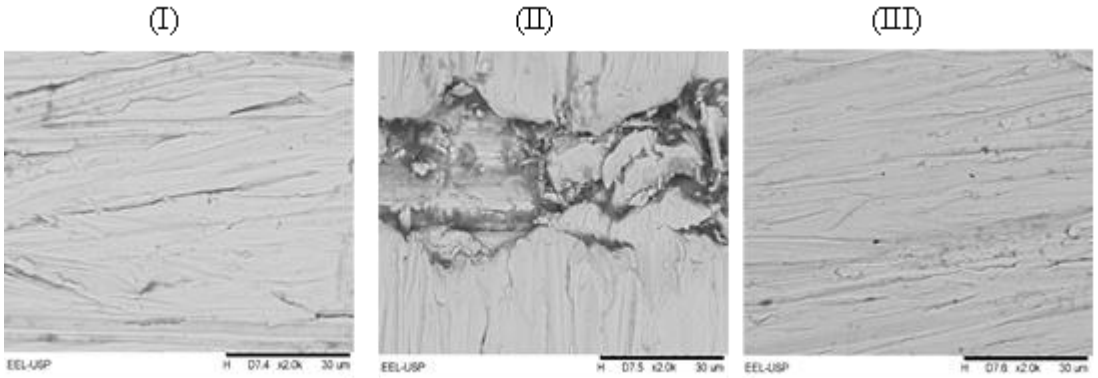
Fonte: Própria Autora.

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

a) Biodiesel Puro;

A Figura 40 mostra as imagens obtidas por MEV da superfície do cp de aço carbono 1020 em contato com biodiesel puro a 60°C por 1368h.

Figura 40 - Micrografia da placa de aço carbono 1020, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a 60°C com ampliação de 2000 vezes



Fonte: Própria Autora.

As Figuras 40 (I) e 40 (III) apresentam se semelhantes, exibindo uma superfície homogênea com algumas manchas escuras. Os resultados da análise de EDS (Tabela 17) revelam que a região (I) e (III) apresentam uma composição semelhante, sendo 87,06% de ferro e 12,94% de carbono e 91,72% de ferro e 8,28%, respectivamente. A ausência de oxigênio indica a inexistência de processo corrosivo.

A região de interface (Figura 40 - II) mostra similaridades com a mesma região dos cp´s a Tamb, onde a análise de EDS indica a ocorrência de um processo oxidativo, sendo detectada a presença do elemento oxigênio (6,39%), além dos elementos ferro (76,92%), carbono (16,30%) e uma baixa quantidade de silício (0,39%).

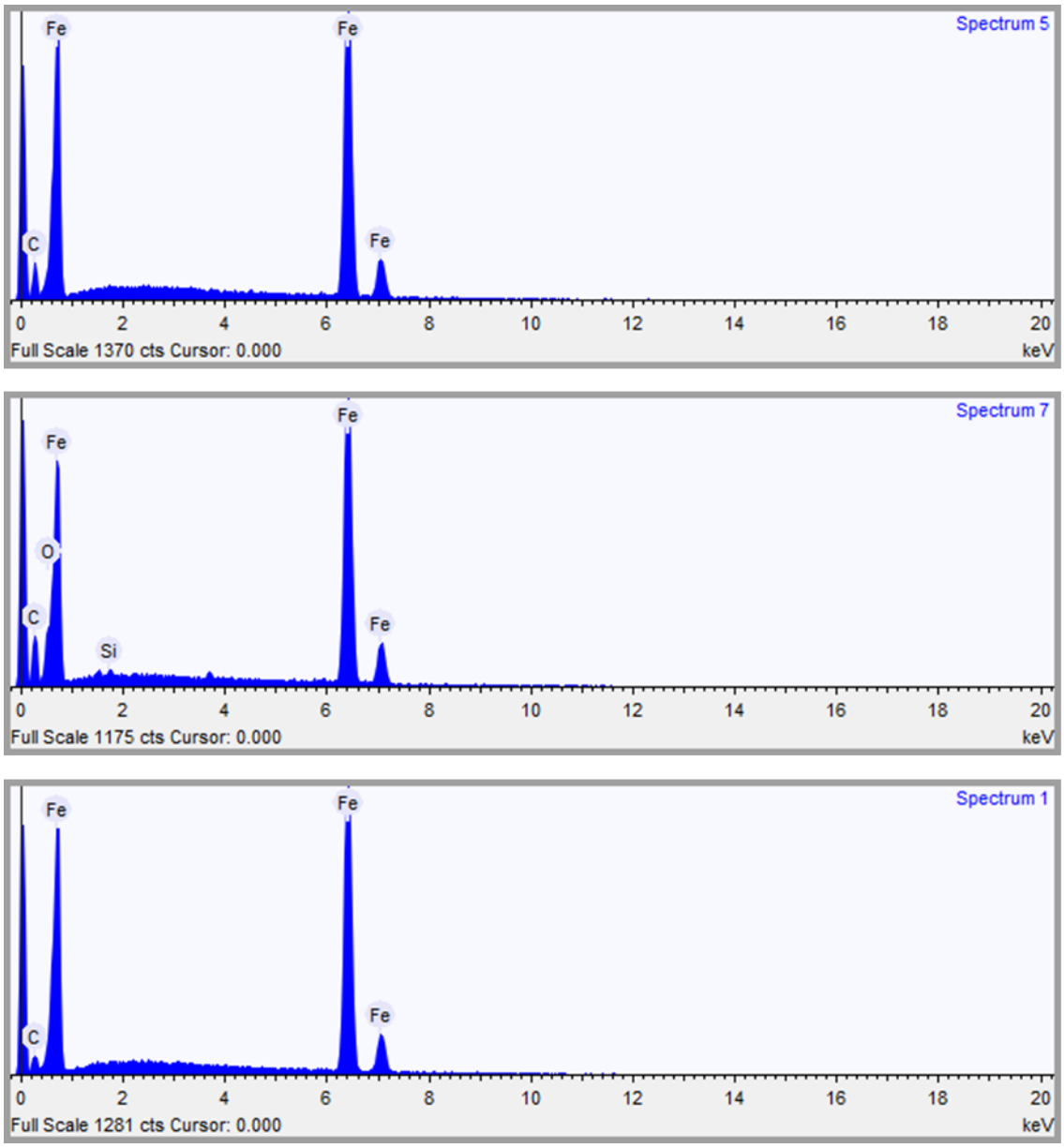
Tabela 17 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BP a 60°C.

Região	**Elemento (% mássica)**			
	C	Fe	O	Si
(I)	12,94	87,06	ND	ND
(II)	16,3	76,92	6,39	0,39
(III)	8,28	91,72	ND	ND

Fonte: Própria Autora.

A Figura 41 apresenta os espectros de EDS das regiões analisadas, onde é possível observar a confirmação da presença de oxigênio na região (III).

Figura 41 - Espectro de EDS da placa de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BP a 60°C.

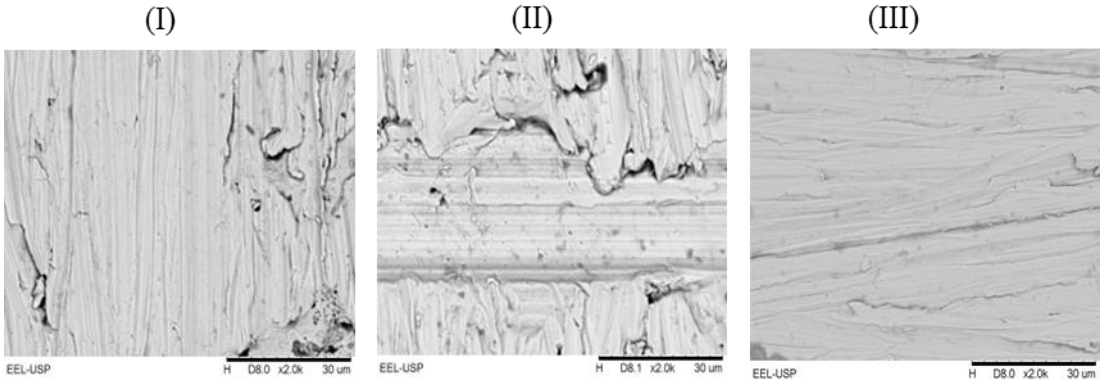


Fonte: Própria Autora.

b) Biodiesel Aditivado com óleo de girassol ozonizado.

A Figura 42 exibe as imagens adquiridas por MEV da superfície do aço carbono 1020 em contato com BOZ a uma temperatura de 60°C durante 1368 horas.

Figura 42 - Micrografia da placa de aço1020, da região submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com BOZ a 60°C com ampliação de 2000 vezes.



Fonte: Própria Autora.

Na Figura 42, é possível observar as regiões (I), (II), (II), caracterizadas por uma superfície homogênea, com algumas manchas escuras, com a diferenciação da região (II), das demais, apenas pela marcação realizada no cp. A análise por EDS (Tabela 18) indica similaridades na composição da superfície coma presença dos elementos ferro (92,97%) e carbono (7,03%) na região (I), ferro (88,15%) e carbono (11,85%) na região (II) e ferro (84,12%), carbono (15,41%) e manganês (0,47%) na região (III).

A análise de EDS indicou somente elementos presentes na liga de aço carbono SAE1020.

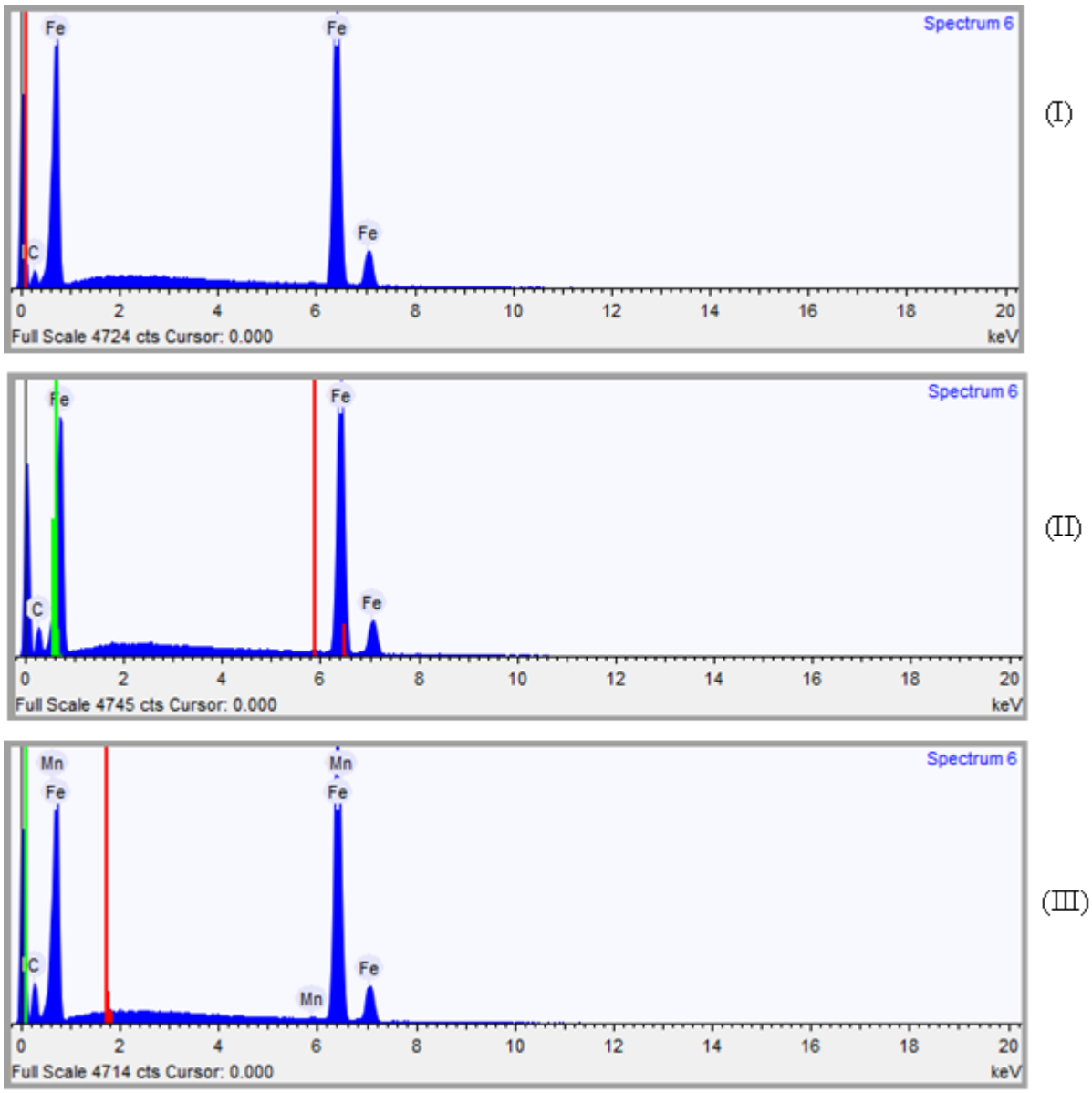
Tabela 18 - Elementos encontrados por EDS na superfície da paca de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), exposta a BOZ a 60°C.

Região	**Elemento (% mássica)**		
	C	Fe	Mn
(I)	7,03	92,97	ND
(II)	11,85	88,15	ND
(III)	15,41	84,12	0,47

Fonte: Própria Autora.

O espectro de EDS referente às regiões analisadas pode ser observado na Figura 43, corroborando a presença dos elementos mencionados em cada região.

Figura 43 - Espectro de EDS da placa de aço carbono 1020, nas regiões submersa (I), interface (II) e não submersa (III), em contato com biodiesel aditivado a 60°C.



Fonte: Própria Autora.

Os resultados obtidos por meio das análises das micrografias e espectros de EDS para o aço carbono 1020, assim como ocorreu com o Alumínio 6063, demonstram que a região de interface (II) sofre os maiores ataques, também devido à maior exposição de sua superfície de contato.

Os elementos Mn e Si, detectados em baixas quantidades pelo EDS, são componentes da liga do aço carbono SAE1020, em 0,37% e 0,08%, respetivamente, conforme estudos realizados por Bejo *et al.* (2021).

4.5.2 Difratometria de Raios – X

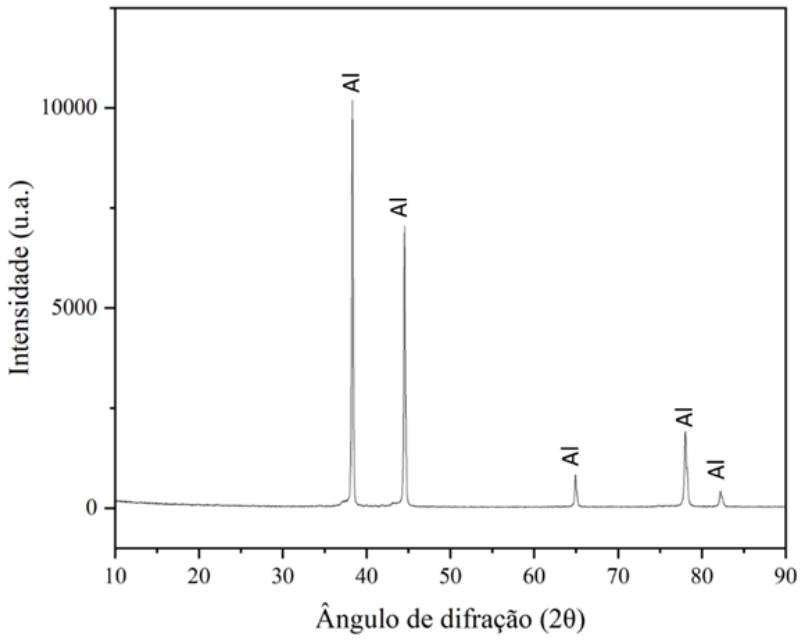
Analises de difratometria de Raios – X foram executadas para verificar a composição do metal, utilizado no experimento, antes e após a sua exposição no biodiesel puro e aditivado por 1368h

4.5.2.1 Difratometria de Raios – X para as placas de Alumínio 6063.

4.5.2.1.1 Placa de Alumínio 6063 padrão.

A Figura 44 apresenta o difratograma de Raios-X da placa de alumínio 6063 padrão, onde são observados apenas os picos correspondentes ao metal base.

Figura 44 - Difratograma de Raios – X da placa de Alumínio padrão.

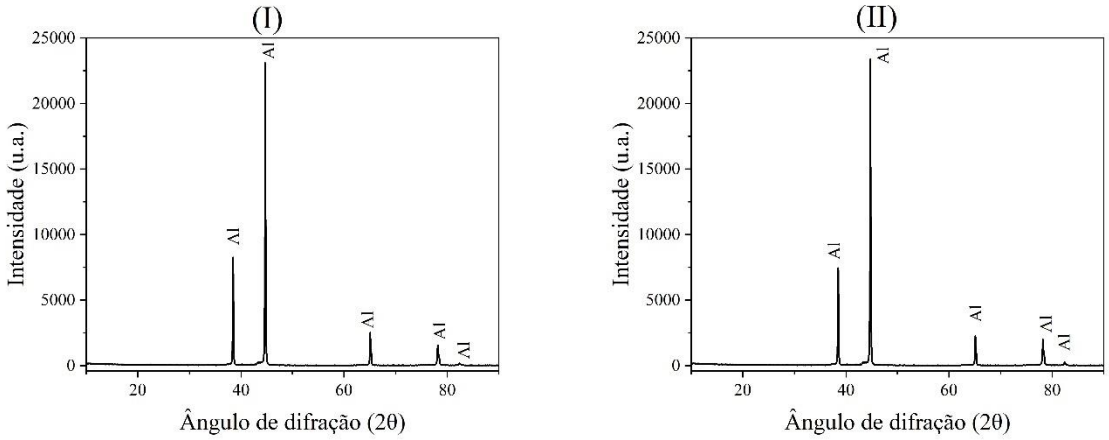


Fonte: Própria Autora.

4.5.2.1.2 Placas de Alumínio 6063 em contato com biodiesel a 60°C.

A Figura 45 mostra os difratogramas dos cp´s de alumínio 6063 que permaneceram em contato com BP e BOZ a 60°C.

Figura 45 - Difratograma de Raios – X para as placas de alumínio 6063 em contato com BP (I) e BOZ (II) a 60° por 1368h.



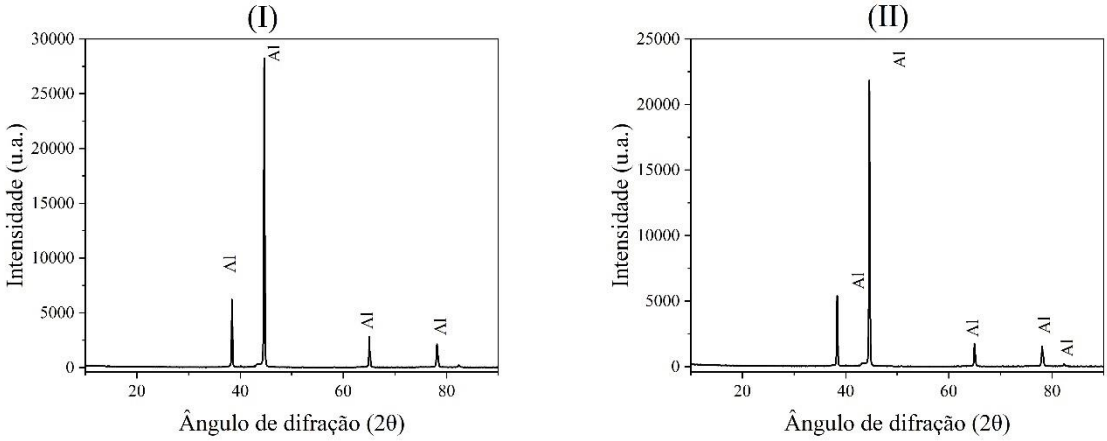
Fonte: Própria Autora.

Conforme observado na Figura 45 verifica-se que os cp´s não apresentaram formação de óxidos durante o experimento gravimétrico. Os resultados da análise mostram apenas a presença do alumínio como metal base. Qualquer possível produto de corrosão que possa ter se formado na superfície do alumínio não atingiu espessura suficiente para ser detectado pela técnica de DRX (CHEW *et al*., 2013).

4.5.2.1.3 Placas de Alumínio 6063 em contato com biodiesel a temperatura ambiente.

A Figura 46 apresenta os difratogramas de Raios -x para os cp's de alumínio 6063 que foram expostos a BP e BOZ, mantidos a Tamb por 1368h.

Figura 46 - Difratograma de Raios – X para as placas de alumínio 6063 em contato com BP (I) e BOZ (II) a temperatura ambiente por 1368h.



Fonte: Própria Autora.

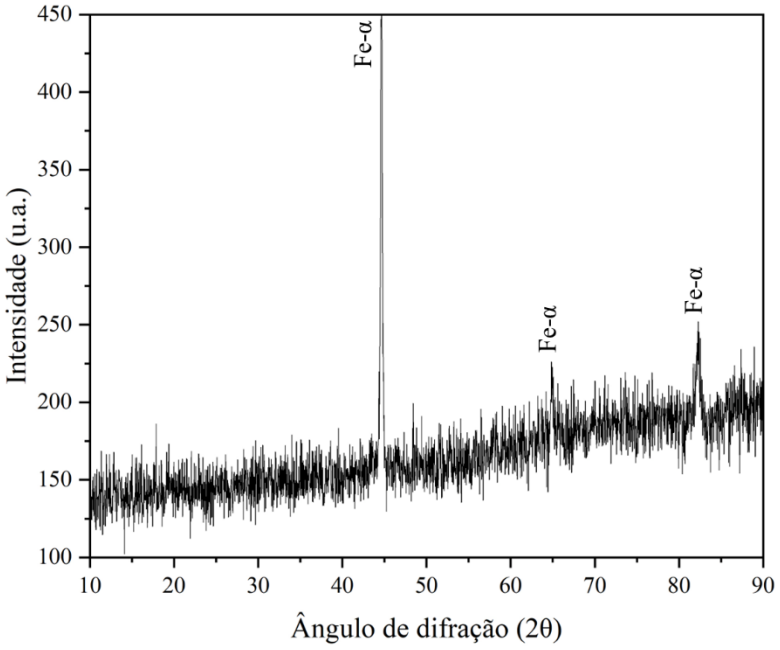
Na Figura 46, observa-se somente a presença de alumínio, não revelando a formação de elementos adicionais além do metal base, resultados também observados por Fazal, Haseeb e Masjuki (2012) e Shehzad *et al*. (2023).

4.5.2.2 Difratometria de Raio – X para as placas de Aço carbono 1020.

4.5.2.2.1 Placa de Aço carbono 1020 padrão.

A Figura 47 exibe o difratograma de Raios-X da placa de aço carbono 1020 padrão, mostrando somente os picos característicos do metal base. A identificação de ferro na fase α é atribuída a estrutura cristalina do aço carbono 1020 (FERNANDES; FERREIRA; SILVA, 2021b)

Figura 47 - Difratograma de Raios – X para a placa de aço carbono 1020 padrão.

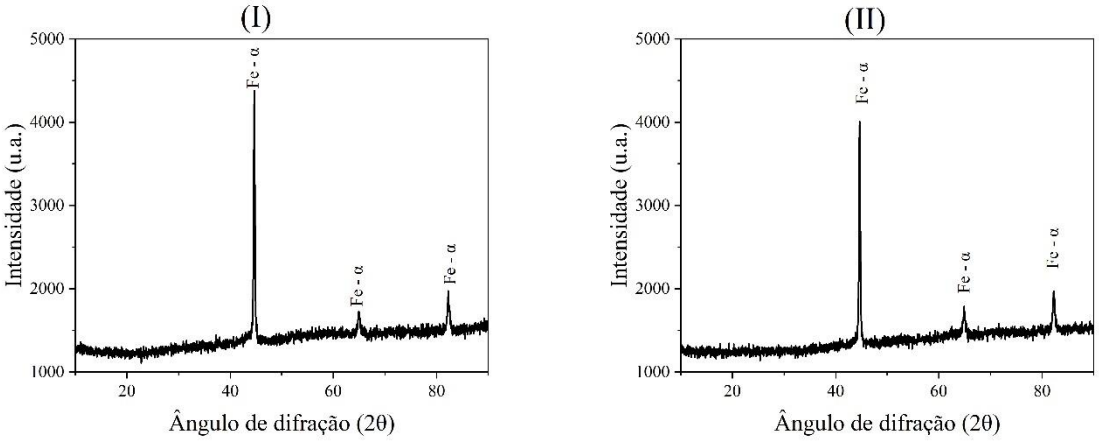


Fonte: Própria Autora.

4.5.2.2.2 Placas de Aço carbono 1020 em contato com biodiesel a 60°C.

A Figura 48 apresenta os difratogramas dos cp's de aço carbono 1020 que foram submersos em BP e BOZ por 1368h. Conforme observado na imagem, assim como no cp de aço padrão, apenas os picos característicos do elemento ferro são visíveis.

Figura 48 - Difratograma de Raios – X para as placas de aço carbono 1020 em contato com BP (I) e BOZ (II) a 60° por 1368h.

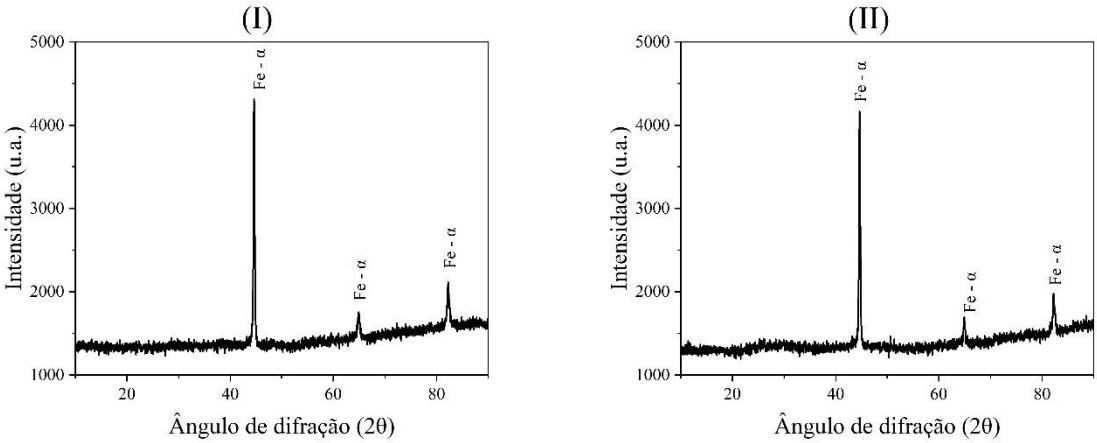


Fonte: Própria Autora.

4.5.2.2.3 Placas de Aço carbono 1020 em contato com biodiesel a temperatura ambiente.

A Figura 49 mostra os difratogramas realizados nos cp´s de aço carbono 1020 mantidos em contato com BP (I) e BOZ(II) a Tamb por 1368h. A mesma tendência observada para os cp´s imersos em biodieseis mantidos a Tamb e a 60°C é, onde são observados somente os picos de ferro na fase α.

Figura 49- Difratograma de Raios – X para as placas de aço carbono 1020 em contato com BP (I) e BOZ (II) a Tamb por 1368h.



Fonte: Própria Autora.

As análises de DRX de todos os cp´s, tanto de alumínio quanto de aço carbono, não revelaram a presença de quaisquer elementos além do metal base. Isso indica a ausência de produtos de corrosão nas placas, o oposto do que foi observado nas análises de MEV/EDS.

5 CONCLUSÕES

a) Os resultados de IA indicam que para o BOZ e o BP, a Tamb, se mantém praticamente inalterado após 1368h de experimento. A 60°C apresentam valores de IA maiores para o BP em comparação com o BOZ, demonstrando que o aditivo protege o biodiesel;
b) Os resultados de FTIR a 60°C são concordantes com os resultados de IA, que indicam que os biodieseis experimentam degradações mais expressivas a 60°C;
c) Experimentos gravimétrico indicam que o aditivo protegeu o alumínio;
d) A Taxa de corrosão foi menor para o aço carbono em todas as condições,
e) Os resultados de Eficiência de inibição foram maiores para o alumínio a Tamb e a 60°C;
f) A Energia de ativação é maior para o alumínio, sendo negativa para o aço carbono;
g) As análises de MEV/EDS mostram elementos de corrosão na superfície da região de interface em ambos metais estudados;
h) As análises de DRX indicam ausência de produtos de corrosão;
i) Como conclusão geral deste estudo, observa-se que o óleo de girassol ozonizado é compatível, como aditivo, tanto com o alumínio quanto com o aço carbono. O aço é mais apropriado para ser utilizado a 60°C. Portanto, tanto o aço quanto o alumínio podem ser empregados como ligas para fabricação de peças do sistema de motores de ignição à diesel.

REFERÊNCIAS

ABE, M. *et al*. Thermodynamic selection of effective additives to improve the cloud point of biodiesel fuels. **Fuel**, v. 171, p. 94-100, 2016.

AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS - ANP. Biodiesel. Disponível em: http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel. Acesso em: 04 fev 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP Resolução ANP N° 798 de 01/10/2019. **Diário Oficial da União, DF,** 02 ago. 2019.

AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS - ANP. Resolução ANP N° 45 de 25/08/2014. **Diário Oficial da União, DF,** 26 ago. 2014.

AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **ANP vai revisar resolução sobre especificação do biodiesel**. 2023. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/anp-vai-revisar-resolucao-sobre-especificacao-do-biodiesel . Acesso em: 12 abr. 2023.

AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL - ANP. Especificações para o Biodiesel, 2022. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/especificacao-do-biodiesel. Acesso em: 13 maio. 2023.

ALEGRÍA, A.; CUELLAR, J. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by 4-dodecylbenzenesulfonic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 530-541, 2015.

ALMEIDA, N.R. *et al*. Ozonized vegetable oils and therapeutic properties: a review. **Orbital - The Electronic Journal Of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 313-326, 2013.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, 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, p. 1910-1916, 2009.

ARJANGGI, R. D.; KANSEDO, J. Recent advancement and prospective of waste plastics as biodiesel additives: a review. **Journal of The Energy Institute**, v. 93, n. 3, p. 934-952, jun, 2020.

ASTM- American Society for Testing and materials. **ASTM G1**: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2015.

ASTM- American Society for Testing and materials. **ASTM G1-03**: Standard Praticing for Preparin, Cleaning ans Evaluating Corrosion Test Specimens, 2011.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico - Química**. 10. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2018. v.2.

BASHIR, M.A. *et al*. Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: a critical review. **Fuel Processing Technology**, v. 227, p. 107120, 2022.

BEJO, Felipe Govoni *et al*. Estudo comparativo das propriedades mecânicas dos aços SAE 1045 e SAE 1020, em diferentes condições metalúrgicas, através dos ensaios de tração unidirecional e flexão em três pontos. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 26, n. 3, p. 1-11, 2021.

BHALE, P.V. *et al*. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. **Renewable Energy**, v. 34, n. 3, p. 794-800, 2009.

BOSCHEN, N.L. *et al*. Synergistic study of the antioxidant potential of barley waste for biodiesel. Industrial Crops And Products, v. 140, p. 111624, 2019.

CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia dos Materiais**: Uma introdução. 10. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2021.

CARDOSO, T.S. *et al*. Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. **Brazilian Applied Science Review**, v. 4, n. 1, p. 240-276, 2020.

CHANDRAN, D. Compatibility of diesel engine materials with biodiesel fuel. **Renewable Energy**, v. 147, p. 89-99, 2020.

CHO, K. *et al*. Ozonated Sunflower Oil Exerted Protective Effect for Embryo and Cell Survival via Potent Reduction Power and Antioxidant Activity in HDL with Strong Antimicrobial Activity. **Antioxidants**, v. 10, n. 11, p. 1651, 2021.

CONSTANTINO, Mauricio Gomes. **Química Orgânica**: um curso universitário. São Paulo: Ltc, 2004. v.3.

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

CRUZ, Délis Cristina Palheta *et al*. Avaliação das propriedades físico-químicas e do desempenho das três gerações de biodiesel através do processo de transesterificação: uma revisão. **Research, Society And Development**, [S.L.], v. 11, n. 4, p. 1-21, 17 mar. 2022.

CURSARU, D.L. *et al*. Degradation of automotive materials upon exposure to sunflower biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 54, p. 149-158, 2014.

DEYAB, M.A. Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol extracts of Rosemary leaves. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 58, p. 536-541, jan. 2016.

DÍAZ, M. F. *et al*. Comparative study of ozonized olive oil and ozonized sunflower oil. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 403-407, 2006.

DÜZENLİ, F.; ACAROGLU, M. Improvement of Cold Flow Properties In Biofuels Used In Aviation. **Renewable Energy Sources Energy Policy And Energy Management**, v. 1, n. 2, p. 18-28, 2020.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M.P. Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 650-656, 2014.

ESPÓSITO, Iara Maria; BUSO, Sidnei José; MONTEIRO, Waldemar Alfredo. Caracterização mecânica e microestrutural da liga Al 6063 após tratamentos termomecânicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais**. p.4832-4841.

FAZAL, M.A.; RUBAIEE, S.; AL-ZAHRANI, A. Overview of the interactions between automotive materials and biodiesel obtained from different feedstocks**. Fuel Processing Technology**, v. 196, p. 106178, 2019.

FAZAL, M.A.; HASEEB, A.M.A.; MASJUKI, H.H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 10, p. 1308-1315, 2010.

FAZAL, M.A.; HASEEB, A.M.A.; MASJUKI, H.H. Degradation of automotive materials in palm biodiesel. **Energy**, v. 40, n. 1, p. 76-83, 2012.

FERNANDES, Flávia Dias. **Estudo da ação antioxidante e anticorrosiva de produtos naturais usados como aditivos ao biodiesel**. 2018. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

FERNANDES, F.D.; FERREIRA, L.M.; SILVA, M.L.C.P. da. Application of Psidium guajava L. leaf extract as a green corrosion inhibitor in biodiesel: biofilm formation and encrustation. **Applied Surface Science Advances**, v. 6, p. 100185, 2021a.

FERNANDES, F.D.; FERREIRA, L.M.; SILVA, M.L.C.P. da. Evaluation of the corrosion inhibitory effect of the ecofriendily additive of Terminalia Catappa leaf extract added to soybean oil biodiesel in contact with zinc and carbon steel 1020. **Journal Of Cleaner Production**, v. 321, p. 128863, 2021b.

FERNANDES, D. M. *et al.* Storage stability and corrosive character of stabilised biodiesel exposed to carbon and galvanised steels. **Fuel**, v. 107, p. 609-614, 2013.

FERRAZ, Fernando Augusto. **Aditivos anticongelantes para a melhoria das propriedades do fluxo a frio do biodiesel e misturas**. 2015. 135 f. Tese (Doutorado em Quimica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

FREITAS, Stefani Gabrieli Dias de et al. Produção de biodiesel a parir do óleo de soja, milho, girassol e canola por transesterificação: uma revisão sistemática**. Research, Society And Development**, [S.L.], v. 11, n. 5, p. 1-18, 9 abr. 2022.

GERIS, R. *et al*. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1369-1373, 2007.

HAZRAT, M. A. *et al*. Techniques to improve the stability of biodiesel: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 3, p. 2209-2236, 17 2021.

HOANG, A.T.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.. A review of the effect of biodiesel on the corrosion behavior of metals/alloys in diesel engines. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 42, n. 23, p. 2923-2943, 2019.

HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H. *et al*. Biodiesel antioxidants and their impact on the behavior of diesel engines: a comprehensive review. **Fuel Processing Technology**, v. 232, p. 107264, 2022.

HU, E. *et al*. Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 371-378, 2012.

KIM, J.Y. *et al*. Biodiesel from microalgae: recent progress and key challenges. Progress In Energy And Combustion Science, v. 93, p. 101020, 2022.

LAU, C.H. *et al*. Insights into the effectiveness of synthetic and natural additives in improving biodiesel oxidation stability. **Sustainable Energy Technologies And Assessments**, v. 52, p. 102296, 2022.

LAWAN, I. *et al*. Critical insights into the effects of bio-based additives on biodiesels properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, p. 83-95, 2019.

LEE, J.D., **Química Inorgânica não tão Concisa**. 3.ed. São Paulo: Edgard Blücher ltda,

1999.

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

LIU, G.. Development of low-temperature properties on biodiesel fuel: a review. **International Journal Of Energy Research**, v. 39, n. 10, p. 1295-1310, 2015.

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MADIWALE, S.; KARTHIKEYAN, A.; BHOJWANI, V. A Comprehensive Review of Effect of Biodiesel Additives on Properties, Performance, and Emission. **Iop Conference Series**: **Materials Science and Engineering**, v. 197, p. 012015, 2017.

MAHESHWARI, P. *et al*. A review on latest trends in cleaner biodiesel production: role of feedstock, production methods, and catalysts. **Journal Of Cleaner Production**, v. 355, p. 131588, 2022.

MANDARI, V.; DEVARAI, S.K. Biodiesel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a critical review. **Bioenergy Research**, v. 15, n. 2, p. 935-961, 2021.

MENEZES, M.F.B. de *et al*. Estudo dos efeitos dos aditivos no Biodiesel / Study of the effects of additives in Biodiesel. **Brazilian Journal Of Development**, v. 8, n. 1, p. 937-961, 2022

MIZIK, T. *et al*. Economic and Sustainability of Biodiesel Production—A Systematic Literature Review. **Clean Technologies**, v. 3, n. 1, p. 19-36, 2021.

MONTEIRO, Marcos Roberto *et al*. Glycerol from biodiesel production: technological paths for sustainability. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 88, p. 109-122, maio 2018.

NAYAB, R. *et al*. Sustainable biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification of feedstock materials – A review. **Fuel**, v. 328, p. 125254, 2022

NEUANA, N. F. *et al*. A novel application of Mangifera indica L and Eugenia uniflora L extracts as antioxidants to control biodiesel oxidation stability. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 40, n. 3, p. 1-11, 2020.

OTERA, J. Transesterification. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 4, p.1449-1470, 1993.

PAVIA, Donald L. *et al*. **Introdução a Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learnig, 2008.

QUADROS, D.P.C. de *et al*. Biodiesel: contaminants and quality control. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 376-384, 2011.

RAMOS, L.P. *et al*. Biodiesel: raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

RAMOS, L.P. *et al*. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. **Revista de Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, n. 1, p.28-37, 2003.

RUAN, Roger *et al*. Biofuels: introduction. In: PANDEY, Ashok *et al*. **Biofuels**: alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels. 2nd ed. Elsevier, 2019. Cap. 3. p. 3-43. Disponível em: https://infoscience.epfl.ch/record/267514. Acesso em: 24 ago. 2023.

SALUJA, R.K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866-881, 2016.

SANTOS, A.P.B.; PINTO, A.C. Biodiesel: Uma alternativa de combustível limpo. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 1, p.58-62, 2009.

SANTOS, J.S. de C. *et al*. Synthesis of biodiesel from soybean oil through alkaline transesterification. **Brazilian Journal Of Development**, Curitiba, v. 5, n. 4, p.2822-2834, 2019.

SETIAWAN, A. *et al*. Corrosion Characteristics of Carbon Steel upon Exposure to Biodiesel Synthesized from Used Frying Oil. **Reaktor**, v. 17, n. 4, p. 177, 2017.

SHEHZAD, A. *et al*. Corrosion behavior of copper, aluminium, and stainless steel 316L in chicken fat oil based biodiesel-diesel blends. **Sustainable Energy Technologies And Assessments**, v. 56, p. 103089, 2023.

SHAW, B.; KELLY, R. What is Corrosion? **The Electrochemical Society Interface**, v. 15, n. 1, p. 24-26, 2006.

SILVERSTEIN, R.M. *et al*. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 8 ed., Rio de Janeiro: Editora LTC, 2019.

SINGH, B.; KORSTAD, J.; SHARMA, Y.C. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition**. Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3401-3408, 2012

SIQUEIRA, A. F. *et al*. Assessing Waste Cooking Oils for the Production of Quality Biodiesel Using an Electronic Nose and a Stochastic Model. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 4, p. 3221-3226, 2019.

SORIANO, N. U. *et al*. Crystallization behavior of neat biodiesel and biodiesel treated with ozonized vegetable oil. **European Journal Of Lipid Science And Technology**, v. 107, n. 9, p. 689-696, set. 2005.

SORIANO, N. U.; MIGO, V. P.; MATSUMURA, M. Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel. **Fuel**, v. 85, n. 1, p. 25-31, 2006.

SOUZA, D.A.A. de *et al*. Assessment of the potential of natural and synthetic antioxidants blends on biodiesel oxidative stability. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 11782-11799, 2021.

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

SUAREZ, P.A. Z. *et al*. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.768-775, 2009.

TRAVAGLI, V. *et al*. Ozone and Ozonated Oils in Skin Diseases: a review. **Mediators of Inflammation**, v. 2010, p. 1-9, 2010.

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

VIDIGAL, I. G. *et al*. Applications of an electronic nose in the prediction of oxidative stability of stored biodiesel derived from soybean and waste cooking oil. **Fuel**, v.284, p.119024-119033, 2021.

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

YAASHIKAA, P.R. *et al*. Bio-derived catalysts for production of biodiesel: a review on feedstock, oil extraction methodologies, reactors and lifecycle assessment of biodiesel. **Fuel**, v. 316, p. 123379, 2022.

YUSOFF, Z. Na overview of current issues on fabrication, aplication and metallic corrosion of biodiesel. **Journal Of Petrochemical Engineering Department Politeknik Kuching Sarawak**, v. 2, n. 1, p. 25-55, 2015.

WANG, Y. *et al*. Improving the cold flow properties of biodiesel from waste cooking oil by surfactants and detergent fractionation. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1036-1040, 2011.

ZAGONEL, G. F; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L.P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. **Talanta**, v. 63, n. 4, p.1021-1025, 2004.

ZHOU, J. *et al*. Analysis of the oxidative degradation of biodiesel blends using FTIR, UV–Vis, TGA and TD-DES methods. **Fuel**, v. 202, p. 23-28, 2017.